

УДК 546.82;546.742;544.427

РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ОКСИДА НИКЕЛЯ (II) С ТИТАНОМ

Ю. М. Михайлов¹, В. В. Алёшин¹, А. В. Бакешко¹,
В. И. Вершинников², Т. И. Игнатьева², Д. Ю. Ковалёв²¹Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, bav@icp.ac.ru²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН
142432 Черноголовка, vervi@ism.ac.ru

Изучено влияние соотношения компонентов смесей оксида никеля (II) с титаном на режимы и скорость горения составов на их основе. Установлено, что в нормальных условиях при изменении массового содержания оксида никеля от 75 до 30 % происходит закономерная смена режимов горения: огненный факел, многоочаговый режим и автоколебательный режим с периодическим срывом продуктов горения с горячей поверхности. Показано, что максимальная скорость горения таких смесей (82 мм/с) достигается при равном массовом соотношении оксида никеля и титана. В конденсированных продуктах горения смеси оксида никеля с титаном идентифицированы интерметаллид Ti_2Ni и двойной оксид $Ni_2Ti_4O_x$.

Ключевые слова: оксид никеля, титан, смесь, горение, режимы.

DOI 10.15372/FGV20210407

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллиды системы Ti—Ni отличаются уникальными физическими и механическими свойствами. Они имеют хорошую ковкость, демпфируют вибрации, устойчивы к коррозии и обладают свойством памяти формы, что позволяет использовать их для различных практических целей [1]. Одним из способов получения таких интерметаллидов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) порошковых смесей металлов, проходящий в результате экзотермической реакции $Ti + Ni$ [2]. В то же время определенный интерес представляет использование интерметаллидов в качестве матрицы для создания композиционных материалов. Так, в результате горения смеси оксида никеля с алюминием и титаном были получены композиционные материалы на основе интерметаллидов системы Ni—Al и Al_2O_3 с высоким уровнем механических и термических свойств [3].

Вместе с тем в опубликованных работах не обнаружено сведений о возможности получения композиционных материалов в реакции термитного типа в порошковых смесях Ti—

NiO. Предполагается, что в результате горения таких смесей в зависимости от соотношения компонентов могут быть получены композиционные материалы с интерметаллидной матрицей и частицами оксидной фазы.

Целью настоящей работы было изучение влияния соотношения Ti/NiO в исходной порошковой смеси на режим и скорость горения, а также оценка возможности получения композиционных материалов на основе никелидов титана и оксида титана.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходных компонентов смеси использовался порошок NiO марки «ч» со средним размером частиц $10 \div 20$ мкм и удельной поверхностью $0.54 \text{ м}^2/\text{г}$ и порошок Ti, полученный по технологии СВС, со средним размером частиц $1 \div 5$ мкм и удельной поверхностью $21.8 \text{ м}^2/\text{г}$ [4]. В качестве иницирующего состава использовали смесь MoO_3 марки «чда» и наноразмерного порошка Al марки «Alex».

Состав смеси Ti—NiO варьировали от 20 до 80 % NiO с шагом 5 %. Исходные компоненты, взятые в заданном соотношении, смешивали в механическом смесителе в течение 30 мин. Из полученной смеси на гидравлическом прессе под давлением 500 МПа формировали цилиндрические образцы диаметром 10 мм, высотой ≈ 10 мм, массой ≈ 3 г. На верхний торец

Работа выполнена по теме государственного задания (номер гос. регистрации АААА-А19-119101690058-9).

© Михайлов Ю. М., Алёшин В. В., Бакешко А. В.,
Вершинников В. И., Игнатьева Т. И., Ковалёв
Д. Ю., 2021.

образца устанавливалась таблетка с иницирующим составом $\text{MoO}_3\text{—Al}$ диаметром 8 мм и массой ≈ 0.2 г. Эксперименты проводили на воздухе. Горение инициировали красным лазером P1650-7 JSHFEI мощностью 1 000 мВт под углом 30° от торца образца с расстояния 0.5 м.

Видеосъемку горения проводили камерой FastVideo-400 (НПО «Астек») с расстояния 0.3 м со скоростью 400 кадр/с при диафрагме 8 и программируемой экспозиции 10 мс. Время сгорания образца определяли по числу видеокадров между моментами начала и завершения горения.

Образцы с соотношением компонентов, близким к стехиометрическому, горят на воздухе с образованием яркого пламени, что затрудняет регистрацию процесса на видеокамеру. В этих случаях образцы сжигались в специальном металлическом реакторе горения [5], а вылетающие из него светящиеся раскаленные частицы фиксировались видеокамерой с расстояния 3 м. Время горения определяли по числу видеокадров между моментами возникновения и исчезновения огненного факела.

