

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ

УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

НЕПАПУШЕВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННЫХ ТЕПЛО ВЫДЕЛЯЮЩИХ
АКТИВИРОВАННЫХ СОСТАВОВ И ЛЕНТ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЯ
МАТЕРИАЛОВ

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук, профессор
А.С. Рогачев

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 Аналитический обзор литературы	13
1.1 Общие сведения о процессах сварки	13
1.1.1 Сварка плавлением	13
1.1.2 Твердофазная сварка.....	16
1.2 Общее представления об СВС	20
1.3 Соединение материалов методами горения	25
1.3.1. Соединение реакционными фольгами (СРФ)	25
1.3.2. Горение безгазовых составов в зазоре при сварке/пайке материалов.....	29
1.3.3 Механическое активирование СВС составов	34
1.3.4 Реакционная Резистивная Сварка (РРС).....	39
1.3.5. Смачиваемость соединяемых материалов.....	49
1.4 Постановка задачи	52
ГЛАВА 2 Методики исследования.....	53
2.1. Исходные компоненты	53
2.2 Механическое активирование.....	53
2.3 Холодная прокатка активированных составов	54
2.5 Соединение углеродных материалов	57
2.6 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия	59
2.7 Рентгенофазовый анализ	60
2.8 Расчет адиабатических температур горения	60
ГЛАВА 3 Реакционные тепловыделяющие составы Ni-Al.....	62
3.1 Влияние механического активирования на структуру композиции Ni-Al	63
3.2 Влияние механического активирования на температуру инициирования состава Ni-Al.....	68
3.3 Исследование химической кинетики гетерогенной экзотермической реакции в системе Ni-Al методом скоростной электротермографии.	71

4.4 Выводы по главе	79
ГЛАВА 4 Реакционные тепловыделяющие ленты Ti-Si	81
4.1 Влияние механического активирования на структуру композиции Ti-Si	82
4.2 Влияние механического активирования на температуру инициирования состава Ti-Si	87
4.3 Выводы по главе	91
ГЛАВА 5 Соединение углеродных материалов	92
5.1 Использование многослойных структур с низкой температурой инициирования реакции	92
5.2 Микроструктура и ЭДС анализ	98
5.3 Механические испытания	100
5.4. Соединение с помощью реакционных наноструктурированных лент	101
5.4 Выводы по главе	104
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	105
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	107
Приложение А Лабораторный регламент на процесс изготовления реакционных наноструктурированных энерговыведяющих лент	120
Приложение Б Патент РФ: Способ получения наноструктурированной реакционной фольги	132
Приложение В Акт испытаний на растяжение соединённых углеродных материалов марки МПГ-8	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Одной из ключевых задач современного материаловедения является создание совершенно новых конструкционных материалов для деталей и узлов авиационной и ракетно-космической техники, отличающихся повышенным уровнем физико-механических свойств. При их разработке основные усилия направлены на придание им качественно новых характеристик для увеличения их срока службы. Зачастую добиться необходимого уровня эксплуатационных характеристик можно только путём соединения материалов. Соединение тугоплавких материалов обычными методами сварки плавлением весьма затруднительны, а зачастую невозможны ввиду высоких температур плавления некоторых материалов (например, углеродных-углеродных композитов). Для таких материалов необходимо использование другого подхода, позволяющего получать соединительный шов, имеющий прочность, сопоставимую с прочностью свариваемых материалов.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, первоначально разработанный для получения материалов и порошков, в настоящее время привлекает все большее внимание в качестве инструмента для соединения различных материалов, в том числе интерметаллидов, тугоплавких материалов и керамики.

Использование высокотемпературной экзотермической реакции при соединении материалов позволяет охватывать большой спектр соединяемых композиций, включая разнородные и тугоплавкие материалы. Благодаря наличию

химической совместимости между продуктами реакции и соединяемым материалом, а также возможности формирования функционально-градиентных материалов (ФГМ) между деталями можно преодолеть несоответствия между химическим составом и физико-механическими свойствами разнородных материалов, получая при этом прочный соединительный шов, свойства которого не накладывают ограничений на последующее применение соединённых материалов.

В связи с этим, задача получения составов и лент с повышенной реакционной способностью для использования их при соединении тугоплавких материалов представляет большой практический интерес.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- государственный контракт № 14.А18.21.1944 от 14 ноября 2012 г. «Наноструктурные керамические материалы» в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, проводимых коллективами под руководством приглашенных исследователей по научному направлению «Индустрия наносистем»;
- Проект РФФИ № 13-03-90604 Арм_а по теме: «Кинетика высокотемпературных гетерогенных реакций в механически активированных системах»;
- Грант НИТУ «МИСиС» № К2-2014-001 на государственную поддержку реализации Программы повышения конкурентоспособности среди ведущих

мировых научно-образовательных центров исследований для проведения научного-исследования по направлению: «Керамические конструкционные наноматериалы; Металлические катализаторы; Реакционные нанофольги Соединение тугоплавких и разнородных материалов».

Цель работы.

Создание способа получения реакционных энерговыделяющих наноструктурированных составов и лент совмещенным методом механической активации и холодной прокатки для последующего применения их в качестве энергоносителя при соединении материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучить влияние механического активирования (МА) на структуру и свойства реакционных смесей в системах Ni-Al и Ti-Si.
- исследовать закономерности горения в процессе СВС МА составов Ni-Al и Ti-Si и полученных реакционных лент;
- получить неразъемные соединения УУКМ с использованием реакционных тепловыделяющих составов и лент с последующим исследованием их механических свойств.
- Изучить фазовый состав и структуру на границе раздела полученных соединений.

Научная новизна.

1. Установлено, что в процессе механического активирования реакционных составов Ni-Al образуются нанокристаллические промежуточные фазы, благодаря которым понижается температура инициирования экзотермической гетерогенной реакции порошковых смесей и повышается её активность.

2. Установлено влияние различных режимов механической обработки в планетарной шаровой мельнице на структуру и свойства обрабатываемого материала в системе Ti-Si. Показано, что наиболее эффективным является режим, в котором совмещается истирающее и ударное воздействие размольных тел, приводящее к образованию композиционных частиц Ti/Si.

3. Установлены особенности теплового сопряжения в реакционных слоях Ti / механоактивированный Ni-Al / Ti и взаимодействия с соединяемыми углеродными материалами. Показано, что вследствие резистивного электрического нагрева до 400 °С в механоактивированной композиционной смеси Ni/Al инициируется экзотермическая реакция, тепло от которой плавит порошок Ti. Последующее взаимодействие расплавленного Ti с углеродом приводит к образованию фазы TiC в области соединения.

Практическая значимость работы.

1. Разработан способ получения энерговывделяющих наноструктурированных лент путём комбинирования методов механической активации и холодной прокатки, позволяющий использовать их при соединении углеродных материалов.

2. Разработан лабораторный регламент на процесс изготовления реакционных наноструктурированных энерговывделяющих лент.

3. Полученные неразъемные соединения углеродных материалов с использованием реакционного состава в системе Ni-Al и лент в системе Ti-Si испытаны на механическую прочность. Показано, что в случае использования реакционного слоя Ti / механоактивированный Ni-Al / Ti при соединении углерод-углеродного композита разрушение проходит через углеродный материал, а не соединительный шов. Прочность шва составила 5,8 МПа. В случае соединения образцов из углерода марки МПГ-8 с помощью реакционной ленты состава Ti-Si прочность соединения составила 14,49 МПа, что в 1,4 раза выше, чем при использовании высокотемпературных клеев, применяемых для соединения углеродных материалов.

4. Получен Патент РФ № 2536019 от 20.06.2013 «Способ получения наноструктурированных реакционных фольг»

Достоверность полученных результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных аттестованных методик измерения температуры и скорости горения, методов оптической, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов. Достоверность полученных данных также подтверждена публикацией всех основных результатов в высокорейтинговых научных журналах.

Апробация работы.

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: Итальянско-Российский семинар «Новые достижения и проблемы в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» (2012, Кальяри, Италия); Десятая всероссийская с международным участием школа - семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых (2012, Черноголовка, Россия); IV Международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий» (2013, Новосибирск, Россия); Семинар «Реакционные многослойные нанопленки: сокращение разрыва между термодинамикой, моделированием и экспериментом» (2013, Лозанна, Швейцария); 12-й Международный симпозиум по СВС (2013, Техас, США); 12-я Международная конференция по наноструктурным материалам «НАНО 2014» (2014, Москва, Россия); участие в 4 международной конференции молодых ученых «Химия сегодня - 2014» (2014, Ереван, Армения), 13-й Международный симпозиум по СВС (2015, Анталия, Турция).

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности влияния режимов МА на структуру и свойства реакционных смесей в системах Ti-Si и Ni-Al.
- закономерности зажигания и горения МА составов и реакционных лент в системах Ni-Al и Ti-Si.
- способ получения неразъемных соединений углеродных материалов с помощью МА реакционных составов и лент.

- результаты механических испытаний соединённых углеродных материалов, проведённых в ООО «Научно-производственная фирма Керамика»

Публикации: по материалам диссертации имеется 13 публикаций, в том числе 4 статьи в журналах из перечня ВАК, реферируемых в Российских и международных базах данных, 8 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, а также 1 патент РФ на изобретение:

1. Nepapushev A.A., Kirakosyan K., Moskovskikh D.O., Kharatyan S.L., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Influence of high-energy ball mill on kinetics of heterogeneous reaction in Ni-Al system: Electrothermography Study, International Journal of SHS, Vol.24(1), 2015, p. 21 – 28.

2. Rogachev A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushev A.A., Sviridova T.A., Vadchenko S.G., Rogachev S.A., Mukasyan A.S. Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures, Powder Technology, 274, 2015, p. 44-52.

3. Y.-C. Lin, Nepapushev A.A, McGinn P.J., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion joining of carbon/carbon composites by a reactive mixture of titanium and mechanically activated nickel/aluminum powders, Ceramics International, Vol.39, Issue 7, 2013, p. 7499–7505.

4. Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Baras F, Rouvimov S, Nepapushev A.A, Mukasyan A.S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture, Journal of Alloys and Compounds, Vol.577, 2013, p. 600 – 606.

5. Мукасян А.С., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Саркисов С.С., Непapushev А.А. Способ получения наноструктурированных реакционных фольг // Патент РФ № 2536019; заявл. 20.06.2013, опубл. 20.12.2014, Бюл. №35. – 7 с.
6. Lin Y.-C., Nepapushev A.A., McGinn P.J., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion joining of carbon/carbon composites by a reactive mixture of titanium and mechanically activated Ni/Al powder. XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis. 21 - 24 October 2013, South Padre Island, TX, USA,
7. Nepapushev A.A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Obtaining of a reactive foils by means of high energy ball milling and cold rolling // IV International conference – Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies, June 2013, Novosibirsk, Russia, p. 174;
8. Непapushev А.А., Рогачев А.С. Получение реакционных лент методами высокоэнергетической механообработки и холодной прокатки. X Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Ноябрь 2012, Черноголовка, Россия, с.59;
9. Nepapushev A.A., Lin Ya-Ch., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Low Temperature Combustion Joining of Carbon/Carbon Composites XII international conference on Nanostructured Materials, 13–18 Jule, 2014, Russia, Moscow;

10. Непалушев А.А., Рогачев А.С., Мукасян А.С. Низкотемпературное соединение С/С композитов. Нанотехнологии функциональных материалов, 24–28 июня 2014 г. г. Санкт-Петербург, с. 304;

11. Nepapushev A.A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion joining of carbon/carbon composites using reactive mixture of Ti and MA Ni/Al powders. 4th International Conference of Young Scientists – Chemistry Today, 18–22 August, 2014, Armenia, Yerevan, p. 87;

12. Nepapushev A.A. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Reactive Nanostructured Foils By Means Of High-Energy Ball Milling and Subsequent Cold Rolling, 23rd International Conference on Materials and Technology, 27-30 September, Portoroz, Slovenia, p. 182

13. Nepapushev A.A. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Reactive Nanostructured Foils Fabricated by High-Energy Ball Milling and Cold Rolling. XIII International Symposium on Self- Propagating High Temperature Synthesis. 12 - 15 October 2015, Antalya, Turkey, p. 41.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных литературных источников и 3 приложений. Диссертация изложена на 134 страницах, содержит 8 таблиц, 39 рисунков. Список использованной литературы содержит 91 источник.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общие сведения о процессах сварки

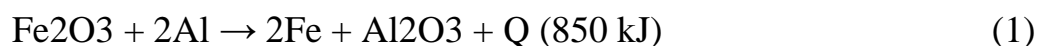
Сваркой называют процесс соединения материалов, обычно металлов или термопластов, приводящий к их объединению между собой [1]. Получение соединения зачастую достигается путем плавления деталей и добавления наполнителя с образованием ванны расплавленного материала (сварочная ванна), которая в процессе охлаждения становится прочным сварным швом. При этом зачастую совместно с нагревом к деталям прикладывается давление. Ни один другой метод соединения металлов и сплавов не используется так широко, как сварка. Большинство предметов в современном обществе, от зданий и мостов до транспортных средств, компьютеров и медицинских устройств, не могут быть произведены без использования сварки. В свою очередь процессы сварки делятся на два больших класса: сварка плавлением и твердофазная сварка.

1.1.1 Сварка плавлением

Сварка плавлением заключается в локализованном плавлении и затвердевании металла и, как правило, используется при соединении однородных материалов или материалов, принадлежащих к одному классу (например, соединение одного типа нержавеющей стали с другим) [2]. При этом шов может быть создан просто плавлением краев двух деталей с последующим их охлаждением. Этот способ называется автогенной сваркой. По другому методу, в процессе сварки в шов добавляют дополнительный материал через плавление

электрода или присадочной проволоки. В обоих случаях, сварная область будет иметь микроструктуру и свойства, которые отличаются от основного металла. При сварке плавлением существует три характерные зоны в области шва: 1) непосредственно зона плавления, 2) зона термического воздействия (ЗТВ), 3) зона исходного материала. Сварной шов, в котором происходит непосредственно плавление имеет структуру литого материала сложного состава. Между зоной плавления и исходным материалом находится ЗТВ, которая не плавится во время сварки, но в ней достигаются высокие температуры, за счет чего в ней происходит заметный рост зерен [3].

Термитная сварка. Термитная сварка - это процесс, при котором производится соединение металлов путём нагрева их за счет высокотемпературной металлотермической реакции между порошковой смесью металла с оксидом другого металла [4]. Зачастую используются алюминиевые термиты, которые состоят из железной окалины и алюминия в качестве восстановителя. Процесс проходит по реакции:



Интенсивный нагрев происходит за счет выделения тепла в ходе реакции, в результате которой получается железо и оксид алюминия в жидкой форме. Поскольку каждый компонент имеет различную плотность, то они разделяются между собой в течение нескольких секунд, и жидкое железо может быть

использовано для различных сварочных работ. Теоретическая температура, которая достигается за счет восстановления железной окалины алюминием составляет порядка 3100 °С.

Наиболее распространенным применением этого процесса является сварка рельсовых секций, что позволяет свести к минимуму количество болтовых соединений в структуре пути.

Электродуговая сварка. При электродуговой сварке для получения необходимого количества тепла используется электрический ток [5]. Некоторые электрические дуговые процессы используют расходимый электрод, который плавится и становится частью сварного шва, в то время как другие могут использовать не расходимый металлический электрод, который не плавится и не становится частью шва. При сварке плавящимся электродом используется присадочный пруток. Защита расплавленного металла шва от окружающей среды обеспечивается за счет образования шлака от присадочного прутка или с помощью подаваемого извне инертного газа (сварка металлическим или вольфрамовым электродом в газовой среде). Однако, не смотря на широкое применение данного метода, при выполнении процесса сварки необходимо иметь устойчивые навыки по ведению стабильного процесса горения дуги и металлургической обработке шва, и главное – качественное выполнение сварных соединений металлов во всех пространственных положениях шва.

Резистивная сварка. После того, как детали, которые необходимо соединить, собираются вместе, через них пропускается электрический ток для

нагрева и плавления границы раздела [6]. При этом до окончания процесса затвердевания поддерживается постоянное давление. Точечная сварка широко используется при производстве кузовов автомобилей с помощью сварочных роботов [7]. К недостаткам данного метода можно отнести высокую стоимость и узкую специализацию оборудования для осуществления контактной сварки.

Сварка высокоэнергетическим пучком. При данном способе высококонцентрированные пучки электронов воздействуют на область соединения двух материалов [8]. При этом процесс проходит в вакуумной камере что позволяет защитить соединяемые поверхности. Применение газовых (CO₂) или твердотельных (Nd-YAG) лазеров позволяет соединять не только металлы и различные сплавы, но также листы различной толщины для специальных заготовок автомобильного кузова. Все процессы, связанные с высокоэнергетическим пучком, имеют преимущество в том, что ЗТВ является довольно узкой по сравнению с другими методами.

1.1.2 Твердофазная сварка

Так как процессы твердофазной сварки не связаны с плавлением и затвердеванием, они часто подходят для соединения не только однородных, но также разнородных материалов.

Диффузионная сварка - это процесс твердофазной сварки, позволяющий соединить широкий спектр конструкционных материалов, как металлов, так и неметаллов. Тем не менее, диффузионная сварка требует тщательно

подготовленных поверхностей соединяемых материалов совместно с приложением высокой температуры и высокого давления, обеспечивающих контакт между соединяемыми деталями и последующую пластическую деформацию микроскопических неровностей поверхности, а затем и способствующих диффузии вдоль границы соединения [9]. Когда совершенно чистые поверхности приводятся в тесный контакт, межатомные связи образуют соединение. Наибольшая прочность соединения достигается тогда, когда соединяемые металлы взаимно растворимы, но при этом хорошее соединение может быть получено с разнородными материалами, а также материалами, не поддающимися сварке другими методами и с высокой разницей по толщине. Необходимость применения давления накладывает серьезное ограничение на форму соединяемых материалов [10].

Сварка трением. Тепло производится в результате трения между вращающейся и неподвижной частью, при этом может образоваться некоторое количество расплава, который удаляется вместе с окисленным металлом [11]. Локализация тепла в тонком слое металла и создание активированного слоя возбужденных атомов за короткое время обеспечило сварке трением ряд неоспоримых технико-экономических достоинств, таких как высокое и стабильное качество соединения, простота процесса, легкость автоматизации, дешевизна и высокая производительность. Однако классическая сварка трением имеет некоторые недостатки – необходимость мгновенного торможения и

большее время сварки по сравнению с контактной стыковой сваркой аналогичных деталей [12].

Пайка представляет собой процесс соединения твердых металлов путем введения жидкого металла, который плавится выше 450 °С [13]. Качество пайки зависит от правильности выбора легкоплавкого сплава, чистоты поверхности соединяемых металлических деталей, а также смачивания деталей припоем. Материалы, которые не могут быть соединены другими методами, а также сложные узлы, содержащие толстые и тонкие участки и имеющие сложную форму, зачастую могут быть соединены только методом пайки. При этом, за счет правильного подбора припоя, прочность соединения может быть равна или больше, чем прочность основного металла [14].

За счет того, что пайка не предполагает какого-либо существенного плавления исходных металлов, она имеет несколько преимуществ по сравнению с другими процессами сварки. Как правило, можно поддерживать более тесные допуски по сборке и производить более аккуратные соединения без последующих вспомогательных операций. Более важным является то, что пайка может быть использована при соединении разнородных металлов (или металлов с керамикой), которые из-за несовместимости физических свойств не могут быть соединены с помощью традиционной сварки плавлением. При этом, нет необходимости нагревать материалы выше температуры пайки, тем самым создавая локализованный нагрев, не влияющий на структуру и свойства соединяемых материалов [15].

Склеивание (адгезионное соединение). Склеиванием является процесс соединения материалов, в которых клей (обычно термореактивной или термопластичной смолы) помещается между прилегающими поверхностями деталей, называемых адгерентами [16]. Затем адгезив затвердевает или твердеет при изменении физических или химических свойств для получения клеевого соединения между адгерентами. Клеевые соединения широко применяются при соединении авиационных компонентов и узлов, где структурная целостность имеет решающее значение. При этом склеивание не ограничивается авиационной промышленностью, так как оно очень конкурентоспособно по сравнению с другими способами соединения с точки зрения стоимости производства, а также способности соединять сложные по форме компоненты.

