

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМ С ХРУПКИМИ КОМПОНЕНТАМИ (НА ПРИМЕРЕ Mn–Si)

Т. В. Монасевич, В. И. Итин

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск  
maks@fisman.tomsk.ru

Экспериментально показано, что в результате механической активации смеси хрупких разнородных порошков марганца и кремния расширяется концентрационный интервал горения, увеличиваются скорость и максимальная температура горения, снижается начальная температура, при которой инициируется и протекает горение, пульсирующий режим горения сменяется стационарным. Эти особенности горения связаны с образованием в смеси хрупких порошков агломератов, представляющих собой области более твердого кремния, покрытые слоем марганца с резкой границей между компонентами и изменением в результате масштаба гетерогенности.

Ключевые слова: механическая активация, безгазовое горение, хрупкие компоненты.

Силициды марганца обладают важными в практическом отношении электрофизическими и магнитными свойствами и являются перспективными материалами, например, для термоэлектрических генераторов [1, 2]. Методы получения этих соединений, особенно заданного состава, довольно сложны, поэтому использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) или синтеза в режиме горения для приготовления силицидов марганца на конечном или промежуточном этапе является актуальной задачей.

Известно, что в результате предварительной механической активации, при которой в смеси реагентов образуются агломераты, в том числе в виде многослойных композитов [3–7], снижается начальная температура СВС [4–7] и расширяется концентрационный интервал горения. Большинство систем, в которых наблюдаются многослойные композиты, содержат по крайней мере один пластичный компонент (алюминий, никель и др.). Представляет интерес определить, как влияет предварительная механическая активация на закономерности горения в случае, когда оба реагента, например, марганец и кремний, являются хрупкими.

Цель настоящей работы — изучение влияния взаимного соотношения компонентов на параметры горения смесей порошков марганца и кремния, определение концентрационных пределов горения и влияние на них механической активации.

Ранее было показано, что состав Mn —

33,84 мас. % Si (стехиометрия MnSi) воспламеняется и горит в стационарном режиме после предварительного нагрева до температуры 600 °С [8]. Тепловой эффект реакции образования моносилицида марганца равен 205 кал/г [8, 9], а адиабатическая температура горения, рассчитанная без учета теплоты плавления этого силицида, составляет  $T_{ad} = 1280$  °С, что практически совпадает с точкой плавления фазы MnSi [9]. В соответствии с этими данными и результатами предварительных экспериментов исследование закономерностей горения смесей порошков марганца и кремния проводили при начальной температуре 600 °С.

Из смеси порошков кремния с размером частиц менее 160 мкм и марганца с размером частиц менее 63 мкм (перемешивание в гравитационном вращающемся смесителе в течение 8 ч) прессовали цилиндрические образцы диаметром 2 см и высотой 2 см с начальной пористостью  $\approx 35 \div 40$  %. Образцы устанавливали в бомбе постоянного давления, заполненной инертным газом (Ar,  $p = 1 \div 2$  атм), и воспламеняли молибденовой спиралью, через которую пропускали электрический ток. Температуру регистрировали с помощью термопары, введенной внутрь образца, а скорость горения — с помощью фоторегистратора ФР-14. Для предварительного нагрева использовали молибденовую печь. Механическую активацию проводили в лабораторном аттриторе конструкции Института проблем материаловедения НАН Украины. Условия обработки порош-

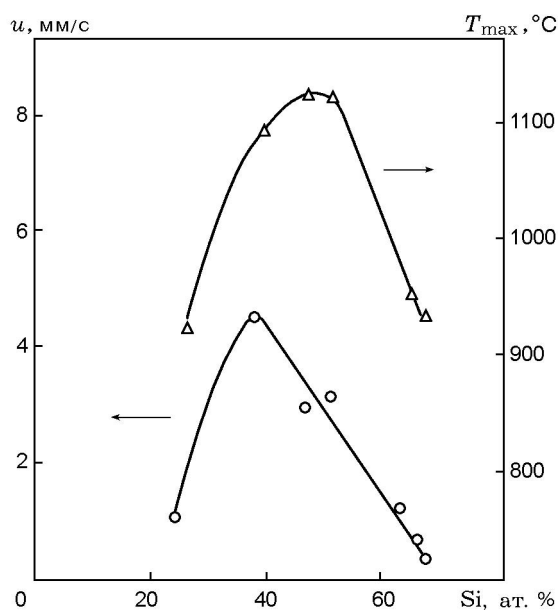


Рис. 1. Зависимости максимальной температуры и скорости горения от соотношения компонентов в системе Mn–Si

ков: среда — воздух, диаметр шаров 1,27 см, отношение масс порошка и шаров 1 : 7, время обработки 3 ч.

