

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАГНИЯ И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ГОРЕНИЕ В СИСТЕМЕ Ni + Al + Mg

© 2022 г. Н. А. Кочетов*

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

*E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2021;
после доработки 16.11.2021;
принята в печать 20.11.2021

Изучено влияние содержания магния и механической активации исследуемой системы Ni + Al + Mg на удлинение образцов в процессе горения, максимальную температуру и скорость горения, размеры композитных частиц и выход смеси после активации, фазовый состав и морфологию продуктов реакции. Определены параметры синтеза, при которых в полученных продуктах присутствует тройная фаза Ni₂Mg₃Al. Экспериментально показано, что активация приводит к увеличению скорости реакции и снижает максимальную температуру горения смеси. С увеличением содержания магния в смеси Ni + Al + Mg скорость горения сначала возрастает (при 10%-ном содержании Mg), затем уменьшается, а максимальная температура реакции убывает во всем исследованном диапазоне значений. Наблюдаемые зависимости среднего размера композитных частиц, выхода смеси после механической активации и удлинения образцов в процессе горения от содержания Mg в смеси Ni + Al + Mg не монотонны. Механическая активация приводит к образованию высокопористых продуктов синтеза.

Ключевые слова: горение, механическая активация, интерметаллиды, Ni + Al + Mg, фазовый состав продуктов, примесное газовыделение.

DOI: 10.31857/S0207401X2207007X

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллиды на основе алюминиды никеля являются перспективными конструкционными материалами и находят широкое применение благодаря сочетанию прочности при высоких температурах, высокой теплопроводности и хорошей коррозионной стойкости [1, 2]. Данные материалы получают методами порошковой металлургии, механосинтезом и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом [1–4].

Одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик интерметаллидов на основе смеси Ni–Al является введение в состав материала дополнительных элементов [5, 6]. Магниево-алюминиды являются одними из самых легких, обладают большим значением модуля упругости, высокой механической прочностью и низкой плотностью [7, 8]. Снижение веса сплава на 10% может привести к уменьшению расхода топлива транспортного средства на 3–7% [9–11].

В системе Ni–Al–Mg, кроме двойных интерметаллидов, возможно также образование тройных фаз, в том числе фазы Гейслера – Mg₂NiAl [12]. Материалы на основе фаз Гейслера привлекают интерес благодаря высокой жаропрочности и жаростой-

кости, трещиностойкости, низкой плотности, низкой ползучести при повышенных температурах [12–14].

Одним из распространенных способов управления реакционной способностью порошковых смесей является метод механической активации (МА) [5, 6, 15–20]. В процессе МА порошковая смесь обрабатывается в шаровой мельнице, формируются композитные частицы, состоящие из слоев исходных компонентов [18–20]. Кроме того, происходит интенсивная пластическая деформация материала, создающая высокую концентрацию дефектов кристаллической структуры и внутренние напряжения. Также после МА обычно наблюдается увеличение площади контакта компонентов смеси и удаление оксидных и адсорбционных слоев с поверхности частиц. Благодаря этим факторам после МА возникает возможность реализовать процесс горения в смесях, не горящих в обычных условиях [19, 20].

В литературе практически отсутствует информация о влиянии содержания магния и МА на горение системы Ni + Al + Mg. Поэтому была поставлена цель – экспериментально выявить влия-