Из обзора методов соединения можно сделать вывод, что они зачастую направлены на соединение однородных материалов с относительно низкой температурой плавления либо требуют длительных выдержек при высоких температурах, как в случае с диффузионной сваркой. Однако традиционные методы сварки плавлением не подходят в случае материалов, используемых при высоких температурах, например, углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Эти материалы не поддаются сварке, и даже пайка может быть затруднена в связи с тем, что зачастую используемые при пайке металлы имеют низкую смачиваемость или вообще не смачивают УУКМ. Кроме того, традиционные методы зачастую непригодны для соединения керамических и композиционных материалов. Возможным решением данной проблемы

соединения материалов может послужить использование высокотемпературной экзотермической реакции, позволяющей получить локализованный в пространстве и короткий по времени тепловой импульс.

1.2 Общее представления об СВС

Синтез материалов горением (СГ) или самораспространяющийся высокотемпературный синтез является привлекательным и экономически-эффективным методом получения различных материалов [17,18,19,20,21]. Данная технология позволяет получать металлы (Fe, Ni, Co), керамику (карбиды, бориды, нитриды и т.д.), интерметаллиды (NiAl, TiAl и т.д.), композиционные материалы, оксиды металлов, сплавы, а также функционально градиентные материалы [22]. Процесс горения обладает несколькими уникальными характеристиками, такими как чрезвычайно высокая скорость саморазогрева (до 10⁵ %/с), высокие температуры (до 3000 °С) и короткие времена процесса (порядка секунд). Совокупность этих характеристик позволяет выделить некоторые его преимущества по сравнению с традиционными методами получения материалов. Например, метод СВС является более энергоэффективным, так как не требует постоянного нагрева системы до высоких температур, а использует то тепло, которое выделяется в процессе гетерогенной экзотермической реакции после её инициирования в образце. Кроме того, процесс синтеза может быть проведен с использованием довольно простого оборудования и не требует наличия высокотемпературных печей. Также стоит отметить, что благодаря высокой температуре происходит очищение исходных реагентов от примесей за счет их

выгорания во время процесса, тем самым позволяя получать высокочистый продукт.

В общем случае, в зависимости от условий инициирования, СГ можно разделить на два режима: режим послойного горения (СВС) и режим объемного горения (ОГ) (режим теплового взрыва) [22]. В обоих случаях, зачастую, гетерогенная смесь реагентов прессуется в цилиндрический образец, а затем с помощью внешнего источника в нем либо локально (СВС), либо путем равномерного нагрева (ОГ) инициируется экзотермическая реакция. В традиционном СВС-режиме (рисунок 1а), реакция инициируется с одного конца нагревом вольфрамовой спирали до температуры воспламенения исходных реагентов, после чего в образце начинает происходить высокотемпературная самоподдерживающаяся реакция, которая распространяется вдоль всего образца. В случае объемного горения (рисунок 1б), образец равномерно нагревается в контролируемом режиме с помощью внешнего источника (например, печи) до температуры инициирования, после чего реакция проходит во всем объеме образца. Температура инициирования определяется как минимальная температура, после которой в образце начинается самоподдерживающаяся реакция, не требующая дополнительного нагрева извне.

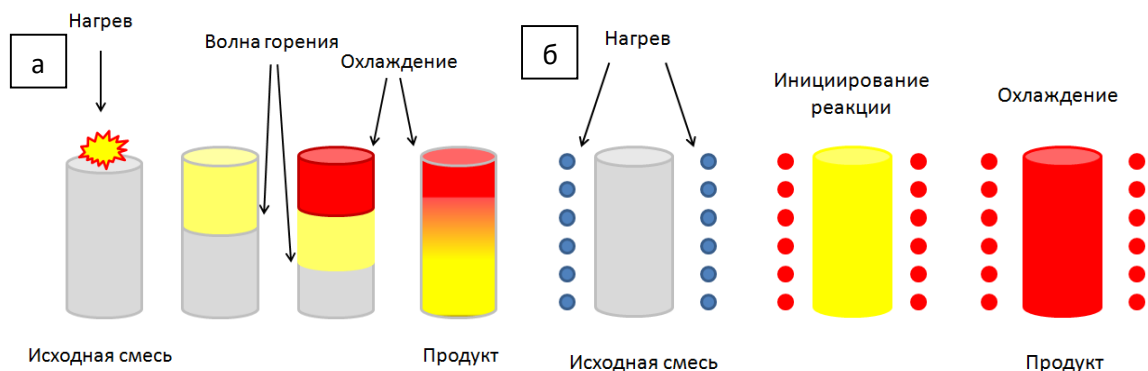


Рисунок 1 – Режимы синтеза материалов горением: а) режим СВС; б) режим объемного горения

Режим ОГ зачастую используется для слабоэкзотермичных смесей, которым необходим значительный нагрев перед инициированием. Синтез материалов горением может быть проведен как в вакууме, так и в инертной среде.

Так же стоит отметить, что все исходные, промежуточные и конечные продукты находятся в твердом или жидком состоянии без образования газовых фаз во время процесса. В общем случае такая безгазовая реакция горения из элементов может быть описана стехиометрическим уравнением:

$$\sum_{i=1}^n X_i^{(т)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(т,ж)} + Q \quad (2)$$

Где $X_i^{(т)}$ элементные порошки реагентов (металлы или неметаллы), $P_j^{(т,ж)}$ - продукты реакции, Q – теплота реакции. Типичным примером является реакция образования алюминида никеля (NiAl) из элементных порошков алюминия и никеля:



Другой важной характеристикой процесса горения является температура реакции ($T_{\text{г}}$). Она является максимальной температурой, которая достигается во время процесса горения. Она может быть теоретически предсказана исходя из термодинамического анализа энтальпий образования и теплоемкости участвующих в реакции реагентов. Зачастую для определения температуры горения используется термодинамический расчет в программе «THERMO», разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН). В этом случае теоретически предсказанная температура является адиабатической температурой ($T_{\text{ад}}$). В зависимости от энтальпии образования продуктов, адиабатическая температура может быть ниже, равной, или выше температуры плавления продукта ($T_{\text{пл}}$) и определяется следующими уравнениями:

$$X_{(\text{т})} + Y_{(\text{т})} = XY_{(\text{т})} \quad (4)$$

$$\text{если } T_{\text{ад}} < T_{\text{пл}}; \Delta H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{\text{ад}}} C_{p(\text{тв})} dT \quad (5)$$

$$\text{если } T_{\text{ад}} = T_{\text{пл}}; \Delta H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{\text{пл}}} C_{p(\text{тв})} dT + \nu \Delta H_{\text{пл}} \quad (6)$$

$$\text{если } T_{\text{ад}} > T_{\text{пл}}; \Delta H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{\text{пл}}} C_{p(\text{тв})} dT + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{ад}}} C_{p(\text{ж})} dT, \quad (7)$$

где ΔH_{298}^0 - энтальпия образования продукта XY при 298 К, $C_{p(\text{тв})}$ и $C_{p(\text{ж})}$ - теплоемкость продукта XY в твердом и жидком состоянии соответственно, $\Delta H_{\text{пл}}$ -

энтальпия плавления продукта XU , и ν - доля продукта в жидком, находящегося в жидком состоянии ($0 \leq \nu \leq 1$). Зачастую значение адиабатической температуры горения больше, чем экспериментально установленное в виду больших потерь тепла и неполноты протекания реакции.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, первоначально разработанный для получения материалов и порошков, в настоящее время привлекает все большее внимание в качестве инструмента для соединения различных материалов, в том числе интерметаллидов, тугоплавких материалов и керамики.

Использование высокотемпературной экзотермической реакции при соединении материалов позволяет охватывать большой спектр соединяемых композиций, включая разнородные и тугоплавкие материалы. Благодаря наличию химической совместимости между продуктами реакции и соединяемым материалом, а также возможности формирования функционально-градиентных материалов (ФГМ) между деталями можно преодолеть несоответствия между химическим составом и физико-механическими свойствами разнородных материалов, получая при этом прочный соединительный шов, свойства которого не накладывают ограничений на последующее применение соединённых материалов.

1.3 Соединение материалов методами горения

1.3.1. Соединение реакционными фольгами (СРФ)

Схематичное изображение процесса СРФ показано на Рисунке 2. Преимущество, которым обладают фольги перед порошковыми смесями заключается в том, что они тоньше и реакция распространяется в них намного быстрее (~ 10 м/с по сравнению с см/с у порошковых смесей) вдоль беспористой реакционной среды, таким образом обеспечивая более равномерное распределение температуры в области соединения. Кроме того, в связи с тем, что нагревается только та область, которая окружает фольгу в данный момент времени, это делает её пригодной для соединения чувствительных к нагреву элементов. С другой стороны, в виду того, что они тонкие, они обеспечивают высокую температуру только на короткий промежуток времени (< 10 сек), поэтому обычно они используются при пайке.

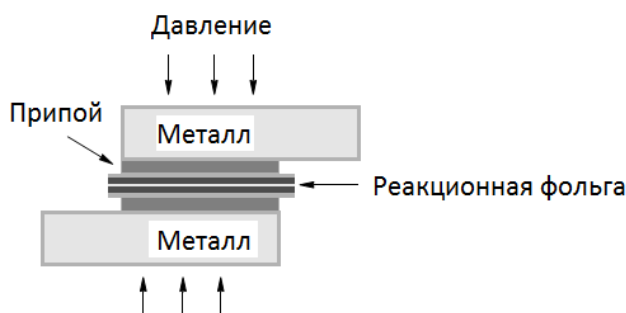


Рисунок – 2 Схема соединения с использованием реакционных пленок

СВС реакционные фольги обычно получают методом магнетронного распыления металлов на подложку. К настоящему времени получены и исследованы реакционные пленки в системах Ni-Al [23,24], Ti-Al [25-32], Nb-

Al [33-35], Ta-Al [35], Cu-Al [35], Nb-Si [36,37]. Так же были получены многослойные «термиты» (такие как $\text{CuOx}+\text{Al}$) [38,39]. При этом были исследованы разные способы получения реакционных фольг, включающие прессование чередующихся слоев [40], холодную [41] и горячую [42] прокатку.

Как было упомянуто, приготовленные фольги обычно покрыты тонким слоем наплавки, такой как Инкусил (59вес% Ag; 27,25вес% Cu; 12,5вес% In; 1,25вес% Ti) для того, чтобы улучшить её смачиваемость с припоем [43]. Соединяемые материалы так же могут быть покрыты слоем Инкусила или других материалов, таких как Au и Ni для увеличения смачиваемости на поверхности деталей. Затем приготовленные фольги зажимаются между соединяемыми материалами, после чего в ней локально инициируется реакция с помощью искры или другого теплового импульса. Процесс может проходить в различных атмосферах, включающих воздух, инерт (т.е. аргон) и вакуум. Также к сборке прикладывается давление, как было показано для увеличения смачиваемости и улучшения качества получаемого соединения [43].

Публикации, посвященные соединению материалов, в основном сфокусированы на металлах, но в виду быстрых процессов нагрева и охлаждения, получаемых при СРФ, было продемонстрировано соединение аморфных металлических стекол без прохождения кристаллизации [44, 45].

Пара примеров использования металлов включает нержавеющую сталь [46, 47] и титановые сплавы [48]. В этих случаях (как и со стеклами на базе циркония) [44, 45] выбранной реакционной системой была алюминий никель (Al–Ni).

Фольги были распылены на магнетроне, чередуя слои Al и Ni и подбирая их толщину (приблизительно 3:2 соответственно) с целью получения атомного соотношения 1:1. Например, реакционная фольга (толщиной от 70 до 170 мкм) была зажата между двумя слоями AuSn припоя толщиной 25 мкм, а затем помещена между двумя 25 мм соединяемыми образцами из нержавеющей стали. Во время процесса соединения к сборке прикладывалось внешнее давление в 100 МПа. Для сравнения, образцы из нержавеющей стали были соединены в печи, путем зажимания AuSn припоя между соединяемыми образцами и нагрева выше температуры плавления припоя.

Микрофотография СЭМ на Рисунке 3 показывает, что припой полностью расплавился и выдавился из-за приложенного давления в трещины, образовавшиеся в прореагировавшем продукте фольги, увеличивая тем самым свойства соединения. Начальная толщина припоя была 25 мкм, в то время как в соединенном образце она снизилась до нескольких микрон. Таким образом, можно сделать вывод, что смачивание участвовало в процессе соединения и впоследствии даже могут быть использованы припои с более высокой температурой плавления.

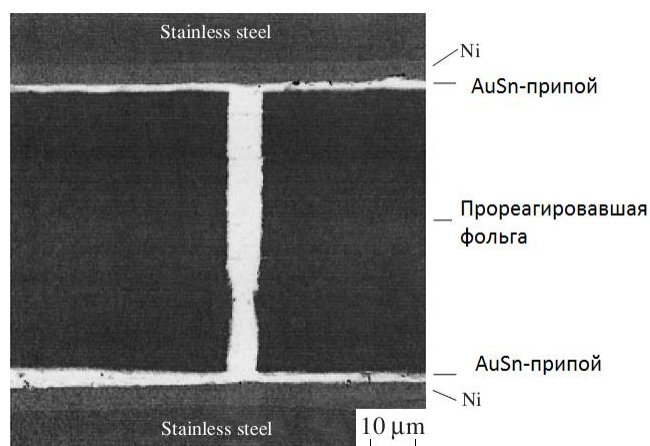


Рисунок 3 – Микрофотография поперечного сечения образцов из нержавеющей стали, соединенных с помощью реакционной фольги.

Все соединенные образцы были протестированы на сдвиговую прочность на установке Instron, при этом были получены довольно интересные результаты. Использование фольг позволяет создать более прочное соединение, чем использование традиционного припоя. Образцы, соединенные в печи, имели прочность на сдвиг в районе 38 МПа. Прочность на сдвиг образцов, соединенных методом горения, растет с увеличением толщины фольги с 2 до 40 мкм. Однако, дальнейшее увеличение толщины не приводит к значительным результатам, так как образцы, соединенные с помощью фольг толщиной от 40 до 190 мкм, имели прочность 48 ± 3 МПа.

Можно заключить, что СРФ – это эффективный метод для соединения не сильно тугоплавких материалов. Также стоит отметить, что тонкие и гибкие фольги могут быть использованы для соединения комплексных поверхностей. Однако ограниченная коммерческая доступность и подготовка сложных

реакционных композиций фольга-припой делает эту технологию относительно дорогой и менее привлекательной для многих применений.

1.3.2. Горение безгазовых составов в зазоре при сварке/пайке материалов

Для соединения материалов с помощью реакционных слоев или лент необходимо обеспечить осуществление самораспространяющегося режима реакции в тонком слое, расположенном между соединяемыми материалами. Тепло, выделяемое при реакции безгазового горения в реакционном слое, передается соединяемому материалу и прогревает некоторый слой вблизи соединения. Соединяемый материал является инертным в тепловом смысле, так как тепло в нем не выделяется. Температура на границе реакционный слой - инерт может варьироваться в широких пределах, от комнатной температуры до адиабатической температуры горения, в зависимости от соотношения тепловых активностей этих слоев. Тепловая активность определяется как $\varepsilon = \sqrt{\lambda \rho c}$, где λ - теплопроводность материала, ρ - плотность, c - удельная теплоемкость. Если тепловая активность инертного материала намного превосходит тепловую активность реакционного слоя, тепло, поступающее через границу раздела, быстро диссипирует на всю толщину инертного материала, и температура на границе остается равной температуре инертного материала, то есть близкой к температуре окружающей среды. В противоположном случае температура на границе после сгорания реакционного слоя близка к температуре горения, а прогревается лишь тонкий слой инерта вблизи границы слоев. Очевидно, что второй случай более благоприятен для соединения деталей сваркой. На практике

соотношение тепловых активностей принимает некоторое промежуточное значение. В Таблице 1 приведены тепловые активности при комнатной температуре для некоторых материалов и соединений, образующихся при безгазовом горении.

Таблица 1 Теплофизические свойства и тепловые активности некоторых материалов.

Материал	Теплопроводность λ , Вт/м·К	Удельная теплоемкость c , Дж/кг·К	Плотность ρ , г/см ³	Тепловая активность $\varepsilon = \sqrt{\lambda \rho c}$, Вт·с ^{0,5} /м ² ·К
Ti	22,3	531	4,5	7300
Ni	90,4	443,6	8,9	18894
Al	236	903	2,7	23979
Cu	401	385	8,9	37135
C (графит)	~330 (зависит от марки графита)	714	2,0 – 2,2	~22250
Углерод- углеродные композиционные материалы	6 – 120 (зависит от марки УУКМ и направления теплового потока)	680 - 2000	1,3 – 1,95	2300 - 21600
NiAl	~75	546	5,9	~15560
TiC	29	697	4,9	9950
Ti ₅ Si ₃	~13	390	4,3	~4690

Видно, что тепловая активность продуктов безгазового горения (последние три строки в Таблице 1), как правило, меньше тепловой активности металлов, поэтому температура на границе активного слоя и свариваемого материала меньше, чем адиабатическая температура горения. Учитывая, что для соединения материалов в режиме горения требуется наличие расплава на границе раздела, можно выделить два подхода к решению данной проблемы. Первый –

использование низкоплавких припоев, в этом случае сварка заменяется пайкой. Такой подход применяется при использовании многослойных нанофольг Ni/Al [21], он подходит для соединения чувствительных к нагреву материалов и изделий. Второй подход предполагает использование реакционных слоев с настолько высокой температурой горения, которая обеспечивает плавление и растекание одного из металлических компонентов смеси на границе раздела, несмотря на неблагоприятное соотношение тепловых активностей. Таким составами могут быть Ti+C (3300 K), 5Ti+3Si (2600 K), Ni+Al (1900 K) и другие.

Материалы, обладающие высокой теплопроводностью и тепловой активностью, такие, как медь, плохо подходят для сварки, их соединение в режиме горения целесообразно проводить с помощью пайки. Реакционная сварка наиболее перспективна для соединения тугоплавких материалов с умеренной тепловой активностью: керамик, пористого графита, некоторых видов углерод-углеродных композитов. При этом образующиеся в результате реакции продукты являются тугоплавкими и жаропрочными фазами, что должно обеспечить прочность соединения и при повышенных температурах. Перспективными элементами для формирования сварного шва при соединении углеродных материалов являются титан и кремний, так как расплавы этих элементов хорошо смачивают углерод, при этом образуются тугоплавкие карбиды TiC и SiC [49].

В теории горения рассмотрены два предельных случая горения реакционного слоя в зазоре между инертными материалами: горение термически

тонких и термически толстых слоев [50, 51]. Схематично они показаны на Рисунке 4.

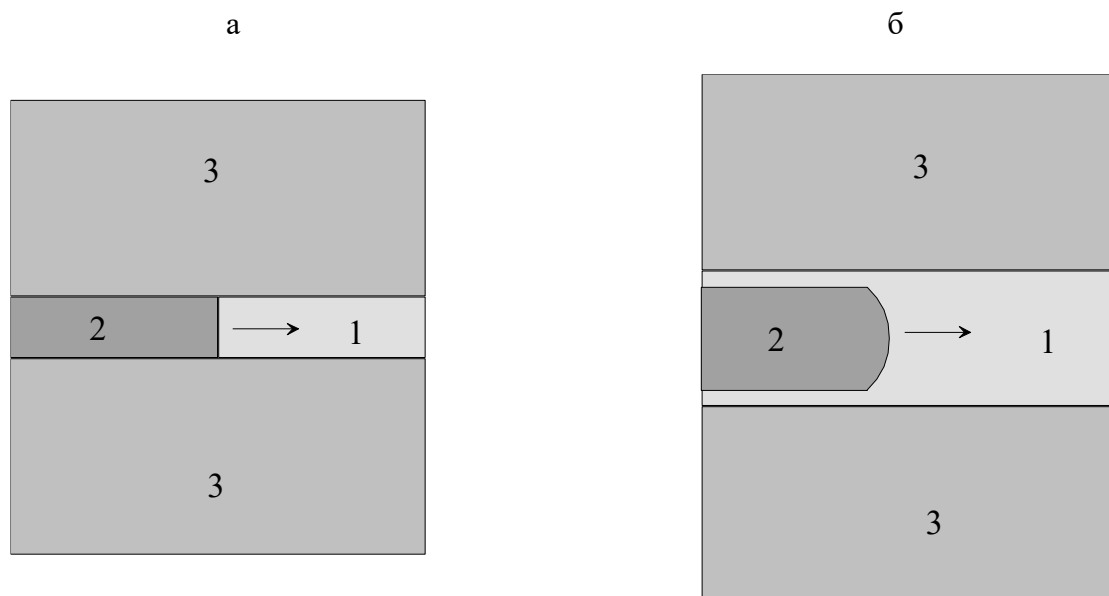


Рисунок 4 - Схема безгазового горения термически тонкого (а) и термически толстого (б) слоя: 1 – реакционный состав, 2 – конденсированные продукты горения, 3 – соединяемые материалы. Стрелками показано направление распространения фронта волны горения.

