

УДК 53.09539.3536.46

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВ ТИТАНА, БОРА И МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ АЛЮМИНИЯ И НИКЕЛЯ

© 2022 г. М. А. Пономарев¹, *, В. Э. Лорян¹, Н. А. Кочетов¹, А. С. Щукин¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: map@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 23.11.2021 г.

Принята к публикации 24.11.2021 г.

В модельной гетерогенной системе Ni–Al–Ti–B, состоящей из композитных частиц-гранул Al + Ni, полученных механическим активированием, и смеси порошков титана и бора Ti + 2B, реализован самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Во фронте волны горения протекали две основные химические реакции: между алюминием и никелем — в композитных частицах, и между титаном и бором — в смеси вокруг композитных частиц. В результате горения формировалась матрица из диборида титана, мелкие поры которой заполнялись расплавом из алюминидов никеля. На месте композитных частиц образовывались поры, повторяющие их форму. Пористый металлокерамический продукт синтеза имел структуру композиционного материала с взаимопроникающими каркасами — диборидным и интерметаллидным.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическая активация, термически сопряженные процессы, композиционные материалы, диборид титана, интерметаллиды

DOI: 10.31857/S0002337X22020117

ВВЕДЕНИЕ

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), имея незначительные внешние энергетические затраты и отличающийся быстротой процесса, позволяет получать тугоплавкие соединения — бориды и карбиды переходных металлов [1] и сверхвысокотемпературную керамику [2, 3] как продукт горения — в виде порошка или компактного материала определенных размеров и формы, с заданным составом, прогнозируемой структурой [4–6], развитой и регулируемой пористостью [7, 8]. Применение специальных методов послойного прессования порошковых шихт обеспечивает высокую однородность как исходных прессовок, так и продуктов СВС, позволяя влиять на макро- и микроструктуру синтезируемого материала [7, 8]. Рассмотренные ранее модельные смеси (Ni + Al, Ti + Al, Ti + 2B + Al, Ti + 2B + Ni + Al и др.) формировались как бидисперсные, состоящие из крупнодисперсных и мелкодисперсных компонентов. В качестве крупнодисперсного компонента использовались гранулы, состоящие из одного (титан, никель) или двух (плакированные алюминием частицы титана, плакированные никелем частицы алюми-

ния) элементов, как правило сферической или округлой формы [7–10]. В первом случае синтез мог протекать только при дополнительном предварительном подогреве образцов (от 700 до 1100°C) [8, 9], во втором — за счет собственной энергии, выделяющейся при химических превращениях в волне горения. Химическая реакция между мелкодисперсными порошками, выступая в роли “химической печки” [11], способствовала прогреву, плавлению и вступлению в химическое взаимодействие крупных и химически малоактивных гранул.

Целью настоящей работы было проведение высокотемпературного синтеза (без дополнительного подогрева) в активных смесях, состоящих из порошков титана и бора Ti + 2B и композитных частиц-гранул (Ni + Al)_m различной дисперсности, полученных механическим активированием [7, 12]; попытка реализации в продукте горения характерного для композиционного материала распределения фаз [13] за счет естественной стадийности протекания физико-химических процессов при горении в смесях выбранного состава.

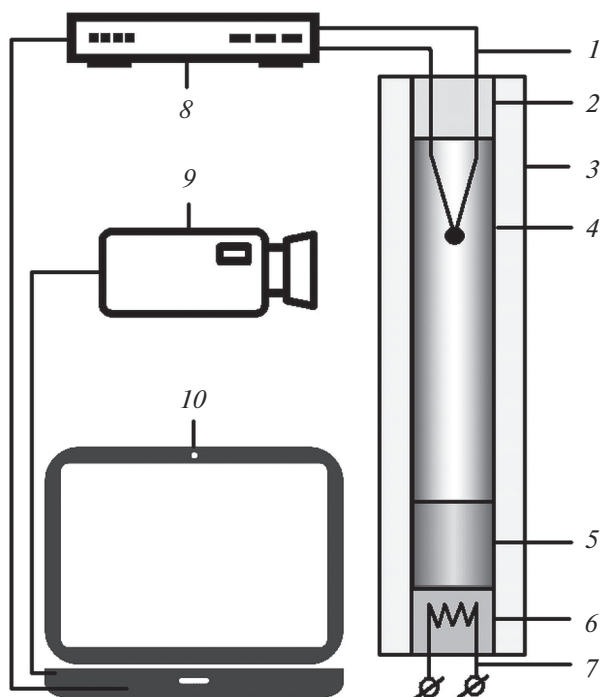


Рис. 1. Установка: 1 – термопара; 2 – изолятор; 3 – оболочка (внешний диаметр $D_e = 7.8$ мм, внутренний $D_i = 4.4$ мм, длина $L_0 = 43$ мм); 4 – прессовка (диаметр $D = D_i$, длина $L = 28$ мм); 5–7 – поджигающие прессовка, смесь и спираль; 8 – регистратор; 9 – видеокамера; 10 – компьютер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовались модельные порошковые смеси $a(\text{Ni} + \text{Al})_m + (1 - a)(\text{Ti} + 2\text{B})$ при $a = 0.4$ (массовая доля композитных частиц $(\text{Ni} + \text{Al})_m$). Смесь $\text{Ti} + 2\text{B}$ формировалась из порошка титана марки ПТС с частицами дендритного строения (средний размер ~ 120 мкм) и черного аморфного бора (99.8%, размер частиц 0.2–6 мкм). Порошок из композитных частиц-гранул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ получали механическим активированием смеси $\text{Ni} + \text{Al}$, состоящей из никеля марки ПНК–УТЗ (1–20 мкм) и алюминия марки АСД–4 (1–20 мкм), по методике, описанной в [7, 14, 15]. Механическая активация проводилась в планетарной мельнице АГО-2 в течение 5 мин в атмосфере воздуха при ускорении 90 g и соотношении массы шаров к массе смеси 20 : 1 [7, 14]. При активации образовывались композитные частицы, состоящие из чередующихся слоев компонентов; значительная доля частиц имела форму гранул, близкую к округлой [7, 15]. Из активированной смеси $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ были выделены три фракции (размер d_1, d_2, d_3), из которых формировались смеси: 1 – $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_{m1} + 0.6(\text{Ti} + 2\text{B})$, $d_1 < 63$ мкм; 2 – $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_{m2} + 0.6(\text{Ti} + 2\text{B})$, $d_2 = 63$ –125 мкм; 3 – $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_{m3} + 0.6(\text{Ti} + 2\text{B})$, $d_3 = 125$ –400 мкм – с

массовыми долями Ni , Al , Ti , B – 27.40, 12.60, 41.33, 18.67 мас. % в каждой.

