

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ ТИТАН — НИКЕЛЬ

УДК 546.07:669.018.6

В. И. Итин, Т. В. Моисеевич, А. Д. Братчиков

Томский государственный университет, 634050 Томск

*Обнаружено, что начальная температура самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан — никель понижается после обработки в высокоэнергетических аппаратах смешения, например атриторах. Снижение начальной температуры обусловлено образованием конгломератов из порошков титана и никеля, прочно связанных по межфазной поверхности, и наклепа порошков. Оптимизирована технология получения сплавов на основе никелида титана для медицины и техники.*

Термодинамические расчеты и исследования закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) интерметаллидов показывают, что для стехиометрических составов горение возбуждается и протекает практически всегда, если максимальная (адиабатическая) температура горения равна температуре ликвидус [1–3]. Для каждого состава существует минимальная начальная температура синтеза ( $T'_0$ ), при которой это условие выполняется, и она заметно ниже, чем определенная экспериментально [3, 4]. Так, для составов со стехиометрией  $TiNi$ ,  $Ti_2Ni$ ,  $Ti_2Co$  и других расчетная начальная температура синтеза близка к комнатной, для фаз  $TiCo$  и  $TiNi_3$  она равна  $\sim 150 \div 200$  °С, в то время как экспериментальные значения этой температуры для тех же фаз лежат в интервале  $230 \div 600$  °С [3, 4]. Таким образом, для ряда составов СВС может возбуждаться и протекать при существенно более низких температурах, чем известные.

Можно полагать, что превышение наблюдаемой начальной температуры синтеза над расчетной связано в основном с диффузионными затруднениями, возникающими в зоне контакта разнородных частиц и задерживающими массоперенос и соответственно смешение компонентов. Они обусловлены наличием оксидов и различных адсорбированных пленок на поверхности частиц. Поэтому их удаление с последующим соединением частиц по ювенильным поверхностям должно повысить реакционную способность компонентов, ускорить массоперенос в зоне контакта компонентов смеси и обеспечить возбуждение и протекание СВС при расчетных температурах. Этот эффект был обнаружен в [5] для состава, соответствующего стехиометрии интерметаллического соединения  $TiNi$ , широко используемого в медицине и технике [6]. В настоящей работе исследовано влияние механической обработки порошковых смесей на начальную температуру СВС различных составов в системе  $Ti — Ni$ .

С точки зрения оптимизации процесса наиболее выгодно проводить такую обработку при смешении порошков, поэтому был использован метод смешения в высокоэнергетическом аппарате — атриторе. После предварительных экспериментов выбраны следующие

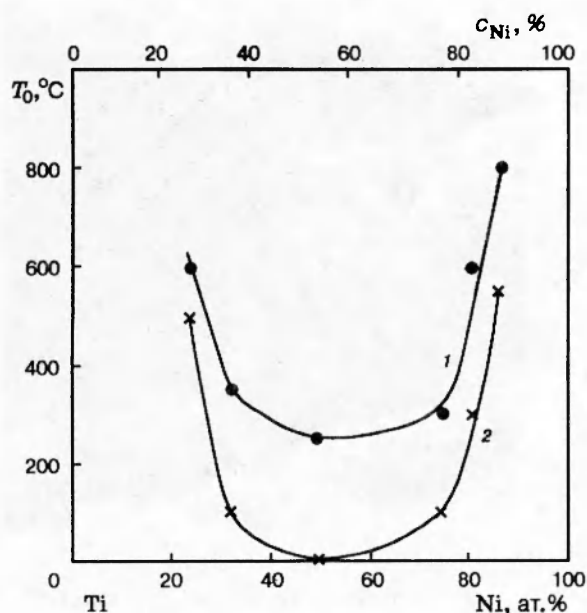


Рис. 1. Зависимость начальной температуры СВС от концентрации компонентов в порошковой смеси Ti — Ni, полученной в механическом вращающемся смесителе без шаров (1) и в аттриторе с шарами (2)

условия смешения порошков никеля марки ПНК 1 ВЛ7 и титана марки ПТЭМ-1: среда — воздух; диаметр шаров 1,2 см; отношение масс порошка и шаров равно 7; время обработки 3 ч.