В случае термически тонкого слоя фронт горения плоский, распределение температуры поперек слоя отсутствует. При горении термически толстого слоя в направлении, перпендикулярном слою, существует значительный градиент температуры, фронт горения изогнутый, а между продуктами сгорания и инертным материалом остается слой непрореагировавшего вещества. Очевидно, что для задач соединения материалов больше подходит горение термически тонкого слоя.

Как следует из теории горения, распространение реакционной волны в термически тонком слое между двумя слоями инертного вещества возможно при толщине реакционного слоя больше некоторой критической величины. Значение критической толщины реакционного слоя может быть рассчитано по формуле [51]:

$$d_{cr} = \frac{(T_c - T_0) E a_f}{R T_c^2 U \gamma_{cr}} \left(\frac{(\lambda \rho c)_i}{(\lambda \rho c)_f} \right)^{0,5}, \quad (8)$$

где T_c – температура горения в отсутствие теплотерь (адиабатическая температура), T_0 – начальная температура, E – энергия активации реакции горения, $a = \lambda / \rho c$ – температуропроводность, R – универсальная газовая постоянная, U – скорость горения в отсутствие теплотерь, индексы i и f относятся к инерту и к реакционной смеси, соответственно, γ – безразмерный параметр, характеризующий величину тепловых потерь из зоны химической реакции в инерт. На высокотемпературном пределе горения критическое значение данного параметра лежит в интервале $0,37 < \gamma_{cr} < 0,54$ [51]. Оценки по формуле (8) для обычных порошковых СВС-составов, со скоростями горения порядка сантиметров в секунду, дают критические значения толщины слоя порядка миллиметров. Для того, чтобы получить более тонкий слой, приемлемый для сварки материалов, нужно увеличить температуру и скорость горения. Для этого могут применяться методы механического структурирования и активирования реакционного состава, дополнительный подогрев места соединения, горение пористых составов с последующим быстрым уплотнением и другие методы.

1.3.3 Механическое активирование СВС составов

Как было отмечено в предыдущей главе, для использования тонкого слоя реакционного состава при соединении материалов зачастую необходимо повысить его реакционную способность. Одним из наиболее эффективных методов воздействия на процесс СВС является механическая активация (МА) в высокоскоростных планетарных шаровых мельницах, атриторах и других устройствах. В таких аппаратах порошковая смесь подвергается различным видам механического воздействия, в результате которого происходит уменьшение размера обрабатываемых частиц, увеличивается площадь контакта между ними, повышается их дефектность, а также происходит очистка поверхности от оксидных плёнок и примесей.

В общем случае, процесс механической обработки твёрдого вещества в планетарной мельнице представляет собой комбинацию давления и сдвиговой деформации. Отличие между обработкой в различных аппаратах заключается в количестве энергии, которое передается мелющими шарами. Применительно к центробежным мельницам количество передаваемой энергии зависит от режима движения шаров в барабане мельницы.

Е.Н. Жирновым [52] выделены три режима движения шаровой загрузки:

а) истирание (скольжение), при котором материал движется относительно стенки барабана в направлении, противоположном движению барабана, при этом основное воздействие на порошок – истирающее; б) перекачивание (удар), которое описывается криволинейной траекторией движения материала, этот режим характеризуется одновременным ударным, истирающим и

раздавливающим воздействием; в) вихревой, при котором материал, двигаясь по пологой криволинейной траектории, заполняет весь объем в барабане и свободный пробег шара в барабане значителен, поэтому шар, двигаясь с большой скоростью, разрушает частицу преимущественно ударом.

Во время обработки в мельнице, если не учитывать закритический режим работы, при котором не происходит заметного влияния на обрабатываемый материал, частицы порошка подвергаются многократному расплющиванию, холодной сварке, разрушению и повторной сварке. Всякий раз, когда сталкиваются два стальных шарика, некоторое количество порошка оказывается в промежутке между ними. Сила удара пластически деформирует порошкообразные частицы, приводя к либо к упрочнению, либо к разрушению. Новые поверхности, создаваемые при обработке, позволяют частицам свариваться друг с другом, что приводит к увеличению их размера. Так как на ранних стадиях частицы являются мягкими (если мы используем пластичные материалы или сочетание пластичных и хрупких), их склонность к сварке и образованию больших частиц довольно высока.

Композиционные частицы на данном этапе имеют характерную слоистую структуру, состоящую из различных комбинаций исходных составляющих. При продолжении деформации частицы упрочняются и разламываются по механизму усталостного разрушения. Фрагменты, полученные по этому механизму, могут продолжать сокращаться в размерах в отсутствие сильных сил агломерации. На этой стадии тенденция к разрушению преобладает над холодной сваркой. В связи

с продолжающимся воздействием мелющих шаров, структура частиц изменяется, но размер частиц продолжает оставаться прежним. При этом, расстояние между слоями в частице уменьшается, а количество слоёв увеличивается.

После обработки в течение определенного отрезка времени в барабане достигается некоторое стационарное равновесие, при котором устанавливается баланс между скоростью сварки, которая имеет тенденцию к увеличению среднего размера частиц, и скоростью измельчения, которая имеет тенденцию к уменьшению среднего размера композиционных частиц. Более мелкие частицы способны выдерживать деформация без разрушения и, как правило, сварены в более крупные куски [53].

Таким образом, можно сделать вывод, что исходная порошковая смесь во время обработки претерпевает значительные структурные изменения, что впоследствии с увеличением времени активации может привести к частичному или полному растворению одного компонента смеси в другом (механическое легирование), либо реагенты могут вступить в химическую реакцию друг с другом (механосинтез). Применительно к процессу СВС выбирается такое время обработки материала, при котором в барабане не происходит химической реакции или фазовых превращений, но при этом происходит изменение его реакционной способности за счёт изменения микроструктуры. В реакционных смесях это выражается в снижении температуры инициирования реакции, увеличении скорости горения при тех же условиях зажигания, расширении пределов горения и повышении глубины реагирования. При этом после активации удастся

инициировать процесс СВС в слабоэкзотермических системах, в которых при тех же условиях синтез был невозможен. Например, в работе [54] на системе Ti-Al было показано, что предварительная механическая обработка смеси Ti + 36%Al при ускорении мельницы 90g и продолжительности $\tau = 9$ мин позволяет реализовать безгазовое горение в образце без дополнительного подогрева.

Кроме того, для довольно большого числа СВС-систем установлено снижение температуры начала взаимодействия после предварительной механической активации [55-60]. Величина этого эффекта зависит от состава системы, природы компонентов и условий активации. Так, например, если в работах [56,57] температура начала экзотермического взаимодействия для систем Fe + (10 – 90) % Al и Nb+3Al снижается после активации на 100-250 K, то в более энергонапряженном аппарате для СВС-составов на основе Ni она снижается на 350 K [61], а для составов на основе титана на 600-700 K (состав Ti + 26%Si) [58].

Если говорить о влиянии предварительной механической активации на основные параметры СВС, такие как скорость и температура горения, то полученные данные можно разделить на две группы по интенсивности обработки: низкоэнергетические и высокоэнергетические. При низкоэнергетичном активировании длительность обработки достигает десятков часов при энергии соударения 0,1 - 0,2 Дж. В таких работах [62-66] сообщается о том, что увеличение времени активирования для большинства смесей приводит к увеличению скорости и температуры горения. Такой результат может быть связан

со снижением уровня теплопотерь при горении и увеличением глубины превращения.

Другая картина наблюдается для высокоэнергетического активирования, при котором значение энергии соударения достигает 1 – 2 Дж. На Рисунке 5 [67] показаны зависимости скорости горения и температуры горения для смеси Ni-13%вес Al от времени активирования. Стоит отметить, что эти результаты были получены при длительности обработки в течение нескольких минут.

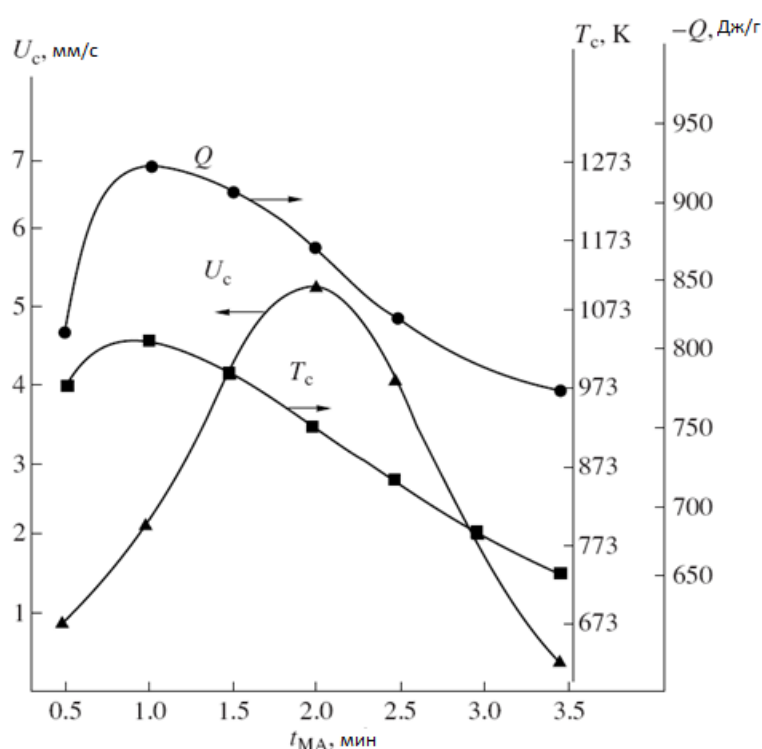


Рисунок 5 - Зависимости скорости горения, температуры горения и удельного тепловыделения от времени активирования для смеси Ni-13%вес Al[67]

Полученные результаты показывают не только возможность инициирования процесса СВС в данной смеси без дополнительного нагрева, но и увеличение скорости и температуры горения на начальном этапе активирования.

Предполагается, что интенсивная пластическая деформация во время механоактивации реакционной смеси в планетарной шаровой мельнице приводит к значительному измельчению исходных реагентов с образованием слоистых композитов и, следовательно, к увеличению площади контактной поверхности между компонентами смеси, концентрации неравновесных дефектов, и внутренних напряжений, что и приводит к увеличению скорости и температуры горения. Последующее снижение скорости горения после максимума можно отнести к «отравлению» реакционной смеси продуктами реакции. Схожие зависимости были получены для различных составов при высокоэнергетической механической обработке.

Таким образом можно сделать вывод, что предварительная механическая активация приводит к увеличению химической активности реакционной смеси. Благодаря этому такие составы могут реагировать без внешнего источника в тонком слое и в условиях больших теплотерь при соединении различных материалов.

1.3.4 Реакционная Резистивная Сварка (PPC)

Другим способом, позволяющим использовать тонкие реакционные слои для соединения материалов, является применение дополнительного подогрева смеси, который может быть осуществлён как с использованием внешней печи, так и пропусканием электрического тока через всю сборку.

При использовании внешнего нагрева, как, например, в работе [68] реализуется относительно низкая скорость нагрева (до 100 °С/мин), при этом не

только реакционный слой, но и вся сборка нагревается до температуры инициирования $T_{и}$. Хорошо известно [69], что температура инициирования для большинства традиционных безгазовых смесей равна температуре плавления наименее тугоплавкого компонента (более точно, температуре плавления эвтектики). Таким образом, достижение температуры инициирования может быть затруднено при использовании тугоплавких реагентов. Кроме того, ввиду низкой скорости нагрева, такой способ требует длительной выдержки, во время которой может произойти твердофазная реакция (до инициирования) и повлиять на состав соединительного слоя. Такое изменение состава может снизить температуру горения и количество жидкой фазы, которая появляется после инициирования. В последствии это может привести к образованию шва с низкими механическими свойствами.

Другой метод имеет некоторое сходство с традиционным методом резистивной сварки, в котором необходимое для соединения тепло выделяется за счет сопротивления потоку электрического тока, проходящего через соединяемые детали (Джоулев нагрев). Такой метод соединения материалов был использован для соединения различных материалов [70-73]. Схематическое представление установки соединения показано на Рисунке 6. Слой реакционной смеси (1) заключен между двумя дисками, которые необходимо соединить (2). Сборка (1,2) помещается между двумя электродами (3), которые подключены к источнику постоянного тока (4). Постоянный ток используется для равномерного инициирования реакции в реакционном слое. Отметим, что сопротивление

пористых сред порошка, как правило, выше, чем у композита, поэтому Джоулево тепло в первую очередь концентрируется в этом тонком слое. Электроды также являются частью пневматической системы (5), которая прикладывает нагрузку к сборке. После того, как смесь достигла температуры инициирования (T_i), реакция протекает быстро (секунды) в самоподдерживающемся режиме, достигая максимальной температуры (T_m) порядка 2800 °С. Температура в сборке может быть измерена с помощью термопары или оптической системы (7). В данной установке, компьютер (6) управляет процессом и отображает изменения в процессе.

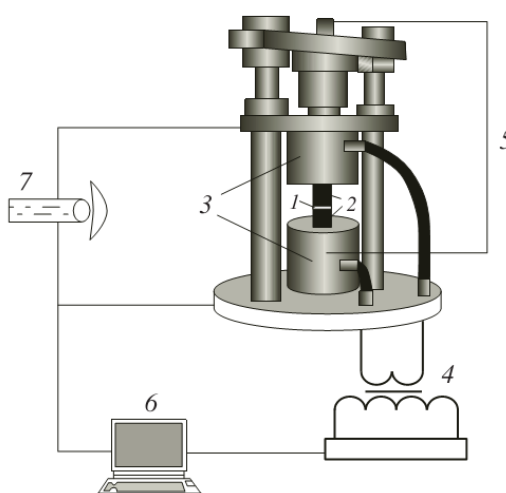


Рисунок 6 - Схема установки РРС

Типичная зависимость температуры от времени для процесса РРС приведена на Рисунке 7. Обратим внимание, что T_i (~ 1200 °С) была достигнута в очень короткий период времени (~ секунды). С момента инициирования, скорость нагрева в соединительном слое возрастает еще быстрее за счет экзотермической реакции горения, достигая температуры около 2000 °С в данном конкретном

случае. По истечении заданного Δt_1 , нагрузка на сборку увеличивается, чтобы способствовать взаимодействию между горячей реакционной средой и поверхностью материалов, подлежащих соединению. После завершения реакции образец оставляют охлаждаться. Весь процесс требует всего около 10 секунд.

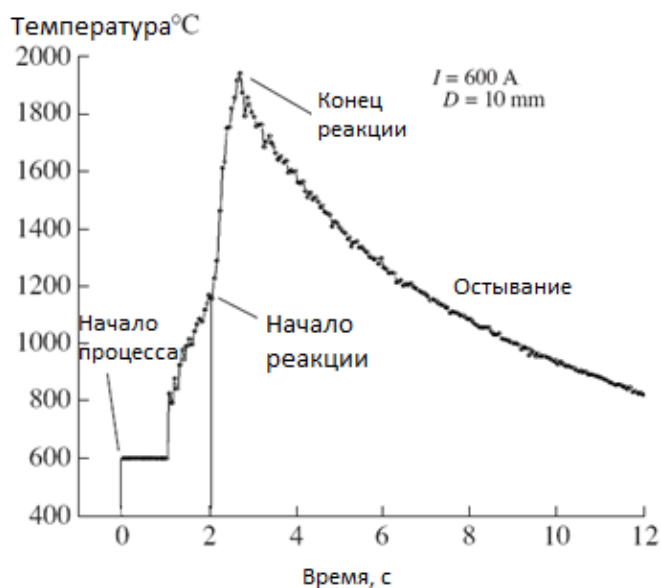


Рисунок 7 - Типичная зависимость температуры от времени для процесса РРС

Есть относительно небольшое число публикаций по использованию реакционного резистивного способа соединения материалов [70, 71, 73]. Тем не менее, объем этих публикаций охватывает различные типы композиций. В частности, этот метод был использован для соединения чрезвычайно тугоплавких материалов, например, W к Mo, графит к графиту и к W/Mo, УУКМ и суперсплавов. Для соединения было использовано широкое разнообразие

высокоэкзотермических реакционных смесей, таких как Ti-C, Ti-B, Ti-C-Ni, Zr-C и Ti-Ni.

РРС была использована для соединения твердого сплава (WC-8Co, $T_{пл} \approx 3000$ K) к стали 45 (обозначение по аналогии с AISI 1045) [71]. Реакционная среда состояла из смеси порошков Ti и Ni, спрессованная в образцы с относительной плотностью 0,7. Следует отметить, что до соединения поверхности образцов были предварительно подготовлены с использованием абразивной пасты и ацетона для обеспечения хорошего взаимодействия. После того, как сплав, реакционный слой и сталь были сложены вместе, по нормали к поверхности прикладывалось давление 10-30 МПа.

Толщина реакционного слоя варьировали от 1,0 мм до 5,0 мм, а для инициирования реакции использовался ток в диапазоне 800-1000 А. После соединения, микроструктура сварного шва исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Рисунок 8 показывает, что на границе раздела образовался плотный шов, указывающий на хорошее смачивание и расплавленный продукт (TiNi) имел достаточно времени, чтобы растечься по свариваемым поверхностям.

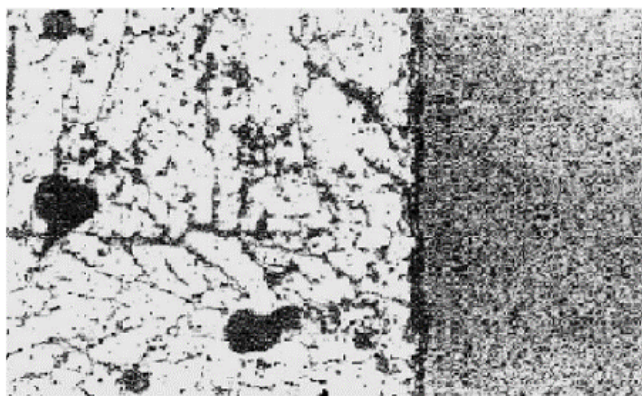


Рисунок 8 – Микроструктура в области сварного соединения между
твердым сплавом и сталью

Кроме того, механические свойства соединений, образованных между парами твердого сплава со сталью, твердого сплава и твердого сплава, и стали со сталью были протестированы. В случае стали со сталью, материал разрушился в зоне сварки. Однако для других образцов, за исключением образца, в котором для соединения твердого сплава и стали использовался самый тонкий слой, разрушение произошло по твердому сплаву.

В Университете Нотр-Дам [73], в настоящее время исследования сосредоточены на соединении УУКМ. Для исследования процесса соединения материалов методом РСС был разработан новый, компьютеризированный аппарат. Пористые прессовки порошковой смеси помещали между двумя цилиндрами из УУКМ, ток пропускали через сборку с целью перегрева в реакционном слое и инициирования реакции $Ti + C$. После начала реакции к сборке прикладывалось высокое давление (~ 50 МПа), чтобы сжать жидкий расплав и поспособствовать взаимодействию с поверхностями УУКМ, тем самым

улучшив свойства соединения. Для маленьких образцов (~ 10 мм) весь процесс занимает порядка нескольких секунд.

Микрофотография, полученная на СЭМ на Рисунке 9 показывает, что получившееся соединение очень тонкое (~ 10 мкм). Кроме того, было показано, что проникновение Ti в углеродные композиты не превышает 10 мкм по обе стороны от шва. Энергодисперсионный анализ показывает, что соединительный слой имеет, по существу, однородный состав фаз, состоящий на 75-80% масс из C и на 20-25% масс из Ti ($\text{TiC-TiC}_{0.8}$).

