

энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), 659322 г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1, E-mail: mv10mv@mail.ru. P.т. (3854)301866.

Ворожцов Александр Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), 659322 г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1 E-mail: abv@mail.tomsknet.ru P.т. 8-(3822)-28-68-85.

Лернер Марат Израильевич, доктор технических наук, профессор, заведующий лаборатори-

ей «Физикохимии высокодисперсных материалов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН), 634021, г. Томск, проспект Академический, 8/2. E-mail: lerner@ispms.tsu.ru. P.т. 8-(3822)-49-26-19.

Тильзо Михаил Викторович, младший научный сотрудник лаборатории «Синтеза высокоэнергетических соединений» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), 659322 г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1, E-mail: mihail.tilzo@mail.ru. P.т. (3854)301489.

УДК 544.77:532.584.22

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЁГКИХ, ПРОЧНЫХ И УСТОЙЧИВЫХ К ОКИСЛЕНИЮ КОМПОЗИТОВ ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

В.Ф. Комаров, М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, С.А. Ворожцов

На примере наноразмерного порошка алюминия, полученного электрическим взрывом проводников, показана принципиальная возможность получения устойчивых к окислению лёгких композиционных материалов, получаемых методами порошковой металлургии и содержащих в своём составе интерметаллиды.

Ключевые слова: композиционные материалы, интерметаллиды, окисляемость, порошковая металлургия.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка томских физиков [1-3] привела к созданию полупромышленного производства получения наноразмерных порошков металлов электровзрывом проводников (ЭВП), а исследование уникальных их физико-химических свойств привело к применению их в составах энергетических конденсированных систем. Исследования последних лет показывают, что экономически оправданная область их применения может быть расширена. Так, нами установлено [4], что в слабокислых неводных средах между ЭВП металлами возникает электрохимический процесс, приводящий к осаждению плёнки одного металла на поверхности частиц другого в соответствии с разностью их стандартных электрохимических потенциалов. При нагревании такой системы в ней образуются интерметаллиды, процесс выделения которых в самостоятельную фазу сопровождается выделением тепла. Сочетание двух таких установленных процессов, идущих самопроизвольно и без дополнительных энергозатрат, на наш взгляд, может быть применено для разработки процесса изготовления

лёгких, прочных, жаростойких и устойчивых к окислению композиционных материалов.

Результатам предварительной проверки такой возможности посвящено данное сообщение.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Проверенный многолетней практикой способ улучшения механических характеристик (предел прочности, модуль упругости, твёрдость и др.) сплавов, включая алюминиевые, путём введения в их состав добавок металлов с неполностью заполненными электронами d-уровнями их атомов [5-8]. В такой системе при охлаждении за счёт изменения растворимости избыточное количество металла-добавки образует самостоятельную фазу в объёме матрицы, так называемые интерметаллиды. Выделение их идёт с образованием металлических связей между атомами металла-добавки и матрицы, не подчиняющихся правилам формальной валентности. Образование их в мелкодисперсном состоянии оказывает влияние на зернистость всей системы

и её механические свойства. Подобные материалы получают и более прогрессивными способами порошковой металлургии – горячим прессованием из смесей порошков или компактированием их энергией взрыва [8-13]. Оба варианта могут быть улучшены по экономическим показателям путём замены порошка металла–добавки раствором его соли посредством осаждения на матричный металл через самопроизвольный электрохимический процесс [4]. Использование наноразмерного порошка матричного металла обеспечивает при этом наилучшую гомогенизацию в системе, следовательно, достигаемые характеристики композита.

Для оценки возможности осуществления такого процесса в качестве матричного металла взят алюминиевый порошок полученный методом ЭВП в атмосфере аргона, стабилизированный атмосферным воздухом и содержащий на поверхности частиц оксидную плёнку состава $AlO(OH)$ в рентгеноаморфном состоянии. На его поверхность из 10 % раствора $Ni(NO_3)_2$ в изопропиловом спирте при температуре 22 °С в течение 60 часов и периодическом помешивании был осаждён никель. Полученный порошок был отфильтрован, промыт спиртом и высушен под вакуумом. Дальнейшие исследования свелись к определению содержания никеля в порошке методом рентгеновского анализа [14] после прогрева его до 850 °С в атмосфере азота. После охлаждения порошок подвергся анализу методом линейного нагрева со скоростью 50 град·мин⁻¹ в атмосфере воздуха с определением температуры начала окисления и количества выделяющегося тепла Q в сравнении с исходным порошком алюминия и порошком с нанесённым никелем. Полученные продукты были визуализированы методом электронной микроскопии, подвергнуты анализу на содержание никеля и фазовому анализу на наличие интерметаллидов. Фазовый анализ прогретого порошка показал наличие в нём интерметаллидов $AlNi$, $AlNi_3$, Al_3Ni_2 с преимущественным содержанием Al_3Ni . Общее содержание никеля по данным микроанализа оказалось ~ 14 % масс., тогда как до прогрева регистрировали ~ 35 % масс. Расхождение этих величин свидетельствует также об образовании интерметаллидов в поверхностном слое частиц большей протяжённостью по глубине по сравнению с поверхностным слоем никеля. Выход излучения из глубинных слоёв с атомов никеля, находящихся в окружении элемента с меньшим атомным номером [14], должно приводить к

занижению результатов и содержание в 35 % масс. ближе к реальному. Продукт прогрева в атмосфере воздуха, содержащий интерметаллиды никеля, состоит из сфероидальных и нитевидных кристаллов с включением шарообразных частиц микронного размера (рисунки 1 - 3). Внешне похожий продукт с интерметаллидами никеля [4] был получен при прогреве смеси наноразмерных порошков алюминия и никеля в другой окисляющей среде (рисунок 4).

