

Тепловой взрыв в порошковой смеси $3\text{Ni}+\text{Al}$, предварительно активированной в низкоэнергонапряженной мельнице

О.В. Лапишин^{}, Е.Н. Боянгин*

Томский научный центр, Томск, Россия

^{}ovlap@mail.ru*

Аннотация. В данной работе приведены экспериментальные результаты, отражающие влияние параметров предварительной низкоэнергетической механической активации (НМА) никеля на температурно-временные характеристики синтеза интерметаллида Ni_3Al . Показано, что предварительная НМА способствует интенсификации синтеза интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва вследствие повышения запаса избыточной энергии, содержащейся в структурных дефектах. Также выявлено, что мягкие условия механоактивации исходной порошковой смеси в низкоэнергонапряженной мельнице позволяют избежать эффектов ее дезактивации.

Ключевые слова: низкоэнергетическая механоактивация, тепловой взрыв, интерметаллид Ni_3Al

1. Введение

Механическая активация (МА) реакционной системы – эффективный способ управления химическим превращением. Несмотря на давнее практическое использование МА, последовательное изучение механохимических реакций получило развитие только в XX столетии. Причина тому – сложность явления, для исследования которого необходимы знания о физике, химии и механике конденсированных веществ. Другая причина – отсутствие надежного и точного инструментария и методик для непосредственного изучения химических реакций в условиях интенсивных динамических нагрузок. Поэтому большая часть современных знаний о механохимических реакциях получена косвенным путем. В настоящее время механический метод активации химических превращений используется для стимулирования различных твердофазных реакций [1–5].

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование влияния предварительной активации никеля в низкоэнергетической лабораторной мельнице на последующий синтез интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва.

2. Методика эксперимента

Для исследования использовали порошки алюминия АСД-4 (средняя дисперсность частиц ~ 5 мкм) и никеля ПНК-УТ4 (средняя дисперсность ~ 1 мкм). Проводилась низкоэнергетическая механоактивация порошка никеля стальными (ШХ15) шарами $\varnothing 25.4$ мм в лабораторной шаровой мельнице ИВМТ-30 со скоростью вращения барабана 150 об/мин, в течении 4-х и 10-и часов. Соотношение массы мелющих шаров и смеси – 20:1 (1000:50 г). Далее порошки никеля и алюминия в соотношении $13.3\text{Al}/86.7\text{Ni}$ масс.% 2 часа перемешивались в лабораторной мельнице в стальном (40Х13) цилиндрическом барабане $\varnothing 100 \times 100$ мм с 2-мя внутренними противолежащими буртами 3×10 мм.

Исследование термограмм теплового взрыва порошковых образцов было проведено на экспериментальном стенде, состоящем из кварцевой печи с нихромовой спиралью для нагрева образца, и системы обработки данных. Исследуемый образец (спрессованный из порошковой смеси столбик диаметром 10 мм и длиной 10 мм, с пористостью $\sim 30\%$) нагревали до температуры возбуждения инициирования синтеза интерметаллида со скоростью нагрева ~ 4 град/с. С 2-х датчиков, запрессованных в разные точки порошковых образцов вольфрам-рениевых термопар (ВР-5/20) из проволоки толщиной 0.2 мм, снимали сигналы, которые через аналого-цифровой преобразователь ЛА-20USB (ЗАО «РУДНЕВ-

ШИЛЯЕВ») поступали на вход персонального компьютера. После соответствующей обработки информацию получали в виде таблицы или графика “время-температура” для каждого рабочего канала. Частота дискретизации составляла 10000 Гц. Далее производили расшифровку полученных термограмм с помощью специального программного обеспечения. При измерении температуры в интервале от 0 до 2600 °С погрешность не превышала 0.6%.

Дифрактограммы порошковых смесей и конечного продукта синтеза получали на дифрактометре «ДРОН-3М» с применением $\text{CoK}\alpha$ -излучения и соответствующей программной обработкой для расчета ширины рефлексов на их полувысоте (FWHM) и других параметров дифрактограмм. Морфологию частиц изучали по СЭМ-изображениям, полученным на микроскопе Quanta 200 3D.