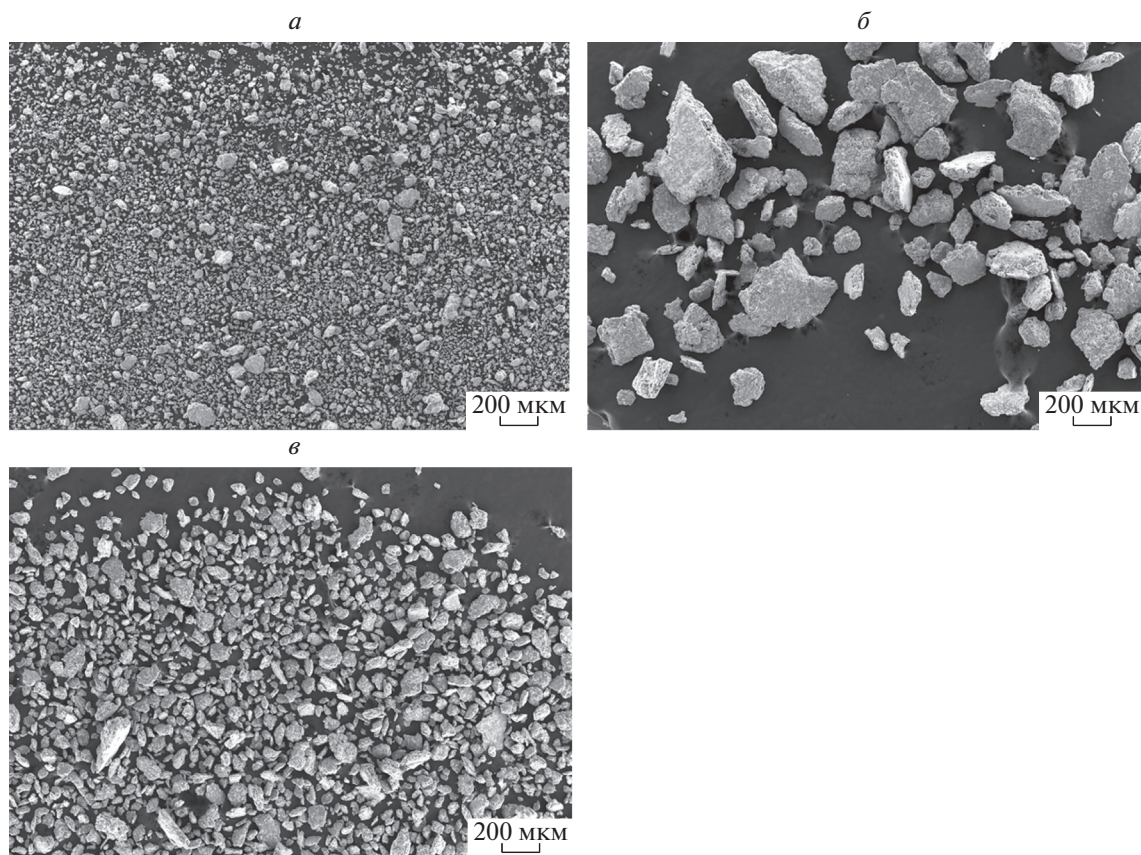


Рис. 1. Фотографии композитных частиц, образовавшихся в процессе МА образцов смесей Ni + Al + Mg с различным содержанием магния (мас.%): а – 0, б – 10, в – 20.

ние содержания магния и механической активации на горение системы Ni + Al + Mg.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы порошков алюминия АСД-4 (чистота 99.2 мас.%, средний размер частиц – 10 мкм), карбонильного никеля марки ПНК (чистота 99.9 мас.%, средний размер частиц – 10 мкм), и порошка магния марки МПФ-3 (чистота – 99%, средний размер частиц – 170 мкм). Для получения смеси Ni + Al + xMg исходные порошки перемешивали в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей. Коэффициент x меняли от 0 до 50 мас.%.

Механическую активацию смесей порошков проводили в механоактиваторе АГО-2 [18–23] с водяным охлаждением в атмосфере воздуха при ускорении 90g в течение 5 мин. Соотношение массы шаров к массе смеси составляло 20 : 1.

В процессе МА часть порошковой смеси налипает (“наклепывается”) на поверхность шаров и стенки барабанов активатора [18]. За выход смеси после МА принималось отношение массы не налипшей активированной смеси, которую можно

легко извлечь после МА из барабана, к массе исходной порошковой смеси, закладываемой в барабан перед МА [5].

Из исходной и активированной смесей методом двухстороннего холодного прессования получали цилиндрические образцы высотой 10–20 мм и диаметром 10 мм. Давление прессования и масса образцов исходных смесей составляли 80–100 Кг/см² и 1.5–3.9 г, для активированных смесей – 110–140 кг/см² и 2.5–3 г. Разности давлений прессования и масс образцов обусловлены изменениями прессуемости смесей после МА, а также расчетной плотности при варьировании содержания магния в смесях.

Процесс горения спрессованных образцов протекал в инертной среде аргона при давлении 760 Торр в камере постоянного давления [5, 6, 18–23]. Видеозапись процесса фиксировали на видеокамеру через смотровое стекло. Горение образцов инициировали с верхнего торца нагретой вольфрамовой спиралью через поджигающую таблетку состава Ti + 2В, что обеспечивало стабильные условия зажигания. Измерения максимальных температур горения проводили с использованием вольфрам-рениевой термопары ВР5/ВР20 с толщиной

спая 0.2 мм. Термопара вводилась с нижнего торца образца по его оси на 4 мм. При покадровой обработке видеозаписей определяли скорость горения образцов.