Смеси 1–3 порционно запрессовывались в цилиндрические оболочки из прозрачного кварцевого стекла (размеры на рис. 1) методом последовательного послойного одностороннего уплотнения [7–10]. Высоты H уплотненных слоев составляли 1000–1500 мкм. При этих H плотность многослойных прессовок была однородна по длине. С увеличением размера композитных частиц относительная плотность прессовок незначительно уменьшалась, находясь в диапазоне 0.61–0.65, гранулы не разрушались [7–10] (рис. 1). СВС в прессовках $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_m + 0.6(\text{Ti} + 2\text{B})$ проводился в атмосфере аргона при давлении 1 атм, инициировался смесью $\text{Ti} + 2\text{B}$ (рис. 1); продольное расширение образца исключалось заглушками; примесные газы истекали в сторону “горячего” торца. Температура измерялась вольфрам-рениевыми термопарами (тип А, диаметр 0.1, 0.2 мм); спай покрывался алюмосиликатным слоем (0.05 мм). Сигнал термопары регистрировался QMBox-4050-8-1 и компьютером ASUS-A52J. Скорости горения определялись по записям видеокамеры Sony HDR-CX130E (до 50 кадров в секунду, увеличение до $\times 42$).

Анализ продукта горения осуществлялся на электронных микроскопах LEO 1450 VP Carl Zeiss и Zeiss Ultra plus. Предметом изучения был СВС в комбинированных смесях, каждая составляющая которых – композитные частицы $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ и смесь $\text{Ti} + 2\text{B}$ – способна к интенсивному химическому взаимодействию без начального подогрева; изучалось влияние дисперсности частиц $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ на синтез, фазовый состав, структуру и распределение фаз в продукте горения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез в образцах $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_m + 0.6(\text{Ti} + 2\text{B})$ при всех размерах гранул протекал при начальной температуре $t_0 = 20^\circ\text{C}$. Прочный пористый цилиндрической формы продукт горения легко извлекался из кварцевой оболочки. На рис. 2 представлены данные по скоростям (u_b) и максимальным температурам (t_b), достигаемым в волне горения. Наибольшие скорости горения (3.4–3.5 см/с) регистрировались в образцах, содержащих мелкие композитные частицы ($d_1 < 63$ мкм и $d_2 = 63$ –125 мкм). Увеличение размера гранул в 2.5 раза приводило к уменьшению средней скорости горения в ~ 1.5 раза. По мере распространения волны горения вдоль образца для всех составов наблюдалось увеличение ее скорости (на 5–10%), что согласуется с нарастанием давления примесного газа во фронте волны горения [16] (которое, увеличиваясь до сотен атмосфер, может повлиять на движение жидких металлов и интерметаллидов, а также тепло- и массоперенос в направлении перемещения волны

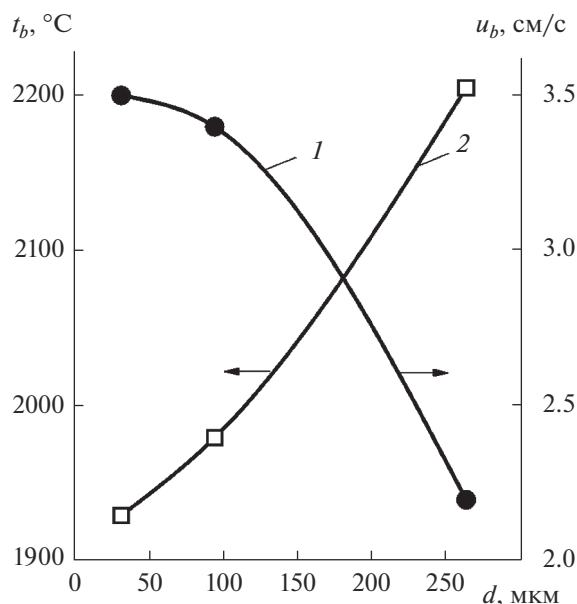


Рис. 2. Зависимости скорости (1) и максимальной температуры горения (2) смесей 1–3 от среднего размера d гранул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$.

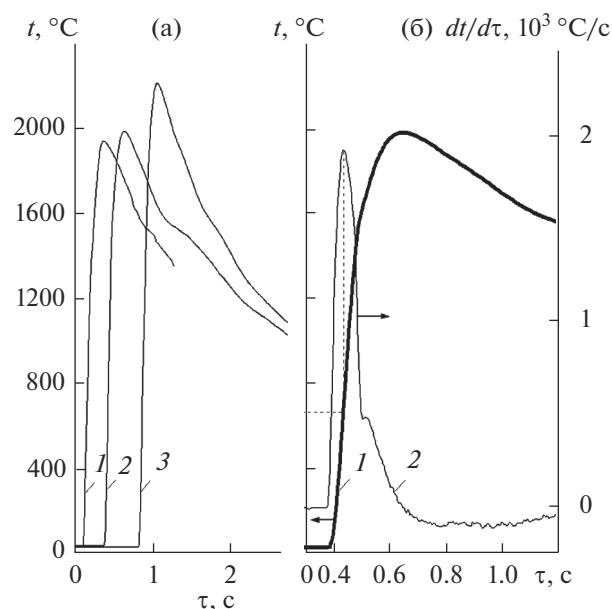


Рис. 3. Термограммы волны горения смесей 1 (1), 2 (2), 3 (3) (а); температура (1) и производная температуры (2) для смеси 2 (б).