Горение смеси порошков марганца и кремния происходит в диапазоне атомных концентраций кремния 25 ÷ 68 ат. % (рис. 1). С изменением концентрации кремния максимальная температура горения  $T_{max}$  сначала растет, а затем уменьшается, при этом зависимость  $T_{max}$  от соотношения компонентов имеет максимум, соответствующий составам со стехиометрией  $\text{Mn}_2\text{Si}$  и  $\text{MnSi}$  (см. рис. 1). Максимум скорости горения также соответствует составу  $\text{Mn}_2\text{Si}$ . Концентрационные пределы горения при выбранных условиях имеют следующие значения: нижний предел — 25 ат. % Si, верхний — 67 ÷ 68 ат. % Si. Анализ фоторегистрограмм показал, что горение в области концентраций, соответствующей максимуму зависимости, протекает в стационарном режиме. Конечные продукты горения для всех составов многофазные.

Следует отметить, что горение составов, соответствующих концентрационным пределам, проходит в режиме твердопламенного горения [10], т. е. максимальная температура ниже наименьшей температуры плавления эвтектики  $T_{eut}^{min}$  на диаграмме состояния

Таблица 1

Состав	$T_{ad}, ^\circ\text{C}$	$T_{eut}^{min}, ^\circ\text{C}$
Mn + 25 ат. % Si	910	1040
Mn + 64 ат. % Si	950	1040
Mn + 67 ат. % Si	925	1040

Таблица 2

Концентрационные пределы горения, ат. %	$T_{max}, ^\circ\text{C}$	$u, \text{мм/с}$
Без мехактивации		
25	910	1,0
68	925	0,4
После мехактивации		
18,7	1040	5,0
68	1000	3,5

(табл. 1). Таких составов немного, менее двух десятков, при этом остается неясным, как без участия жидкой фазы осуществляются массоперенос и смешение компонентов при горении слабоэкзотермических порошковых смесей со слабовыраженными контактами между разнородными реагентами [10]. В соответствии с [10] одной из основных причин, по-видимому, является перенос реагентов друг к другу через газовую фазу, что существенно увеличивает эффективную контактную поверхность и обеспечивает горение составов.

Механическая активация в течение 3 ч приводит к расширению концентрационного интервала горения, при этом максимальная температура и особенно скорость горения существенно повышаются (табл. 2). Для нижнего концентрационного предела максимальная температура горения равна температуре плавления эвтектики. Таким образом, режим твердопламенного горения сменяется горением в присутствии жидкой фазы. Конечные продукты горения остаются многофазными.

Для исследования влияния продолжительности механической активации на параметры и характер горения был выбран состав Mn — 68 ат. % Si (стехиометрия  $\text{MnSi}_2$ ). Этот состав с узкой областью гомогенности близок к верхнему концентрационному пределу и горит в пульсирующем режиме, причем в некоторых случаях образцы сгорают неполностью. Полученные результаты представлены на рис. 2.

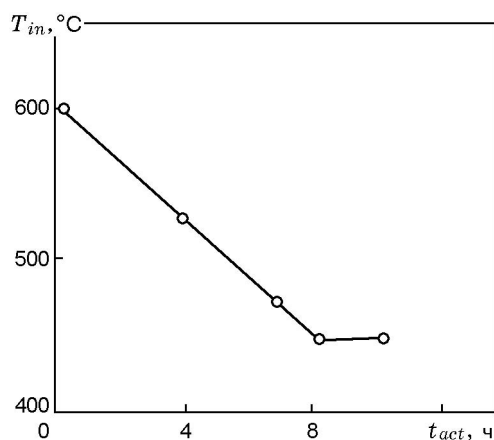


Рис. 2. Зависимость начальной температуры, при которой инициируется и протекает горение состава Mn–Si (стехиометрия  $\text{MnSi}_2$ ), от продолжительности предварительной механической активации

