

УДК 541.124

ЭФФЕКТ ХЕДВАЛА ПРИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СИНТЕЗЕ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СОСТАВАХ

М. А. Корчагин^{1,2}, А. И. Гаврилов¹, Д. В. Дудина^{1,3}, Б. Б. Бохонов¹,
Н. В. Булина¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, korchag@solid.nsc.ru

²Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск

³Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

С использованием предварительной механической активации (МА) в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице реализован эффект Хедвала при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) в двух низкокалорийных составах $TiNi + 1.1C$ и $Ni_3Al + 1.2Si$. Получены зависимости температуры инициирования и максимальной температуры реакции от времени МА. Определены режимы МА, обеспечивающие твердофазный режим самораспространяющейся реакции. Приведены результаты рентгенофазового и электронно-микроскопического исследования продуктов МА и СВС.

Ключевые слова: эффект Хедвала, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическая активация.

DOI 10.15372/FGV20210602

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что одна из специфических особенностей твердых тел состоит в том, что их реакционная способность не определяется однозначно только химическим и фазовым составом [1]. Активность твердофазных реагентов зависит в первую очередь от состояния кристаллической решетки реагентов, обусловленного, в частности, способом приготовления и обработки реагентов. Эти различия в состоянии кристаллической решетки связаны с образованием в ней различных видов дефектов. Согласно одному из основных положений теории Таммана — Хедвала, для начала твердофазной реакции необходимо уменьшение прочности кристаллических решеток взаимодействующих веществ, так называемое разрыхление решеток. Явление, связанное с повышенной реакционной способностью твердых тел во время или в результате кристаллографических превращений, получило название эффекта Хедвала. В частности, в случае полиморфного превращения одного из компонентов смеси твердофазная реак-

ция начинается и интенсивно протекает в точке этого превращения [1].

Влияние фазового перехода на скорость взаимодействия обусловлено возникновением фазового наклепа, приводящего к увеличению дефектности кристаллической решетки, ее разрыхлению. С макроскопической точки зрения влияние этих факторов можно трактовать как увеличение эффективных коэффициентов диффузии реагентов [2].

Эффект Хедвала наблюдался во многих гетерогенных реакциях, протекающих в изотермических условиях [1, 3]. Влияние фазовых переходов на гетерогенную реакцию, протекающую в существенно неизотермических условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), исследовано в работах [4–6]. Установлено, что порошки разупорядочивающихся фаз (α -фазы в системе $Fe-V$ и λ -фазы в системе $Ti-Cr$) горят в азоте со скоростями, существенно превышающими скорости горения порошков сплавов с близкими химическими составами, но не образующих разупорядочивающихся фаз (в $1.5 \div 2$ раза и в 15 раз соответственно). Зависимости скорости горения порошков этих сплавов от состава имеют максимум, соответствующий составу разупорядоченных фаз.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН.

© Корчагин М. А., Гаврилов А. И., Дудина Д. В.,
Бохонов Б. Б., Булина Н. В., 2021.

С другой стороны, хорошо известно, что увеличить дефектность кристаллических решеток в исходных реагентах можно в результате их соответствующей обработки, а не только полиморфного превращения. Возможны три принципиальных способа такой предварительной обработки кристаллических твердых тел: легирование, наложение внешних полей (механических, электромагнитных) и облучение потоками частиц [7].

Очевидно, что для смесей порошковых реагентов, типичных для процессов СВС, наиболее простым и технологически доступным способом является интенсивная пластическая деформация (ИПД), реализующаяся при механической активации (МА) этих смесей в планетарных шаровых мельницах.

Считается, что основным видом деформации при МА является удар со сдвигом [8, 9]. Известно, что при высоких сжимающих нагрузках диффузионные процессы замедляются. Поэтому при пониженных температурах деформации менее $(0.2 \div 0.3)T_{пл}$ накопление дефектов максимально, а развитие релаксационных процессов заторможено [10].

Экспериментальные данные свидетельствуют, что в результате ИПД, реализующейся при МА реакционных смесей, образуются механокомпозиты, в которых происходит диспергирование реагентов до нанометровых размеров, увеличивается площадь их контакта и создается высокая концентрация неравновесных дефектов и внутренних напряжений [8, 9, 11, 12]. В результате часть подводимой при МА механической энергии аккумулируется образцом [8–11]. Кроме того, известно, что в гетерогенных системах лимитирующая стадия химического превращения зависит от масштаба гетерогенности. При определенном уровне диспергирования реагентов смесевых систем масштаб гетерогенности может стать настолько малым, что наиболее медленная (лимитирующая) стадия химического превращения перейдет от массопереноса к собственно химической реакции [12].

Хорошо известно, что нагревание твердых тел, подвергнутых различным видам ИПД (кручению, прокатке, волочению, сжатию или МА в планетарных шаровых мельницах), сопровождается тепловыделением, которое проявляется в виде экзотермических пиков, например, в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) [13–15]. Такое поведение де-

формированных материалов связано с тем, что $\approx 5 \div 10$ % энергии, затрачиваемой на деформирование, аккумулируется образцом в виде так называемой скрытой энергии деформации [8, 9, 11]. В сплавах эта энергия может быть в $2 \div 3$ раза больше, что связано с дополнительными искажениями кристаллической решетки [14].

Количество выделяемой энергии зависит от способа, скорости, температуры деформации и чистоты материалов [13, 14]. Например, при отжиге в ДСК на термограммах порошковых образцов системы Cu—Al, деформированных кручением под высоким давлением (2 ГПа), четко проявляются широкие экзотермические пики, начинающиеся при $60 \div 70$ °С и заканчивающиеся при $230 \div 250$ °С [14].

В смеси порошков состава $3Ni + Al$ после МА в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 3 мин тепловыделение на кривых ДСК начинается при 180 °С и заканчивается при 290 °С [15]. Интегрированием этого пика установлено, что аккумулированная образцом энергия равна 19.5 кДж/моль, что составляет ≈ 13 % энтальпии конечного продукта в этом составе (153.35 кДж/моль [16]). При повторном нагревании образцов никаких тепловых эффектов в этом температурном интервале не наблюдалось. Химическое взаимодействие реагентов в этих экспериментах начинается при более высоких температурах [15]. Кроме того, установлено, что сама возможность реализации последующей самораспространяющейся реакции в активированных образцах данного состава, температура иницирования реакции, продолжительность индукционного периода и фазовый состав продуктов зависят не только от продолжительности предварительной МА, но и от скорости нагрева образца [15].

Таким образом, имеющиеся многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что в результате ИПД образцов различных составов, в том числе и порошковых смесей, создается значительная концентрация неравновесных дефектов, отжиг которых хорошо фиксируется на кривых ДСК. Тепловыделение, обусловленное релаксацией запасенной при ИПД избыточной энергии, может достигать 20 % химического тепловыделения в экзотермических составах [12].