горения). Увеличение среднего размера гранул в 2.5 раза приводило к увеличению максимальной температуры горения на $\sim 260^\circ\text{C}$. На рис. 3 представлены зависимости $t = f(\tau)$ волны горения. Для смесей 1–3 вид кривых $u_b = f(d)$, $t_b = f(d)$ и $t = f(\tau)$ на рис. 2 и 3 согласуется с поведением аналогичных зависимостей скорости и температуры при горении образцов только из композитных частиц $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ в кварцевых оболочках (рис. 4). Уровень скоростей горения ($u_b = 2.2\text{--}3.5$ см/с) у смесей $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_m + 0.6(\text{Ti} + 2\text{B})$ ниже, чем у горящих по отдельности составов $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ ($u_b = 6\text{--}12$ см/с) и $\text{Ti} + 2\text{B}$ ($u_b \sim 5$ см/с). Максимальные температуры горения ($t_b = 1940\text{--}2205^\circ\text{C}$) смесей 1–3 превышают температуры, развиваемые при горении композитных порошков $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ ($t_b = 1400\text{--}1550^\circ\text{C}$) в кварцевых оболочках, но ниже максимальной температуры, регистрируемой при горении смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$ ($\sim 2300^\circ\text{C}$) в тех же условиях.

В смесях $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_m + 0.6(\text{Ti} + 2\text{B})$ протекают две основные химические реакции: вначале, при невысоких температурах, — между алюминием и никелем в гранулах $(\text{Ni} + \text{Al})_m$, затем, при возрастании температуры, — в смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$. Поверхность контакта компонентов композитных частиц между собой по площади существенно больше, чем с компонентами окружающей их смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$. Это обуславливает значительную автономность друг от друга химических превращений в гранулах $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ и в смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$ при одновременном интенсивном теплообмене между ними и предохра-

деляет характерные особенности стадийности синтеза в исследуемой системе. В композитных частицах экзотермические реакции в волне горения начинаются уже при $t > 500^\circ\text{C}$ [17]; на границах контакта никеля и алюминия образуется эвтектика $\text{Al} + \text{NiAl}_3$ в результате твердофазного превращения [17–19], плавление которой во фронте волны горения происходит при $t = 640^\circ\text{C}$ [17–19]. При повышении температуры до 660°C начинается

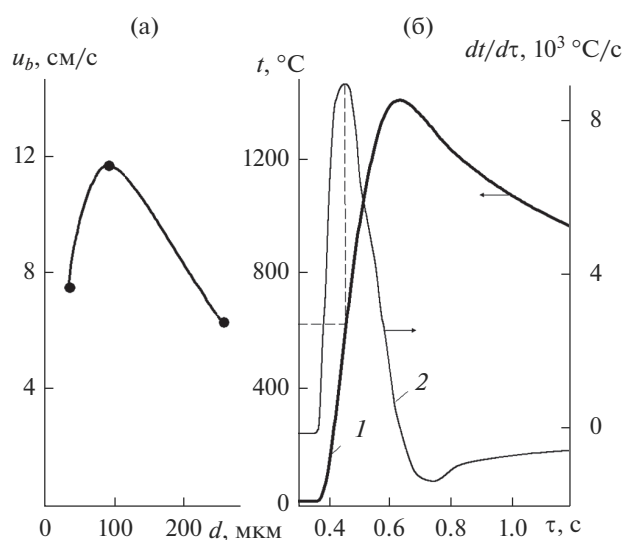


Рис. 4. Зависимости скорости горения от среднего размера гранул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ (а); температура (1) и производная температуры (2) ($d_3 = 125\text{--}400$ мкм) (б).

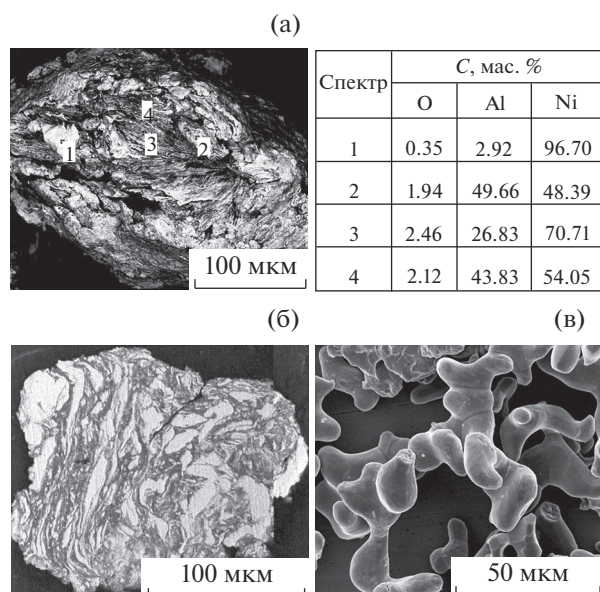


Рис. 5. Структура и элементный состав на поверхности гранулы $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ (а) и ее шлиф (б): светлые прослойки — Ni, темные — Al; частицы порошка Ti (в).