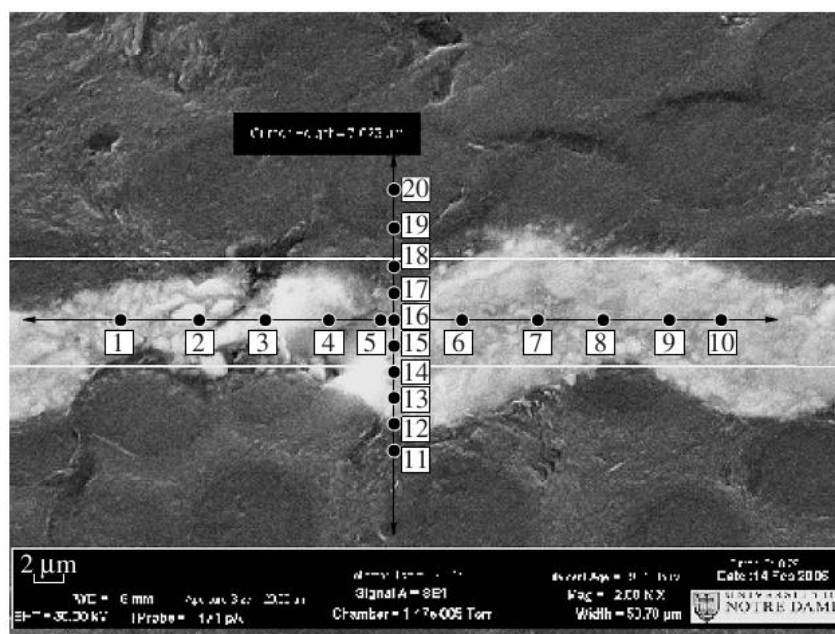


Рисунок 9 – Микрофотография типичной микроструктуры соединительного слоя между С-С композитами

Испытания на растяжение (при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) таких соединенных образцов показали, что разрушение идет не через соединяющий слой, а через УУКМ. Например, все композиты, соединённые с использованием реакционной смеси ($\text{Ti} + 0,5\text{ C}$) + 8 мас% Ni и приложенным давлением больше 20 МПа, разрушились

относительно далеко от места соединительного слоя, $\sigma \approx 10$ МПа. Следует отметить, что для образцов УУКМ при испытании на разрыв без реакционного слоя, максимальное значение напряжения, при котором происходит разрушение $\sigma = 10 \pm 1$ МПа. Этот результат указывает на то, что механические свойства соединения выше, чем у основного материала.

Одно из преимуществ, которое метод РРС имеет перед методами РС заключается в том, что он позволяет достичь температуры воспламенения в реакционной среде за очень короткий срок с последующим повышением температуры вследствие химического взаимодействия. Таким образом, тугоплавкие материалы (с температурой плавления больше 1700 °С) могут быть эффективно соединены данным методом. Однако метод РРС страдает от некоторых недостатков, например, он может быть использован в основном только для электропроводящих материалов и для образцов с большого размера обычно требуются большие электрические мощности.

1.3.4.1 Искровое плазменное спекание

Основополагающие аспекты искрового плазменного спекания (ИПС) аналогичны РРС. В действительности, с точки зрения принципа работы, оборудование выглядит практически идентично. Тем не менее, различия заключаются в способе приложения постоянного тока. В ИПС использование электрического тока является необходимым для того, чтобы способствовать процессу реакционного спекания, в то время как для процесса РРС он служит для равномерного инициирования реакции. Более того, длительное приложение

электрического тока, используемого в ИПС, может быть нежелательным при соединении некоторых материалов, так как это может привести к деградации их свойств. Еще одно отличие заключается в том, что при РРС электрический ток является постоянным, тогда как в ИПС ток подается импульсами. И, наконец, во время ИПС ток не только проходит через образец, но также и через матрицу (обычно состоящую из графита), которая окружает исследуемую систему. В последнее десятилетие ИПС привлекает много внимания, и количество публикаций в этой области постоянно увеличивается. В отличие от других методов, которые были обсуждены выше, большая часть работ по ИПС, как правило, сосредоточена на синтезе материалов. С помощью ИПС был синтезирован широкий спектр материалов: катализаторы, карбиды, твердые сплавы, композиты, диэлектрики, интерметаллиды, углеродные нанотрубки, пьезоэлектрики, материалы с памятью формы, мишени для распыления и сверхпроводники. Однако, есть лишь несколько примеров по использованию ИПС для соединения материалов. Примечательно, что соединение было продемонстрировано с нанокристаллическими материалами Ni_3Al и Ni_3Al – 40 об% TiC [74], и Mo с CoSb_3 с соединительным слоем из Ti [75].

Соединение металлического Mo с CoSb_3 напрямую (без соединительного слоя) невозможно ниже температуры разложения CoSb_3 (875 °C). По этой причине Ti был выбран в качестве промежуточного слоя, так как имеет схожий коэффициент термического расширения. Соединение было получено в два этапа. Сперва, спрессованный порошок Ti спекали на поверхности Mo при 980 °C в

графитовой пресс-форме под давлением 40 МПа и в условиях вакуума. Затем поверхность Ti была отполирована и очищена в ультразвуковой ванне с этанолом. После этого, порошок CoSb₃ спекали на поверхности Ti при 580 °C при том же давлении и вакууме. Для всех образцов при испытании на прочность при сдвиге разрушение прошло вдоль поверхности раздела Ti-CoSb₃, а среднее значение предела прочности было около 58 МПа. Для справки, прочность на сдвиг объемного материала CoSb₃ была 80 МПа.

СЭМ и ЭМ анализ показали, что на границе Ti-CoSb₃ появилось два промежуточных слоя. Ближе к CoSb₃ был слой (~ 5 мкм), который состоял из Ti и Sb в молярном соотношении 1:1, а слой на границе со стороны Ti (~ 1-2 мкм) состоял из трех элементов: Ti, Co и Sb. На другой границе между Mo и Ti, содержание Mo и Ti изменялось постепенно вдоль слоя толщиной около 50 мкм. Mo и Ti способны образовывать твердый раствор в широком диапазоне составов, и получающееся постепенное изменение в границе раздела приводит к прочному соединению. Электрический потенциал соединения был измерен методом отбора четырех точек.

Соединение и последующее спекание различных нанокристаллических материалов (Ni₃Al/Ni₃Al–TiC) было достигнуто путем помещения прессовок синтезированного порошка в пресс-форму для ИПС, которую нагревали до 1100 °C со скоростью около 150-200 °C/мин при приложении одноосного давления в 65-80 Мпа [76]. Температуру поддерживали при 1100 °C в течение 5 минут, и затем охлаждали при скорости 40 °C/мин. Хорошее соединение

наблюдалось на границе раздела между порошками Ni_3Al и $\text{Ni}_3\text{Al-40 об\% TiC}$, РФА анализ показал, что область соединения состояла как из фазы Ni_3Al , так и фазы TiC ; вдали от соединительного слоя присутствовали объемные материалы соответствующих желаемых составов (Ni_3Al и $\text{Ni}_3\text{Al-40 об\% TiC}$).

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что ИПС является привлекательным подходом для синтеза уникальных материалов, которые не могут быть получены без "каталитического" влияния электрического поля. Тем не менее, подход РРС, который был разработан специально для сварки материалов, является более мощным инструментом, который позволяет соединять различные составы, полученные с помощью ИПС, а также многие другие.

1.3.5. Смачиваемость соединяемых материалов

Зачастую процесс сварки с помощью реакционных составов сопровождается плавлением соединительного слоя, приводящему к образованию связей между наполнителем и соответствующими материалами. Капиллярное течение является доминирующей физической силой, обеспечивающей хорошее соединение прилегающих поверхностей, смачивающихся металлическим расплавом. Между материалами должен быть некоторый зазор, позволяющий расплаву растекаться между поверхностями как по капилляру и приводить к соединению. Более конкретно, капиллярное течение является результатом относительной подстройки молекул жидкости друг с другом и с молекулами твердой поверхности. В действительности, на течение расплава влияют такие его свойства, как текучесть, вязкость, давление паров, а также взаимодействие с соединяемым материалом.

Явления смачивания и растекания очень важны для формирования прочных соединений при использовании реакционных составов. Другими существенными факторами, которые также должны быть учтены при сварке, это шероховатость поверхности, наличие оксидных пленок и их влияние на смачивание и растекание, а также атмосфера, при которой происходит процесс соединения.

Смачивание, пожалуй, лучше всего можно объяснить на следующем примере. Если твердое тело погружают в ванну с жидкостью и жидкость смачивает материал, то при удалении тела из ванны на нём останется тонкий непрерывный слой жидкости. Технически, сила сцепления между твердым телом и жидкостью в процессе смачивания больше когезионной силы жидкости. С практической точки зрения, означает, что смачиваемая жидкость растекается, а не «комкуется» на поверхности материала. При этом для обеспечения смачивания, желательно, чтобы материал припоя взаимодействовал с основным материалом.

Экспериментально показано, что жидкости, помещенные на твердую поверхность, обычно не полностью смачивают её, а, скорее, остаются в виде капли, имеющей определенный контактный угол между жидкой и твердой фазой (Рисунок 10). Граница между условиями смачивания и несмачивания, как правило, принимаются в качестве $\theta = 90^\circ$. Для того, чтобы жидкость смачивала материал необходимо, чтобы угол θ был меньше 90° . Растекание может быть определено как состояние, при котором жидкость полностью покрывает твёрдую поверхность. Это состояние возникает, когда θ приближается к 0° . Для

большинства систем при сварке оптимальное значение находится в диапазоне от 10° до 45° .

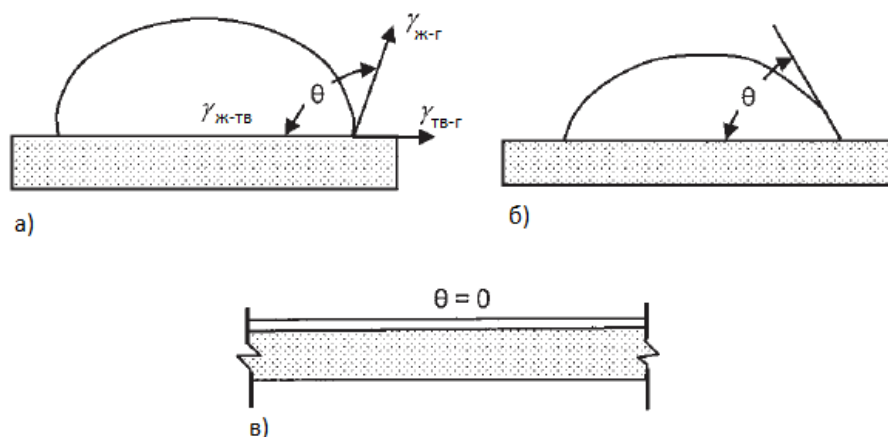


Рисунок 10 - Контактный угол θ для жидкой капли на поверхности твёрдого тела: а) $\theta > 90^\circ$, б) $\theta < 90^\circ$, в) $\theta = 0^\circ$. $\gamma_{ж-тв}$ – поверхностная энергия на границе раздела жидкость – твердое тело, $\gamma_{тв-г}$ – поверхностная энергия на границе раздела твердое тело – газ, $\gamma_{ж-г}$ – поверхностная энергия на границе раздела жидкость – газ.

Для обеспечения хорошего соединения между тугоплавкими материалами, например, углеродными композитами, необходимо не только обеспечить хорошее смачивание и адгезию, но также и достаточно высокие свойства материала сварного шва, образовавшегося при реакции. Для таких материалов перспективными являются составы на основе титана и титан-кремниевые композиции в связи с тем, что титан хорошо смачивает углерод и при этом взаимодействует с ним. Химическое взаимодействие позволяет получить тугоплавкие соединения в области сварного шва (например, TiC, SiC), которые не будут накладывать ограничения на последующее применение соединённых материалов.

1.4 Постановка задачи

Проведенный анализ литературных данных показывает перспективность использования реакционных энерговывделяющих наноструктурированных составов и лент выбранных составов Ni-Al и Ti-Si для соединения тугоплавких углеродных материалов. Для их получения необходимо решить следующие основные задачи:

- изучить влияние механического активирования (МА) на структуру и свойства реакционных смесей в системах Ni-Al и Ti-Si для получения составов с повышенной реакционной способностью.
- исследовать закономерности горения в процессе CBC МА составов Ni-Al и Ti-Si и полученных реакционных лент;
- получить неразъемные соединения углеродных материалов с использованием реакционных тепловывделяющих лент и составов с последующим исследованием их механических свойств.
- исследовать фазовый состав и структуру на границе полученных соединений.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные компоненты

В качестве исходных материалов использовались порошки титана, кремния, никеля и алюминия, выпускаемые промышленностью Российской Федерации, характеристики которых представлены в таблице 2.

Таблица – 2 Наименование и характеристика исходных порошков, использованных в работе

Название материала	Марка материала	Дисперсность, мкм
Титан	ПТС-1	≤ 50
Кремний	КЭФ-4.5 (ГОСТ 19658-81)	≤ 63
Никель	ПНК	≤ 20
Алюминий	АСД-1	≤ 20

2.2 Механическое активирование

Механическое активирование реакционных смесей проводилось в центробежных планетарных мельницах марок Fritsch Pulverisette 4 (Германия), «АГО-2» (Россия), РМ100 (Retsch, Германия) и «Активатор 2S» (Россия). Отличительной особенностью «Активатора 2S» (Рисунок 11) является возможность изменения скорости вращения планетарного диска (0-900 об/мин) и скорости вращения барабанов (0-2800 об/мин) независимо друг от друга, что позволяет проводить активирование при различных режимах механической обработки. Соотношение между их скоростями характеризуется коэффициентом

$K = \omega_2 / \omega_1$, где ω_2 – число оборотов баранов вокруг собственной оси, ω_1 – число оборотов планетарного диска.



Рисунок 11 – Планетарная шаровая мельница «Активатор 2S»

Для активирования исходные вещества в заданных массовых соотношениях загружались в барабаны мельницы вместе с размольными телами. Активирование в планетарной мельнице проводилось при следующих условиях: рабочий объем барабана – 300 мл, отношение массы шаров к массе шихты составляло 40:1, скорость вращения водила 694 об/мин. Размольными телами являлись стальные шары диаметром 6 мм. Активирование проводилось в среде аргона (4 атм). Для отделения материала от шаров содержимое просеивали через сито 05 с размером ячейки 500 мкм.

2.3 Холодная прокатка активированных составов

Холодная прокатка активированных составов проводилась на лабораторных валках ВМН-64-1Л (Украина) с вертикальной подачей порошка, представленных на Рисунке 12. Активированный порошок помещался в бункер-питатель, после

чего запускался привод валков и порошок под действием собственной массы поступал в область очага деформации.

Прокатка осуществлялась в следующих условиях: расстояние между валками – 150-200 мкм, скорость вращения вальцов – 250 об/мин, относительная плотность получаемой ленты 60-70%, толщина ленты – 250 мкм. Полученная лента представлена на Рисунке 13.



Рисунок 12 – Лабораторные валки BMH-64-1Л

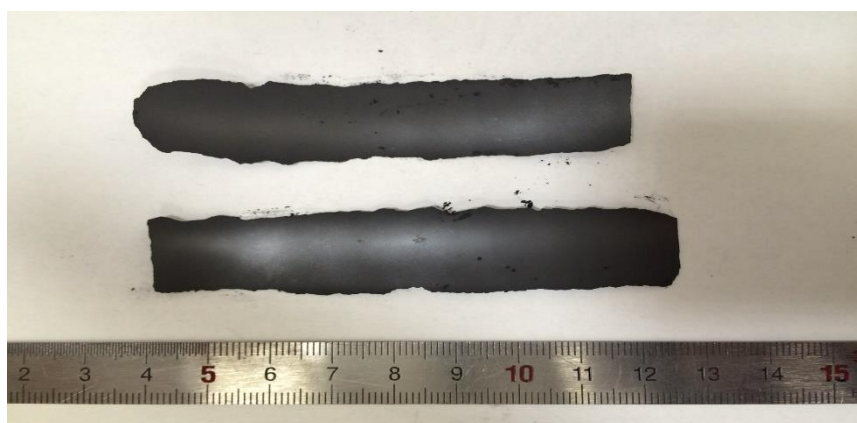


Рисунок 13 – Реакционная лента состава Ti+0.6Si

2.4 Исследование реакционной способности активированных составов

Исследования проводились с помощью высокоскоростного температурного сканера (HSTS-1) [77-80], разработанного в ИХФ НАН РА и предназначенного для изучения кинетических закономерностей реагирования в порошковых смесях в условиях быстрого нагрева. Исходная порошковая смесь помещается в конверт из тонкой металлической фольги (например, никеля) и нагревается прямым пропусканием переменного тока через фольгу. На Рисунке 14а показан готовый образец с термопарой, сваренной к фольге на том месте, где находится порошковая смесь весом от 5 до 50 мг. Приготовленный таким образом образец помещается в реакционную камеру и закрепляется на толстых токоведущих контактах для обеспечения прямого резистивного электронагрева (Рисунок 14б). Все эксперименты проводились в среде аргона при атмосферном давлении. Образцы нагревались линейно, с заранее заданной скоростью, которая варьировалась от 130 до 7800 °/мин. Основное отличие данного метода от имеющихся термографических и ДСК приборов – это большой диапазон вариации скоростей нагрева и обеспечение контролируемого режима нагрева с помощью обратной связи. В результате становится возможным решение принципиально новых задач, которые недоступны другим методам и приборам.

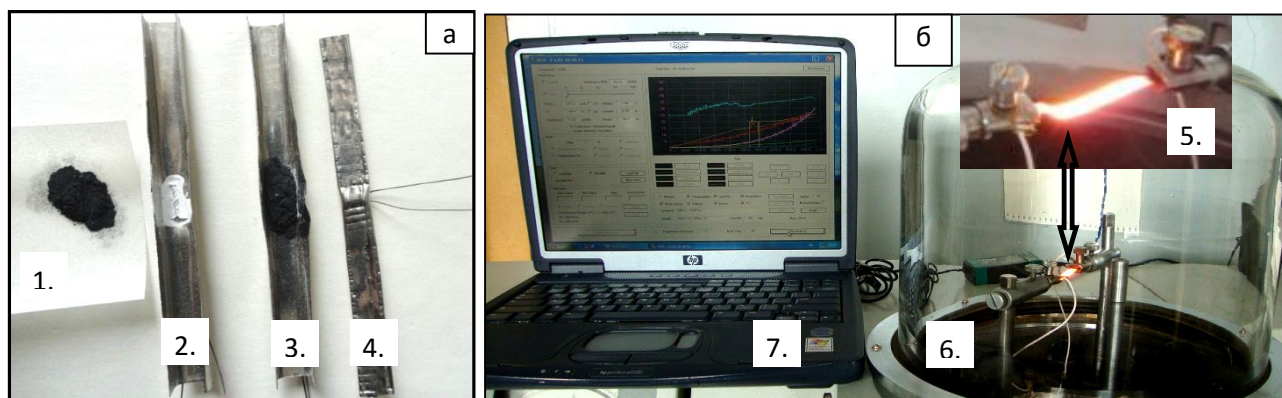


Рисунок 14 – Приготовление образцов для высокоскоростного электротермографа (а) и реакционная ячейка с нагретым образцом (б). 1 – реакционная смесь, 2 – лодочка из никелевой фольги, 3 реакционная смесь, помещенная в лодочку, 4 – конверт со смесью и термопарой 5 – нагретый образец, 6 – реакционная ячейка, 7 – компьютер для управления и регистрации параметров процесса

2.5 Соединение углеродных материалов

Схематичное изображение установки соединения материалов представлено на Рисунке 15. Слой реакционной смеси (1) помещен между двумя соединяемыми пластинами УУКМ (2). Сборка зажата между двумя электродами (3), которые подсоединены к источнику постоянного тока (4). Постоянный ток используется для равномерного инициирования реакции в реакционном слое, т.к. сопротивление порошковой смеси выше, чем у композитов, за счет этого Джоулево тепло выделяется главным образом в шихте. Электроды так же являются частью пневматической системы (5), которая подает нагрузку на сборку. Все параметры процесса, такие как начальное (F_i) и конечное (F_f) давление, прилагаемый ток (I_{\max}), время задержки между инициированием и приложением

давления (Δt_i) и др. определяются системой программируемого логического контроллера (ПЛК) (6).

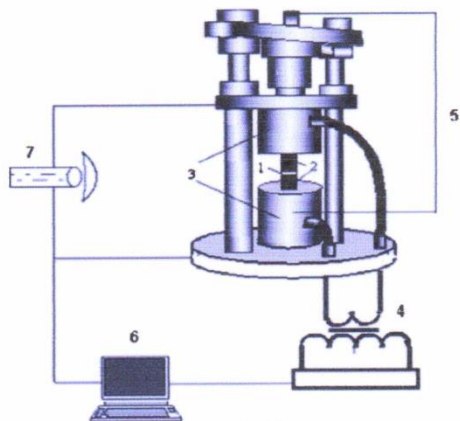


Рисунок - 15 Схематичное изображение установки для соединения разнородных материалов.