3. Результаты

Частицы исходного порошка никеля имеют форму многоугольников (Рис.1а). После 4 ч НМА частицы теряют свою многоугольную форму, становятся более округлыми (Рис.1б). При увеличении $\times 1000$ можно видеть, что они являются агломератами, состоящими из более мелких частиц Ni (Рис.1в).

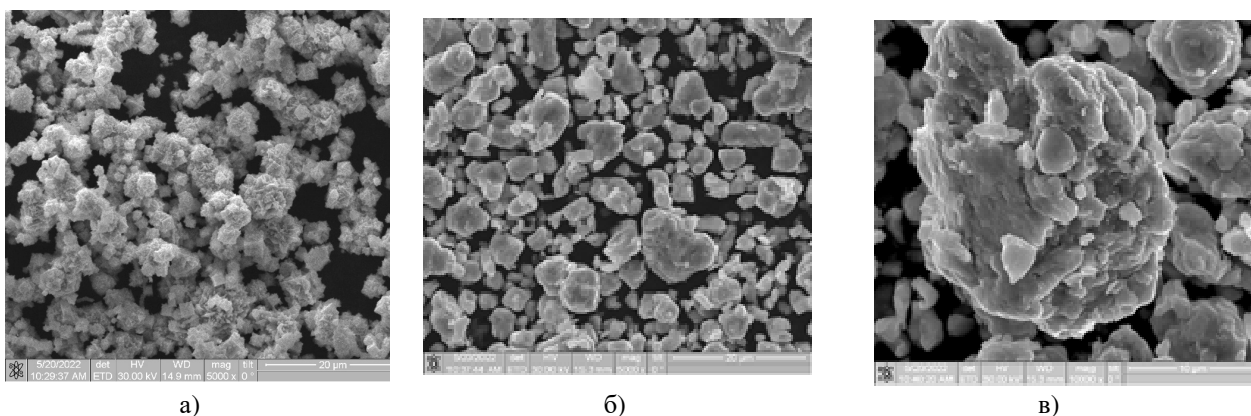


Рис.1. СЭМ-изображения порошка никеля в исходном состоянии (а) $\times 500$, после 4 ч НМА (б) $\times 5000$, после 4 ч НМА (в) $\times 10000$.

На Рис.2 представлены фотографии приготовленной к высокотемпературному синтезу порошковой смеси из неактивированного порошка Al и порошка Ni, активированного в течение 4 ч (а) и 10 ч (б, в) НМА. В структуре смеси НМА Ni 4 ч + Al видны крупные частицы Al, которые сохранили свою исходную сферическую форму и не соединились в агломераты (а). Подобная картина наблюдается и в смеси НМА Ni 10 ч + Al, где видны крупные частицы исходного Al (б). При увеличении $\times 10000$ можно наблюдать агломерат, состоящий из частицы Al, к которой начинают присоединяться мелкие частицы Ni (в).

Дифрактограммы порошка Ni без НМА (линия 1), и после 10-часовой НМА (линия 2) приведены на Рис.3. Расшифровка дифрактограмм представлена в таблице 1. Можно констатировать, что в результате 10-и часовой НМА порошка никеля со средним размером менее 5 мкм происходит смещение в них рефлексов в сторону больших углов, значительное уширение рефлексов, снижение их интенсивности с одновременным увеличением площади, а также уменьшение межплоскостных расстояний. Это может быть связано с увеличением макронапряжений и дефектности порошка, а также с повышением плотности дислокаций.

Анализ дифрактограмм показывает, что в активированном никеле отсутствуют посторонние фазы. Последнее означает, что мягкие условия измельчения порошка никеля в

режиме НМА позволяют избежать эффектов ее дезактивации, которые могут проявляться вследствие намола вещества измельчителей на никелевые частицы.

