УДК 544.032+544.77.025.5

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ AI-2B

© 2020 г. А. И. Малкин¹, А. Д. Алиев¹, В. А. Клюев¹, В. И. Савенко^{1, *}, А. А. Ширяев¹, А. А. Рязанцева¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия *e-mail: visavenko@rambler.ru Поступила в редакцию 05.03.2020 г. После доработки 10.03.2020 г. Принята к публикации 12.03.2020 г.

Исследованы зависимости структурно-морфологических характеристик и фракционного состава порошковых композитов системы Al–2B, полученных методом механического легирования, от физико-химических условий процесса. Получены количественные данные о морфологии, микроструктуре и функциях распределения частиц композита по размерам на различных стадиях его механоактивации в разных размольных средах. Проанализировано влияние поверхностно-активных добавок в размольную среду на характеристики порошкового композита на разных стадиях процесса са его получения.

DOI: 10.31857/S0023291220040072

введение

Одним из перспективных методов создания новых функциональных материалов для термореактивных химических процессов является использование в качестве реагентов энергетически насыщенных композиционных металлических порошков. Для приготовления таких порошков обычно применяются методы механического легирования, включающие совместную обработку компонентов в мельницах-активаторах [1–7].

Известным примером порошковой системы, позволяющей получить высокоэффективный энергонасыщенный термореактивный композит такого рода, является система Al—B. Предварительные исследования термодинамического и микроструктурного поведения порошков этой системы при механоактивации [8—11] показали принципиальную возможность ее применения в качестве полупродукта для соответствующих твердофазных реакций [12].

Процесс синтеза композита этой системы, который бы обладал оптимальными термореактивными характеристиками, должен обеспечивать, наряду с заданным составом, полное отсутствие в нем интерметаллидов и продуктов реакций с компонентами размольной среды, минимальное количество бора вне гранул композита, а также необходимый набор гранулометрических и микроструктурных параметров порошкового продукта [13]. Однако для разработки такого процесса необходимо проведение дополнительных исследований. В частности, возникают научно-исследовательские задачи, связанные с установлением взаимосвязи между структурно-морфологическими, гранулометрическими, а также микроструктурными характеристиками порошкового композита и условиями его изготовления.

Ранее нами была изучена эволюция структурно-морфологических характеристик и фракционного состава композиционных порошков системы Al–2B при механическом легировании в размольной среде, представляющей собой чистый гексан [14]. Целью данной работы являлось исследование влияния состава размольной среды на гранулометрические и микроструктурные характеристики композиционных порошков системы Al–2B при различных режимах их механосинтеза.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

В экспериментах использовались порошки алюминия марки АСД-4 (средний объемно-взвешенный размер частиц – 20–30 мкм) и аморфного бора марки Б-99В (средний объемно-взвешенный размер частиц – 2–4 мкм). В качестве размольных сред использовался чистый гексан, а также растворы олеиновой кислоты (2.5 мас. %), парафина (3 мас. %) и скипидара (3 мас. %) в гексане.

Механообработка предварительно подготовленных порошковых смесей стехиометрического состава проводилась в лабораторной планетарноцентробежной шаровой мельнице АГО-2У с водяным охлаждением. Мелющими телами служили изготовленные из сплава ШХ-15 шары диаметром 6 мм и общей массой 100 г. Масса порошковой смеси в индивидуальном эксперименте составляла 10 г, скорость вращения барабанов-контейнеров — 1062 об./мин. Продолжительность механообработки индивидуальной порошковой пробы варьировалась в интервале от 3 до 21 мин.

Структурно-морфологические исследования синтезированных образцов порошков проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов Camebax и JSM-6460LA, снабженных приставками для рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа.

Фазовый состав композита контролировали методами рентгеновской дифрактометрии на установках Empyrean и Stoe Humber G670.

Гранулометрические характеристики порошковых полупродуктов определяли на жидкофазном лазерном дифрактометрическом анализаторе высокого разрешения Microtrac S3500. Для разрушения слабосвязанных агрегатов микрочастиц в полупродукте проводилось предварительное ультразвуковое вибродиспергирование соответствующих порошковых образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс синтеза композиционных порошков системы Al-2B протекает в несколько этапов. На начальной стадии процесса механообработки смеси в любой размольной среде происходит интенсивное внедрение твердых микронных и субмикронных частиц бора в приповерхностные слои относительно более крупных и пластичных частиц алюминия. При этом одновременно протекают два конкурирующих процесса – разрушение композиционных частиц и их холодная сварка. При продолжительности обработки смеси t == 3-5 мин преобладает процесс холодной сварки порошковых частиц. Частицы композита, состоящие на этой стадии в основном из алюминия и имеющие исходную сферическую форму, укрупняются и становятся анизометричными пластинками неправильной формы. Их средний размер увеличивается в несколько раз. Однако с ростом продолжительности механообработки процесс укрупнения композитных частиц резко тормозится за счет разрушения (фрагментации) наиболее крупных из них. Форма таких фрагментов приближается к изометрической и характеризуется остроугольным габитусом. Такая морфология фрагментов свидетельствует о квазихрупком характере разрушения композитных частиц на этой стадии процесса механообработки порошка в любой размольной среде, в том числе содержащей добавки поверхностно-активных веществ (**ПАВ**).