Из смеси порошков прессовали образцы диаметром 2 и длиной 2 см с начальной пористостью ~ 40%. Образцы размещали в бомбе постоянного давления, заполненной инертным газом, и воспламеняли с помощью молибденовой спирали, через которую пропускали ток. Протекание СВС регистрировали с помощью термопары, введенной внутрь образца, и фоторегистратора. Для предварительного нагрева использовали молибденовую печь.

На рис. 1 представлены зависимости начальной температуры синтеза от массовой ( $c_{Ni}$ ) и атомной концентрации компонентов в смеси. После обработки в аттриторе начальная температура СВС для всех исследованных составов снизилась, причем для состава Ti — 55,06% Ni (стехиометрия TiNi) — до комнатной температуры. Для некоторых образцов состава Ti — 38% Ni (стехиометрия Ti<sub>2</sub>Ni)  $T_0 = 25 \div 35$  °C, хотя средняя температура равна ~ 90 °C. Эти значения хорошо соответствуют расчетным. Скорость и максимальная температура горения слабо зависят от состава и равны соответственно  $0,3 \div 0,4$  см/с и  $1100 \div 1195$  °C.

Смешение в аттриторе по данным рентгеноструктурного анализа не привело к образованию новых фаз или твердых растворов компонентов друг в друге. Наблюдали лишь заметный наклеп, о чем свидетельствует значительное уширение рентгеновских линий титана и никеля после обработки по сравнению с исходным состоянием.

Для определения влияния наклепа в аттриторе с шарами отдельно обрабатывали порошки титана и никеля, после чего их смешивали в соотношении Ti — 55,06% Ni во вращающемся смесителе без шаров в течение 8 ч. Можно полагать, что степень наклепа при этом примерно та же, что и в случае, когда разнородные порошки обрабатывали в аттриторе совместно. Из смеси прессовали образцы, в которых пытались возбудить СВС при комнатной температуре. В ряде случаев наблюдали воспламенение, но затем происходил срыв горения и образцы не догорали до конца. Следовательно, наклеп не является основной причиной снижения начальной температуры СВС.

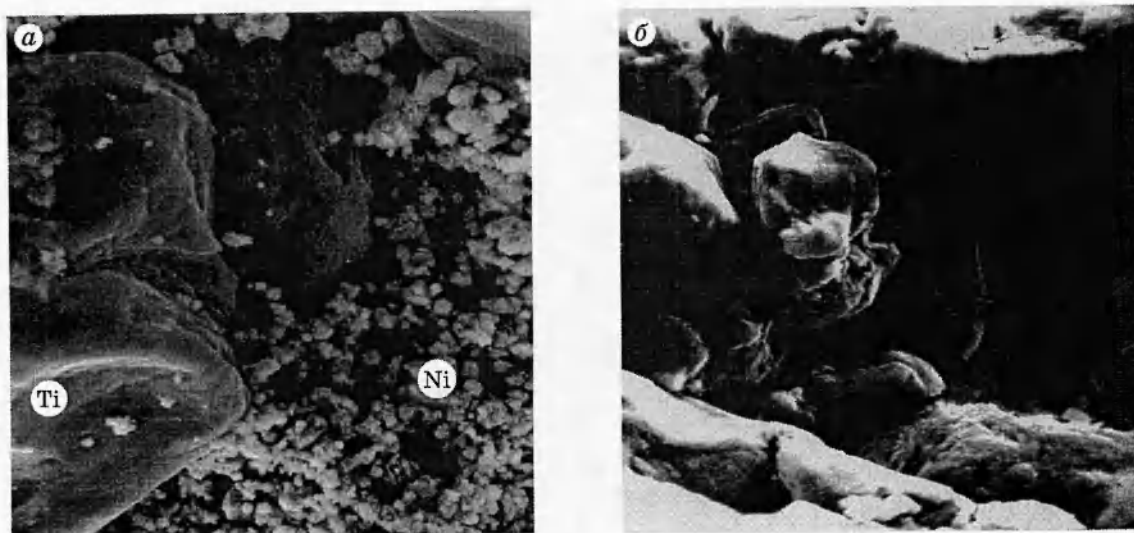


Рис. 2. Микроструктура порошковой смеси Ti — 55,06 % Ni, полученной в механическом вращающемся смесителе без шаров (а) и в аттриторе с шарами (б) ( $\times 3750$ )