Рисунок - 16 Фотография установки для соединения разнородных материалов

После того, как смесь достигает температуры воспламенения ($T_{и}$), в ней начинает распространяться реакция (секунды) в самоподдерживающемся режиме. Температура сборки может быть измерена с помощью термопары или оптической системы (7). После достижения определенного значения Δt_i давление, приложенное к сборке, начинает резко увеличиваться, чтобы обеспечить взаимодействие между реакционной смесью соединяемыми материалами.

Для подачи постоянного тока к электродам используется высокопроизводительный сварочный источник Lincoln Electric DC-655, который способен развивать сварочный ток до 900 А за достаточно небольшой промежуток времени.

По другому варианту соединение углеродных материалов осуществлялось в установке Искрового Плазменного Спекания по схожей методике.

2.6 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Для подробного изучения морфологии и состава структурных составляющих исследуемых образцов, а также микроструктуры исходных смесей и образцов после горения, был использован метод сканирующей электронной микроскопии на установке Zeiss Ultra plus с рентгеновским микроанализатором JCXA-733 «Superprobe», JEOL, Япония. Микроструктуру образцов изучали, используя режимы SEM, «comp» и «topo» [81]. Количественную информацию о составе фаз или структурных составляющих получали методом количественного рентгеновского микроанализа, который проводился при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 0.5-1.0-107 А в автоматическом режиме по программе MZAFM, входящей в математическое обеспечение прибора JCXA-I 733. При попадании пучка электронов на объект в зависимости от порядкового номера элемента и его окружения в кристаллической структуре, часть электронов рассеивается, часть возбуждает атомы вещества объекта, вызывая при этом эмиссию характеристического излучения. Анализ энергетического спектра эмитированного рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка и атомов объекта, позволяет получить данные о составе исследуемого образца. Для определения состава какой-либо фазы обычно проводилось 3-5 независимых анализов в различных точках образца. Регистрация углов дифракции производилась в интервале от 20 до 80 градусов.

Микро- и нано- структуру, локальный химический состав и локальную атомную структуру исследовали на просвечивающем электронном микроскопе с высоким разрешением "ТИТАН" (FEI, США). Образцы для ПЭМ исследований были подготовлены с использованием Focused Ion Beam Nanolab 6000Helios (FEI, США). Тонкие прямоугольные пластины 20x20x2 мкм вырезали ионным пучком из частиц, обработанных в шаровой мельнице, с последующим утонением до 70 нм путем ионного травления.

2.7 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-4.0-07 с монохроматизированным излучением Co-K α и Cu-K α . Съемка велась в режиме шагового сканирования в интервале углов 20– 135, шаг съемки составлял 0,1, экспозиция– 4 с.

Обработка результатов проводилась в автоматическом режиме с помощью специального пакета программ, разработанного в НИТУ «МИСиС», использующего данные картотеки ASTM (American Society for Testing Materials), содержащей в настоящее время более 15000 карточек.

2.8 Расчет адиабатических температур горения

Термодинамический анализ дает возможность оценить максимальную температуру горения, а также тенденцию изменения состава продуктов горения

при изменении состава исходной шихты. Поэтому перед проведением экспериментальных исследований систем предварительно проводили термодинамический расчет. Расчет адиабатических температур проводили с использованием программы «THERMO», разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН(ИСМАН).

ГЛАВА 3 РЕАКЦИОННЫЕ ТЕПЛО ВЫДЕЛЯЮЩИЕ СОСТАВЫ Ni-Al

Интерметаллид NiAl, благодаря сочетанию таких свойств, как малый удельный вес, высокая механическая прочность при повышенных температурах, жаростойкость, а также высокая стойкость к коррозии и окислению, является привлекательным материалом для использования его в качестве промежуточного слоя при соединении различных материалов, работающих в условиях высоких температур. Одним из наиболее выгодных методов получения такого интерметаллида является метод СВС.

Как известно [61], механически активированные реакционные составы, а также реакционные ленты, полученные в системе Ni-Al обладают сравнительно низкой температурой начала реакции, поэтому их целесообразно использовать в тех случаях, когда недопустим сильный нагрев соединяемых материалов, а также в качестве иницирующих слоев в комбинации с более экзотермичными составами. Механическое активирование составов применялось не только для снижения температуры иницирования, но также было необходимым технологическим этапом получения реакционных лент. Обычная смесь порошков Ni и Al не поддается прокатке в ленту, по-видимому, вследствие сильного различия механических свойств (твердости, пластичности, модуля Юнга и др.) данных металлов. После механического активирования формируются композитные частицы, и такой порошок может быть прокатан в ленту.

3.1 Влияние механического активирования на структуру композиции Ni-Al

Стехиометрический состав Ni-Al подвергался МА в планетарной шаровой вращающейся мельнице АГО-2 с различным центробежным ускорением размольных шаров (приблизительно 20 G, 40 G и 60 G,). Реакционная смесь помещалась в стальные барабаны, в которых находились стальные шары диаметром 7-10 мм в качестве размольных тел, после этого барабаны заполнялись аргоном при давлении 1 атм. Для сравнения некоторое количество реакционной смеси подвергали обработке в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 4 при меньшем ускорении в 12 G. Отжиг порошков после МА проводили в вакууме при температурах от 120 °С до 300 °С в течение нескольких часов. Во избежание самоинициирования реакционных составов при отжиге порошки помещались тонким слоем на медную подложку. Для экспериментов по отжигу и исследования структуры были выбраны порошки после 5 мин активирования в шаровой мельнице при максимальной ускорения (60G), что близко к критическому времени обработки, которое характеризуется протеканием экзотермической реакции образования продуктов непосредственно в барабане мельницы.

Результаты РФА, представленные на Рисунке 17, отображают превращения атомной структуры после МА и отжига. Неактивированная смесь дает относительно острые и узкие пики Ni и Al (Рисунок 17а). После обработки в шаровой мельнице, эти пики становятся более широкими и менее интенсивными (Рисунок 17б), однако, никаких дополнительных пиков на

дифракционной картине не появляется. После отжига при 120 °С пиков интерметаллических фаз не обнаруживается (Рисунок 17в). Результатом отжига при 205 °С является появление многих незначительных пиков орторомбической фазы NiAl_3 , которые становятся более выраженными после отжига при 280 °С (Рисунок 17г и д). Отжиг при 300 °С приводит к образованию NiAl в качестве основной фазы (Рисунок 17е). Наконец, следует отметить, что в неактивированной смеси не появляются новые кристаллические фазы даже после отжига при высокой температуре (Рисунок 17ж). Таким образом, можно сделать вывод, что после МА и отжига в диапазоне температур 120-280 °С в смесях образуется кристаллическая интерметаллическая фаза NiAl_3 и, вероятно, следы NiAl . Образование этих фаз соответствует постепенному снижению T_n (Таблица 3). После отжига при температуре 300 °С в смеси образуется продукт NiAl и она становится неинициируемой.

На Рисунке 18 показаны структуры 100% дифракционных пиков, которые ясно показывают снижение интенсивности пика после обработки в шаровой мельнице. Этот эффект вызван усовершенствованием кристаллитов и частичным упорядочением кристаллической структуры в связи с интенсивной пластической деформацией. После отжига при умеренных температурах, 120-280 °С, пики остаются слабыми и широкими, вследствие этого отжиг не создает более совершенную кристаллическую структуру (с меньшим количеством дефектов и крупных кристаллитов).

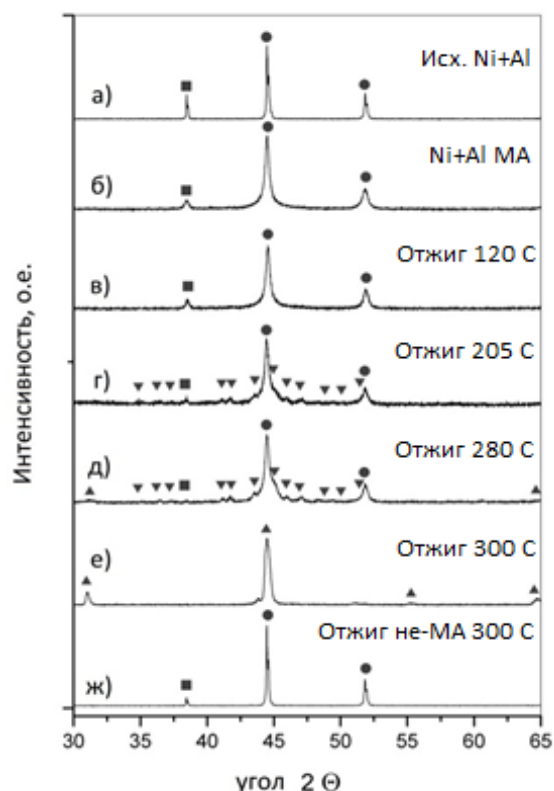


Рисунок -17 Дифракционные картины для разного времени отжига. Кругом обозначен Ni, квадратом Al, перевёрнутый треугольник - NiAl_3 ; треугольник - NiAl .

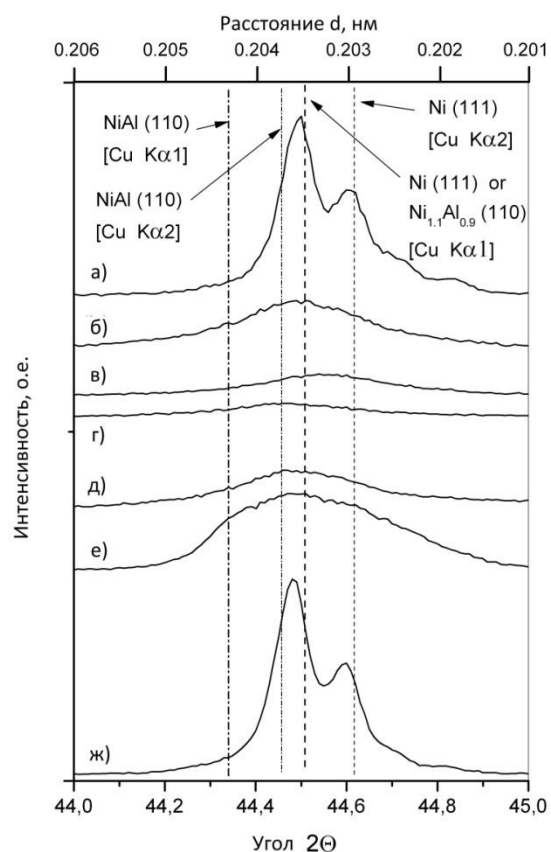


Рисунок - 18 Увеличенные пики

Таким образом, можно считать, что увеличение или уменьшение реакционной способности смеси не имеет прямой корреляции с дефектами кристаллической структуры. С другой стороны, как говорилось выше, образование промежуточных интерметаллидных фаз сопровождается уменьшением реакционной способности. Таким образом, могут быть предложены два пути образования промежуточных интерметаллидных фаз. Во-первых, фазы

могут появиться в связи с взаимодиффузией Ni и Al. Во-вторых, кристаллические фазы могут расти из неупорядоченной аморфной (или нанокристаллической) фазы, которая образуется во время МА.

Микроструктура активированных составов Ni + Al представлена на Рисунке 19. Слойная композиционная микроструктура характерна для смеси из пластичных металлов, предварительно обработанных в шаровой мельнице. Субмикронные слои образуются в связи с интенсивной пластической деформацией при обработке в мельнице (Рисунок 19а). В дополнение к Ni (темным) и Al (белым) фазам, Рисунок 19б наглядно демонстрирует существование серой фазы, главным образом в областях, богатых Al. Результат количественного микроанализа по линии, представленной Рисунке 19в показывают, что фаза Al, обогащенная после МА содержит заметное количество Ni. Эти результаты коррелируют с качественным анализом, проведенным в работе [82]. Эти результаты однозначно свидетельствуют о том, что серая фаза между слоями Ni и Al состоит из интерметаллидов или твердых растворов с различным соотношением атомов Ni и Al.

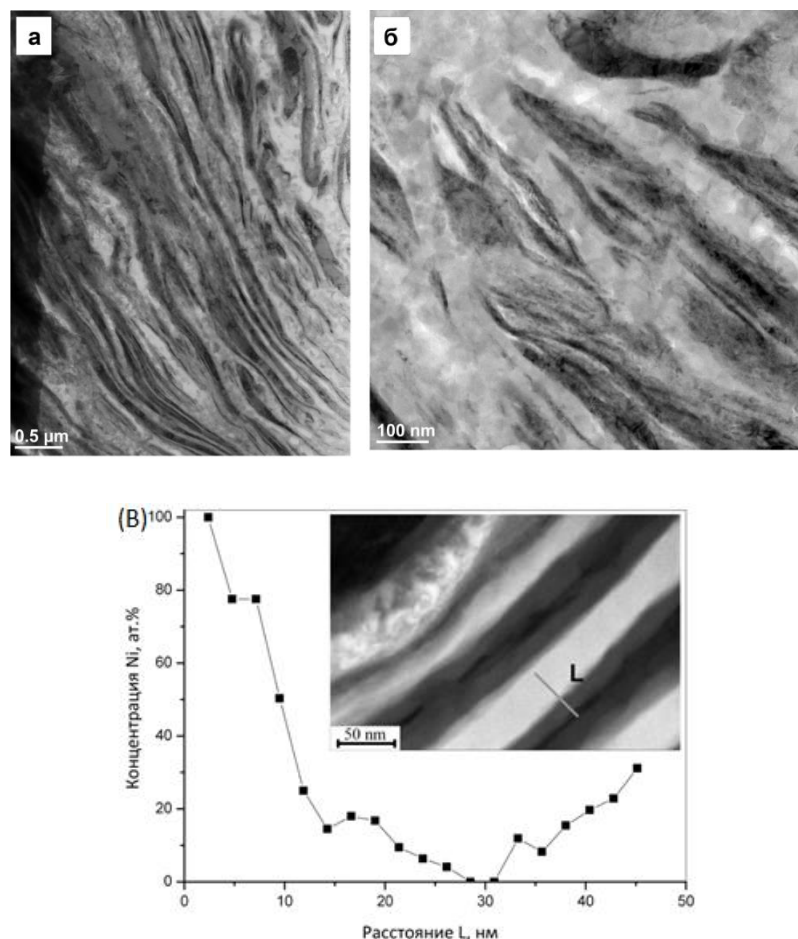


Рисунок 19 - Микроструктура активированных составов

Фотографии ПЭМ высокого разрешения, представленные на Рисунке 20, показывают атомную структуру этих фаз. Близкое рассмотрение атомной структуры показывает несколько видов кристаллического упорядочения. Области, богатые Al, часто имеют атомное упорядочение близкую к орторомбической фазе NiAl_3 (квадраты А и С). Упорядочение типа кубической фазы NiAl также было обнаружено (квадрат D). В области богатой Ni фазой, были найдены частично неупорядоченные структуры, которые могут быть определены как Ni_3Al или NiAl_3 (квадрат В). Наконец, на квадрате Е показаны области полностью неупорядоченных, аморфных структур. Таким образом, микрофотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого

разрешения и микроанализа, показывают, что смесь Ni + Al после активирования содержит нанокристаллические промежуточные фазы, которые не обнаруживаются с помощью рентгеновской дифракции. Разумно предположить, что эти фазы могут служить нанопрекурсорами экзотермической гетерогенной реакция, понижающими T_i порошковых смесей после активирования.

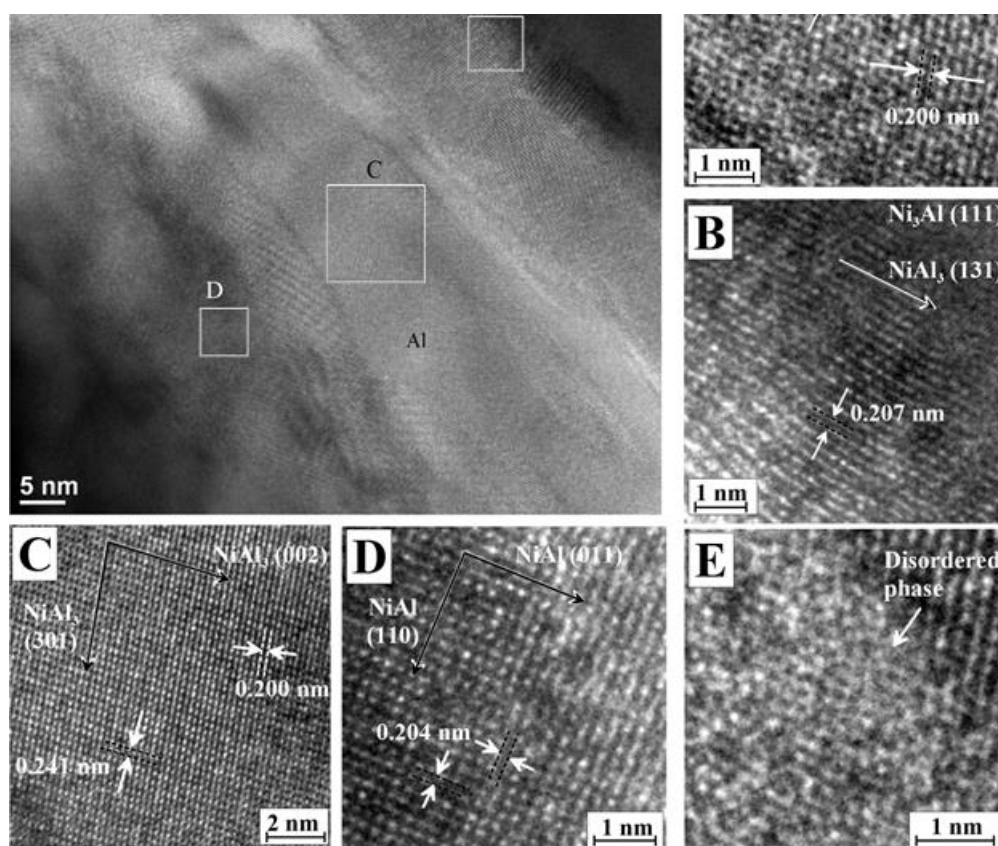


Рисунок 20 – Фотография структуры образца, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии

3.2 Влияние механического активирования на температуру инициирования состава Ni-Al.

На рисунке 21 представлены зависимости T_i от режимов механической активации для смеси Ni + Al. Результаты показывают, что реакционная

способность смеси сильно зависит от ускорения планетарной шаровой мельницы. При небольших ускорениях (12G) не было обнаружено увеличение реакционной способности (то есть, снижение $T_{и}$) даже после 1 ч активирования. Для значения ускорений равного или большего 20G наблюдается значительное снижение $T_{и}$, при этом с увеличением ускорения этот эффект проявляется сильнее. Температура самовоспламенения постепенно уменьшается с увеличением продолжительности МА до некоторого критического значения времени активирования, при котором смесь перестает воспламеняться (пунктирные вертикальные линии). Анализ РФА показал, что все негорючие смеси состояли в основном из В2 фазы NiAl. Таким образом, при определенном критическом времени механической активации реакция $Ni + Al = NiAl$ происходит в барабане.

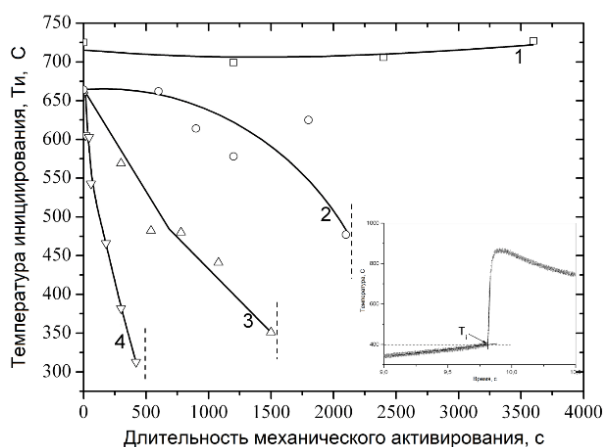


Рисунок 21 - Зависимость температуры воспламенения смеси Ni+Al в зависимости от времени активирования при различных параметрах ускорения 1) 12 G (воздух), 2) 20 G (Ar), 3) 40 G (Ar), 4) 60 G (Ar)

Влияние режима отжига на $T_{и}$ показано в Таблице 4. Отжиг не влияет на реакционную способность порошковой смеси, предварительно смешанную в

фарфоровой ступке без шарового размола. Однако, в то же время очевидно влияние на смеси, подвергшиеся обработке в шаровой мельнице. Постепенное увеличение T_i с увеличением температуры отжига ясно показывает, что влияние активирующего фактор снижается при относительно низких температурах.