Кроме того, очевидно, что уже на самых ранних этапах активации происходит разрушение оксидных слоев и адсорбированных пленок на частицах исходных порошков, которые

являются серьезным диффузионным барьером для начала взаимодействия реагентов. Особенно это существенно для составов, содержащих алюминий.

Имеющиеся к настоящему времени данные по влиянию предварительной МА экзотермических порошковых систем свидетельствуют, что все эти факторы значительно увеличивают реакционную способность компонентов смеси и, в частности, снижают температуру начала химического взаимодействия реагентов, в некоторых составах на сотни градусов [15, 17–20]. Благодаря этому в нескольких низкокалорийных составах удалось реализовать твердофазный режим самораспространяющейся реакции [15, 20].

Целью данной работы является исследование влияния МА на возможность реализации твердофазных самораспространяющихся реакций в порошковых составах, в которых без такой предварительной обработки осуществление данного режима взаимодействия невозможно.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследовались механически активированные низкокалорийные составы: $TiNi + 1.1C$ и $Ni_3Al + 1.2Si$. Для приготовления исходных реакционных смесей использовались предварительно синтезированные интерметаллиды Ni_3Al , $TiNi$, углерод в виде сажи марки ПМ-15 (П 803) и полупроводниковый кремний марки КР-0. Перед использованием сажу отжигали в форвакууме при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

Интерметаллиды готовили методом СВС в предварительно активированных смесях исходных реагентов по методике, приведенной в [21, 22]. Для получения монофазного Ni_3Al смесь исходных порошков состава $3Ni + Al$ активировали в течение $2.5 \div 3$ мин в планетарной шаровой мельнице АГО-2 и затем проводили СВС в аргоне (99.998 %).

Никелид титана получали методом теплового взрыва (ТВ) в среде аргона в МА-смесь никеля с титаном стехиометрического состава ($Ti + 55.06\text{ \% Ni}$). Время активации в АГО-2 составляло 3 мин.

Известно, что соединение $TiNi$ имеет область гомогенности, сужающуюся примерно до 1 % при понижении температуры до комнатной. Это приводит к тому, что при использовании стехиометрического состава для получе-

ния $TiNi$ конечный продукт СВС или ТВ состоит из $TiNi$ с небольшой примесью Ti_2Ni и $TiNi_3$ [21, 23].

Для получения интерметаллидов использовались карбонильный никель марки ПНК-УТ-3 (99.85 % Ni), титан марки ПТОМ-2 (98.87 % Ti) и алюминий марки ПА-4 (98 % Al).

Механическую активацию исследуемых реакционных смесей также проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением [24]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см^3 . Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 г, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 м/с^2 (40 г). Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами заполнялись аргоном. После МА образцы выгружались из барабанов в боксе с аргонной средой.

В предварительных экспериментах было установлено, что в некоторых МА-образцах исследуемых составов самораспространяющуюся реакцию можно реализовать как в режиме ТВ, так и в режиме фронтального СВС.

Основным конструкционным элементом экспериментальной установки для проведения реакции в режиме динамического ТВ являлся специализированный реактор, созданный на базе индукционной печи. Схема и описание этой установки приведены в [20]. Синтез проводился в среде аргона. Скорость нагрева и температура печи контролировались с помощью блока управления печи.

Перед нагревом образцов и после ТВ реактор продувался аргоном. В предварительных экспериментах установлено, что в этом случае окисление образцов не происходит. Скорость нагрева образцов при фиксированной подводимой мощности зависит от состава конкретной системы. Для образцов состава $TiNi + 1.1C$ эта скорость составляла $53 \pm 5\text{ }^\circ\text{C/мин}$, а для образцов состава $Ni_3Al + 1.2Si$ — $40 \pm 3\text{ }^\circ\text{C/мин}$.

Фронтальный режим СВС проводился в проточном реакторе объемом 6.6 л. Схема и описание этого реактора приведены в [25].

Реакционные МА-смеси с небольшим уплотнением (до относительной плотности $0.35 \div 0.4$) загружали в горизонтально расположенный контейнер из графитовой бумаги толщиной 0.3 мм, размеров $15 \times 15 \times 50$ мм. Масса образца $18 \div 20$ г.

Перед иницированием СВС-реактор с образцом продувался аргоном. Во время реак-

ции и до полного остывания продуктов в реактор постоянно подавался аргон со скоростью 9.5 л/мин. Инициирование СВС осуществляли с помощью запального состава $V_4C + 4Ti$ (5 мин МА) массой 0.1 г, который поджигали нихромовой спиралью, нагреваемой электрическим током. Для измерения скорости и температуры горения использовались закрепленные на определенном расстоянии друг от друга вольфрам-ренийевые термодпары ВР20/ВР5 с диаметром спаия 100 мкм. Сигналы от термодпар поступали на аналого-цифровой преобразователь ЛА-2USB-14 и далее на компьютер.

Реакционные смеси после МА, продукты СВС или ТВ исследовались с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии. Рентгенограммы снимались на дифрактометрах ДРОН-4.0 и D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) с использованием $Cu K\alpha$ -излучения. Электронно-микроскопическое изучение проведено на сканирующем микроскопе S-3400 N (Hitachi).

Для определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в МА-образцах использовались рентгенограммы, снятые на дифрактометре D8 ADVANCE. Съемка проводилась на однокоординатном детекторе Lynx-Eye с никелевым фильтром. Диапазон съемки $2\theta = 10 \div 90^\circ$ с шагом 0.02° и временем накопления 35.4 с. Параметры элементарной ячейки и размеры области когерентного рассеяния определялись с использованием программы для профильного и структурного анализа Topas 4.2. При описании профиля линии инструментальный вклад рассчитывался методом фундаментальных параметров. Уширение рефлексов за счет размера кристаллитов и микронапряжений моделировалось соответственно функциями Лоренца и Гаусса с применением метода Double-Voigt, реализованного в программе Topas 4.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на то, что с формальной точки зрения обе исследуемые системы являются экзотермическими, осуществить СВС в традиционных порошковых смесях этих составов не удастся. Во-первых, потому, что они являются низкокалорийными. Например, для реакции $TiNi + C = TiC + Ni$ адиабатическая температура горения равна всего 1712 К. Считается, что реализовать традиционный СВС в смеси-

вых системах можно только при адиабатической температуре не ниже 1800 К [17, 26].

Кроме того, атомы в кристаллических решетках интерметаллидов прочно связаны. В первую очередь об этом свидетельствуют высокие значения твердости и температуры плавления этих соединений. Поэтому без предварительного разрыхления кристаллических решеток $TiNi$ и Ni_3Al при их взаимодействии с углеродом или кремнием соответственно реализуется только очень медленное реагирование по механизму реакционной диффузии. Так, в [27] установлено, что в результате длительного отжига (25 ч) при температуре $900^\circ C$ на границе раздела Ni_3Al/Si образуются только очень тонкие слои продукта взаимодействия, состоящие из Ni_4AlSi . Такое же очень медленное реагирование, начинающееся при температуре выше $1200^\circ C$, установлено в образцах системы $TiNi_3-C$ [28]. Продуктами взаимодействия являются карбид титана и никель.