плавление алюминия и контакт жидкого Al с твердыми слоями Ni с образованием в местах их соприкосновения фазы Ni_2Al_3 [18, 19]. Так как плавление Al сопровождается увеличением его удельного объема, а за счет расширения всех компонентов смеси при росте температуры в волне горения гранулы $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ дополнительно подвергаются всестороннему сжатию, то часть расплава Al (оценочно 5–10%) будет вытеснена из гранул — в первую очередь в сторону горячих продуктов реакции и в поперечном к оси образца направлении. За счет механического вдавливания и капиллярного растекания расплава по порам смеси Ti + 2В алюминий окажется в контакте с частицами титана и бора и с никелем на поверхности гранул. Площадь контакта между гранулами $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ и частицами окружающей смеси увеличится, а тепловой контакт улучшится; выделяющееся при химическом превращении в гранулах тепло начнет передаваться в поперечном направлении более эффективно. В рассматриваемых смесях твердый алюминий обладает наиболее высоким коэффициентом теплопроводности, который превышает аналогичный параметр для никеля в 2–3 раза, для титана в ~10 раз, для порошка бора в уплотненном виде в ~50 раз [20, 21]. Микроструктура композитных частиц (рис. 5б) позволяет предположить, что они по типу структуры относятся к гетерогенным системам с включениями, где связующая среда — алюминий, а включения — никель (в них наблюдаются и отдельные фрагменты структур с взаимным проникновением Al и Ni). Эффективная теплопроводность гра-

нул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ как структур с включениями будет определяться преимущественно теплопроводностью компонента, формирующего связующую среду, т.е. алюминия [22].

В свою очередь, высокая эффективная теплопроводность композитных гранул должна существенно влиять и на эффективную теплопроводность смесей $a(\text{Ni} + \text{Al})_m + (1 - a)(\text{Ti} + 2\text{В})$. Это косвенно подтверждается измерениями электросопротивления спрессованных образцов: удельное сопротивление смеси $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_m + 0.6(\text{Ti} + 2\text{В})$ значительно ниже (в 10^4), чем смеси Ti + 2В. Скачкообразное уменьшение коэффициента теплопроводности алюминия (~ в 2 раза) при переходе в жидкое состояние обуславливает снижение эффективной теплопроводности и гранул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$, и смеси $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_m + 0.6(\text{Ti} + 2\text{В})$. Таким образом, при $t > 660^\circ\text{C}$ передача тепла, выделяющегося при химическом превращении (от гранул в смесь Ti + 2В — в поперечном направлении), будет облегчена за счет сформировавшегося более эффективного теплового контакта; одновременно снизится эффективная теплопроводность слоя смеси $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_m + 0.6(\text{Ti} + 2\text{В})$, а рост теплоемкости ее компонентов продолжится [20, 21]. В результате скорость нарастания температуры снизится, что и наблюдается при $t > 660^\circ\text{C}$ на термограммах $t = f(\tau)$ и в виде максимумов на кривых $dt/d\tau = f(\tau)$ (рис. 3 и 4).

Мелкие частицы (~30 мас. % — доля частиц Ti размером < 40 мкм) и дендритные фрагменты этих частиц (размер ~5–20 мкм, рис. 5в), контактирующие с гранулами $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ со стороны поперечных слоев смеси, будут быстрее нагреваться до температур, при которых будет происходить их взаимодействие с бором. Слабо экзотермические реакции между титаном и жидким алюминием на поверхности гранул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ возможны начиная с 660°C , так как в оксидных пленках на алюминии на поверхности гранул возникнут разрывы, через которые расплав Al достигнет частиц Ti. Разрушение оксидных пленок на титане с ростом температуры способствует химической реакции Ti + Al, однако скорость такого взаимодействия и сопутствующее тепловыделение ниже, чем у сильно экзотермических и быстрых реакций, протекающих в гранулах $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ и в смеси Ti + 2В. Так, скорость горения порошков Ti + Al при начальном подогреве 550°C составляет ~0.6 см/с [23], что ниже в 3–5 раз, чем у смеси $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_m + 0.6(\text{Ti} + 2\text{В})$ (рис. 2), и в 5–10 раз, чем у гранул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ (рис. 4а) и смеси Ti + 2В [24]. Значительного количества боридов алюминия не возникнет из-за кратковременного контакта расплава Al и бора, так как слой смеси Ti + 2В вокруг гранул сгорает быстро — за 0.005–0.02 с (при размерах ~100–200 мкм), а в алюминии может раствориться ме-

нее 2 мас. % бора при 700–1000°C в условиях длительной выдержки [25–27].

Таким образом, при 660–1230°C основной теплоприход внутри поперечного слоя смеси $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_m + 0.6(\text{Ti} + 2\text{B})$ будет от химических реакций в гранулах $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ с образованием Ni_2Al_3 (при 660–1133°C) и NiAl (при $t > 1133^\circ\text{C}$) [18, 19, 28]. На этой стадии они выступают в роли “химической печки” для подогрева смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$. При температуре свыше 1230°C начнется интенсивное твердофазное взаимодействие титана и бора [29] при продолжающейся реакции в гранулах. Максимальные температуры при горении прессовок только из композитных частиц $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ составляют ~1400–1550°C (рис. 4б), однако при горении смеси $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_m + 0.6(\text{Ti} + 2\text{B})$ энергии в самих гранулах для нагрева до таких значений уже не достаточно, так как она расходуется и на нагрев смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$ в области $t = 660\text{--}1230^\circ\text{C}$. При $t > 1230^\circ\text{C}$ роль “химической печки” постепенно перейдет к реакции $\text{Ti} + 2\text{B}$, а гранулы $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ начнут получать тепло от реагирующих прослоек смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$ (теплоприход от горячих областей в продольном направлении сохранится). Рост температуры приведет к плавлению никеля (при 1455°C) и более активному химическому взаимодействию в гранулах. При температуре плавления NiAl (1638°C) возникшие в гранулах алюминиды никеля будут жидкими — практически одновременно расплавятся частицы титана (1668°C).