За относительное удлинение образцов принималось отношение высоты сгоревших к высоте исходных образцов. Значения максимальной температуры, скорости горения, относительного удлинения образцов и выхода смеси после МА рассчитывали, как среднее результатов нескольких экспериментов. Погрешность измерений не превышала 10%.

Фракционный состав и распределение частиц смеси по размерам определяли по стандартной методике на лазерном анализаторе размера частиц "Микросайзер-201С" (Россия). Погрешность измерений не превышала 1.2%.

Рентгенофазовый анализ активированных смесей, а также продуктов синтеза исходных и активированных смесей проводили на дифрактометре "Дрон-3М" (Россия), $\text{Cu}(K\alpha)$ -излучение, диапазон углов 2θ от 20° до 90° . Полученные данные анализировали с использованием базы порошковых дифракционных данных PDF-2.

Морфологию частиц активированных смесей, а также микроструктуру продуктов горения, изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе "Ultra Plus" фирмы Carl Zeiss (Германия). Для исследования микроструктуры из продуктов синтеза изготавливали шлифы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа активированных смесей (Ni + Al + Mg) не выявили образования новых фаз в процессе МА. Сравнительный анализ рентгенограмм активированных и исходных смесей показал уменьшение отношения интенсивности рефлексов к интенсивности фона и уширение рефлексов никеля, алюминия и магния после активации. Эти факты свидетельствуют об увеличении дефектности кристаллической структуры компонентов смесей [19, 20].

Исходные частицы никеля и алюминия имеют характерный размер порядка 10 мкм, магния – 170 мкм. В процессе МА частицы исходных металлов разрушаются, деформируются и агломерируются, формируя композитные частицы [15–21]. Фотографии композитных частиц, образовавшихся в процессе МА смеси Ni + Al + Mg с различным содержанием магния, представлены на рис. 1а–в. На фотографиях видно, что добавление в смесь Ni + Al 10 мас.% магния приводит к значительному увеличению размера композитных частиц, образующихся в процессе МА (рис. 1а, б). Увеличение содержания Mg в смеси до 20 мас.% приводит к уменьшению размеров композитных частиц, однако они по-прежнему превышают размеры частиц,

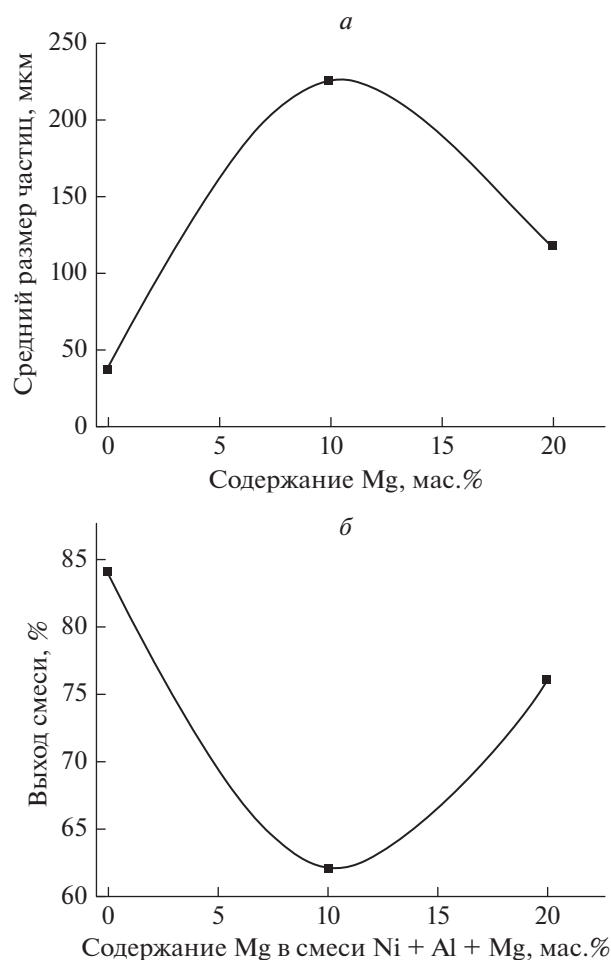


Рис. 2. а – Зависимость среднего размера частиц образцов активированной смеси; б – зависимость выхода смеси после МА от содержания магния в смеси Ni + Al + Mg.

образовавшихся после МА смеси Ni + Al без магния (рис. 1в). На основании этих данных построена кривая зависимости среднего размера композитных частиц от содержания магния в активированной смеси Ni + Al + Mg (рис. 2а).