Для оценки изменения устойчивости к окислению системы Al-Ni при образовании в ней интерметаллидов на измерительном комплексе TGA/SDTA 851^e были определены тепловые эффекты Q и температуры начала увеличения массы $T_{но}$ порошков исходного наноразмерного алюминия и покрытого плёнкой никеля в области температур от 25 °С до 1200 °С. Для образования в системе интерметаллидов порошок покрытый никелем предварительно подвергался прогреву в атмосфере азота до 850 °С, а затем испытывался на окисляемость в атмосфере воздуха.

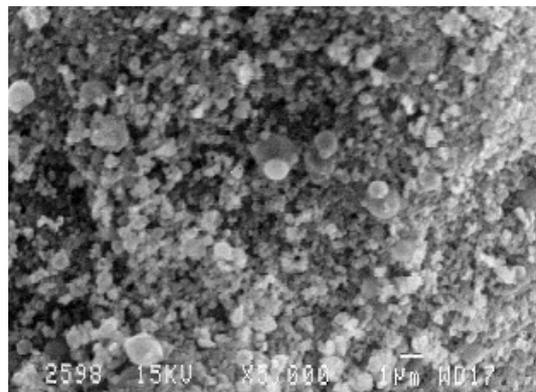


Рисунок 1 – Образец после прогрева

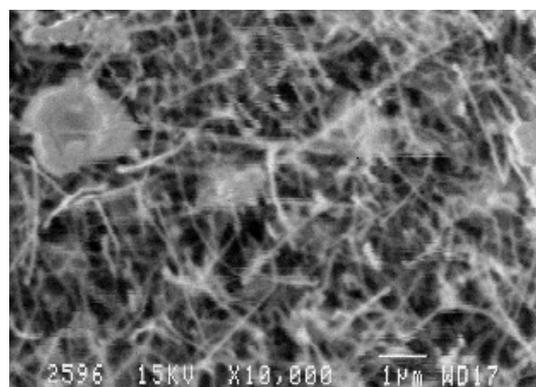


Рисунок 2 – Продукты окисления



Рисунок 3 – Шарообразные частицы

Поскольку при окислении воздухом алюминий реагирует и с содержащимся в нем азотом с образованием некоторого количества нитрида, эти же характеристики были определены в азоте. Результаты представлены в таблице 1.

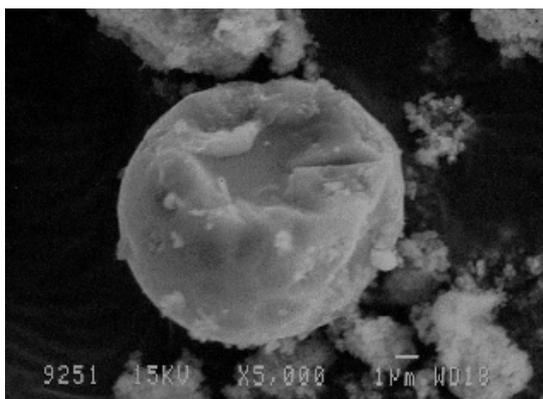


Рисунок 4 – Интерметаллид никеля.

Таблица 1 – Значения Q и T_{но}, исследуемых порошков алюминия

| Образец | Газовая среда | Q, кал/г | T _{но} , °C |
|----------|---------------|----------|----------------------|
| n-Al | азот | 648 | 275 |
| n-Al | воздух | 1244 | 248 |
| n-Al/Ni | азот | 996 | 350 |
| n-Al/Ni | воздух | 1276 | 325 |
| *n-Al/Ni | воздух | 127 | 720 |

*образец прогрет в азоте при 850 °C

Из приведённых результатов видно, что исходный порошок алюминия регистрирует с азотом уже при 275 °C, а с воздухом при более низкой температуре и с высоким тепловыделением. Тот же порошок, покрытый никелем, также легко окисляется, пока в нём не сформировалась фаза интерметаллида. После прогрева и охлаждения его (фаза ин-

терметаллида сформирована) не окисляется в атмосфере воздуха до 720 °C. Особенность его окисления проявляется в наличии на диаграмме ДТА двух тепловых эффектов. Один экзотермический с максимумом 896 °C лежит в области интенсивного окисления сформированного композита и ему соответствует T_{но} в 720 °C. Второй эндотермический пик при 635 °C соответствует температуре плавления матричного ядра алюминия, находящегося в оболочке интерметаллида.