В работе [29] утверждается, что в системе $\text{Ti} - 2\text{B}$ слой продуктов реакции на частицах титана, образовавшийся при твердофазном превращении в интервале температур 1230–1668°C в условиях электротеплового взрыва, в дальнейшем, при температурах выше 1638°C, препятствует капиллярному растеканию расплава титана; механизм взаимодействия компонентов, оставаясь твердофазным, лимитируется диффузией реагентов через твердую прослойку продуктов реакции. В наших экспериментах относительная плотность прессовок $0.4(\text{Ni} + \text{Al})_m + 0.6(\text{Ti} + 2\text{B})$ невысока и составляет < 0.65 (в слоях смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$ она еще ниже). Можно ожидать, что из-за развитой дендритной формы частиц титана не вся их поверхность будет в плотном контакте с бором, а продукты твердофазного взаимодействия не полностью покроют частицы Ti . При $t > 1668^\circ\text{C}$ расплав титана сможет растекаться по капиллярам окружающего частицы Ti бора, взаимодействуя с ним. Таким образом, образование боридов с формированием “пористой боридной матрицы” может произойти в два этапа: вначале по твердофазному механизму, затем при взаимодействии жидкого компонента с твердым. На втором этапе будет происходить капиллярное проникновение расплава алюминидов никеля в матрицу, продолжающую формироваться вокруг гранул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$. Капиллярное растекание

изменяет расположение интерметаллидной фазы относительно боридной: на месте “среды с включениями” возникает структура “взаимопроникающих сред” [22, 24, 30–32]; одновременно с композитной формируется пористая структура продукта: на месте гранул возникают близкие к ним по размеру макропоры, а в матрице мелкие и часть средних пор заполняются интерметаллидами.

Термограммы горения $t = f(\tau)$ смесей 1–3 имеют один максимум (рис. 3) и отличаются от термограмм для рассмотренных ранее систем [5–7], при горении которых на кривых температуры могло наблюдаться несколько пиков, возникающих из-за запаздывания химического превращения в малоактивных гранулах. Химические реакции и фазовые превращения на различных стадиях процесса горения системы сопровождаются перегибами на кривых $t = f(\tau)$. Высокая активность и малая тепловая инерционность компонентов в смесях 1–3 обеспечивают плавное движение волны горения на видеозаписях процесса. “Мерцание” фронта горения, характерное для систем с плавящимися компонентами и выраженными гетерогенностью и стадийностью синтеза [8–10, 33, 34], слабо проявляется даже для состава с крупными гранулами (смесь 3).

По данным РФА (рис. 6), в продукте синтеза содержатся NiAl и TiB_2 ; содержание алюминидов титана и боридов алюминия, по-видимому, незначительно для уверенной идентификации. При увеличении размера гранул в смеси в продукте появляются в небольшом количестве фазы Ni_3Al , TiB и, возможно, бориды никеля, однако их мало для уверенной идентификации. При изучении взаимодействия в смеси $\text{Ni} + \text{Al} + \text{Ti} + 2\text{B}$ в работе [35] наблюдали промежуточные соединения Ni_3Al , TiAl , Ti_3Al , Ti_2Ni и TiB , однако синтезированный композит NiAl/TiB_2 содержал только NiAl и TiB_2 .

Продукт синтеза имеет развитую пористую структуру: при общей пористости 47–50% доля закрытых пор 1–5%; форма пор соответствует форме частиц металлических компонентов, испытанных при горении плавление и капиллярное растекание; крупные поры соединены между собой каналами переменного сечения (эффективный диаметр ~10–30 мкм); с увеличением размера композитных гранул в смесях размер крупных пор увеличивается, происходит объединение некоторых из них.

В зависимости от дисперсного состава смесей наблюдается от трех до четырех масштабов в размерах пор (рис. 7–10):

— крупные поры (макропоры) округлой формы с эффективным диаметром ~125–400 мкм (смесь 3, рис. 7), возникшие на месте крупных гранул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$, и слияние двух или нескольких таких пор;

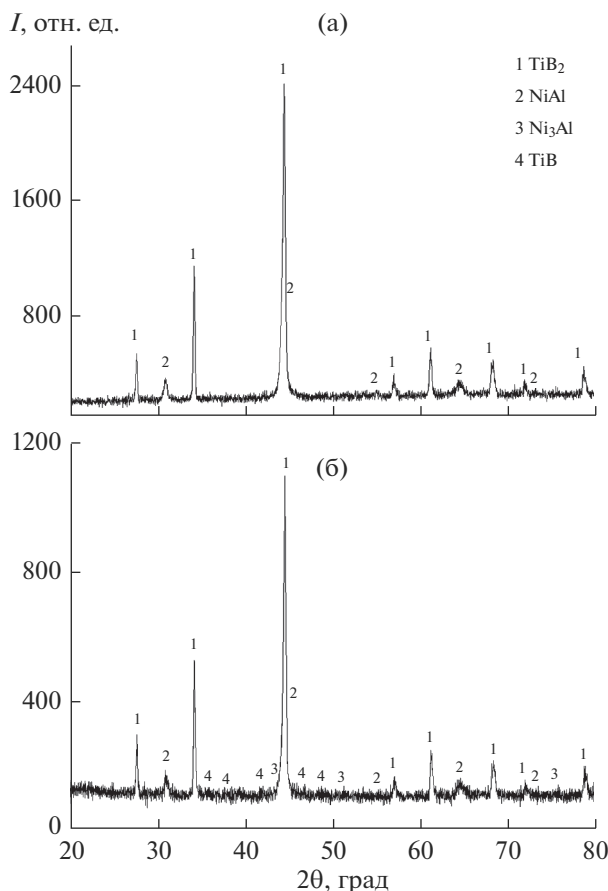


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов СВС: а – смесь 1, б – 3.

– средние поры различной формы (~ 10 – 125 мкм, смеси 1 и 2) на месте частиц титана и мелких гранул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ (рис. 7–9);

– мелкие капиллярные поры (~ 1 – 5 мкм) близкой к сферической формы (рис. 10б), возникшие при взаимодействия расплава титана с бором (большая их часть заполнена интерметаллидами); мелкие поры сферической формы внутри интерметаллида, заполнившего поры в матрице (рис. 9в);

– мелкие поры (< 1 мкм, рис. 8г) между кристаллитами TiB_2 (основная их часть заполнена интерметаллидом (рис. 8, 10).