Удельная поверхность смеси частиц никеля и титана, определенная методом БЭТ, после смешения в аттриторе несколько растет по сравнению с исходным состоянием, насыпная плотность при этом увеличивается с 2,73 до 3,45 г/см<sup>3</sup>. Эти результаты указывают на некоторый помол частиц и согласуются с данными работ [7, 8], где показано, что в процессе смешения и механоактивации наблюдаются слабый помол и окатывание частиц титана. Известно, что повышение дисперсности частиц титана в смеси Ti — 55,06 % Ni приводит к уменьшению  $T_0$  с 300 до 150 °С [3], поэтому влияние некоторого измельчения частиц после обработки в аттриторе вряд ли является решающим.

Снижение начальной температуры СВС вызвано конгломерацией разнородных частиц, обусловленной их механической очисткой и свариванием по межфазной поверхности. Об этом свидетельствует уменьшение числа частиц никеля, наблюдаемых на микрофотографиях (рис. 2), что связано, вероятно, с «намазыванием» никеля на частицы титана, т. е. с образованием конгломератов.

Для получения конгломератов состава Ti — 55,06 Ni (стехиометрия TiNi) применялись также методы холодной сварки (прессование в холодную) с последующим дроблением и химическое осаждение никеля на частицы титана. Конгломерат, полученный холодной сваркой с дроблением, представляет собой совокупность разнородных частиц, а полученный химическим осаждением — частицу титана, покрытую слоем никеля. Применение таких конгломератов также приводит к снижению начальной температуры СВС до комнатной.

Использование конгломератов существенно упрощает СВС-технологии изготовления сплавов на основе интерметаллидов, которая включает нагрев сырой заготовки в инертной среде перед воспламенением [3, 4] и требует применения электропечей и инертного газа. Отпадает необходимость в предварительном нагреве и соответственно в оборудовании, уменьшается расход газа. В результате оптимизируется процесс производства сплавов на основе интерметаллидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hardt A. P., Phung P. V.** Propagation of gasless reactions in solids. I. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rates // *Combust. Flame*. 1973. V. 21, N 1. P. 77–89.
2. **Найбороденко Ю. С., Лавренчук Г. В.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов. I. Термодинамический анализ // *Порошковая металлургия*. 1982. № 12. С. 4–9.
3. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
4. **А.с. 420394 СССР, МКИ В 22 f 1/00.** Способ обработки порошковых материалов / Найбороденко Ю. С., Итин В. И., Ушаков В. П. и др. Заявл. 19.06.72. БИ. 1974. № 14.
5. **Пат. 1127312 РФ, МКИ С 22 с 1/04.** Способ получения сплавов на основе никелида титана / Итин В. И., Хачин В. Н., Братчиков А. Д. и др. Заявл. 01.09.82. БИ. 1995. № 35. С. 330.
6. **Эффекты памяти формы и их применение в медицине** / В. Э. Гюнтер, В. И. Итин, Л. А. Монасевич и др. Новосибирск: Наука, 1992.
7. **Воюев С. И., Маслов В. М., Полетаев С. В. и др.** Механоактивация воспламенения и горения порошка титана // *Физика горения и взрыва*. 1983. Т. 19, № 3. С. 18–22.
8. **Епишин К. Л., Питюлин А. Н.** Влияние процессов смешивания на закономерности горения шихтовых составов // *Физика горения и взрыва*. 1986. Т. 22, № 1. С. 29–33.

*Поступила в редакцию 2/VII 1996 г.,  
в окончательном варианте — 25/XII 1996 г.*

---