Эти данные, а также результаты предварительных экспериментов с порошковыми смесями исследуемых составов без предварительной МА свидетельствуют о невозможности реализации СВС в этих образцах.

Система $TiNi-C$

Исследование на сканирующем электронном микроскопе показало, что полученный никелид титана представляет собой порошок с частицами неправильной формы размеров от 20 до $250 \div 300$ мкм (рис. 1). Используемая в качестве второго реагента сажа состоит из сфери-

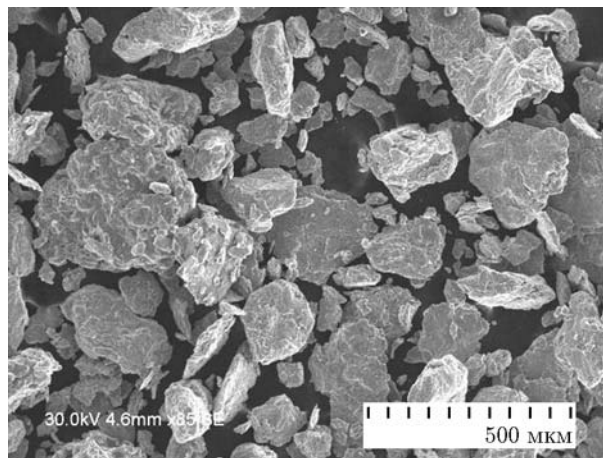


Рис. 1. Микрофотография частиц порошка исходного $TiNi$

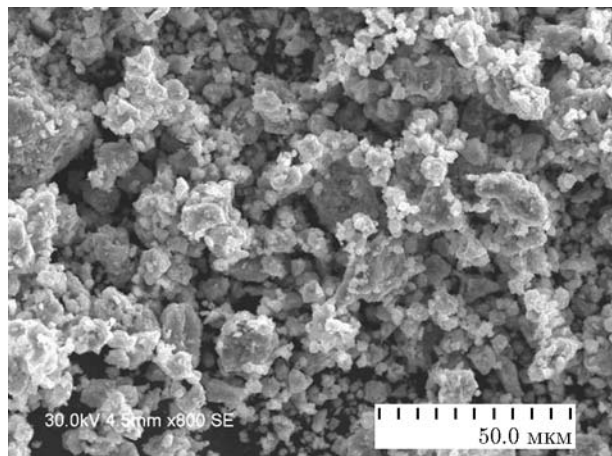


Рис. 2. Микрофотография шихты состава TiNi + 1.1C после 10 мин МА

ческих частиц диаметром $150 \div 200$ нм. Микрофотографии частиц сажи приведены в [20, 25].

В результате исследования морфологии МА-образцов состава TiNi + 1.1C установлено, что уже при 1 мин МА начинается измельчение частиц никелида титана. При увеличении продолжительности МА до $3 \div 4$ мин одновременно с измельчением начинается образование неплотных агломератов из этих мелких частиц и сажи. До $6 \div 7$ мин МА число таких агломератов увеличивается и повышается их плотность. Однако после 8 мин МА морфология продуктов активации существенно изменяется. Кроме крупных агломератов ($150 \div 200$ мкм), идет образование мелких, почти сферических частиц диаметром $5 \div 10$ мкм. При времени МА до $9 \div 10$ мин уже основная часть образца состоит из таких мелких, почти сферических частиц (рис. 2). Крупных агломератов остается очень мало.

Изменение морфологии сопровождается существенным изменением рентгенограмм МА-образцов. Во-первых, уже на начальных этапах активации ($2 \div 3$ мин) наблюдается очень значительное уширение дифракционных линий никелида титана. Во-вторых, после $4 \div 5$ мин МА на рентгенограммах исчезают линии Ti_2Ni и $TiNi_3$. Остаются только очень широкие основные линии TiNi. Кроме того, на рентгенограммах образцов, активированных в течение $6 \div 7$ мин, появляется слабая линия TiC, образующегося уже в барабанах мельницы. Дальнейшее увеличение времени МА приводит к еще большему уширению линий на рентгенограммах и постепенному

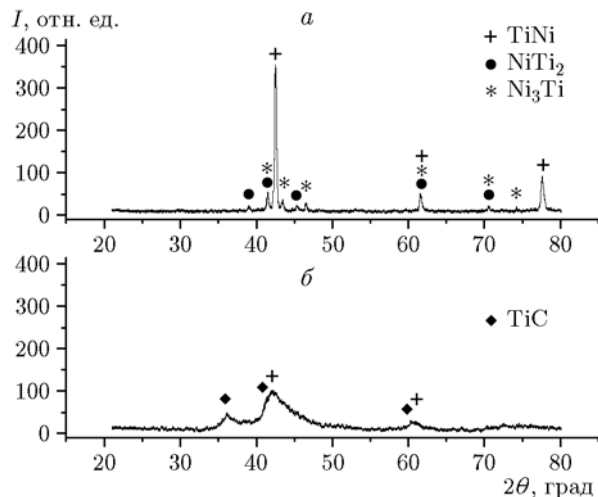


Рис. 3. Рентгенограммы образцов состава TiNi + 1.1C без МА (а) и после 9 мин МА (б)

увеличению интенсивности линий карбида титана. В качестве иллюстрации наблюдаемых на рентгенограммах изменений на рис. 3 приведены рентгенограммы исходного, неактивированного образца исследуемого состава (а) и образца после 9-минутной активации смеси (б). Дальнейшее увеличение времени МА не приводит к существенному качественному изменению характера рентгенограмм.

Установлено, что ТВ в активированных образцах исследуемого состава TiNi + 1.1C удастся реализовать начиная с 5 мин МА. При меньшем времени предварительной МА (4 мин) и нагреве образца до 800°C наблюдается только небольшое и очень медленное тепловыделение.

Очевидно, что предварительная МА исходных порошковых смесей, которая приводит к существенному изменению морфологии и микроструктуры образцов, а также к аккумулярованию части подводимой механической энергии, должна влиять и на основные параметры последующего взаимодействия реагентов. Для ТВ основными параметрами являются температура инициирования (T_{ign}), максимальная температура реакции (T_{max}), индукционный период ТВ и фазовый состав продуктов.