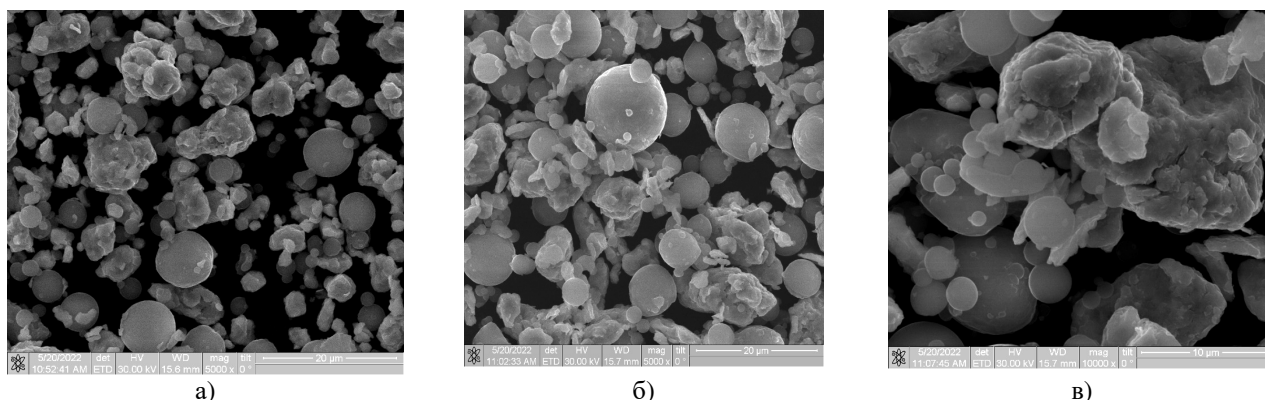


Рис.2. СЭМ-изображения порошковой смеси Al с Ni 4 ч НМА (а) $\times 5000$, Ni 10 ч НМА (б) $\times 5000$, Ni 10 ч НМА (в) $\times 10000$.

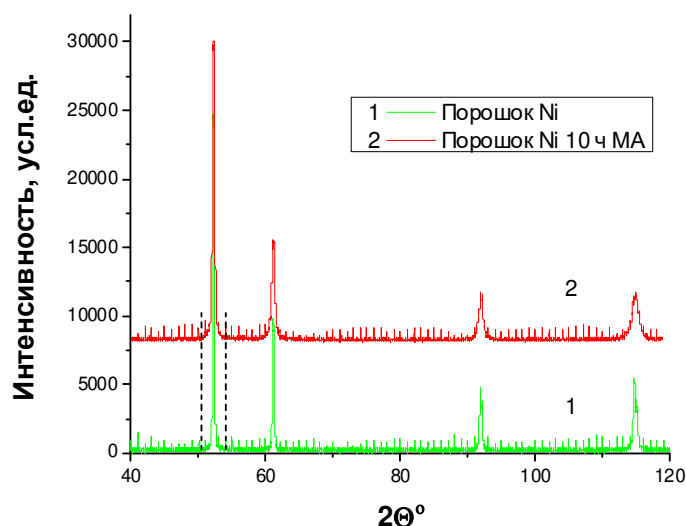


Рис.3. Дифрактограммы порошка Ni: 1 – без НМА, 2 – 10-часовая НМА.

Таблица 1. Ширина рефлексов на полувысоте (FWHM) дифрактограмм порошка никеля без НМА и с 10-ти часовой НМА

2theta (град.)	FWHM без НМА Ni	2theta (град.)	FWHM 10 часов НМА Ni
52.22	0.2399	52.25	0.3735
61.08	0.2666	61.10	0.5069
91.83	0.2933	91.93	0.6136
114.72	0.3999	114.96	1.0672

Термограммы синтеза интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва из образцов порошковых смесей $3\text{Ni}+\text{Al}$ с различной степенью активации никелевого компонента представлены на Рис.4. Видно, что в условиях непрерывного нагрева внешним источником температура воспламенения не зависит от времени предварительной механической активации и во всех случаях примерно равна температуре плавления алюминия. До воспламенения в образцах наблюдается достаточно медленный линейный рост температуры, который осуществляется, в основном, за счет действия внешнего источника энергии. После плавления алюминия и его растекания по никелевым частицам происходит интенсификация

химического взаимодействия между реагентами с выделением значимого экзоэффекта, вследствие чего температура в образцах резко повышается. После завершения реакции синтеза начинается процесс охлаждения конечного продукта. На этой стадии на термограммах можно выделить изотермический участок, соответствующий пост-процессам, связанных с кристаллизацией интерметаллида Ni_3Al .