Выход смеси после МА уменьшается при добавлении в активируемую смесь 10 мас.% Mg, т.е. смесь в процессе МА налипает на стенки барабана и шары сильнее. При увеличении содержания Mg в смеси Ni + Al до 20 мас.% выход активированной смеси увеличивается (рис. 2б), т.е. на шары и стенки барабана налипает меньшее количество смеси.

Экспериментально измеренные зависимости скорости и максимальной температуры горения от процентного содержания Mg в исходной и активированной смесях Ni + Al + Mg представлены на рис. 3а, б. Благодаря увеличению площади контакта и удалению диффузионных затруднений между компонентами реакционной смеси после МА значительно (в разы) увеличивается скорость горения смеси.

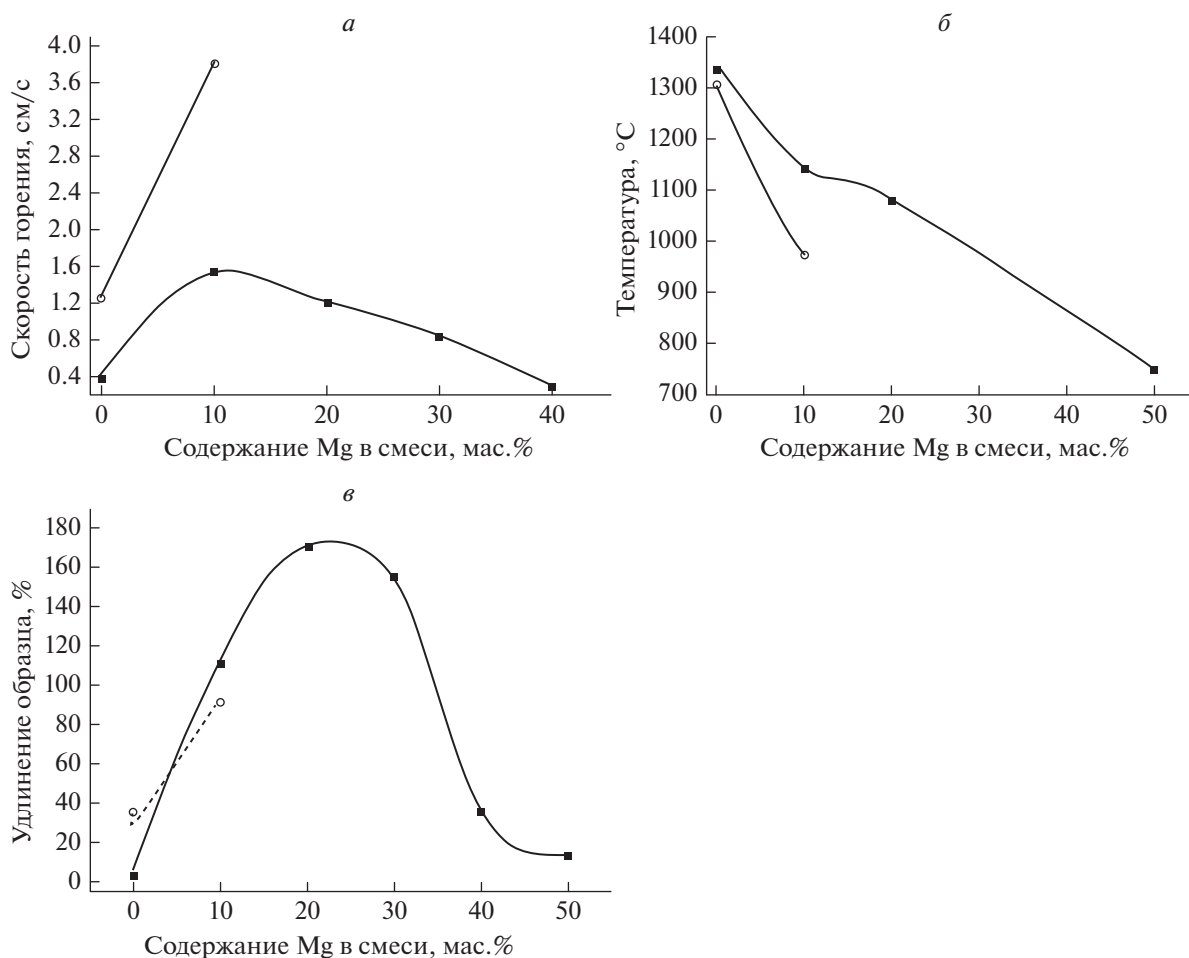


Рис. 3. Зависимости скорости горения (а), максимальной температуры горения (б), относительного удлинения образца в процессе горения (в) от различного содержания магния в образцах: ■ – исходной смеси Ni + Al + Mg, ○ – активированной смеси Ni + Al + Mg.