В итоге проведённые эксперименты показывают, что защитная оболочка из интерметаллида значительно повышает устойчивость композита к окислению воздухом. Механические характеристики его при этом могут регулироваться известными [5-8] приёмами через содержание второго металла в алюминии, а содержание – его толщиной оксидной плёнки. В результате складывается алгоритм экономически оправданного варианта разработки технологии изготовления лёгких композитов методами порошковой металлургии. В основе их могут лежать наноразмерные порошки лёгких металлов.

Полученные результаты позволяют сделать предварительную оценку плотности композита. Так, в порошке, содержащем 35 % никеля, на образование Al₃Ni израсходовано 48,3 % алюминия. В составе композита в этом случае содержится 83,3 % интерметаллида с плотностью ρ = 3,95 г/см³ [7], а общая плотность композита ρ_{ком} = 3,74 г/см³, что лишь на 38 % плотней чистого алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наноразмерный порошок алюминия, полученный методом ЭВП, способен в самопроизвольном электрохимическом процессе из растворов солей образовывать на своей поверхности плёнку металла. При обработке такого порошка методами порошковой металлургии формируется лёгкий композит, содержащий в своём составе интерметаллиды, обладающий свойством повышенной устойчивости к окислению при высоких температурах.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. Соглашения № 14.В37.21.0758, 14.В37.21.0050, 4.В37.21.1559.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanov V.G., Ivanov G.V., Gavriluk O.V., Glazkov O.V. Combustion of ultrafine aluminium in fluid media // Chemical Gasdynamics and Combustion of Energetic Materials: Intern. Workshop-95. Tomsk, 1995. – P. 40 – 41.
2. Лернер М.И. Дисс. д-ра тех. наук. – Томск: Томский политехнический ун-т, 2007.
3. V. Arkhipov, S. Bondarchuk, A. Vorozhtsov, A.Korotkikh, V. Kuznetsov Yu.F. Ivanov, M.N. Osmonoliev, and V.S. Sedoi. Productions of Ultra-Fine Powders and Their Use in High Energetic Compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2003. – V. 28, № 5. – P. 319 – 333.
4. Комаров В.Ф., Комарова М.В., Ворожцов АБ., Лернер М.И., Домашенко В.В. Процессы, протекающие в высокоэнергетических системах, содержащих наноразмерный алюминий и другие металлы // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 4. – С. 3 – 7.
5. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. – М: Металлургия, 1975. – 248 с.
6. Беляев А.И., Романова О.А., Бочвар О.С. и др. Алюминиевые сплавы. Металловедение алюминия и его сплавов. Справочное руководство. – М: Металлургия, 1971. – 352 с.
7. Мондельфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Пер. с англ. – М: Металлургия, 1979. – 640 с.
8. Жоров А.Н. Автореферат дисс...канд. техн. наук. – Волгоград: Волгоградский технический университет. – 2006.
9. Прюммер Р. Обработка порошкообразных материалов взрывом / Пер. с нем. – М: Мир, 1990. – 128 с.
10. Бузюркин А.Е., Краус Е.И., Лукьянов Я.Л. Теоретическое и экспериментальное исследование ударно-волнового нагружения металлических порошков под действием взрыва // Вестник НГУ. Физика. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 71 – 78.
11. Кульков С.Н., Ворожцов С.А., Комаров В.Ф., Промахов В.В. Структура, фазовый состав и механические свойства алюминиевых сплавов, полученных методом ударно-волнового компактирования // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 1. – С. 75 – 78.
12. Кульков С.Н., Ворожцов С.А., Ворожцов А.Б., Сакович Г.В. Легкие сплавы, армированные

высокомодульными углеродсодержащими наночастицами / Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии: сборник научных трудов. – Новосибирск: Наука, 2011. – 376 с.

13. Ворожцов С.А., Буякова С.П., Кульков С.Н.. Синтез, структура и фазовый состав наноструктурных материалов Al-Al₄C₃ // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 1. – С. 52 – 57.

14. Гоулдстейн Д., Ньюберн Д., Эчлин П., и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: книга 2 / Пер. с англ. – М: Мир, 1984. – 348 с.

Комаров Виталий Фёдорович, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией «Физико-химических основ создания энергетических конденсированных систем» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), 659322 г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1. E-mail: ipcet@mail.ru. Р.т. (3854)305805.

Комарова Марина Витальевна, младший научный сотрудник лаборатории «Физико-химических основ создания энергетических конденсированных систем» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), 659322 г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1, E-mail: mv10mv@mail.ru. Р.т. (3854)301866.

Ворожцов Александр Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН), 659322 г. Бийск Алтайского края, ул. Социалистическая 1, E-mail: abv@mail.tomsknet.ru Р.т. 8-(3822)-52-91-39.

Ворожцов Сергей Александрович, кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных керамических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН), 634021, г. Томск, пр. Академический 2/4, E-mail: vorn1985@gmail.com. Р.т. 8-906-947-87-62.

УДК 544.77:532.584.22

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ С АКТИВНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

М.В. Комарова, В.Ф. Комаров, Н.В. Бычин

Приведены результаты экспериментальных исследований морфологических изменений в процессе программируемого линейного нагрева в структуре композиции на основе активного ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3, 2013