С увеличением продолжительности механической активации начальная температура  $T_{in}$ , при которой инициируется и протекает горение, снижается с 600 до 440 °C. Максимальная температура ( $T_{max} = 1050$  °C) и скорость горения ( $u \approx 3,4 \div 3,5$  мм/с) такого состава существенно выше, чем у состава, не подвергавшегося механической активации, но при изменении времени активации с 7 до 10 ч эти параметры изменяются слабо. Режим горения составов, прошедших механическую активацию, стационарный.

Таким образом, механическая активация смесей хрупких разнородных порошков (марганца и кремния) приводит практически к тем же результатам, что получены в случае, когда оба или по крайней мере один компонент смеси являются пластичными: расширяется концентрационный интервал горения и снижается начальная температура, при которой инициируется и протекает горение. Можно предполагать, что и для смесей хрупких компонентов все перечисленные особенности горения обусловлены очисткой и соединением измельченных разнородных частиц по межфазным поверхностям, т. е. образованием агломератов и изменением масштаба гетерогенности порошковой смеси.

Исследование микроструктуры смеси порошков после механической активации методом растровой электронной микроскопии подтверждает это предположение. На рис. 3 видны агломераты: светлые области более твер-

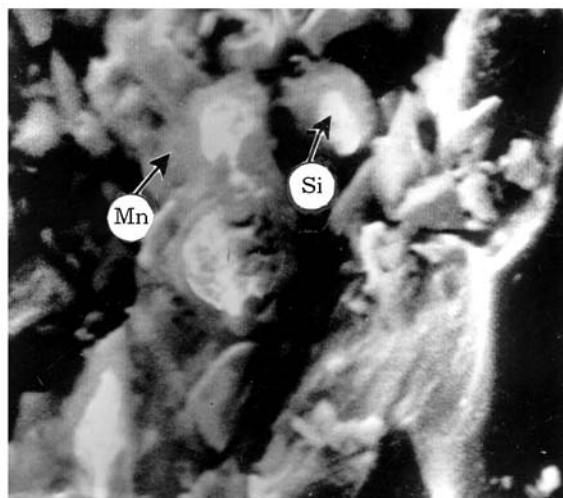


Рис. 3. Микроструктура смеси порошков марганца и кремния (стехиометрия  $\text{MnSi}_2$ ) после механической активации в течение 3 ч ( $\times 7500$ )

дого кремния, окруженные более мягкой матрицей из марганца, с четкой границей между компонентами. Такая структура смеси реагентов оптимальна для процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза или синтеза в режиме горения различных соединений в слабоэкзотермических системах, состоящих из хрупких компонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды. М.: Металлургия, 1979.
2. Самсонов Г. В., Виноцкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976.
3. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in SHS research // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 2001. V. 10, N 2. P. 109–132.
4. Пат. 1127312 РФ, МКИ С22С 1/04. Способ получения сплавов на основе никелида титана / Итин В. И., Хачин В. Н., Братчиков А. Д. и др. Заявл. 01.09.82. Бюл. изобрет. 1995. № 35. С. 330.
5. Итин В. И., Монасевич Т. В., Братчиков А. Д. Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан — никель // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 48–51.
6. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З. Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпе-

- ратурного синтеза // Докл. РАН. 2000. Т. 372, № 1. С. 40–42.
7. **Korchagin M. A., Grigorieva T. F., Varinova A. P., Lyakhov N. Z.** The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 2000. V. 9, N 5. P. 307–320.
  8. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С., Братчиков А. Д. и др.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицидов и соединения никеля с титаном // Изв. вузов. Физика. 1975. № 3. С. 133–135.
  9. **Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мер­жанов А. Г.** Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А. Г. Мер­жанова. Черно­го­ловка, 1975. С. 174–188.
  10. **Мер­жанов А. Г.** Твердопламенное горение. Черно­го­ловка: ИСМАН, 2000.

*Поступила в редакцию 23/XII 2002 г.*

---