Таблица 4 – Зависимость температуры инициирования T_i от режимов механического активирования и времени отжига

Режим отжига	Температура самоиницирования T_i , °C (скорость нагрева 50 °C/с)	
	Неактивированная смесь	Активированная смесь (5 мин, 60G)
Без отжига	740	440
120 °C; 6,5 часов	715	425
205 °C; 24 часов	730	490
280 °C; 6 часов	720	550
300 °C; 6 часов	735	Не загорелась

3.3 Исследование химической кинетики гетерогенной экзотермической реакции в системе Ni-Al методом скоростной электротермографии.

Для определения энергии активации реакции на неактивированных и активированных смесях Ni+Al были проведены кинетические исследования с помощью высокоскоростного сканирующего электротермографа.

Обычные методы кинетических исследований не позволяют изучать процессы, протекающие в условиях очень быстрого нагрева. Так, например, исследования на стандартных дифференциальных сканирующих калориметрах (ДСК) не дают нужных данных, так как скорости нагрева в стандартных ДСК слишком малы (1 – 100 градусов в минуту), вследствие чего еще на стадии нагрева происходит «отжиг» активных наноструктурных центров реакции, которые, как было показано выше, повышают реакционную способность активированных смесей. Таким образом можно сделать вывод, что данные, полученные на стандартных ДСК не соответствуют реальной кинетике в условиях быстропротекающих СВС-процессов. Поэтому в данной работе использовался высокоскоростной сканирующий электротермограф (Институт Химической Физики НАН РА, Армения), позволяющий исследовать кинетику химических реакций в порошковых смесях в условиях быстрого нагрева. Основой принцип действия установки заключается в прямом резистивном нагреве исследуемого образца постоянным электрическим током с возможностью регистрации и отображения основных параметров эксперимента (температура, напряжение, ток, электрическая мощность, электросопротивление) с частотой до 10 000 точек в



температуры исключительно за счет тепла, выделяющегося в результате реакции экзотермической порошковой смеси.

Для определения кинетических параметров реакции, полученные термограммы были обработаны методом Киссинджера, хорошо известным в термографии. В этом методе энергия активации рассчитывается на основе сдвига на кривой ДТА в зависимости от скорости нагрева (V_h):

$$\ln \left(\frac{V_h}{(T_{\max}^{DTA})^2} \right) = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{\max}^{DTA}} \right) \quad (9)$$

Где V_h – скорость нагрева ($^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), T_{\max}^{DTA} – максимальная температура реакции ($^{\circ}\text{C}$), A – константа, E – эффективная энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная. Стоит отметить, что для стандартного метода ДСК разница между T_{\max} и T^* незначительна, в то время как для метода высокоскоростной электротермографии при скоростях нагрева порядка 1000-2000 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ эта разница может быть значительно больше, в результате чего она может повлиять на результаты кинетических исследований.

Типичные профили температуры, которые были получены для различных смесей Ni-Al, нагретых со скоростью 2600 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, показаны на Рисунке 23. Как видно, температура начала реакции (T_0) снижается с увеличением времени активирования (Рисунок 24а). Для неактивированного порошка $T_0 = 660$ $^{\circ}\text{C}$, что является температурой плавления Al, в то время как для активированных смесей

она уменьшается до $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эти данные хорошо согласуются с полученными ранее экспериментальными данными [83, 61]. Характерные значения температуры T^* также уменьшить (Рисунок 24б). Важно отметить, что значения T^* , полученные для активированных смесей, находятся ниже температуры плавления алюминия. Это указывает на то, что максимум тепловыделения для этих систем достигается исключительно за счет твердофазных реакций. Перегрев ($\Delta T_{\text{max}} = T_{\text{max}} - T^*$), который характеризует количество выделяющейся энергии, сначала слегка увеличивается со временем активирования, достигая максимума при трёх минутах, что может быть объяснено более высокой степенью превращения реакционной смеси во время теплового взрыва из-за перемешивания реагентов на наноуровне в течение активирования. Последующее снижение (Рисунок 24в) может быть связано с взаимодействием между Ni и Al непосредственно в барабане.

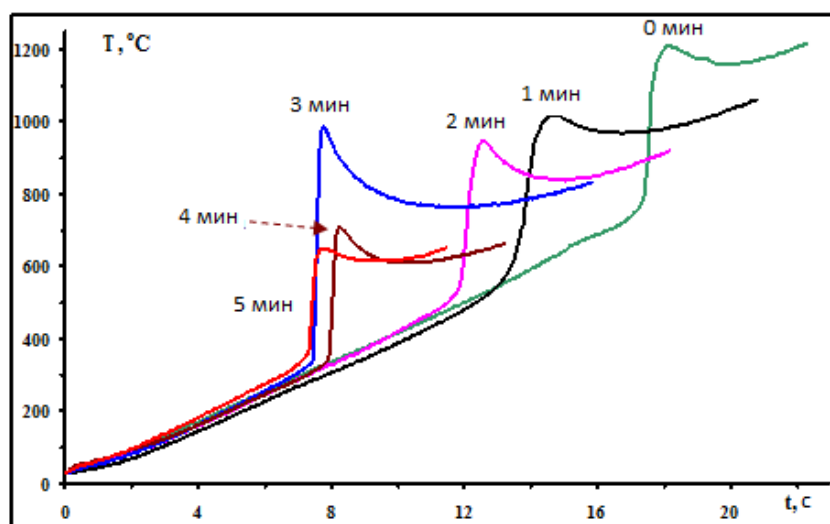


Рисунок 23 - Термограммы нагрева неактивированной и активированных смесей при скорости нагрева $2600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

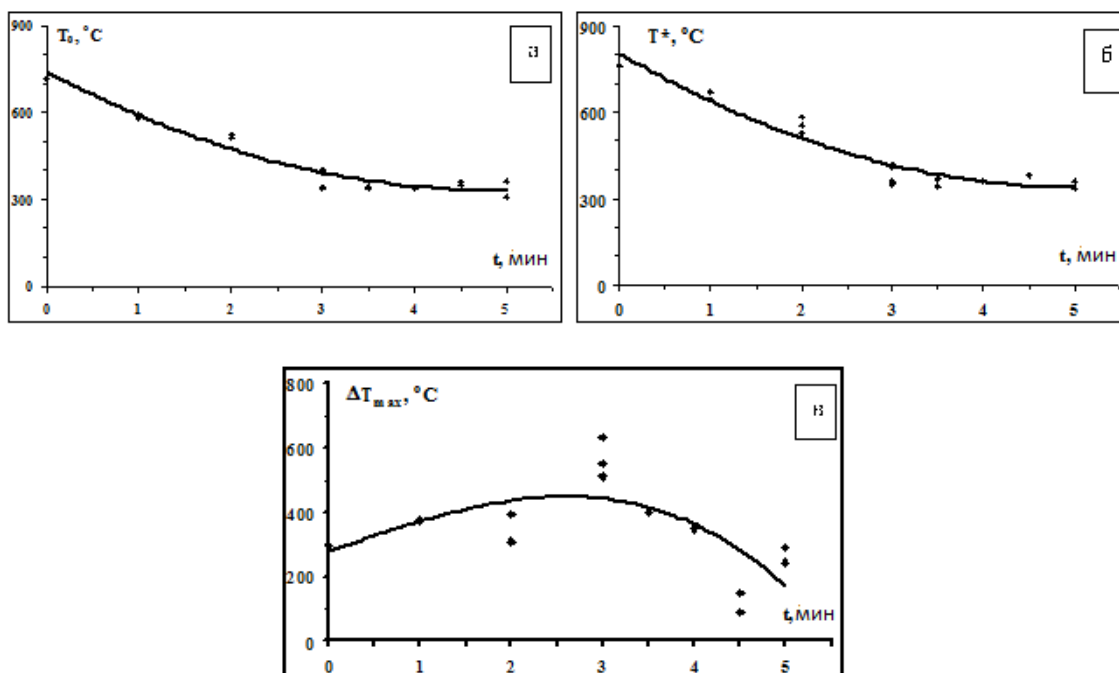


Рисунок 24 - Параметры теплового взрыва в зависимости от времени активирования; а) температура начала реакции T_0 ; б) программная температура T^* ; в) максимальный саморазогрев ΔT_{\max}

Таким образом, эти результаты подтвердили данные, полученные при относительно медленном (до 100 °C/мин) нагреве, показывающие, что механическое активирование в шаровой мельнице приводит к значительному снижению температуры начала реакции. При этом можно сделать вывод, что реакция в смеси, имеющей наноструктурные составляющие, может протекать с более полной степенью превращения при температурах, ниже температуры эвтектического превращения в системе Ni-Al.

Зависимости T_0 , T^* и ΔT от скорости нагрева для неактивированной смеси представлены на Рисунке 25. Как видно, все три параметра увеличиваются с увеличением скорости нагрева. Такое поведение T_0 и T^* характерно для

экзотермических смесей с высокими энергиями активации. Увеличение ΔT может быть объяснено тем, что температура начала реакции повышается при более высоких скоростях нагрева.

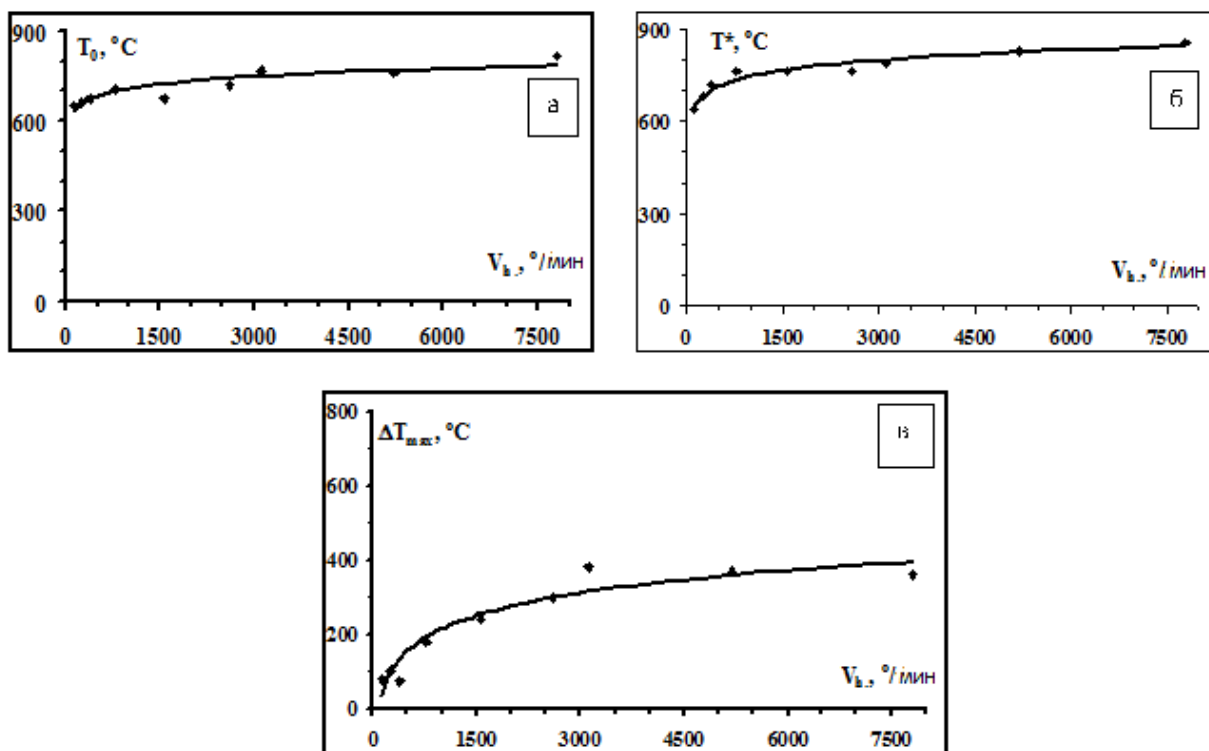


Рисунок 25 - Характерные температуры экзотермической реакции для неактивированной смеси Ni-Al в зависимости от скорости нагрева; а) температура начала реакции T_0 ; б) программная температура T^* ; в) максимальный саморазогрев ΔT_{max}

Используя уравнение (9) и данные из Рисунка 25 была построена Аррениуссовская зависимость $\ln\left(\frac{V_h}{(T^*)^2}\right) = f\left(\frac{1}{T^*}\right)$ (Рисунок 26), которая позволяет получить количественные данные об энергии активации для неактивированной

смеси Ni+Al. Согласно наклону этой прямой, энергия активации составила 155 кДж/моль.

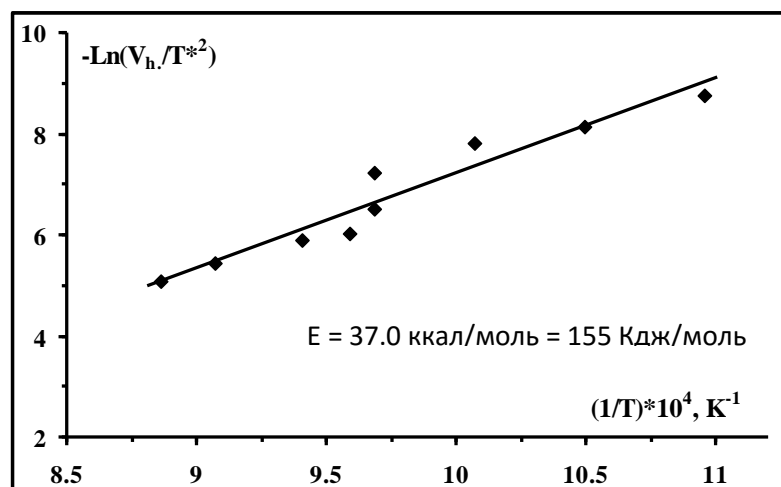


Рисунок 26 - Определение энергии активации для неактивированной смеси

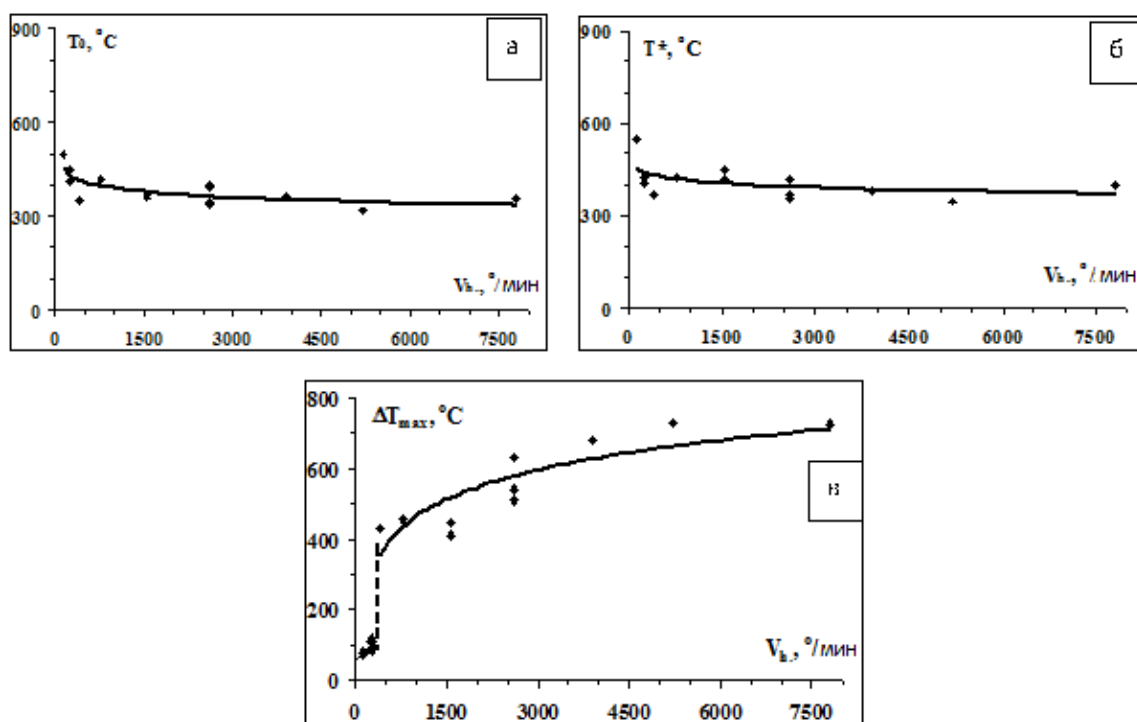


Рисунок 27 - Характерные температуры экзотермической реакции для активированной в течение 3-х минут смеси Ni-Al в зависимости от скорости нагрева; а) температура начала реакции T_0 ; б) программная температура T^* ; в) максимальный саморазогрев ΔT_{max}

На Рисунке 27 представлены зависимости T_0 , T^* и ΔT от скорости нагрева для активированной в течение 3-х минут смеси Ni-Al. Как видно, значения T_0 и T^* , находясь ниже эвтектической температуры (639°C), уменьшаются с увеличением скорости нагрева (V_h), что отличается от поведения кривых для неактивированной смеси. Кроме того, формальное применение уравнения (9) в условиях, когда T^* уменьшается с увеличением V_h приводит к отрицательному значению кажущейся энергии активации для данной системы. В связи с этим для определения энергии активации для активированных составов уравнение (9) необходимо переписать с учетом следующих допущений: 1) реакция проходит одностадийно; 2) её скорость зависит от температуры согласно закону Аррениуса; 3) $y=E/RT \gg 1$; 4) образец нагревается линейно с постоянной скоростью V . Исходя из этого уравнение 9 примет вид:

$$\ln \frac{V}{T_f^2} = -\frac{E}{RT_f} + C_2 \quad (10)$$

где, T_f – температура при эквивалентной (фиксированной) степени превращения, V – скорость нагрева, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная. Если предположить, что $T=T_{\max}$ и степень превращения равна 1 для всех экспериментов с активированной смесью, мы можем использовать $T_f = T_{\max}$ в качестве температуры в уравнении (10). График, построенный исходя из этих допущений показан на Рисунке 28. Из наклона кривой можно определить

значение энергии активации, которое составляет 83 кДж/моль. Это значение практически вдвое меньше, чем для неактивированной смеси, что говорит о снижении энергии активации реакции для смесей, в которых присутствуют наноразмерные структурные составляющие в виде нанокристаллические промежуточных фаз.

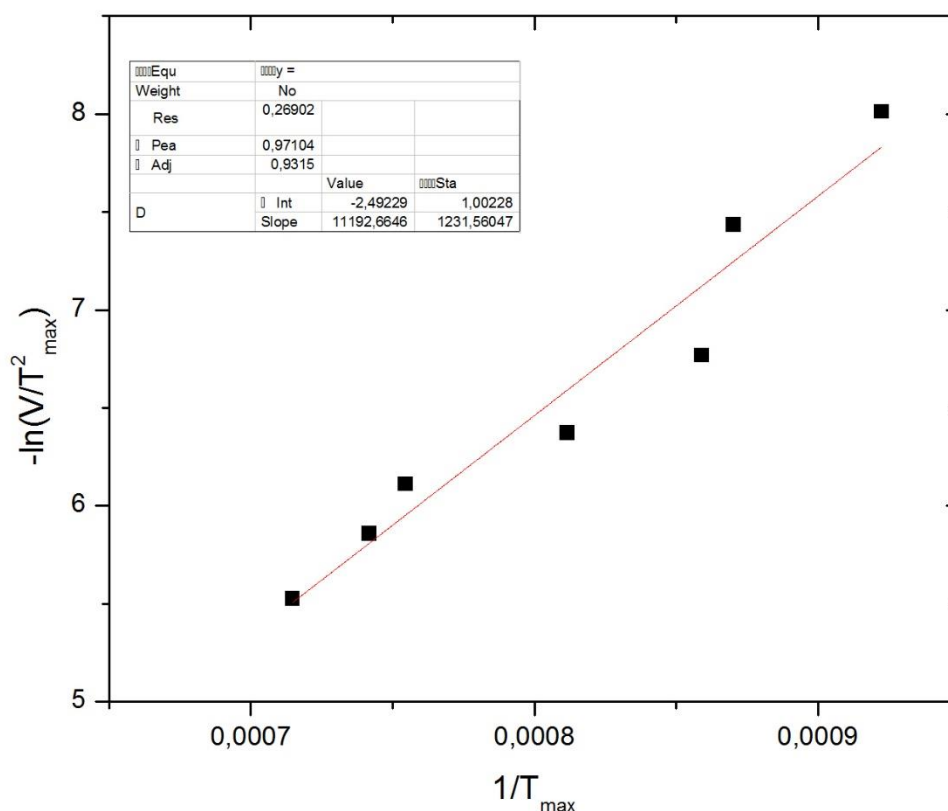


Рисунок 28 - Определение энергии активации для активированной смеси

4.4 Выводы по главе

1. Изучено влияние МА и отжига на структуру и свойства стехиометрической смеси Ni-Al. Показано, что кратковременная обработка приводит к снижению температуры инициирования гетерогенной реакции в смеси. Такой результат объясняется тем, что во время активации происходит

образование нанокристаллических и аморфных промежуточных фаз, которые могут служить центрами образования интерметаллидной фазы, тем самым увеличивая реакционную способность смеси.