Рентгенофазовый анализ продуктов горения образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). При расшифровке дифрактограмм использовалась база данных ICDD PDF2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предполагалось, что в зависимости от соотношения компонентов и в соответствии с фазовой диаграммой системы Ni — Ti [6] в составе конденсированных продуктов, кроме диоксида титана, могут быть получены интерметаллиды Ti_2Ni , TiNi , TiNi_3 . Зависимости плотности (d) и пористости (P) образцов, режима и линейной скорости их горения (u) от соотношения оксида никеля и титана представлены на рис. 1.

С уменьшением содержания оксида никеля в исходной смеси от 80 до 20 % плотность образцов линейно уменьшается от 3.54 до 2.58 г/см^3 , а пористость образца незначительно возрастает с 43 до 48 % (таблица).

Верхний концентрационный предел горения по NiO больше 75 %. На этом пределе горение образцов протекает со скоростью 14.4 мм/с в очаговом режиме с частичным образованием брызг расплавленных продуктов реакции. При уменьшении содержания NiO в исходной смеси горение таких смесей переходит в факельный

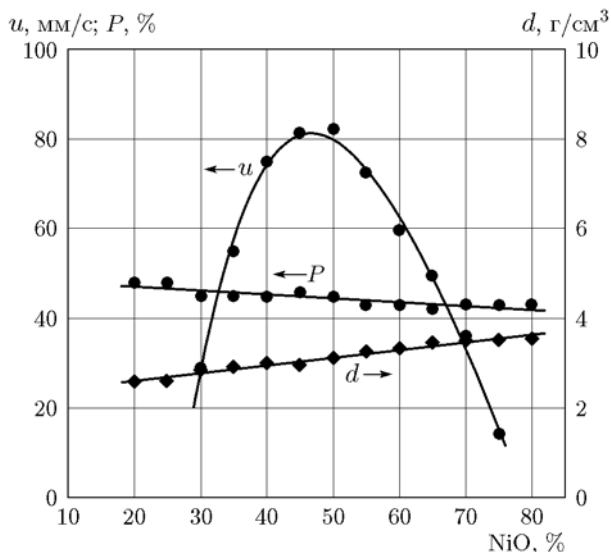


Рис. 1. Зависимости плотности, пористости и скорости горения экспериментальных образцов от содержания NiO в смеси Ti—NiO

режим, который ранее наблюдался при горении смесей титана с оксидом меди [5]. Размеры факела достигают максимума при горении смесей с содержанием NiO около 50 %. Именно при этом соотношении исходных компонентов достигается максимальная скорость горения — 82.1 мм/с. Дальнейшее уменьшение содержания NiO в исходной смеси приводит к уменьшению скорости горения до 29.1 мм/с на нижнем концентрационном пределе при 30 % NiO. Вместе с тем при содержании NiO в смеси менее 45 % факельный режим горения сменяется многоочаговым, который, в свою очередь, на нижнем пределе горения протекает в автоколебательном режиме. После прогорания примерно 1 ÷ 2 мм высоты образца продукты горения внезапно с резким звуком отлетают от несгоревшей части. После этого горение медленно возобновляется до следующего отделения сгоревшей части образца. Такой же режим горения наблюдался ранее в смесях титана с оксидом меди [5]. При содержании NiO в смеси менее 30 % горение образца прекращалось после одного из отрывов сгоревшей части, а при содержании оксида никеля в смеси 20 % горение прекращалось после первого же отрыва после инициирования. Очевидно, что отделение продуктов синтеза от исходной смеси существенно нарушает условия стационарного горения и свидетельствует о наличии повышенного газового давления внутри образца.

Влияние соотношения Ti—NiO на плотность, пористость образца, линейную скорость и режимы горения смесей

№ п/п	NiO, %	d , г/см ³	P , %	u , мм/с	Режимы горения
1	80	3.54	43	0	Не горит
2	75	3.48	43	14.4	Факел слабый. Немного искр
3	70	3.44	43	39.9	Факел слабый. Немного искр
4	65	3.44	42	33.4	Факел средний. Много искр
5	60	3.31	43	59.7	Факел большой. Много искр
6	55	3.24	43	52.6	Факел большой. Много искр
7	50	3.10	45	82.1	Факел большой. Много искр
8	45	2.97	46	60.4	Факел большой. Немного искр. Есть остаток
9	40	2.97	45	75.0	Очаговое горение. Остаток — расплав
10	35	2.89	45	55.0	Очаговое горение. Остаток сохранил форму
11	30	2.83	45	29.1	Очаговое горение. Остаток расслаивается
12	25	2.63	48	—	Горело неравномерно. Отслаивание продуктов при отрыве. Не догорело
13	20	2.58	48	—	Горение прекратилось после первого отрыва