На рис. 4 приведены термограммы ТВ после 5 (а) и 9 мин МА (б). В случае 5-минутной МА до воспламенения образца наблюдается хорошо выраженная стадия более медленного тепловыделения, которая при дальнейшем увеличении времени МА быстро сокращается. При

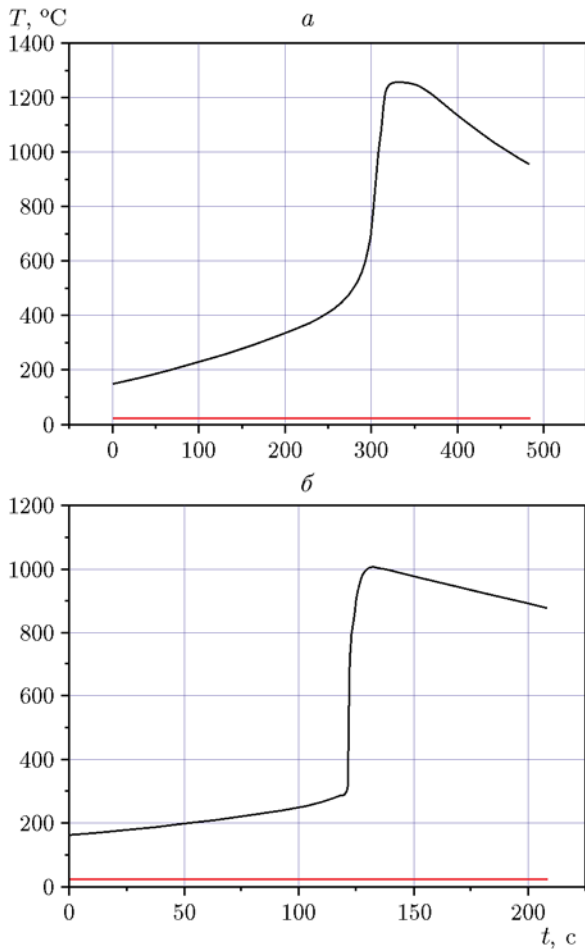


Рис. 4. Термограммы ТВ в образцах состава TiNi + 1.1C после 5 (а) и 9 мин (б) МА

достижении температуры воспламенения практически сразу реализуется ТВ с резким подъемом температуры (рис. 4,б).

При увеличении МА до 12 мин термограммы ТВ становятся похожими на термограмму, приведенную на рис. 4,а. На них снова появляется участок медленного тепловыделения, предшествующий воспламенению. Очевидно, что это обусловлено увеличением содержания TiC, образующегося уже в барабанах мельницы во время МА. Изменяются только значения максимальной температуры реакции и температуры инициирования ТВ.

Из данных, приведенных на рис. 4, также следует, что в период МА от 5 до 9 мин время индукции ТВ сокращается почти в три раза.

На рис. 5 приведены зависимости температуры инициирования ТВ (2) и максимальных температур реакции (1) от времени МА $t_{МА}$ исследуемого состава, полученные в результа-

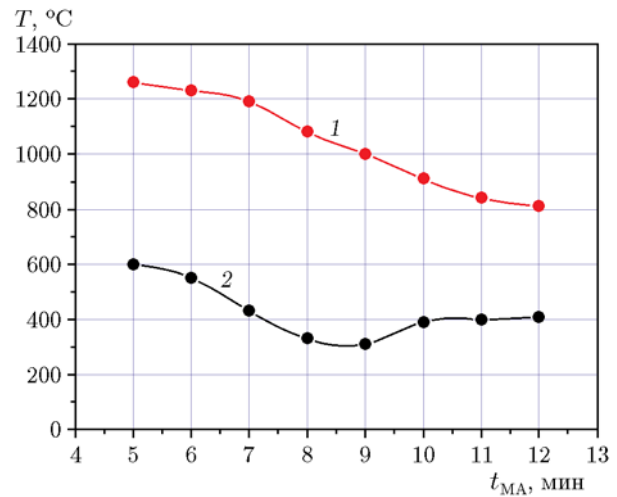


Рис. 5. Зависимость максимальной температуры (1) и температуры инициирования ТВ (2) от времени МА

те обработки соответствующих термограмм. Каждая экспериментальная точка на этих графиках определена как среднеарифметическое $3 \div 4$ измерений. Погрешность измерений температуры ($\pm 15^\circ\text{C}$) соответствует размеру точек на данных графиках.

Видно, что значения T_{\max} постепенно снижаются от 1260 ± 15 до $810 \pm 15^\circ\text{C}$ при увеличении времени МА исходной шихты от 5 до 12 мин. Снижение максимальной температуры реакции в МА экзотермических составах установлено в настоящее время уже для многих систем [15, 17–20].

Зависимость температуры инициирования ТВ имеет более сложный немонотонный характер. При увеличении времени МА от 5 до 9 мин значения T_{ign} сначала снижаются от 600 ± 15 до $310 \pm 15^\circ\text{C}$, а затем увеличивается до $410 \pm 15^\circ\text{C}$ в образцах, активированных в течение 12 мин. По-видимому, такой характер изменения значений T_{ign} обусловлен уже существенным увеличением содержания TiC, образующегося в барабанах мельницы при этих временах МА. Как показано на рис. 3, после 9 мин МА присутствие карбида обнаруживается даже методом РФА.

Изменяется и фазовый состав продуктов ТВ при увеличении времени предварительной МА. Как показано на рис. 6,а, на рентгенограмме продуктов ТВ в образце, активированном 5 мин, присутствуют линии Ni, TiC и несколько слабых линий TiNi₃. Увеличение времени МА приводит к снижению интенсивности ли-

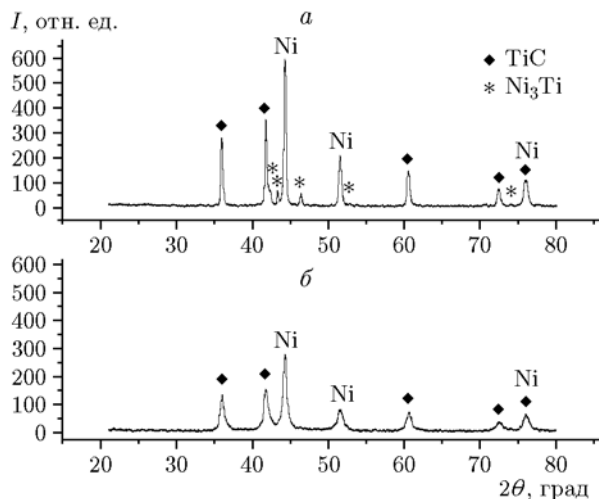


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов ТВ состава $\text{TiNi} + 1.1\text{C}$ после 5 (а) и 12 мин (б) МА

ний TiNi_3 . В продуктах ТВ образцов после 9 мин МА на рентгенограммах остается только очень слабая и широкая линия основного отражения TiNi_3 . Таким образом, при продолжительности предварительной МА исходной смеси реагентов 5 ÷ 9 мин в продуктах ТВ частично остается TiNi_3 . Это наиболее термодинамически прочное соединение в системе Ni—Ti с самой высокой температурой плавления (1380 °C [29]). Установлено, что после МА в течение 10 ÷ 12 мин продукты ТВ состоят только из никеля и карбида титана (рис. 6, б).