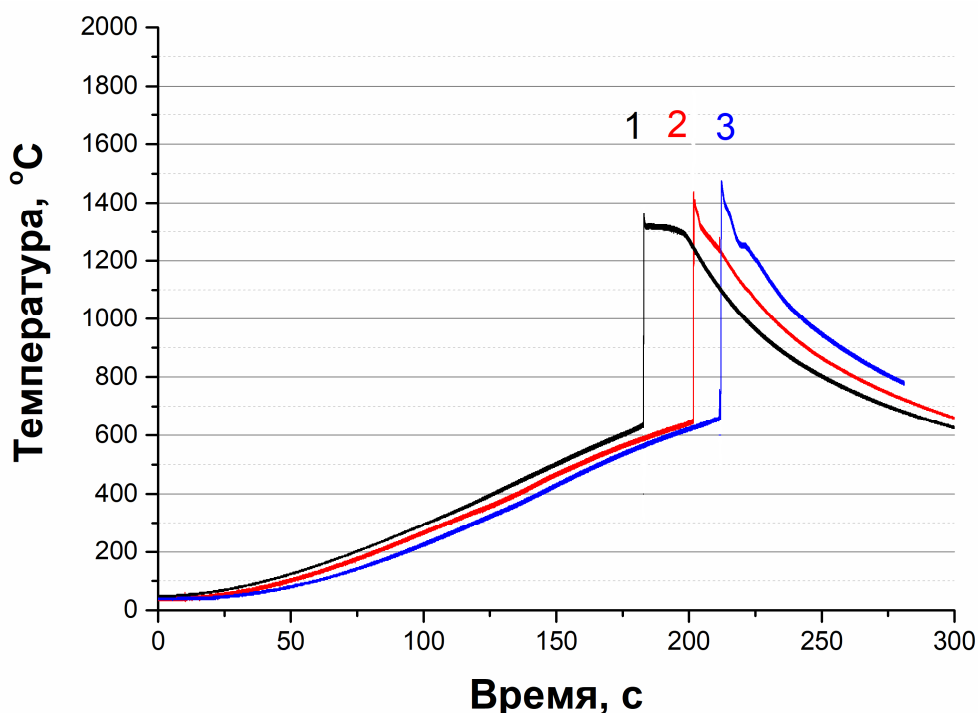


Рис.4. Термограммы теплового взрыва в порошковой смеси $3\text{Ni}+\text{Al}$:
1 – без НМА Ni, 2 – 4 часа НМА Ni, 3 – 10 часов НМА Ni.

Анализируя термограммы можно также заключить, что продление времени механической обработки, видимо, повышает степень активности никеля, тем самым увеличивая тепловой эффект и скорость кристаллизации интерметаллида на стадии пост-процессов. При этом образцы, подвергшиеся механообработке, нагреваются чуть медленнее, чем образец без НМА. Последнее можно объяснить тем, что в процессе НМА происходит с одной стороны, измельчение частиц никеля, а с другой их объединение в более крупные агломераты, тем самым несколько изменяются теплофизические свойства смеси, содержащей активированный никелевый компонент.

Далее нами был проведен следующий эксперимент. На стадии нагрева порошкового образца при достижении системой определенной температуры мы отключали внешний источник энергии. При этом твердофазное химическое взаимодействие между реагентами позволяло образцу либо воспламениться, либо реакция в нем постепенно останавливалась, и он охлаждался. На Рис.5а представлен типичный график такого эксперимента для 10 ч НМА никеля. Зеленой стрелкой обозначен момент включения источника энергии, красной – момент его отключения. Видно, что отключение внешнего нагрева при 400 °C привело к затуханию процесса (синяя термограмма). Нагрев до температуры 500 °C позволил НМА-образцу произвести твердофазное воспламенение и осуществить последующий тепловой взрыв с участием жидкой фазы (красная термограмма). Отметим, что в образце без предварительной НМА никеля твердофазное воспламенение организовать не удалось. Здесь

иницирование самоподдерживающейся реакции синтеза начиналось при температуре образования жидкой фазы (расплава алюминия).