2. Исследовано влияние быстрого нагрева на активированные и неактивированные реакционные смеси. Для неактивированных смесей было отмечено, что температура инициирования реакции равняется или превышает температуру плавления эвтектики в системе Ni-Al и не зависит от скорости прогрева. В случае же активированных составов реакция начинает протекать при температурах ниже плавления эвтектики.

ГЛАВА 4 РЕАКЦИОННЫЕ ТЕПЛО ВЫДЕЛЯЮЩИЕ ЛЕНТЫ Ti-Si

Силициды переходных металлов, в частности силицид титана, представляет большой интерес для различного инженерного применения ввиду его уникальных свойств. Благодаря высокой температуре плавления ($2130\text{ }^{\circ}\text{C}$), низкой плотности ($4,32\text{ г/см}^3$), высокой твердости ($11,3\text{ ГПа}$), хорошей прочности при повышенной температуре, отличной сопротивляемости ползучести и высокой стойкости к окислению, Ti_5Si_3 рассматривается как перспективный высокотемпературный конструкционный материал. В настоящее время методы получения Ti_xSi_y в целом можно разделить на синтез горением, динамическое или ударное уплотнение, реакционное горячее прессование и механическое легирование. Благодаря преимуществу во времени и экономии энергии метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получил широкое применение при получении таких соединений.

Состав $\text{Ti}+0,6\text{Si}$ является весьма перспективным для соединения углерод-углеродных материалов благодаря хорошей смачиваемости углерода расплавами титана и кремния и возможности формирования тугоплавких карбидов TiC и SiC . Однако эта система обладает сравнительно высокой температурой иницирования реакции, что приводит к необходимости прогревать соединяемые материалы или детали до высокой температуры перед проведением соединения. Для того, чтобы снизить температуру самовоспламенения, реакционная смесь подвергалась механическому активированию.

4.1 Влияние механического активирования на структуру композиции Ti-Si

Активирование порошковой смеси $Ti+0.6Si$ проводилось с использованием планетарной шаровой мельницы Активатор 2S. Скорость вращения водила и барабанов составляла 700 и 1400 оборотов в минуту соответственно. Смесь была помещена в 250 мл барабан из нержавеющей стали и подвергалась высокоэнергетической механической обработке в атмосфере аргона и в течение 1-15 минут. Давление аргона составляло 0,4 МПа. В качестве мелющих тел использовались шары из нержавеющей стали диаметром 6 мм. Соотношение массы шаров к массе загрузки составляло 40:1.

Характерные рентгеновские спектры для состава $Ti+0,6Si$ в зависимости от времени активирования представлены на Рисунке 29. Как видно, на начальном (1-3 мин) этапе смесь претерпевает незначительные изменения во время высокоэнергетической механической обработки. За это время происходит снижение интенсивности и уширения пиков кремния, связанное с его аморфизацией. После 3-х минут происходит резкое изменение дифракционной картины, связанное с прохождением реакции в обрабатываемом материале, после которой в барабане присутствует только фаза Ti_5Si_3 .

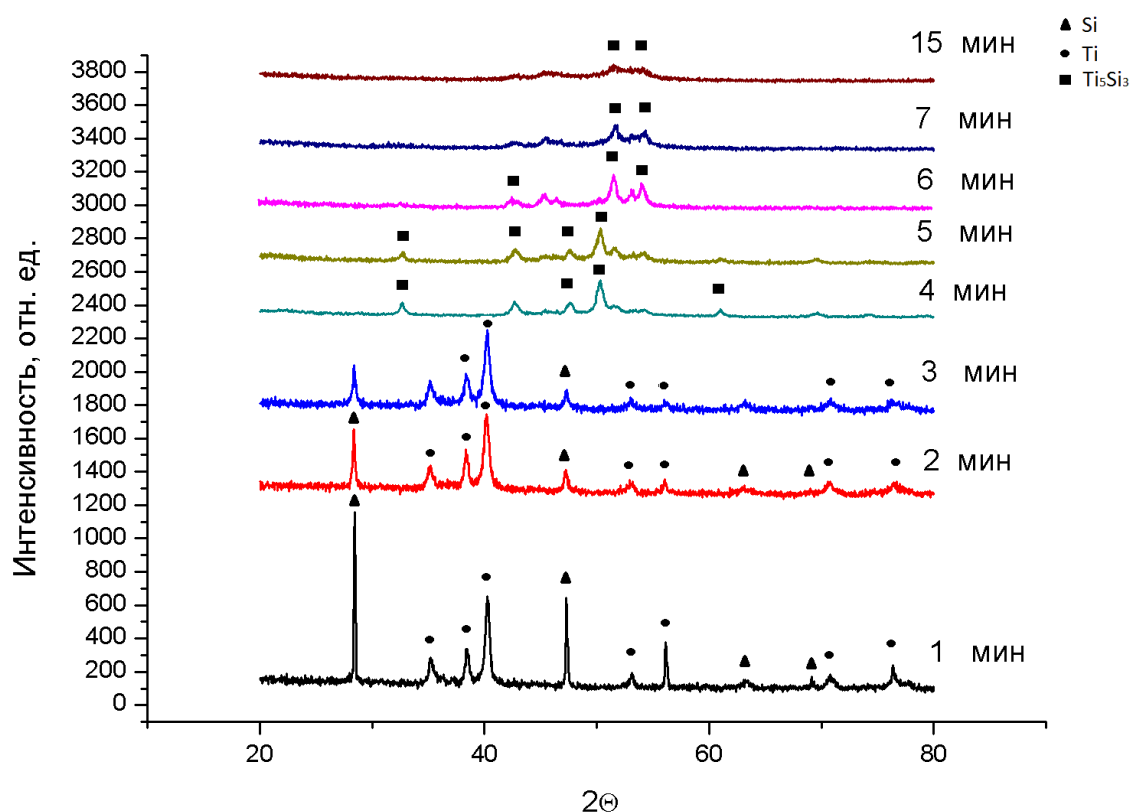


Рисунок 29 - Рентгенограммы активированных смесей в зависимости от времени обработки.

На Рисунке 30 представлены микрофотографии активированных составов при различном времени высокоэнергетической механической обработки, а так же соответствующие изображения поперечного сечения частиц. Как можно заметить, 1 минута обработки (Рисунок 30а) не приводит к сильному изменению частиц титана и кремния в размере. После 3 минут (Рисунок 30б) происходит заметное снижение размера частиц, причем кремний измельчается до размера ~ 5 мкм и распределяется по поверхности титана. Такие частицы подвергаются интенсивному воздействию мелющих шаров, за счет чего они многократно сплюсциваются и образуют слоистые композиты путем их сваривания с другими

частицами (Рисунок 30д). Впоследствии, после трех минут МА в барабане между реагентами происходит химическая реакция, которая приводит к образованию хрупкой фазы Ti_5Si_3 , которая измельчается с увеличением времени обработки (Рисунок 30в, е).

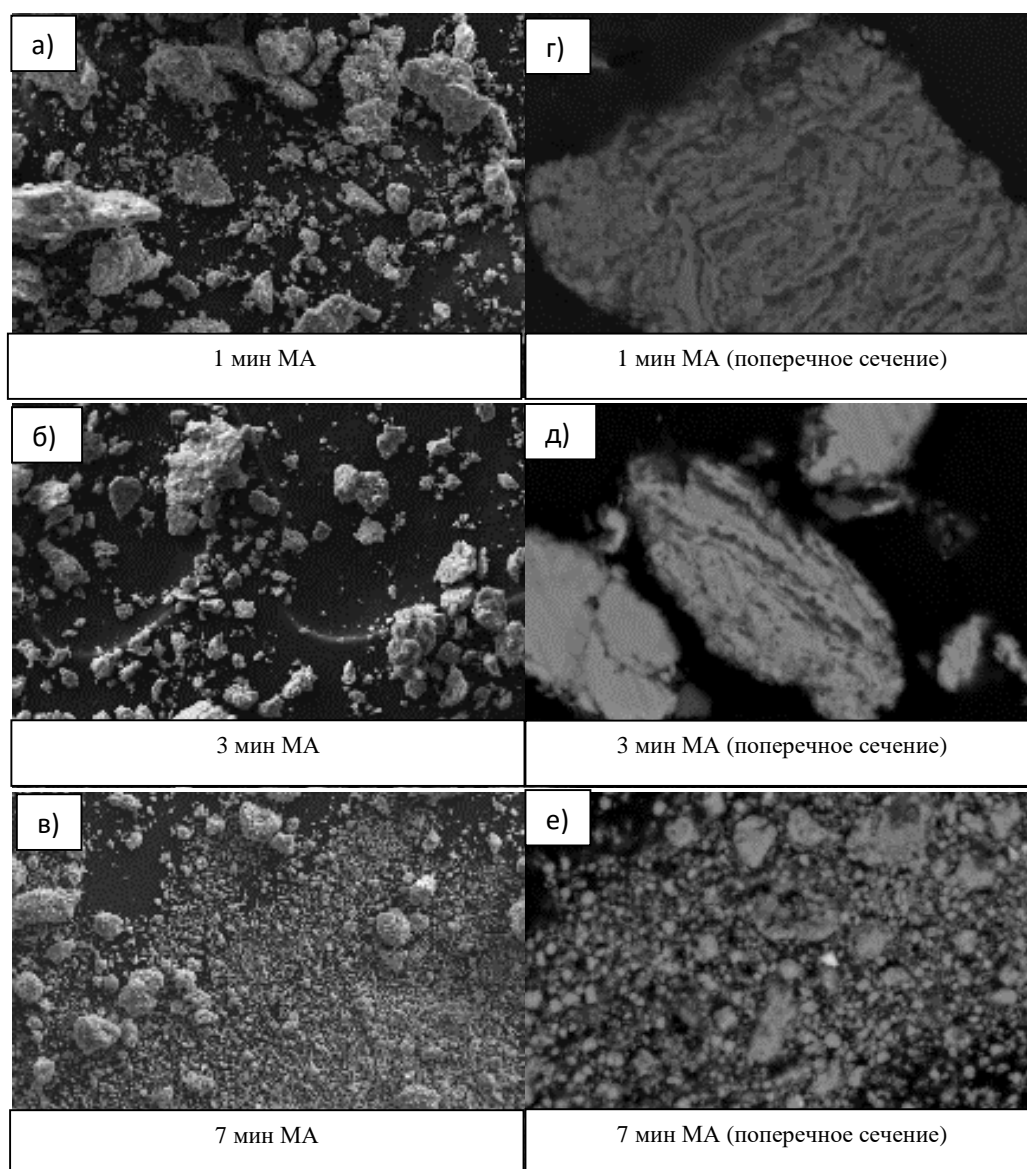


Рисунок 30 - Микроструктура смеси $Ti+0,6Si$ после различного времени обработки

На Рисунке 31 представлены графики зависимости температуры инициирования от времени активирования реакционной смеси. Следует отметить, что для времени обработки 4-15 минут синтез прошел барабана. Как можно увидеть из графика, температура инициирования для активированных составов уменьшается с увеличением времени высокоэнергетической механической обработки и значительно ниже температуры инициирования реакции в неактивированном составе (~1400 °C) и в то же время ниже температуры плавления кремния. Такой результат может быть объяснен тем, что во время механической обработки происходит очистка поверхностей контакта материала от оксидных пленок, при этом формируется слоистая структура композиционных частиц, приводящая к увеличению площади контакта между реагентами.

Кроме того, за счет интенсивного воздействия шаров происходит накопление дефектов кристаллической структуры, что в итоге и приводит к снижению температуры инициирования реакции.

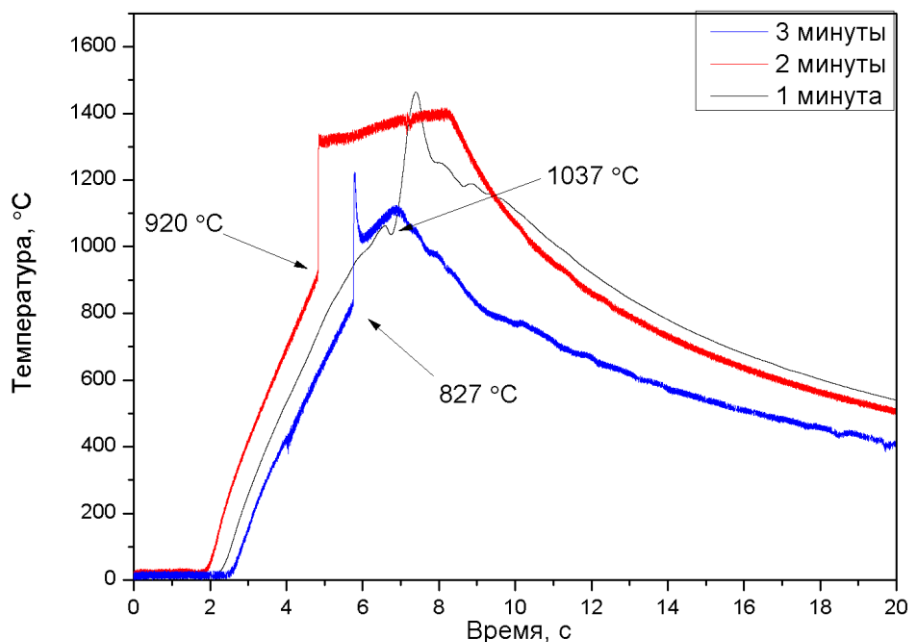


Рисунок 31 - Температурные профили, полученные для различного времени активирования

Полученные с помощью метода высокоэнергетической механической обработки реакционные смеси прокатывались на лабораторном прокатном стане ВМН-64-1Л при комнатной температуре для придания им формы ленты. Скорость вращения валков составляла 200 об/мин. Полученные ленты имели толщину ~ 250 мкм и относительную плотность 60%.

На Рисунке 32 представлены видеокadres процесса горения прокатанной ленты из активированной смеси, полученные при помощи скоростной видеосъемки. Скорость съемки составляла 4000 кадров в секунду, время экспозиции 250 мс. Волна горения распространялась по образцу сверху вниз. Как видно из рисунка, вдоль фронта горения появляются очаги возникновения реакции (Рисунок 32а). Затем происходит их рост и распространение вдоль

фронта реакции (Рисунок 32б), во многих случаях приводя к появлению новых очагов. В некоторых случаях может произойти «затухание» реакции, обусловленное необходимостью прогрева соседей реакционной ячейки, в это время фронт волны остается неподвижен (Рисунок 32е). После того, как происходит передача тепла, начинается повторное появление очагов реакции, их рост и распространение вдоль фронта.

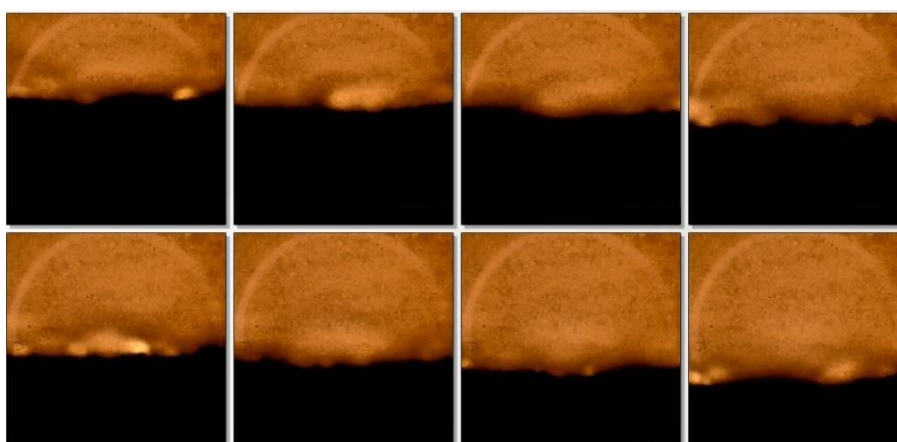


Рисунок 32 – Покадровая видеосъемка распространения волны горения в образце $\text{Ti}+0,6\text{Si}$ после 3-х минут МА

4.2 Влияние механического активирования на температуру инициирования состава Ti-Si

Для выявления влияния различных режимов вращения барабанов на структуру и свойства получаемого материала, были проведены исследования при изменении соотношения скоростей вращения размольных барабанов (w) и ведущего диска (W). Параметр $K = w/W$ изменялся в соответствии с таблицей 5 для получения различных режимов воздействия на обрабатываемый материал.

Таблица 5 - Значения ускорения шаров.

Параметр К	Основное ускорение движущихся шаров, м/с ²	Мин. ускорение движущихся шаров, м/с ²	Макс. ускорение движущихся шаров, м/с ²
1.0	3909	0	20881
1.5	3438	0	24728
1.8	2758	0	25277
1.9	3353	0	19813
2.0	2970	0	17720

На Рисунке 33 показана морфология исходных и активированных в различных режимах смесей. Как можно заметить, исходная смесь Ti-Si состоит из округлых частиц титана неправильной формы и осколочного кремния. Для данной системы время активирования составляло 3 минуты. Изменение параметра К приводит к измельчению реакционной смеси и образованию композиционных частиц.

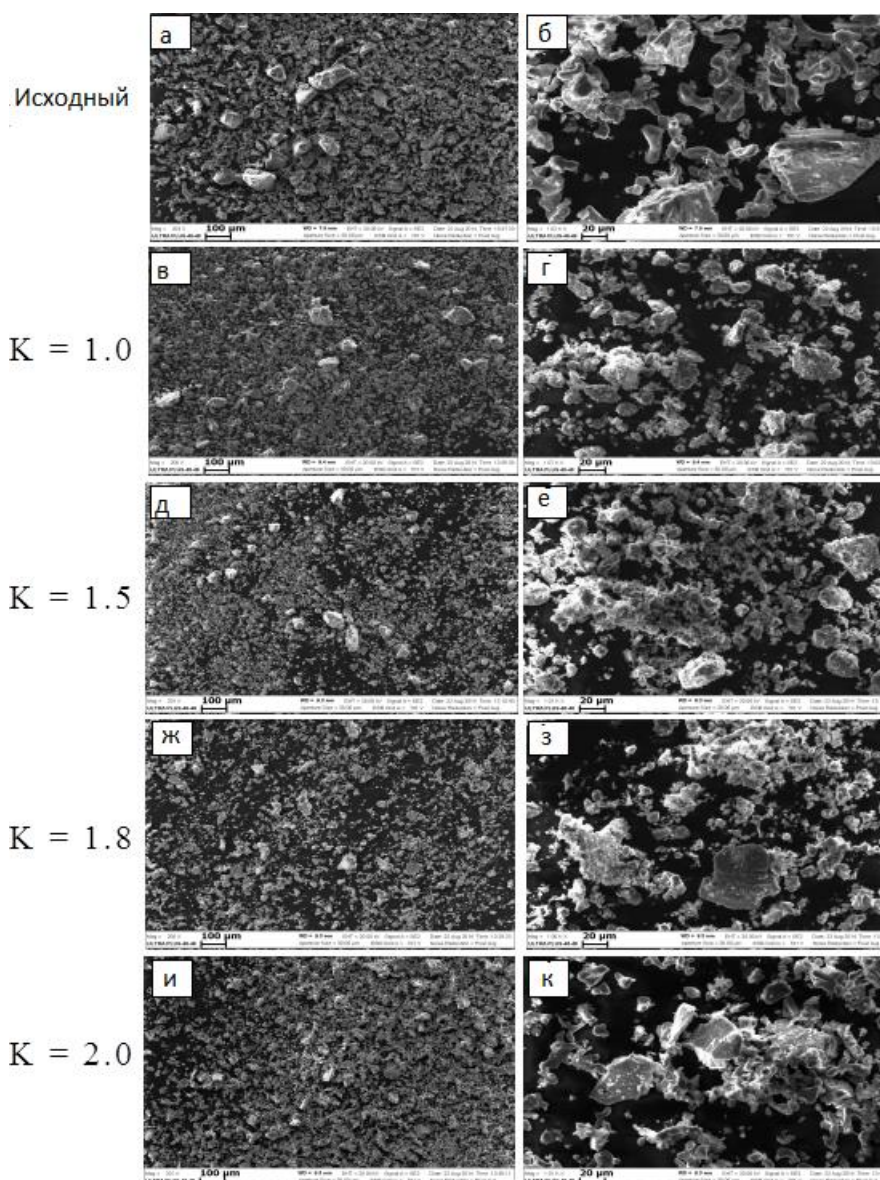


Рисунок 33 – Морфология частиц Ti-Si после различных режимов активирования

Температура инициирования реакции в активированных порошках при $K=0$ и $K=1.0$ (таблица 6) снижается с увеличением энергии, вносимой в обрабатываемый материал во время высокoэнергетической механической обработки. Как видно из рисунка, для данных K происходит уширение рентгеновских линий, говорящее об уменьшении размера ОКР. Разница в температуре инициирования может составлять $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с неактивированной смесью. Для $K=1,5$ было

обнаружено, что смесь на 90% состоит из фазы продукта реакции Ti_5Si_3 . Такой результат может быть объяснен тем, что данный режим активирования является одним из самых эффективных с точки зрения влияния на обрабатываемый материал. В данном режиме реализуется не только процесс истирания обрабатываемого материала, но и происходит ударное воздействие на порошковую смесь размольными телами, за счет чего происходит деформация её более глубоких слоев. Однако дальнейшее увеличение K приводит к обратному увеличению T_n в виду того, что в закритическом режиме ($K=2.0$) загрузка распределяется в барабане в виде кольца и не приводит к какому-либо значительному воздействию на структуру материала.