При этом максимальная температура горения смесей после их активации уменьшается, что наблюдалось и в предыдущих работах [21]. Наиболее вероятным объяснением снижения максимальных температур горения активированных смесей является предположение об образовании в процессе МА нестабильных твердых растворов [24, 25]. Было показано, что МА может приводить к образованию неравновесных перенасыщенных растворов с малым размером кристаллитов, которые, вследствие изменений структуры, могут обладать уникальными реакционными свойствами [21, 24]. Если предположить, что уменьшение максимальной температуры горения активированных смесей связано с образованием продукта из нестабильных твердых растворов в процессе МА, этот факт находит свое объяснение в рамках классической теории горения [26].

При добавлении в смесь Ni + Al 10% магния скорость горения образцов возрастала, при дальнейшем увеличении содержания магния скорость

горения монотонно уменьшалась (рис. 3а). При этом максимальная температура горения уменьшалась с увеличением содержания Mg во всем исследованном диапазоне значений (рис. 3б). Магний, с одной стороны, в большинстве случаев не вступает в реакцию и, являясь инертным разбавителем, уменьшает максимальную температуру и скорость горения. С другой стороны, магний обладает достаточно низкой температурой кипения (1090 °C) и, как следствие, частично выделяется при горении в виде газа. Вероятно, из-за значительных размеров частиц (170 мкм) и высоких скоростей горения (1.5 см/с при содержании в смеси 10 мас.% Mg), магний не успевает полностью прогреться и закипать перед фронтом горения. Соответственно, основное газовыделение Mg (кипение) происходит за фронтом горения. Дополнительное газовыделение за фронтом горения, согласно конвективно-кондуктивной модели, может привести к увеличению скорости горения [27–30], что, по-видимому, и наблюдается при добав-