Независимо от времени предварительной МА все продукты ТВ представляют собой совершенно не спеченный порошок черного цвета.

В результате исследования этих продуктов на сканирующем электронном микроскопе установлено, что независимо от продолжительности предварительной МА морфология продуктов ТВ практически не отличается от морфологии исходных механокомпозиций. На рис. 7 приведена фотография продуктов ТВ, образующихся после 10 мин МА исходной шихты. Сравнение этих данных с фотографиями исходных механокомпозиций, образующихся при этой же продолжительности МА (см. рис. 2), свидетельствует, что продукты ТВ практически неотличимы от исходных механокомпозиций и представляют собой совершенно не спеченный порошок, идентичный по форме и размерам частиц исходным механокомпозициям. Следов плавления в продуктах ТВ не обнаружено.

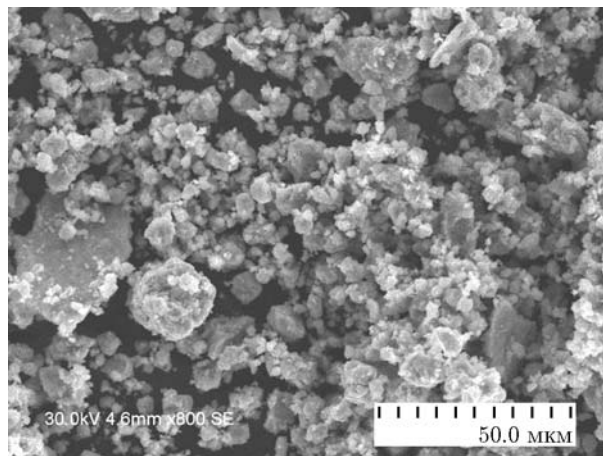


Рис. 7. Микрофотография продуктов ТВ состава $\text{TiNi} + 1.1\text{C}$ (10 мин МА)

Сама возможность реализации теплового взрыва при аномально низких значениях T_{ign} , твердофазный характер реакции в МА-образцах исследуемого состава, в котором без активации возможно только очень медленное реагирование при температурах выше 1200 °C, свидетельствуют о реализации эффекта Хедвала.

В образцах, активированных 6 ÷ 9 мин, удалось реализовать и фронтальный режим СВС. Скорость горения образцов очень низкая. Максимальное значение $u_b = 1.4 \pm 0.3$ мм/с соответствует образцам, активированным 8 мин. Температура горения этих образцов 1050 ± 20 °C. В образцах, активированных 10 мин, СВС не реализуется. Продукты СВС представляют собой совершенно не спеченный порошок с размерами частиц от 2 до 10 ÷ 15 мкм. При всех временах МА эти продукты СВС состоят из Ni, TiC и TiNi_3 .

Система $\text{Ni}_3\text{Al—Si}$

На рис. 8 приведены фотографии исходных частиц Ni_3Al (а) и Si (б), полученные на сканирующем электронном микроскопе. Размер частиц синтезированного Ni_3Al примерно от 10 до 100 ÷ 150 мкм, многие крупные частицы имеют пластинчатую форму. Размер частиц порошка Si неправильно-осколочной формы — от 5 до 300 ÷ 350 мкм.

В результате исследования морфологии МА-образцов установлено, что уже при 1 мин МА начинается измельчение частиц кремния. Его мелкие частицы покрывают более круп-

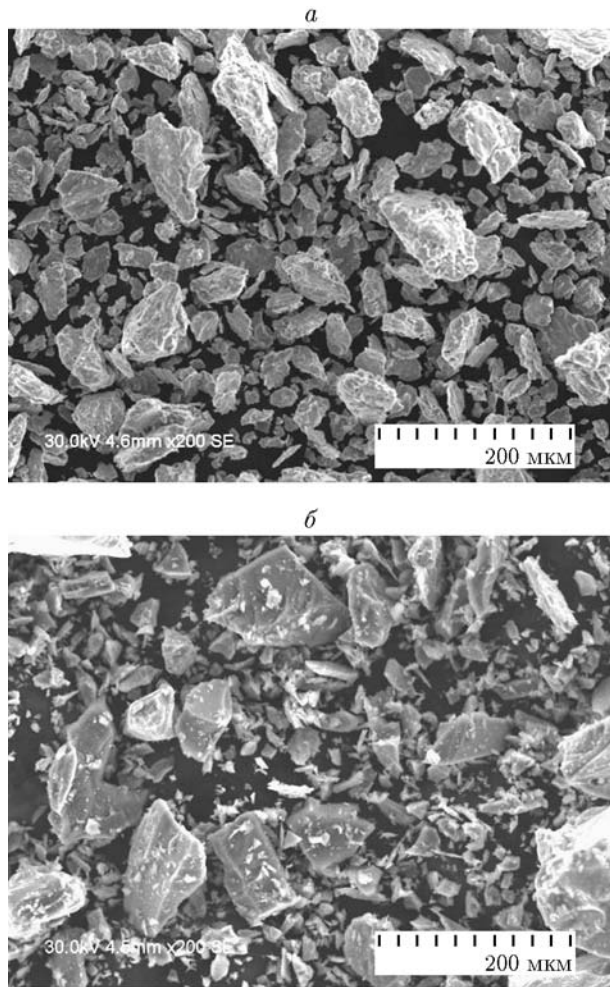


Рис. 8. Микрофотографии исходных частиц Ni_3Al (а) и Si (б)

ные частицы Ni_3Al . При увеличении продолжительности МА до $1.5 \div 2$ мин, наряду с измельчением кремния, идет также измельчение частиц Ni_3Al и образование из них неплотных агломератов. Образование более плотных агломератов размером от 5 до $30 \div 40$ мкм начинается при $3 \div 4$ мин МА.

В дальнейшем число таких агломератов увеличивается, повышается их плотность. Однако даже после 10 мин МА примерно половина объема образца состоит из не очень плотных агломератов и отдельных более мелких, но плотных композитов размером $5 \div 10$ мкм (рис. 9).