Как видно на рис. 7–10, продукт синтеза вблизи и на удалении от макропор имеет плотный вид: имевшиеся пустоты в структуре диборидной матрицы между сросшимися кристаллами TiB_2 (темно-серые конгломераты) микронного (1 – 6 мкм) и субмикронного (300 – 1000 нм) размеров заполнены интерметаллидными фазами (светло-серые прослойки). Распределение элементов в различных участках синтезированного продукта соответствует рассмотренной стадийности физико-химических превращений в волне горения. Участки запол-

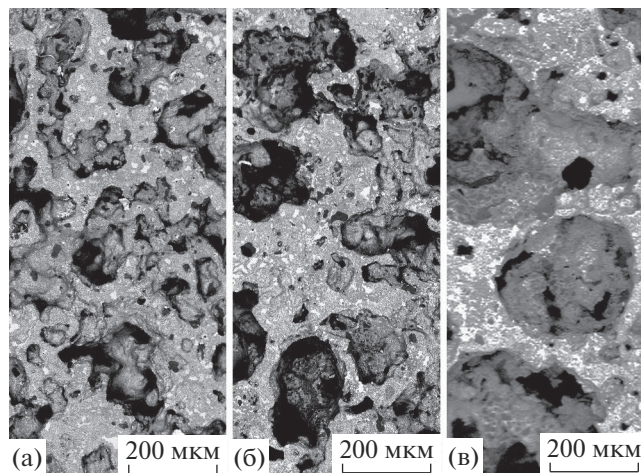
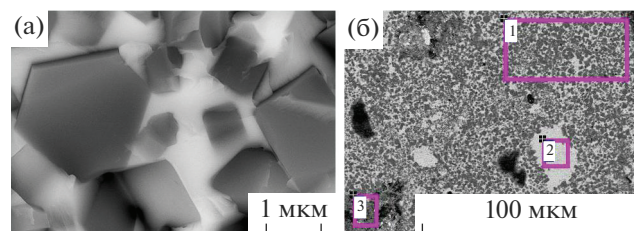


Рис. 7. Структура продукта (шлиф): а – смесь 1, б – 2, в – 3.



Спектр	С, ат. %			
	B	Al	Ti	N
1	78.55	3.69	12.14	5.61
2	22.34	32.69	3.08	41.89
3	80.94	1.49	14.88	2.69

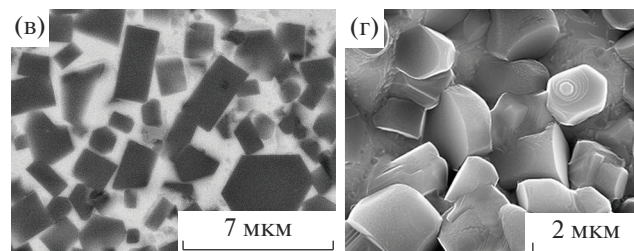


Рис. 8. Структура и состав продукта СВС (смесь 1): а – скол, б – элементный состав, в – шлиф, г – структура поверхности пор.

ненной интерметаллидом матрицы в плоскости шлифа и в порах близки по элементному составу (рис. 8б). В заполненных мелких порах наряду с Ni и Al регистрируется бор (рис. 8б в точке 2 и рис. 9), что указывает на возможное присутствие боридов никеля.

Поверхность пор покрыта кристаллами TiB_2 произвольной ориентации размером 0.5 – 5 мкм с четкой и слабо выраженной гексагональной гранкой (рис. 8г). Участки поверхности макропор, через которые интерметаллиды проникали в матри-

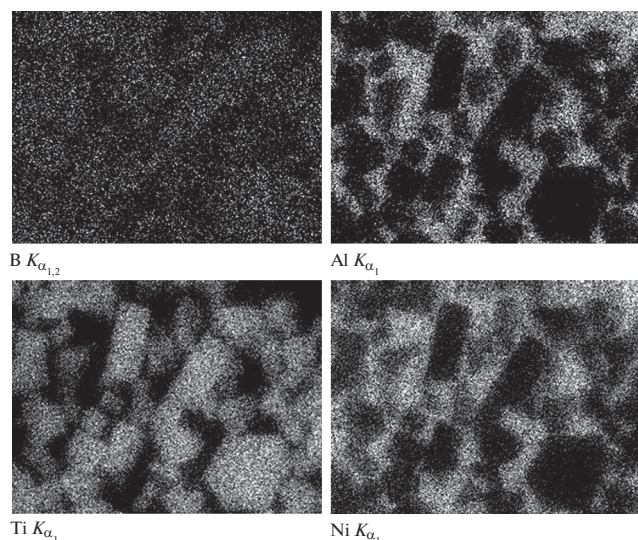


Рис. 9. Распределение элементов в плоскости шлифа на рис. 8в.

цу, имеют следы контакта с расплавом и покрыты задержанными при фильтрации фрагментами оксидных пленок алюминия. Проникновение интерметаллида в матрицу начиналось, по-видимому, в месте контакта с областью с наиболее интенсивным химическим превращением в гранулах $(\text{Ni} + \text{Al})_m$. Разогрев смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$ на таком участке мог вызвать очаг взаимодействия титана и бора [33] с появлением первых фрагментов матрицы и последующее капиллярное растекание расплава интерметаллидов в формирующуюся диборидную матрицу. Поры на месте проникших в бор частиц Ti возникают первыми (они соответствуют областям *B* на рис. 10а) [30, 31]. Часть кристаллов TiB_2 на поверхности таких пор имеет более крупный размер (2–6 мкм), что объясняется, по-видимому, более ранним их формированием при твердофазном взаимодействии Ti и B [29] и, после плавления титана, дальнейшим их укрупнением (участки *C* на рис. 10а). Разрастаясь, такие кристаллы могут образовывать конгломераты с за-