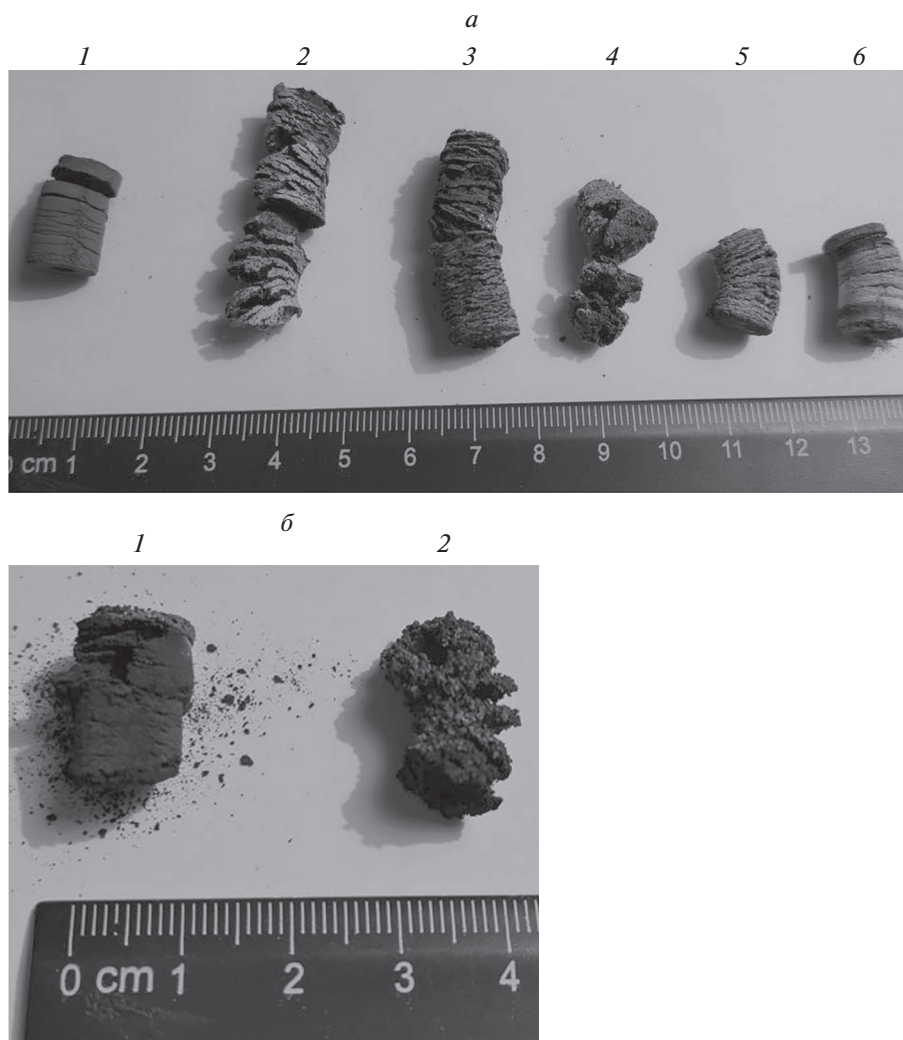


Рис. 4. Фотографии продуктов горения исходной (*а*) и активированной (*б*) смесей Ni + Al + Mg. Содержание Mg в образцах (мас.%): 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50 мас.%.

лении в смесь Ni + Al 10% магния. При дальнейшем увеличении содержания магния в смеси начинает преобладать фактор влияния его, как инертного разбавителя, уменьшающий скорость и максимальную температуру горения.

Известно, что после МА количество примесных газов в смеси увеличивается [22, 31, 32]. Дополнительное увеличение выделения газов в процессе горения за счет магния приводит к тому, что если содержание Mg в активированной смеси достигает 20 мас.%, то сгорает небольшой фрагмент образца, который “отлетает” в процессе горения и горение прекращается. Таким образом, максимальное содержание магния в активированных смесях, при котором образец сгорал до конца, составило 10 мас.%.

В ранее опубликованных работах отмечается, что в процессе горения образцов, как правило, происходит изменение их геометрических разме-

ров – усадка или удлинение [18, 31–33]. Удлинение образца происходит из-за выделения примесных газов за фронтом горения [18, 22, 27, 34, 35]. На рис. 3*в* представлена кривая зависимости относительного удлинения образцов от содержания магния в смеси. Из рисунка следует, что увеличение содержания магния до 20 мас.% приводит к увеличению удлинения образцов в процессе горения. Это происходит из-за увеличения газовой выделению за фронтом горения, обусловленного кипением магния, как отмечалось выше. При дальнейшем возрастании количества магния в смеси (>20%) максимальная температура реакции становится ниже температуры кипения магния (рис. 3*б*). Это приводит к уменьшению газовой выделению и, соответственно, роста образцов в процессе горения (рис. 3*в*).

Также следует отметить, что МА смеси Ni + Al + Mg практически не повлияла на удлинение ак-

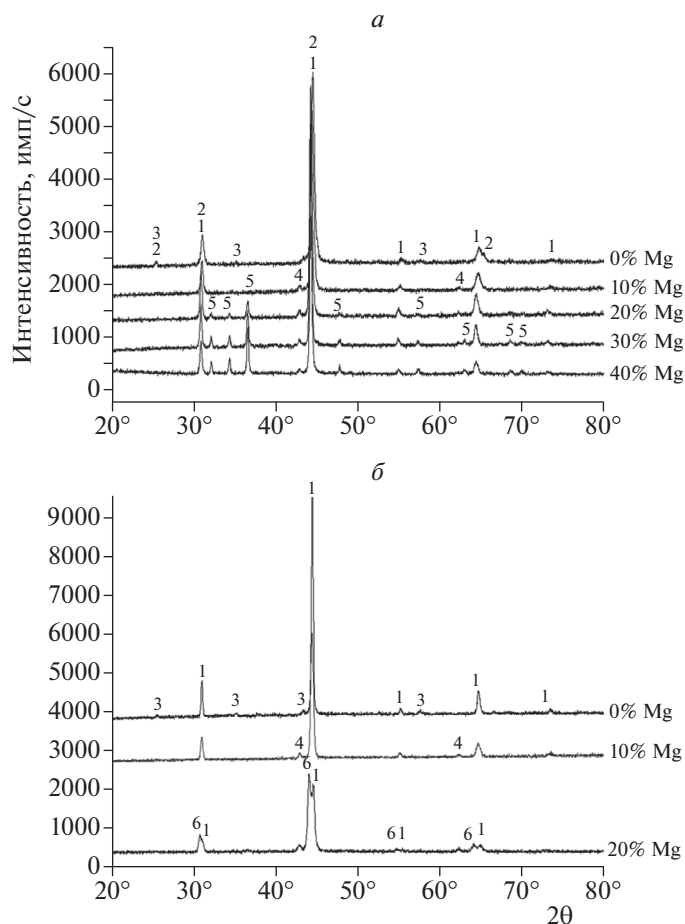


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза исходной (а) и активированной (б) смесей Ni + Al + Mg с различным содержанием магния. Цифрами обозначены рефлексы фаз: 1 – NiAl, 2 – Ni₂Al₃, 3 – Al₂O₃, 4 – MgO, 5 – Mg, 6 – NiMgAl.