Установлено, что в результате активации снижается интенсивность линий кремния и Ni_3Al на рентгенограммах, увеличивается их ширина. На рис. 10 приведены рентгенограммы образцов исследуемой системы без МА (а)

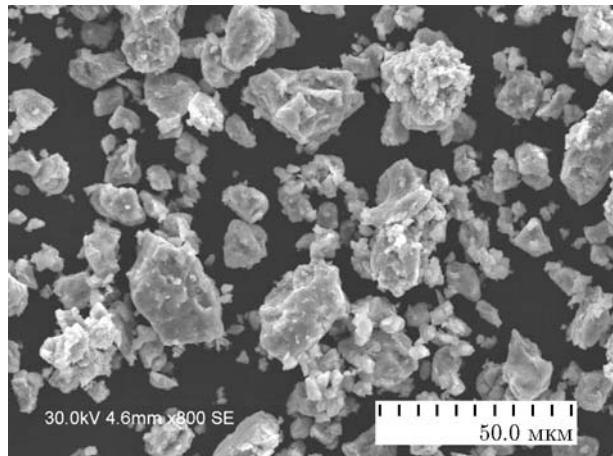


Рис. 9. Микрофотография шихты состава $Ni_3Al + 1.2Si$ после 10 мин МА

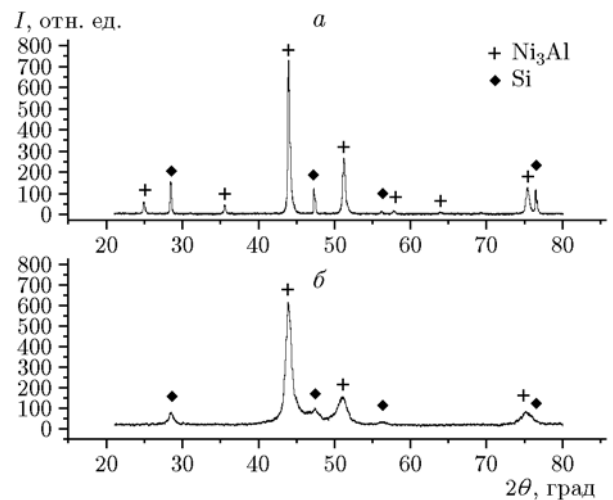


Рис. 10. Рентгенограммы образцов состава $Ni_3Al + 1.2Si$ без МА (а) и после 5 мин МА (б)

и после 5 мин МА (б).

При увеличении времени МА до 7 мин уже в барабанах мельницы начинается образование фазы $AlNi_2Si$ (карточка № 18-0043 [30]). На рентгенограммах, кроме широких линий исходных реагентов, появляются линии основных отражений этой фазы. Содержание в продуктах МА фазы $AlNi_2Si$ быстро возрастает при увеличении времени МА до 10 мин. Поэтому более продолжительная активация для образцов данного состава не использовалась.

В отличие от предыдущей системы, в составе $Ni_3Al + 1.2Si$ исходные реагенты являются монофазными и не претерпевают фазовых превращений при всех используемых временах МА. Это позволило получить данные о зависи-

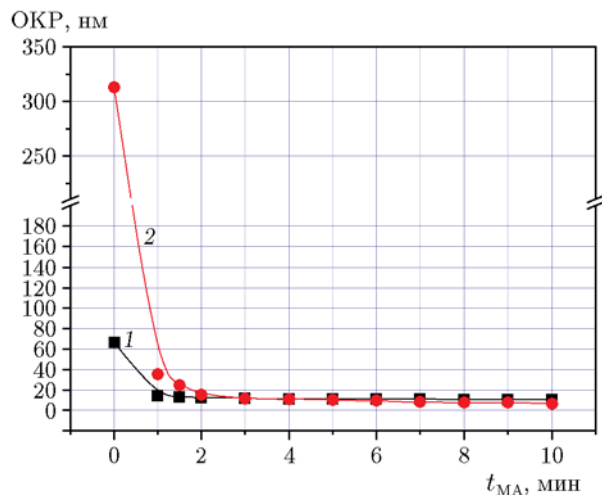


Рис. 11. Зависимость размеров ОКР кремния (1) и Ni_3Al (2) от времени МА

мости размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) реагентов от времени активации. Для Ni_3Al и Si эти зависимости приведены на рис. 11. Видно, что наибольшее снижение размеров ОКР наблюдается уже на самых ранних стадиях активации (при $1 \div 2$ мин МА). При увеличении времени активации размеры ОКР изменяются не так значительно и снижаются до 10.1 ± 0.5 нм для Ni_3Al и до 6.4 ± 0.6 нм для кремния после 10 мин МА.

Установлено, что ТВ в активированных образцах исследуемого состава удается реализовать начиная с 1.5 мин МА. При меньших значениях МА (1 мин) наблюдается только небольшое и медленное тепловыделение.

На рис. 12,а приведена типичная термограмма ТВ образцов, активированных в течение 1.5 мин. Видно, что в этом случае заметное тепловыделение начинается при температуре 265 ± 15 °С. Температура сначала довольно медленно повышается, и затем следует воспламенение образца. При увеличении времени предварительной МА до $3 \div 4$ мин участок медленного тепловыделения исчезает и реализуется более резкий ТВ. На рис. 12,б приведена типичная термограмма ТВ после 4 мин МА. Такой характер термограмм ТВ с резким подъемом температуры при воспламенении сохраняется до $7 \div 8$ мин МА. При увеличении продолжительности МА до 10 мин термограммы ТВ становятся похожими на термограмму, приведенную на рис. 12,а. На них снова появляется участок медленного тепловыде-

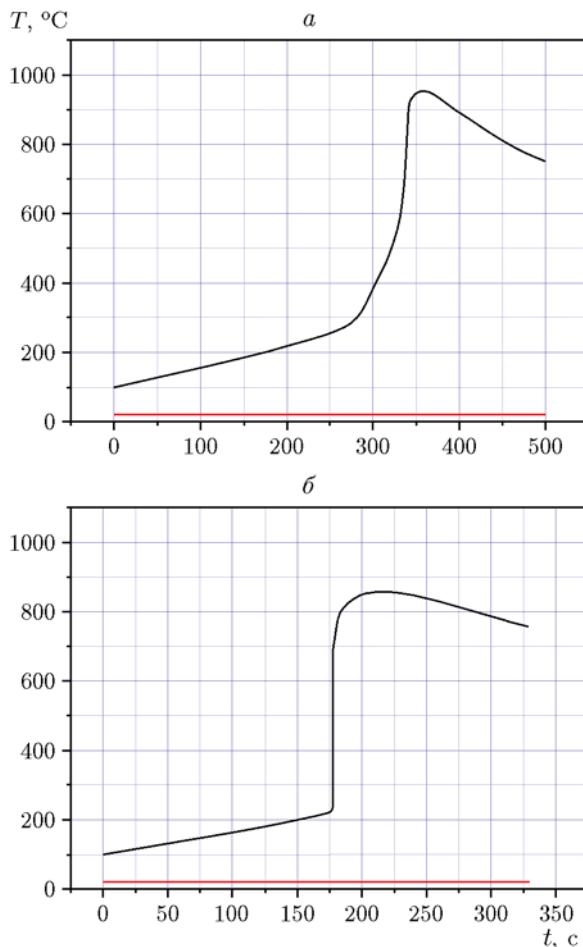


Рис. 12. Термограммы ТВ в образцах состава $Ni_3Al + 1.2Si$ после 1.5 (а) и 4 мин (б) МА

ления, предшествующий воспламенению. Очевидно, что это обусловлено более существенным увеличением содержания в МА-образцах соединения $AlNi_2Si$, образующегося уже в барабанах мельницы. Из полученных данных также следует, что, как и в предыдущей системе, при увеличении времени МА от 1.5 до $6 \div 7$ мин индукционный период ТВ сокращается почти в три раза.