При механообработке в течение t = 7-9 мин относительное содержание бора в композитных частицах, вне зависимости от состава размольной среды, стабилизируется и в дальнейшем не изменяется, причем поверхностные слои частиц оказываются заметно пересыщенными бором. Содержание остаточного свободного бора в порошке мало. Об этом косвенно свидетельствует отсутствие пылеобразования при вибрационной обработке сухих образцов, которое наблюдается для субмикронных и микронных порошков чистого бора.

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии образцов исходной смеси и порошка композита (время синтеза — 7 мин, среда — 2.5%-ный раствор олеиновой кислоты в гексане), полученные в характеристическом рентгеновском излучении алюминия и бора.

По данным фазовой рентгеновской дифрактометрии бориды алюминия во всех исследованных образцах практически отсутствуют. Содержание оксидных фаз в композите в несколько раз выше, чем в исходной смеси. Последнее обстоятельство объясняется окислением композита в процессе приготовления образцов для аналитических исследований и обусловлено повышенной химической активностью его механоактивированных частиц.

Суммарное содержание продуктов механодеструкции компонентов размольной среды, а также продуктов их взаимодействия с алюминием и бором оценивалось по величине массовой доли углерода в композите. При использовании в качестве размольной среды растворов парафина и скипидара в гексане содержание углерода в порошковых образцах композита достигало 8-10%. Значительно более низкое содержание углерода наблюдалось в образцах, механоактивированных в растворе олеиновой кислоты. После механообработки порошковой смеси в чистом гексане углерод в композитных частицах практически отсутствовал. Из анализа результатов дифрактометрических исследований также следует вывод об отсутствии в составе композитных порошков кристаллических карбидных фаз. Тем не менее, при данных условиях нельзя исключить возможность образования карбидов, присутствующих в композите в рентгеноаморфном состоянии.

Во всех исследованных случаях статистические свойства ансамбля частиц с удовлетворительной точностью описываются суперпозицией двух логнормальных распределений, отвечающих мелкой и крупной фракциям порошковой системы. На начальных стадиях синтеза характер эволюции ее фракционного состава качественно одина-



Рис. 1. Микрофотографии проб исходной смеси (а, б) и порошкового композита (в, г), полученного при ее механообработке продолжительностью 7 мин в 2.5%-ном растворе олеиновой кислоты в гексане: (а) и (в) – в характеристическом рентгеновском излучении алюминия, (б) и (г) – в излучении бора.

ков при использовании всех размольных сред. Изначально бимодальные функции распределения частиц по размерам, обусловленные большой разницей в дисперсности исходных порошков бора и алюминия, при продолжительности механообработки t = 7 - 9 мин приближаются к одномодальным. При этом наиболее вероятные размеры частиц крупной и мелкой фракции сближаются. Дальнейшая эволюция указанных функций распределения существенно зависит от состава размольной среды. При механообработке порошковой системы в чистом гексане, а также в растворах парафина и скипидара вышеупомянутая тенденция сохраняется. Напротив, при увеличением времени механообработки системы в растворе олеиновой кислоты происходит противоположный процесс, и распределения вновь становятся бимодальными (типичный пример приведен на рис. 2).

Как следует из экспериментальных данных, наиболее вероятный размер частиц крупной фракции порошкового композита, в отличие от ее весового множителя и полуширины распределения, со временем почти не изменяется. Наряду с этим, наиболее вероятный размер частиц мелкой фракции на начальном этапе механообработки заметно растет, а затем уменьшается до примерно 2 мкм.

Количественные характеристики указанных распределений сильно зависят от состава размольной среды. В частности, при продолжительности механообработки t = 21 мин среднеобъемный размер частиц порошка, механообработанного в гексане, достигает 45 мкм, в растворах парафина и скипидара — около 25 мкм, в растворе олеиновой кислоты — 16 мкм. Рисунок 3 иллюстрирует влияние времени синтеза и состава среды на величину удельной площади поверхности композитных порошков.