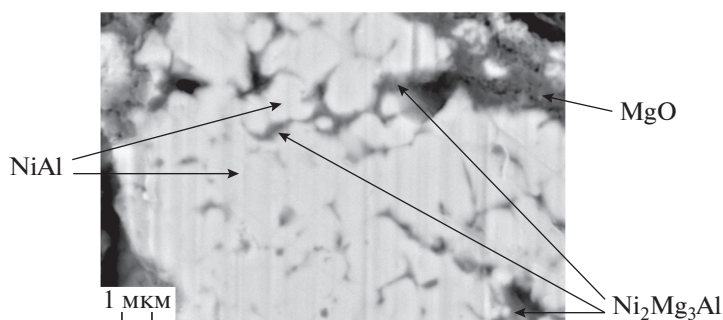


Рис. 6. Фотография микроструктуры продуктов горения активированной смеси Ni + Al + 20 мас.% Mg.

тивированных образцов в процессе горения, несмотря на то что после МА, как правило, увеличивается количество примесных газов в смеси. Вероятно, это происходит из-за того, что примесные газы, вносимые в смесь Ni + Al + Mg в процессе МА, выделяются перед фронтом горения и не приводят к дополнительному удлинению образца, од-

нако приводят к отрыву горячей части и прекращению горения образца, если содержание магния в смеси достигает 20 мас.%.

Фотографии продуктов горения исходных и активированных смесей Ni + Al + Mg с различным содержанием магния показаны на рис. 4а, б. Следует отметить, что образец из неактивированной

смеси Ni + Al + 50% магния не догорел до конца (рис. 4а). На фотографиях можно видеть, что при добавлении в смесь 10 и 20% Mg возрастает удлинение образцов продуктов реакции исходных смесей. При дальнейшем увеличении количества магния в смеси рост образцов продуктов уменьшается, как отмечалось выше (рис. 4а).

В процессе МА в обрабатываемую реакционную смесь вносятся дополнительные примесные газы [31, 32]. Выделение этих газов при горении образцов приводит к образованию высокопористых и непрочных продуктов синтеза (рис. 4б).

Рентгенограммы продуктов горения исходных и активированных смесей представлены на рис. 5. Основными фазами в продуктах синтеза исходных смесей являются интерметаллид NiAl и непрореагировавший Mg (в случаях, когда магний содержится в составе исходной смеси). Также в случае реакции смеси Ni + Al без магния в продуктах наблюдаются следы оксида Al₂O₃ и интерметаллида Ni₂Al₃ (рис. 5а). В случае реакции смесей Ni + Al + Mg в продуктах синтеза присутствуют следы оксида магния MgO (рис. 5а). Небольшое количество кислорода могло содержаться в аргоне, в атмосфере которого протекал процесс горения.

На рентгенограммах продуктов реакции активированных смесей наблюдаются рефлексы интерметаллида NiAl и следы оксидов – Al₂O₃ (в случае горения смеси Ni + Al без магния) и MgO (в случае горения смесей Ni + Al + Mg). Наиболее интенсивными рефлексами на рентгенограмме продуктов синтеза активированной смеси Ni + Al + 20% Mg являются рефлексы тройной фазы NiMgAl (рис. 5б).

Из продуктов горения активированных смесей были изготовлены шлифы. Фотография микроструктуры продуктов синтеза активированной смеси Ni + Al + 20% Mg представлена на рис. 6. Согласно фазовой диаграмме из работы [36], многокомпонентная система Ni–Al–Mg характеризуется наличием нескольких твердых растворов со сложным составом, поэтому точная идентификация фаз затруднена. По результатам элементного энергодисперсионного анализа на фотографиях микроструктуры продуктов удалось идентифицировать фазы: NiAl (более светлые зерна) и Ni₂Mg₃Al (более темная область), а также MgO.

Результаты данной работы могут быть использованы при получении интерметаллидов в системе Ni + Al + Mg.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние механической активации и содержания магния в системе Ni + Al + Mg на скорость и максимальную температуру горения, удлинение образцов в процессе синтеза, размеры

композитных частиц и выход смеси после МА, фазовый состав и морфологию продуктов реакции.