На рис. 13 приведены зависимости температуры инициирования (1) и максимальной температуры ТВ (2) от времени МА исследуемого состава, полученные в результате обработки соответствующих термограмм. Видно, что значения T_{ign} аномально низкие. Вначале в период МА исходной шихты от 1.5 до 6 мин они снижаются от 265 ± 15 до 220 ± 15 °С. При дальнейшем увеличении времени МА до 10 мин значения T_{ign} возрастают до 300 ± 15 °С. Очевидно, что такой характер изменения темпера-

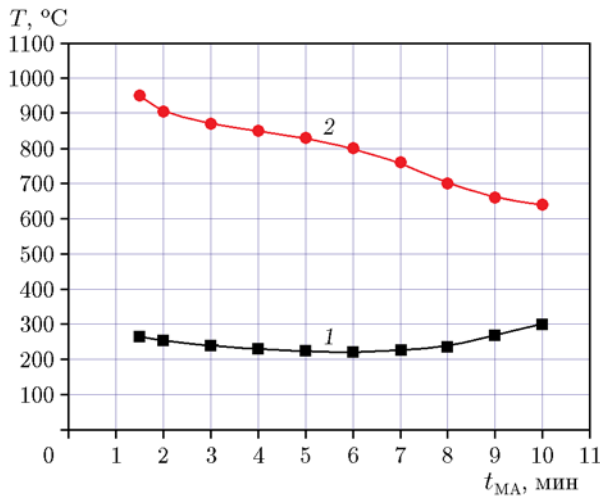


Рис. 13. Зависимость температуры иницирования (1) и максимальной температуры ТВ (2) в образцах состава $Ni_3Al + 1.2Si$ от времени МА

туры воспламенения обусловлен увеличением содержания $AlNi_2Si$, образующегося в барабанах мельницы при времени МА, превышающем 6 мин. Как уже отмечалось выше, после 7 мин МА присутствие этой фазы в продуктах активации обнаруживается даже методом РФА.

Значения максимальной температуры ТВ практически монотонно снижаются от 950 ± 15 до 640 ± 15 °C при увеличении времени МА.

Изменяется и фазовый состав продуктов ТВ при увеличении времени МА. Как показано

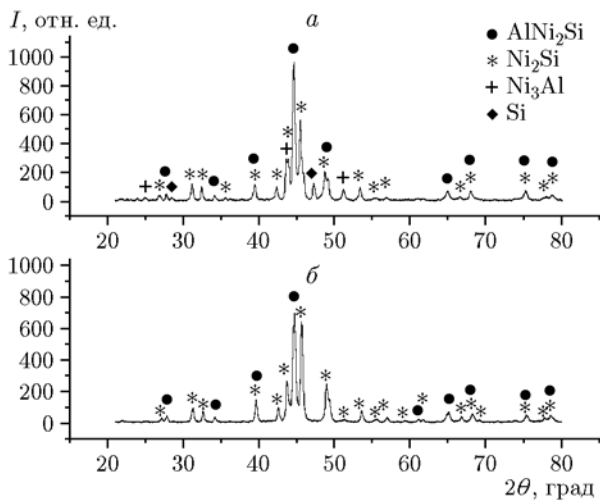


Рис. 14. Рентгенограммы продуктов ТВ образцов после 1.5 (а) и 10 мин (б) МА

на рис. 14, а, продукты ТВ образцов, активированных 1.5 мин, состоят в основном из $AlNi_2Si$ и Ni_2Si (карточки № 18-0043 и № 50-0779 соответственно [30]). Кроме линий этих соединений, на рентгенограммах присутствуют и небольшие по интенсивности линии исходных реагентов. Увеличение времени МА приводит к постепенному снижению интенсивности линий Ni_3Al и Si на рентгенограммах продуктов ТВ. После 9 ÷ 10 мин МА в продуктах ТВ присутствуют только $AlNi_2Si$ и Ni_2Si . Линии исходных реагентов уже отсутствуют (рис. 14, б).

В результате исследования продуктов ТВ на сканирующем электронном микроскопе установлено, что при всех временах предварительной МА внешний вид частиц образующихся продуктов практически не отличается от морфологии исходных механокомпозитов. На рис. 15 приведена фотография продуктов ТВ исходной шихты, предварительно подвергнутой 10-минутной МА. Сравнение этой фотографии с приведенной на рис. 9 фотографией исходных механокомпозитов, образовавшихся при такой же продолжительности МА, свидетельствует, что продукты ТВ практически неотличимы от исходных механокомпозитов и представляют собой совершенно не спеченный порошок, который по форме и размерам частиц практически идентичен исходным механокомпозитам. Аналогичная почти полная идентичность продуктов ТВ и исходных механокомпозитов установлена и при других временах МА. Следов плавления во всех продуктах ТВ не обнаружено.

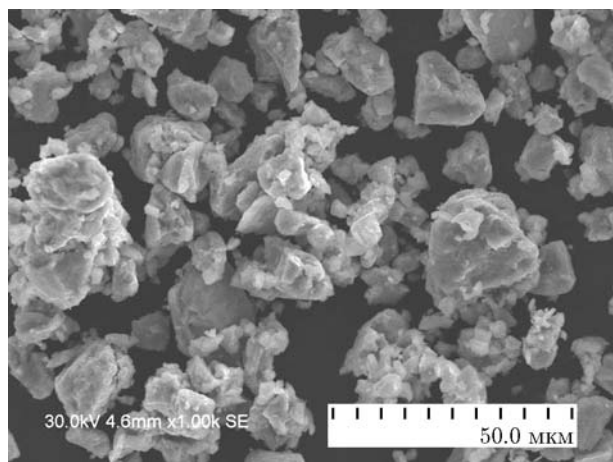


Рис. 15. Микрофотография продуктов ТВ (10 мин МА)

Эти данные в сочетании с аномально низкими значениями температуры инициирования и максимальной температуры ТВ свидетельствуют о реализации твердофазной реакции и в этой системе.

В связи с этим представляется интересным сравнение данных, приведенных на рис. 11 и 13, откуда, в частности, следует, что ТВ в образцах данной системы реализуется только при снижении размеров ОКР исходных реагентов до нанометровых значений. (После 1.5 мин МА размер ОКР кремния равен 22 ± 3 нм, Ni_3Al — 13 ± 2 нм.)