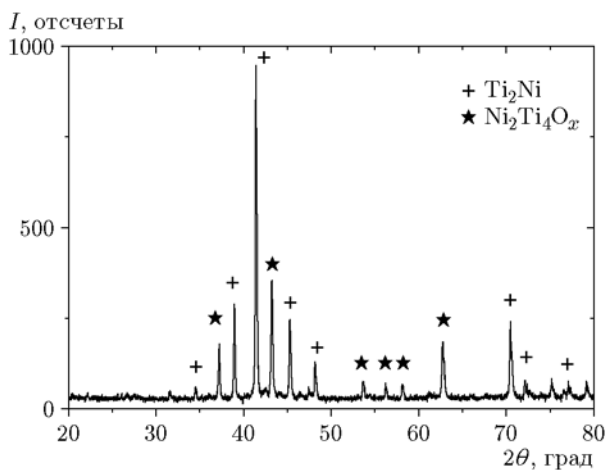


Рис. 2. Дифрактограмма продуктов горения смеси 55 % Ti—45 % NiO

Рентгеновская дифрактограмма продуктов горения смеси, содержащей 45 % NiO, представлена на рис. 2. Основными фазами продукта являются интерметаллид Ti_2Ni и сложный оксид $Ni_2Ti_4O_x$.

Таким образом, в результате горения получен композиционный материал Ti_2Ni — $Ni_2Ti_4O_x$, в интерметаллидной матрице которого распределены частицы оксидной фазы. Известно, что наличие двойного оксида $Ni_2Ti_4O_x$ в сплавах $TiNi$ с памятью формы существенно

влияет на их механические и функциональные свойства [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При нормальных условиях порошковые смеси Ti—NiO устойчиво горят на воздухе, если содержание NiO в них находится в интервале 30 ÷ 75 %. Показано, что плотность образцов линейно увеличивается с ростом содержания более тяжелого оксида никеля в исходной смеси, при этом их пористость незначительно уменьшается.

Зависимость скорости горения от соотношения компонентов смеси имеет немонотонный вид, а максимальная скорость горения (82.1 мм/с) достигается при содержании NiO в смеси около 50 %.

С уменьшением содержания NiO в смеси зафиксирована закономерная смена режимов горения: огненный факел, многоочаговый и, на нижнем концентрационном пределе, автоколебательный режим с периодическим отрывом продуктов горения.

В продуктах горения смеси оксида никеля и титана идентифицированы кристаллические фазы Ti_2Ni и $Ni_2Ti_4O_x$. Таким образом, доказана принципиальная возможность получения композиционного материала в виде интерметаллидной матрицы, содержащей части-

цы сложного оксида непосредственно в результате восстановления оксида никеля титаном.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Igharo M., Wood J. V.** Compaction and sintering phenomena in titanium-nickel shape memory alloys // Powder Metall. — 1985. — N 28. — P. 131–139.
2. **Zhu H. X., Abbaschian R.** In-situ processing of NiAl-alumina composites by thermite reaction // Mater. Sci. Eng. — 2000. — N A282. — P. 1–7.
3. **Yin L., Xiaonan F., Mingxu. Z.** Chemical reaction of in-situ processing of NiAl/Al₂O₃ composite by using thermite reaction // J. Wuhan Univ. Technol., Mater. Sci. Ed. — 2005. — N 20. — P. 90–92.
4. **Vershinnikov V. I., Ignat'eva T. I., Aleshin V. V., Mikhailov Yu. M.** Fine Ti powders through metallothermic reduction in TiO₂—Mg—Ca mixtures // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2018. — V. 27, N 1. — P. 55–59.
5. **Михайлов Ю. М., Алешин В. В., Вершинников В. И., Игнат'ева Т. И.** Особенности горения смесей оксида меди и титана // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 1. — С. 33–38. — DOI 10.15372/FGV20180106.
6. **Хансен М.** Структура двойных сплавов: в 2 т. — М.: Металлургия, 1962.
7. **Kai W., Changa K. C., Wub H. F., Chenc S. W., Yeh A. C.** Formation mechanism of Ni₂Ti₄O_x in NITI shape memory alloy // Materialia. — 2019. — N 5. — 100118.

Поступила в редакцию 31.07.2020.

Принята к публикации 28.10.2020.