Рис. 2. Нормированные на объем интегральные (1) и дифференциальные (2) функции распределения частиц по размеру в порошковом композите, полученном при различной продолжительности синтеза в 2.5%-ном растворе олеиновой кислоты в гексане: (а) t = 3, (б) 7, (в) 21 мин.

Полученные результаты позволяют сформулировать следующий сценарий эволюции фракционного состава порошкового композита. По мере насыщения бором и деформационного упрочнения материала пластичность композиционных частиц уменьшается, их разрушение приобретает квазихрупкий характер и заметно ускоряется. Разрушение композитных частиц происходит преимущественно по межфазным поверхностям. Это приводит к наблюдаемому насыщению по-



Рис. 3. Зависимости удельной поверхности композитных порошков от времени их синтеза *t* в различных размольных средах: *1* – гексан, *2* – 3%-ный раствор парафина в гексане, *3* – 3%-ный раствор скипидара в гексане, *4* – 2.5%-ный раствор олеиновой кислоты в гексане.

верхностных слоев фрагментированных продуктов бором и снижает скорость параллельного процесса укрупнения частиц в результате их сварки. Обусловленная балансом между скоростями процессов фрагментации и холодной сварки стабилизация среднеобъемного размера и компонентного состава частиц происходит практически одновременно. Сильное влияние на гранулометрический состав композитных частиц добавки в размольную среду ПАВ – олеиновой кислоты – можно объяснить совместным действием двух факторов: снижением интенсивности процесса сварки из-за адсорбции на поверхности частиц композита дифильных молекул олеиновой кислоты и увеличением скорости фрагментации частиц вследствие адсорбционного понижения их прочности (эффект Ребиндера [15, 16]).

выводы

1. Исследованы структурно-морфологические характеристики и фракционный состав композиционных порошков системы Al—2B, синтезированных методом механического легирования при различных физико-химических и временных условиях процесса.

2. Установлено, что процесс синтеза композита имеет явно выраженный двухстадийный характер. На первой стадии происходит интенсивное внедрение твердых высокодисперсных частиц бора в частицы алюминия и укрупнение частиц композита. В дальнейшем, с увеличением времени синтеза наблюдается немонотонное изменение основных статистических характеристик функций распределения частиц по размерам.

3. Фракционный состав композиционного порошка формируется в результате установления

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 4 2020

баланса между скоростями дробления частиц и их агломерации путем "холодной сварки". Относительная интенсивность этих процессов контролируется степенью насыщения поверхности композитных частиц бором и зависит от присутствия в размольной среде добавок ПАВ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Центру коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленную возможность использовать его оборудование при проведении этой работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. NY.: Marcel Dekker, 2004.
- Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М.: Наука, 2005.
- Григорьева Т.Ф., Баранова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008.
- High Energy Ball Milling Mechanochemical Processing of Nanoparticles / Ed. by Sopicka-Lizer M. Oxford-Cambridge-New Delhi: Woodhead Publ. Ltd, 2010.

- James S.L., Adams C.J., Bolm C.J., Braga C., Collier D., Friscic P. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 413.
- V International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies", FBMT-2018. Book of Abstracts / Ed. by Lyakhov N., Šepelák V., Shakhtshneider T., Dudina D. Novosibirsk: IPC NSU-Publishing, 2018.
- Zoz H., Ren H., Reichardt R., Benz H.U. Mechanical Alloying: Principle, Development and Current Activities (Part I–VII) // Thermec2000, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials. December 4–8, 2000, Las Vegas, U.S.A.
- 8. Mirković D., Gröbner J., Schmid-Fetzer R., Fabrichnaya O., Lukas H.L. // J. Alloy. Compd. 2004. V. 384. P. 168.
- 9. *Abenojar J., Martinez M.A., Velasco F. //* J. Alloy. Compd. 2006. V. 422. P. 67.
- 10. *Ma Y., Zhang H., Zhao F., Jiang C., Wei L., Pei C. //* Micro Nano Lett. 2014. V. 9. P. 132.
- 11. Adila S., Karatib A., Murty B.S. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 20105.
- 12. Arkhipov V., Savel'eva L., Zolotorev N. // MATEC Web Conf. 2015. V. 23. P. 01005.
- Стрелецкий А.Н., Борунова А.Б., Колбанев И.В., Сивак М.В. Долгобородов А.Ю. // Горение и взрыв. 2017. Т. 10. № 2. С. 100.
- 14. *Малкин А.И., Клюев В.А., Рязанцева А.А., Савенко В.И.* Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 703.
- 15. Encyclopedia of Materials Science and Engineering. Oxford: Pergamon, 1986. P. 4162.
- Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И. Лекции по физико-химической механике. М.: Нобель Пресс, 2015.