В образцах исследуемого состава, активированных 4 ÷ 7 мин, удалось реализовать также и фронтальный режим СВС. Скорость горения в случае МА от 4 до 6 мин остается практически постоянной (0.48 ± 0.3 мм/с), но после 7 мин МА снижается до 0.29 ± 0.3 мм/с. Температура горения этих образцов изменяется от 730 ± 15 °С (при 4 мин МА) до 780 ± 15 °С (при 5 мин МА) и до 740 ± 15 °С (при 6 мин МА), после 7 мин МА ее значение 615 ± 15 °С. В образцах, активированных 8 мин, фронтальный режим СВС не реализуется. Продукты СВС представляют собой совершенно не спеченный порошок, состоящий из частиц, по форме и морфологии практически аналогичных исходным механокомпозитам.

В продуктах СВС, кроме основных фаз AlNi_2Si и Ni_2Si , всегда присутствуют частично не прореагировавшие Ni_3Al и Si. Интенсивность линий этих исходных реагентов немного снижается после 6 и 7 мин МА.

По сравнению с продуктами ТВ при одинаковых временах предварительной МА, содержание Ni_3Al и Si в продуктах СВС заметно выше.

Таким образом, благодаря интенсивной пластической деформации, реализующейся при МА в планетарной шаровой мельнице, в порошковых смесях исходных реагентов двух исследованных составов, в которых без предварительной активации возможно только очень медленное взаимодействие реагентов при высоких температурах, удается не только осуществить более быстрое реагирование в режиме ТВ и фронтального СВС, но и реализовать твердофазный режим реагирования. Отсюда следует, что в активированных образцах исследованных систем реализуется своеобразный эффект Хедвала. Но реализуется он не вследствие полиморфного превращения компо-

нентов смеси, а в результате диспергирования, аккумуляции части подводимой механической энергии и разрыхления кристаллических решеток исходных реагентов во время МА.

ВЫВОДЫ

1. Установлены режимы предварительной МА порошковых смесей составов $\text{TiNi} + 1.1\text{C}$ и $\text{Ni}_3\text{Al} + 1.2\text{Si}$, позволяющих реализовать эффект Хедвала при твердофазном взаимодействии реагентов в режиме теплового взрыва и фронтального СВС.

2. В активированных образцах температура инициирования теплового взрыва снижается до аномально низких значений. В составе $\text{TiNi} + 1.1\text{C}$ ее минимальное значение равно 310 ± 15 °С (9 мин МА), в составе $\text{Ni}_3\text{Al} + 1.2\text{Si}$ — 220 ± 15 °С (6 мин МА).

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. — М.: Химия, 1978.
2. Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. — М.: Атомиздат, 1978.
3. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. — М.: Стройиздат, 1971.
4. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Расколенко Л. Г., Зиятдинов М. Х., Лепанова О. К. Эффект фазового перехода σ - α при горении феррованадия в азоте // Докл. АН СССР. — 1982. — Т. 64, № 3. — С. 629–632.
5. Максимов Ю. М., Браверман Б. Ш., Расколенко Л. Г. Влияние фазового перехода $\lambda \rightarrow \beta$ на горение титанохромовых сплавов в азоте // Физика горения и взрыва. — 1984. — Т. 20, № 4. — С. 28–31.
6. Браверман Б. Ш., Максимов Ю. М. Горение титанохромовых сплавов в азоте и с бором // Горение конденсированных систем: материалы VIII Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. — Черноголовка: ИСМАН, 1986. — С. 5–8.
7. Панин В. Е., Лихачев В. А., Гриняев Ю. В. Структурные уровни деформации твердых тел. — Новосибирск: Наука, 1985.
8. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986.
9. Ломовский О. И., Болдырев В. В. Механохимия в решении экологических задач. — Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006.
10. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы. — М.: Академкнига, 2007.

11. **Suryanarayana C.** Mechanical alloying and milling // *Prog. Mater. Sci.* — 2001. — V. 46, N 1-2. — P. 1–184.
12. **Смоляков В. К., Лапшин О. В.** Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. — Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2011.
13. **Мак Лин Д.** Механические свойства металлов. — М.: Металлургия, 1965.
14. **Жорин В. А., Киселев М. Р., Мухина Л. Л., Пуряева Т. П., Разумовская И. В.** Рентгеноструктурное и калориметрическое исследование смесей Al—Cu после пластического деформирования под высоким давлением // *Хим. физика.* — 2008. — Т. 27, № 2. — С. 39–46.
15. **Корчагин М. А.** Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 77–86. — DOI: 10.15372/FGV20150509.
16. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
17. **Рогачев А. С., Мукасьян А. С.** Горение для синтеза материалов. — М.: Физматлит, 2012.
18. **Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К. В.** Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* — 2000. — № 6. — С. 61–67.
19. **Корчагин М. А., Гаврилов А. И., Бохонов Б. Б., Булина Н. В., Зарко В. Е.** Получение диборида алюминия методом теплового взрыва в механически активированных смесях исходных реагентов // *Физика горения и взрыва.* — 2018. — Т. 54, № 4. — С. 45–54. — DOI: 10.15372/FGV20180406.
20. **Корчагин М. А., Булина Н. В.** Сверхадиабатический режим теплового взрыва в механически активированной смеси вольфрама с сажей // *Физика горения и взрыва.* — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 112–121. — DOI: 10.15372/FGV20160213.
21. **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.
22. **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.
23. **Гюнтер В. Э., Итин В. И., Монасевич Л. А., Паскаль Ю. И.** Эффекты памяти формы и их применение в медицине. — Новосибирск: Наука, 1992.
24. **А. с. № 975068 (СССР).** Планетарная мельница / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И. — Бюл. изобрет. — 1982. — № 43.
25. **Korchagin M. A., Dudina D. V., Gavrillov A. I., Bokhonov B. B., Bulina N. V., Panin A. V., Lyakhov N. Z.** Combustion of titanium-carbon black high-energy ball-milled mixtures in nitrogen: Formation of titanium carbonitrides at atmospheric pressure // *Materials.* — 2020. — V. 13, N 8. — P. 1810–1819. — DOI: 10.3390/ma13081810.
26. **Мержанов А. Г., Мукасьян А. С.** Твердопламенное горение. — М.: Торус пресс, 2007.
27. **Jain M., Gupta S. P.** Formation of intermetallic compounds in Ni—Al—Si ternary system // *Mater. Charact.* — 2003. — V. 51, N 4. — P. 243–257. — DOI: 10.1016/j.matchar.2003.12.002.
28. **Zohari Sh., Sadeghian Z., Lotfi B., Broeckmann Ch.** Application of spark plasma sintering (SPS) for the fabrication of in situ Ni—TiC nanocomposite clad layer // *J. Alloys Compd.* — 2015. — V. 633. — P. 479–483. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.276.
29. **Диаграммы** состояния двойных металлических систем: справочник / под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996.
30. **International Center for Diffraction Data (ICDD PDF-4).** — 2011.

Поступила в редакцию 07.12.2020.

После доработки 24.12.2020.

Принята к публикации 19.02.2021.