2. Показано, что зависимости скорости горения, среднего размера композитных частиц, выхода смеси после МА и удлинения образцов в процессе горения от содержания Mg в смеси Ni + Al + Mg не монотонны.

3. С увеличением содержания магния в смеси Ni + Al + Mg уменьшается максимальная температура горения.

4. После механической активации порошковой смеси возрастает скорость реакции и снижается максимальная температура горения образцов; кроме того, увеличивается пористость продуктов синтеза.

5. В результате синтеза системы Ni + Al + Mg получен продукт, содержащий тройную фазу Ni₂Mg₃Al.

6. Предложено объяснение большинству определенных зависимостей.

Автор работы признателен И.Д. Ковалеву, О.Д. Боярченко, Р.А. Кочеткову, С.Г. Вадченко, М.Л. Бусуриной, Н.И. Мухиной за помощь в экспериментах, Б.С. Сеплярскому и А.С. Шукину – за проявленный интерес и обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Ikornikov D.M. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 3. P. 186; <https://doi.org/10.3103/S1061386216030092>
2. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E. et al. // Ibid. 2014. V. 23. № 4. P. 232; <https://doi.org/10.3103/S1061386214040098>
3. Suryanarayana C. // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 1.
4. Wang J. // J. Alloys Compd. 2008. V. 456. P. 139.
5. Кочетов Н.А., Сычев А.Е. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 6. С. 58; <https://doi.org/10.15372/FGV20190608>
6. Кочетов Н.А., Сычев А.Е. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 5. С. 32; <https://doi.org/10.15372/FGV20200502>
7. Manladan S., Yusof F., Ramesh S. et al. // Intern. J. Adv. Manuf. Technol. 2016. V. 86. № 5. P. 1805; <https://doi.org/10.1007/s00170-015-8258-9>
8. Лазарев П.А., Сычев А.Е., Кочетов Н.А. и др. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 343; <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030076>
9. Kim H.C., Wallington T.J. // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. № 12. P. 6089; <https://doi.org/10.1021/es3042115>
10. Humpenöder F., Popp A., Stevanovic M. et al. // Ibid. 2015. V. 49. № 11. P. 6731; <https://doi.org/10.1021/es506201>
11. Modaresi R., Pauliuk S., Løvik A.N. et al. // Ibid. 2014. V. 48. № 18. P. 10776; <https://doi.org/10.1021/es502930>

12. Graf T., Felser C., Parkin S.S.P. // Prog. Solid State Chem. 2011. V. 39. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
13. Sreenivasa Reddy P.V., Kanchana V. // J. Alloys Compd. 2014. V. 616. P. 527; <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.07.020>
14. Lin W., Freeman A.J. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 1. P. 61; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.61>
15. Корчагин М.А., Филимонов В.Ю., Смирнов В.Е. и др. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 1. С. 48.
16. Корчагин М.А. // Там же. 2015. Т. 51. № 5. С. 77; <https://doi.org/10.15372/FGV20150509>
17. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. Там же. 2003. Т. 39. № 1. С. 51.
18. Кочетов Н.А. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 7. С. 49; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16070049>
19. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 3. С. 69; <https://doi.org/10.15372/FGV20200307>
20. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С., Шукин А.С. // Там же. 2019. Т. 55. № 3. С. 63; <https://doi.org/10.15372/FGV20190308>
21. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058>
22. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 44; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18100059>
23. Кочетов Н.А., Студеникин И.А. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 43; <https://doi.org/10.7868/S0207401X18010089>
24. Wen C.E., Kobayashi K., Sugiama A. et al. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 2099.
25. Рогачёв А.С., Мукасян А.С. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 3. С. 3.
26. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б. и др. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980.
27. Сеплярский Б.С. // Докл. РАН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
28. Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030109>
29. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 31; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010136>
30. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 24; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030063>
31. Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 4. P. 210; <https://doi.org/10.3103/S1061386216040105>
32. Vadchenko. S.G. // Ibid. 2015. V. 24. № 2. P. 90; <https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
33. Kochetov N.A., Sytshev A.E. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 257. P. 123727; <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123727>
34. Камынина О.К., Rogachev A.S., Sytshev A.E. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2004. V. 13. № 3. P.193.
35. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.
36. Landolt–Börnstein – Group IV: Physical Chemistry. V. 11 (Ternary Alloy Systems). Subvolume A (Light Metal Systems). Berlin Heidelberg: Springer, 2005. Part 3. P. 154; https://doi.org/10.1007/10915998_16