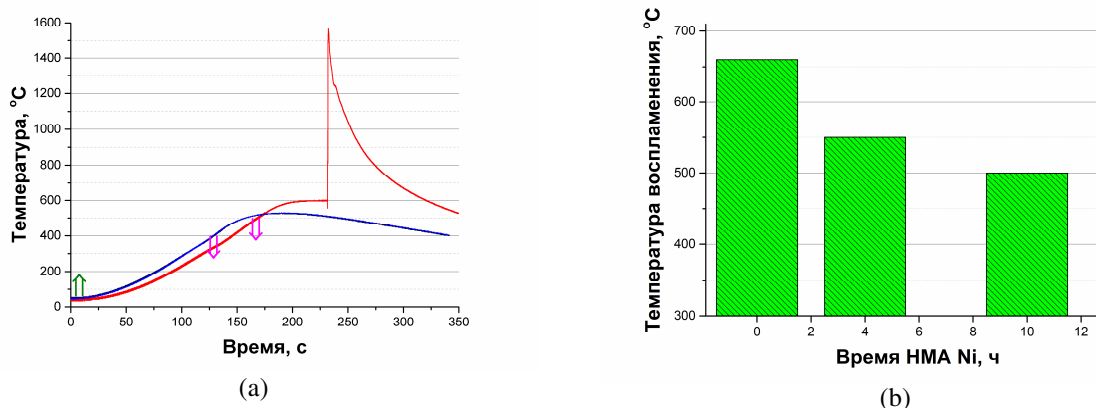


Рис.5. Термограмма теплового взрыва порошковой смеси (3Ni+Al) с 10-и часовой НМА Ni с остановкой нагрева при 400 °С (синяя) и 500 °С (красная) а); диаграмма «время НМА Ni – температура твердофазного воспламенения» б).

Как показывает диаграмма на Рис.5б, с ростом времени предварительной НМА порошка никеля и, соответственно, с повышением его дефектности происходит снижение температуры, при которой возможно твердофазное воспламенение образца 3Ni+Al с последующим развитием в нем реакции теплового взрыва.

4. Выводы

1. Низкоэнергетическая механическая активация (НМА) в лабораторной мельнице позволяет избежать эффектов дезактивации никелевого порошка из-за намола материала измельчителей на частицы никеля. В ходе НМА частицы никеля измельчаются, соединяются между собой и образуют более крупные агломераты.

2. С ростом времени предварительной НМА никеля повышается степень его дефектности, проявляющейся в уширении линии РФА. В результате происходит снижение температуры, при которой возможно твердофазное воспламенение образца 3Ni+Al.

3. НМА никеля способствует интенсификации синтеза интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва, повышая его максимальную температуру и ускоряя процесс кристаллизации конечного продукта на стадии охлаждения прореагировавшего образца.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам Томского научного центра Шкоде О.А., Голобокову Н.Н., содействовавших в работе над данной статьей. Работа выполнена с использованием оборудования Томского регионально центра коллективного пользования ТГУ.

5. Литература

- [1] Takacs L., *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 7649, 2013; doi: 10.1039/C2CS35442J
- [2] Rogachev A.S., *Russ. Chem. Rev.*, **88**, 875, 2019; doi: 10.1070/RCR4884
- [3] Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **66**, 433, 2021; doi: 10.1134/S0036023621030116
- [4] Reddy B.S.B., Das K., Das S., *J. Mater. Sci.*, **42**, 9366, 2007; doi: 10.1007/s10853-007-1827-z
- [5] Delogu F., *Scr. Mater.*, **69**, 223, 2013; doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.03.033