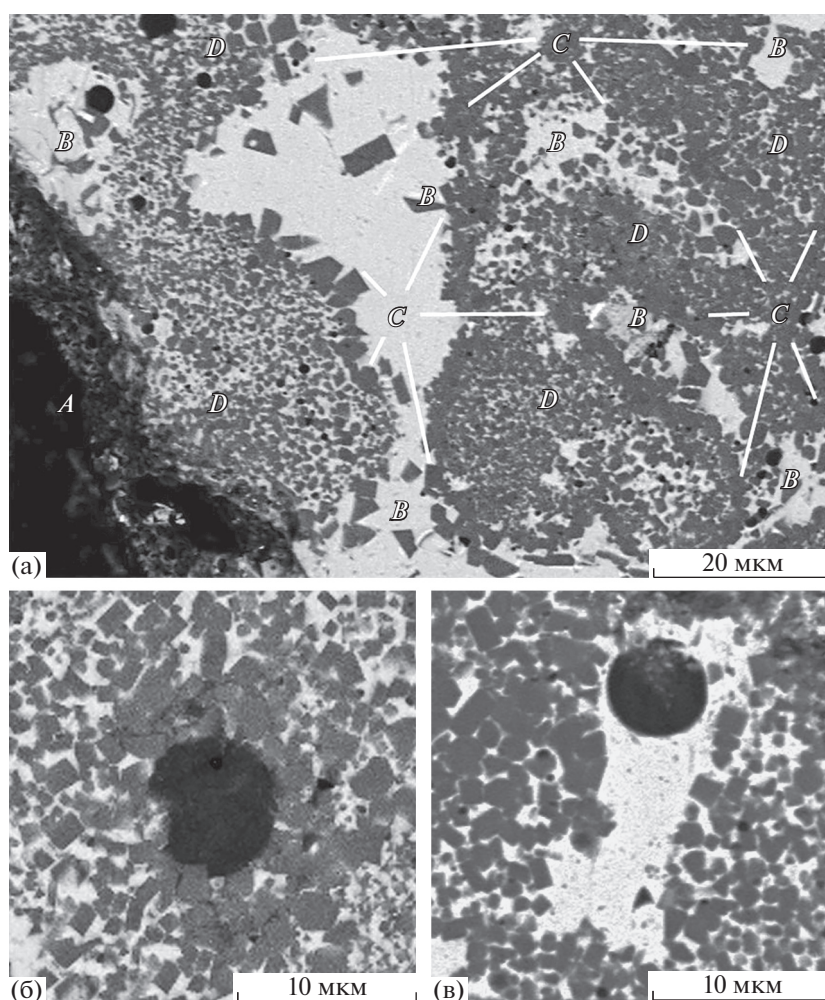


Рис. 10. Микроструктура продукта (шлиф): а – смесь 3: *A* – макропора, *B* – интерметаллид, *C* – крупнозернистый слой TiB_2 , *D* – мелкозернистый TiB_2 ; б – пора в фазе TiB_2 (смесь 2); в – пора в интерметаллиде (смесь 3).

крытыми порами внутри (рис. 10б). За крупнозернистым слоем TiB_2 находятся мелкокристаллические фрагменты матрицы (0.3–2 мкм), которые возникли после капиллярного растекания расплава Ti в слой бора (области D на рис. 10а). Большинство заполненных интерметаллидом областей имеют на сколах и шлифах размер 5–20 мкм (рис. 7–10), что связано преимущественно с характерным размером фрагментов дендритной структуры частиц порошка Ti (рис. 5в). По-видимому, форма таких областей должна отражать разветвленное строение частиц порошка Ti.

Таким образом, композитная структура материала с взаимопроникающими каркасами образуется в процессе заполнения пор матрицы TiB_2 интерметаллидом. Макропоры находятся в местах исходного расположения крупных гранул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$, которые и задают их размер. Мелкие поры находятся в местах расположения исходных мелкодисперсных композитных частиц и частиц Ti, которые влияют на их размер и форму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получить композиционный материал с развитой пористой структурой на основе системы Ni–Al–Ti–B методом СВС позволяют целенаправленное формирование смеси, обладающей высокой реакционной способностью, и специальный подбор дисперсности ее компонентов. В модельной системе, состоящей из механически активированных частиц-гранул $(\text{Ni} + \text{Al})_m$ и порошковой смеси Ti + 2B из титана с дендритным строением частиц и аморфного бора, реализован СВС без предварительного подогрева. При этом активно протекают две основные химические реакции: до 1230°C – реакции в механически активированных гранулах $(\text{Ni} + \text{Al})_m$, обеспечивающие в качестве “химической печки” подогрев смеси Ti + 2B; свыше 1230°C – взаимодействие титана и бора (вначале в твердой фазе, затем при капиллярном растекании расплава титана по порам участков смеси, занятых бором), которое формирует матрицу из диборида титана вокруг гранул и обеспечивает плавление алюминидов никеля с последующим капиллярным растеканием в поры матрицы. Металлокерамический продукт синтеза имеет структуру композиционного материала с взаимопроникающими диборидным и интерметаллидным каркасами; разномасштабную пористость. Структура синтезированного продукта позволяет рассматривать его как перспективный композиционный материал, получаемый в одну технологическую стадию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.

2. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2$ –SiC Ceramics Modified by Refractory Carbides: an Overview // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1697–1725. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
3. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Combination of SHS and SPS Techniques for Fabrication of Fully Dense ZrB_2 –ZrC–SiC Composites // Mater. Lett. 2008. V. 62. № 3. P. 432–435. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.05.066>
4. Боровинская И.П. К вопросу о регулировании состава, структуры и свойств СВС-продуктов // Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / Под ред. Мержанова А.Г. Черноголовка: Территория, 2003. 368 с. (С. 139–142).
5. Мазной А.С., Кирдяшкин А.И. Влияние исходных параметров реагирующей системы на структуру пористости продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 1. С. 69–77.
6. Andriyanov D.I., Amosov A.P., Samboruk A.R. Influence of Granulation of Powder Charge of Titanium-Boron on Regularities of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Porous Material // Key Eng. Mater. 2016. V. 685. P. 500–504. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.685.500>
7. Ponomarev M.A., Loryan V.E., Kochetov N.A., Merzhanov A.G. SHS in Preliminary Structured Compacts: I. Ni–Al Blends // Int. J. Self Prop. High Temp. Synth. 2013. V. 22. № 4. P. 193–201. <https://doi.org/10.3103/S1061386213040043>
8. Пономарев М.А., Лорян В.Э. Синтез пористых композиционных материалов при горении смеси порошков титана, сплава ВТ6 и аморфного бора // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 816–822. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18080158>
9. Пономарев М.А., Лорян В.Э. Синтез композиционного материала в системе Al–Ti–B при горении порошков титана, бора и плакированных алюминием гранул сплава ВТ6 // Перспект. материалы. 2019. № 3. С. 62–73. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-3-62-73>
10. Пономарев М.А., Лорян В.Э. Синтез пористого композиционного материала при горении порошков титана, бора и гранул плакированного никелем алюминия // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2020. № 2. С. 44–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-44-54>
11. Мержанов А.Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. Академии наук. 2010. Т. 434. № 4. С. 489–492.
12. Лапшин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В. Роль смешения и диспергирования в механохимическом синтезе (обзор) // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 402–424. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21030119>
13. Run Zhang Yuan. Получение металлокерамических композиционных материалов методом СВС на трех уровнях: молекулярном, мезо- и макро- // Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / Под ред. Мержанова А.Г. Черноголовка: Территория, 2003. 368 с. (С. 255–260).

14. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Ponomarev V.I., Mukasyan A.S. Explosion in Ni–Al Mixtures // *Int. J. Self Prop. High Temp. Synth.* 2010. V. 19. № 2. P. 120–125. <https://doi.org/10.3103/S106138621002007X>
15. Kochetov N.A., Vadchenko S.G. Mechanically Activated SHS of NiAl: Effect of Ni Morphology and Mechano-activation Conditions // *Int. J. Self Prop. High Temp. Synth.* 2012. V. 21. № 1. P. 55–58. <https://doi.org/10.3103/S1061386212010086>
16. Пономарев М.А., Сапронов Ю.А. Измерение давления примесного газа при горении “безгазовой” системы в длинномерной цилиндрической оболочке // *Физика горения и взрыва*. 2010. Т. 46. № 6. С. 100–106.
17. Гаспарян А.Г., Штейнберг А.С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // *Физика горения и взрыва*. 1988. Т. 24. № 3. С. 67–74.
18. Biswas A., Roy S.K. Comparison between the Microstructural Evolutions of Two Modes of SHS of NiAl: Key to a Common Reaction Mechanism // *Acta Mater.* 2004. V. 52. № 2. P. 257–270. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.018>
19. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 377 с. (С. 137–138).
20. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с. (С. 107–110, 219–225, 324–329).
21. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. М.: Атомиздат, 1967. 474 с. (С. 147–152, 197–198, 402–405).
22. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Ленинград: Энергия, 1974. 264 с. (С. 26–29).
23. Итин В.И., Найборошенко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Монография. Томск: Изд. Том. ун-та, 1989. 214 с. (С. 62–63).
24. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Мержанов А.Г. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем // *Физика горения и взрыва*. 1981. Т. 17. № 6. С. 10–14.
25. Попов Д.А., Огородов Д.В., Трапезников А.В. Альтернативные источники борсодержащего сырья для производства лигатуры Al–B (обзор) // *Тр. ВИАМ*. 2015. № 10. С. 41–47. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-10-7-7>
26. Розенбанд В., Гани А. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва // *Физика горения и взрыва*. 2014. Т. 50. № 6. С. 34–39.
27. Ларина Т.В., Перминов В.П., Соснов А.Н., Неронов В.А. Методы получения боридов алюминия и магния // *Сб. статей по материалам международного научного конгресса “Интерэкспо Гео-Сибирь” (25 апреля 2007 г.)*. Новосибирск: Интерэкспо Гео-Сибирь, 2007. Т. 4. № 1. С. 109–112.
28. Александров В.В., Корчагин М.А. О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС-систем // *Физика горения и взрыва*. 1987. Т. 23. № 5. С. 55–63.
29. Попов К.В., Князык В.А., Штейнберг А.С. Исследование высокотемпературного взаимодействия Ti с В методом электротеплового взрыва // *Физика горения и взрыва*. 1993. Т. 29. № 1. С. 82–87.
30. Некрасов Е.А., Максимов Ю.М., Зиатдинов М.Х., Штейнберг А.С. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // *Физика горения и взрыва*. 1978. Т. 14. № 5. С. 26–32.
31. Азатян Т.С., Мальцев В.М., Мержанов А.Г., Селезнев В.А. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором // *Физика горения и взрыва*. 1980. Т. 16. № 2. С. 37–42.
32. Андреев В.А., Левашов Е.А., Мальцев В.М., Хавский Н.Н. Особенности капиллярного массопереноса в волне горения многокомпонентных гетерогенных систем // *Физика горения и взрыва*. 1988. Т. 24. № 2. С. 73–77.
33. Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Discrete Reaction Waves: Gasless Combustion of Solid Powder Mixtures // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2008. V. 34. № 3. P. 377–416. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.09.002>
34. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Экспериментальная проверка дискретных моделей горения микрогетерогенных составов, образующих конденсированные продукты сгорания (обзор) // *Физика горения и взрыва*. 2015. Т. 51. № 1. С. 73–77.
35. Torres R.D., Reimanis I.E., Moore J.J. et al. Reaction Steps in the Combustion Synthesis of NiAl/TiB₂ Composites // *Metall. Mater. Trans. B.* 2000. V. 31. № 3. P. 433–438. <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0149-1>