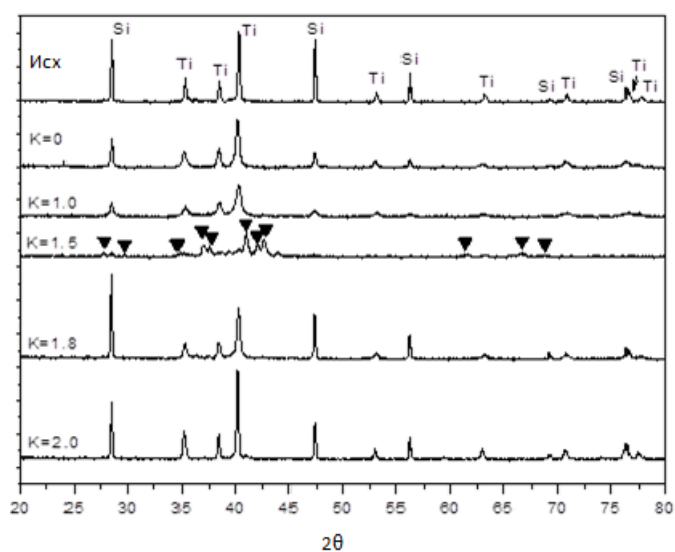


Рисунок 34 – Рентгенограммы активированных составов $Ti+0,6Si$ при разном значении параметра K (треугольником обозначена фаза продукта Ti_5Si_3)

Таблица 6 – Свойства реакционной смеси до и после МА при различных параметра К

Режим МА (Параметр К)	Смесь Ti+0.6Si			
	Область когерентного рассеивания, нм		%масс продукта в смеси по данным РФА	Температура инициирования рекции $T_{и}$, °С
	Ti	Si		
Исходная смесь	60	150	0	1230
0	30	35	0	760
1.0	-	-	0	680
1.5	-	-	~90	Не загорелась
1.8	~ 33	~ 35	0	1050
2.0	120	~ 300	0	1070

4.3 Выводы по главе

1. Показано, что МА приводит к снижению температуры инициирования реакции в обработанных смесях. Это связано с тем, что во время обработки хрупкий кремний раскалывается и намазывается на пластичный титан, образуя тем самым композиционные частицы, в которых слои реагентов находятся на наноуровне.

2. Установлено влияние параметра К на структуру и свойства реакционных смесей. Показано, что в некоторых случаях ($K=1;1,5$) обработка приводит к снижению $T_{и}$ в реакционной смеси. В то время как при $K=2$ в барабане на обрабатываемый материал подвергается интенсивному истирающему и ударному воздействию, за счет его уже после 3-х минут в нем присутствует 90 вес.% продукта. Режим $K=2.0$ не вносит существенного изменения в структуру и свойства.

ГЛАВА 5 СОЕДИНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1 Использование многослойных структур с низкой температурой инициирования реакции

Комбинация свойств УУКМ, таких как низкая плотность, высокие удельные прочность и жесткость, сохраняющиеся неограниченно долго в инертных и восстановительных средах при температурах до 3000 °С, делают его привлекательным материалом для различных применений. Эти характеристики позволяют использовать композиты для производства ракетных сопел, защитных накладок крыльев космических аппаратов, а также компонентов газотурбинных двигателей, а также в элементах конструкций специальной техники, работающих в условиях воздействия жидких металлов, агрессивных сред, механического и эрозионного износа. Поскольку спрос на такие материалы увеличивается, развитие быстрых и энергоэффективных технологий для соединения УУКМ представляют большой интерес. Однако соединение таких материалов является непростой задачей. С одной стороны, соединительный слой должен быть тугоплавким, чтобы выдерживать влияние высоких температур, при которых работают УУКМ. При этом, при выборе материала для соединения важной задачей является формирование такого промежуточного слоя, прочность которого была бы не ниже аналогичного показателя углеродного композита. Задача соединения таких материалов становится еще более сложной принимая во внимание тот факт, что в отличие от металлов, УУКМ не поддаются сварке и

пайке, так как большинство используемых припоев не смачивают данный материал.

Таким образом можно сделать вывод, что применительно к соединению УУКМ перспективными являются композиции на основе титана, который не только хорошо смачивает углерод, но и взаимодействует с ним с образованием тугоплавкой фазы. При этом предел прочности σ_b этой фазы значительно выше, чем σ_b углеродного материала (Таблица 7).

Таблица 7 – Значение предела прочности и температуры плавления для УУКМ, TiC и NiAl

Материал	Предел прочности на растяжение σ_b , МПа	Температура плавления, °C
УУКМ	6,9-30,6 (в зависимости от марки)	~ 4000
TiC	258	3260
NiAl	~ 108	1912

Для соединения УУКМ использовались различные методы: реакционная пайка [84], диффузионная сварка [85,86], сочетание этих подходов [87], соединение в горячем прессе [88,89], склейкой [90,91], а так же соединение горением [73]. Однако, большинство методов являются относительно длительными (часы), при этом требуют использования высоких температур (до

2000 °C) и приложения высокого внешнего давления во время процесса. Например, Уайт и др. [73], сообщает о соединении УУКМ с помощью класса тугоплавких материалов (карбидов, боридов и т.д.) по методу соединения горением. Тем не менее, во время процесса был осуществлен краткосрочный (~ 30 сек), но высокотемпературный (до 2000 K) подогрев соединяемых материалов для инициирования химической реакции в соединительном слое. Такой нагрев может приводить к деградации композиционного материала и снижению его эксплуатационных свойств. Таким образом, разработка низкотемпературного процесса соединения УУКМ является интересной задачей.

В данной работе кратковременное МА эквиатомной порошковой смеси Ni + Al проводили с использованием планетарной шаровой мельницы PM100 (Retsch, Германия). Барабан из нержавеющей стали емкостью 250 мл был заполнен размольными шарами диаметром 2 мм. Процесс проводили в инертной атмосфере (аргон), отношение массы шаров к массе смеси составляло 2:1. Скорость вращения мельницы была 650 оборотов в минуту. Анализ дифракции рентгеновских лучей (РФА) проводили для определения фазового состава исходной Ni + Al смеси и после 15 мин МА. Результаты показали, что никакие новые фазы (NiAl, NiAl_x твердых растворов и т.д.) не были образованы после 15 минут размолла в шаровой мельнице. Было показано, что такая механическая обработка позволяет значительно снизить температуру самовоспламенения реакционной смеси Ni/Al за счет образования композиционных наночастиц.

Цилиндрические образцы МА (10 мм в диаметре х 12,5 мм в длину) были изготовлены из коммерческих углерод-углеродных тормозных дисков (Honeywell Aerospace, South Bend, IN) с плотностью $1,67 \text{ г/см}^3$ и общей открытой пористостью 15%. Тонкий диск (0,3 г, 10 мм в диаметре х 2 мм в высоту), спрессованный из порошковой среды, был помещен между двумя соединяемыми композитами. Диск состоял из 0,1 г чистого порошка Ti (- 325 меш, Alfa Aesar) и 0,2 г механически обработанной Ni/Al смеси с молярным соотношением 1:1.

Два образца из УУКМ были помещены в установку для соединения материалов, между двумя медными электродами, которые были подсоединены к источнику постоянного тока. Между образцами помещалась трехслойная композиция, состоящая из двух внешних слоев титана (лента) и внутреннего реакционного слоя механоактивированного состава Ni/Al (Рисунок 34). Во время процесса ток проходил через образец, что приводило к его нагреву за счет сопротивления материала. Параметры процесса были следующими: начальная нагрузка 4 МПа, конечная нагрузка 20-40 МПа, время задержки между инициированием реакции и приложением давления составляло 5 мс, время соединения 5 с.

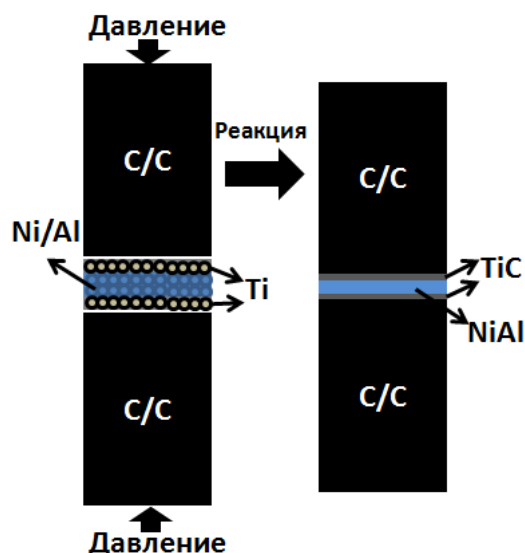


Рисунок 34– Схематичное изображение процесса соединения

Рисунок 35а иллюстрирует процесс нагрева образца во время соединения. В частности, на нем изображены 4 стадии протекания процесса: 1) Джоулевый нагрев образца, 2) Инициирование реакции в соединительном слое, 3) Нагрев образца за счет Ni/Al реакции, 4) процесс остывания. На Рисунке 35б показана типичная временная зависимость температуры процесса в соединительном слое, полученная с помощью высокоскоростной инфракрасной съемки в диапазоне 750 – 1650 К. На данном графике видны 2 пика, первый из которых может быть отнесен к инициированию реакции и горению механически активированного порошка Ni/Al. Из графика видно, что реакция начинается при низкой температуре (<750 К) и увеличивается до ~1500 К. Второй пик относится к последующему взаимодействию порошка Ti и УУКМ, что приводит к образованию фазы TiC в области соединения. Стоит отметить, что так же были

проведены эксперименты по определению температуры инициирования реакции в МА Ni/Al, которая составила ~ 630 К, которая значительно ниже температуры эвтектического превращения в системе Ni/Al (~ 912 К). Важно отметить, что соединяемый образец был нагрет только до ~ 630 К, а дальнейшее увеличение температуры в соединительном слое происходило за счет тепла экзотермической реакции.

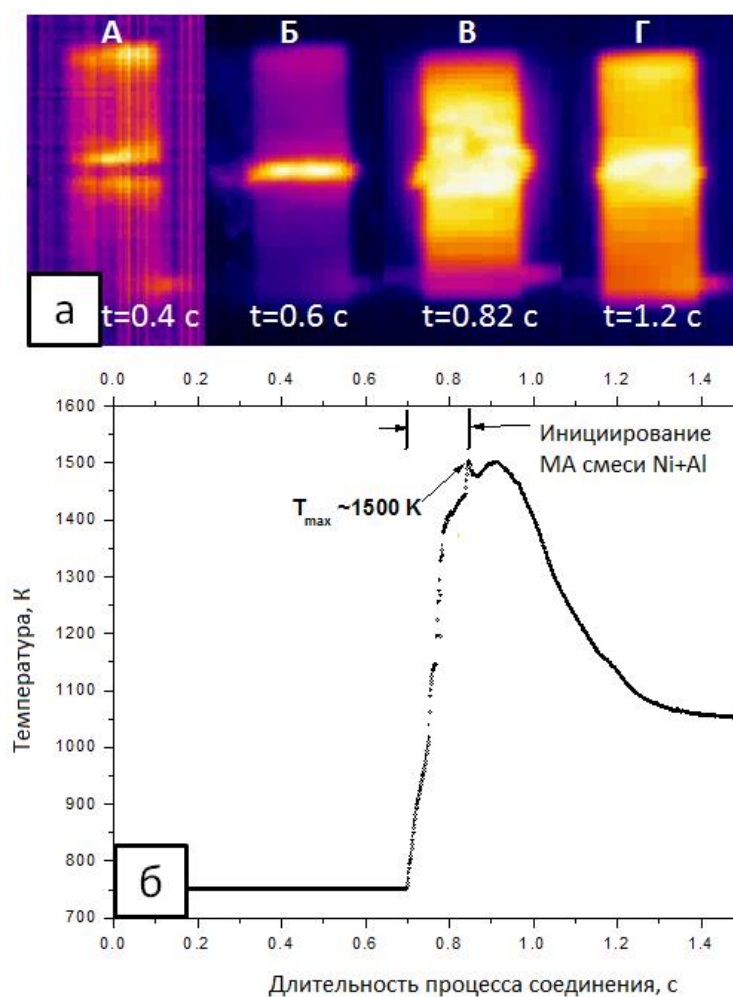


Рисунок 35 -Термограмма процессов нагрева и соединения

5.2 Микроструктура и ЭДС анализ

На рисунке 36 показано изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа поперечного сечения соединенного образца УУКМ в непосредственной близости от соединительного слоя. Как видно, после прохождения реакции между образцами был получен слой толщиной $\sim 75\text{-}100$ мкм, в котором не наблюдается трещин. Можно отметить, что часть получившегося соединительного слоя проникла в пористый скелет композита на расстояние > 50 мкм. Таким образом, можно сделать вывод, что прикладываемое во время процесса давление приводит к взаимодействию расплавленного слоя с композитом, приводя впоследствии к образованию плотного и беспористого соединительного слоя. При более близком рассмотрении соединительного слоя (Рисунок 36б) можно увидеть, что он состоит из двух характерных областей: светлой (α) в середине соединительного слоя, и промежуточной (β), находящейся между областью α и матрицы УУКМ. Рисунок 36в показывает детальную структуру области β при более высоком увеличении.

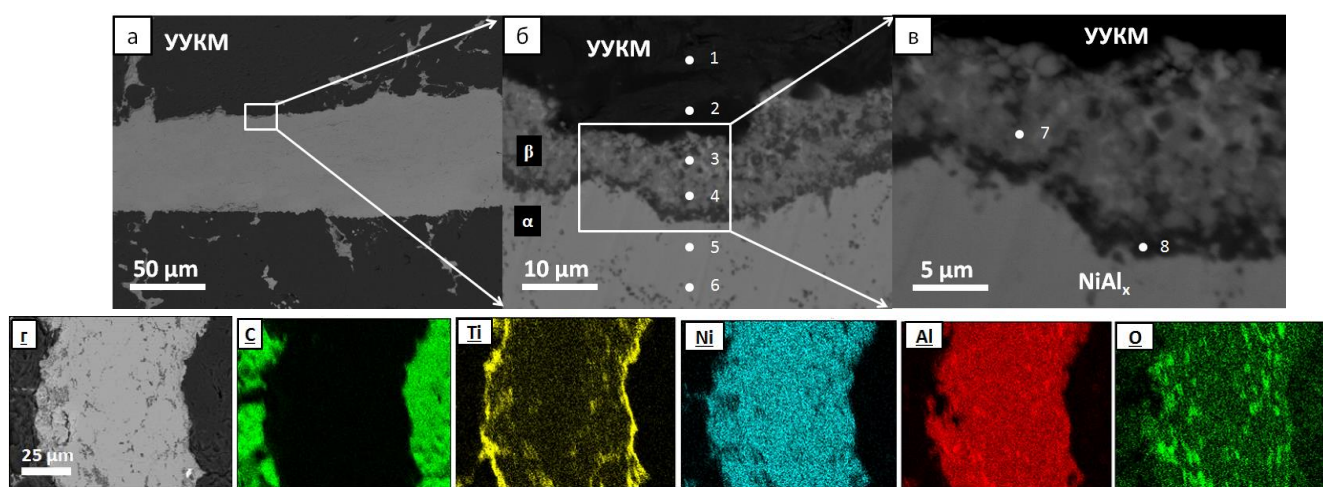


Рисунок 36 - Микроструктура и карта ЭДС соединённых УУКМ образцов

Для определения элементного состава в данных областях был проведен ЭДС анализ, результаты которого показаны в Таблице 8. Согласно таблице, точки 1 и 2 в основном состоят из углеродной фазы. Область β (точки 3,4) состоят из Ni, Al, Ti, C и некоторого количества кислорода, в то время как область α (точки 5,6) состоят в основном из Ni и Al фазы. Более подробный ЭДС анализ в области β (точка 7) показывает, что, по сравнению с другими областями, первичной в ней является обогащенная титаном фаза с большим содержанием C и O (т.к. реакция проходила на воздухе). Дополнительные данные ЭДС анализа, полученные в других аналогичных промежуточных областях показали, что Ti находился в основном в β области. (порядка 35-45 мас.%). Элементарный углерод был обнаружен в промежуточном слое (область β), что свидетельствует об образовании фазы TiC после процесса соединения.

Таблица 8 - Результат ЭДС анализа, %масс

Спектр	C	O	Al	Ti	Ni	Итого
1	99.55	0	0.45	0	0	100
2	98.9	0	0	0	1.1	100
3	30.06	0	3.81	42.23	23.89	100
4	25.8	9.78	12.78	3.97	47.66	100
5	0	0	25.73	1.85	72.44	100
6	0	0.34	26.21	1.73	71.72	100
7	9.48	12.01	14.5	40.56	23.45	100
8	0.2	32.1	21.05	10.58	36.07	100

На Рисунке 36г показана микроструктура и соответствующая карта распределения элементов в соединенном образце. Полученный результат показывает, что Ti в основном находится в промежуточном слое, в то время как

Ni и Al равномерно распределены в соединительном слое. Исходя из элементного распределения была предложен механизм взаимодействия, состоящий из 3 этапов: (1) на ранней стадии механоактивированные композиционные порошки Ni/Al были инициированы за счет прямого нагрева образцов, образуя твердые растворы NiAl(область α); (2) на второй стадии происходит плавление порошка Ti (1900K) за счет химической реакции Ni/Al и продолжающегося Джоулева нагрева соединяемых образцов; незначительная часть расплавленного Ti диффундирует в твердых растворах NiAl, в то время как большое количество Ti остается активным в высокотемпературной окружающей среде и за счет сжатия перемещается к границе промежуточного слоя и матрицы УУКМ (область β); (3) расплавленный Ti взаимодействует с композитом и образует фазу TiCu (область β).

5.3 Механические испытания

Соединенные образцы были изготовлены в конфигурации, пригодной для проведения механических испытаний. На Рисунке 37 показана кривая нагружения соединенного образца, а так же схематическое изображение соединенного и разрушенного образца. Как и ожидалось, для хрупкого углеродного материала, разрыв произошел без выраженной разницы натяжения ($\epsilon \sim 0,04$) в ходе удлинения. В нашем случае полученный предел прочности на разрыв соединенных образцов из УУКМ составил $\sim 5,8$ МПа. Важно отметить, что разрушение произошло по композиту (точка 1), тем самым показывая, что соединительный слой оказался прочнее углеродной матрицы (точка 2).

На микрофотографии показана область излома разрушенного образца. Как видно, она состоит из углеродных волокон и химически инфильтрованного углерода. В этой области нет видимого промежуточного слоя. ЭДС анализ показывает, что эта область состоит в основном из углерода и небольшого количества (<4 вес.%) элементарного Ti и Ni, которые были инфильтрованы во время процесса соединения. Этот результат подтверждает, что разрушение идет по углеродному композиту и соединительных слой механически прочнее УУКМ.

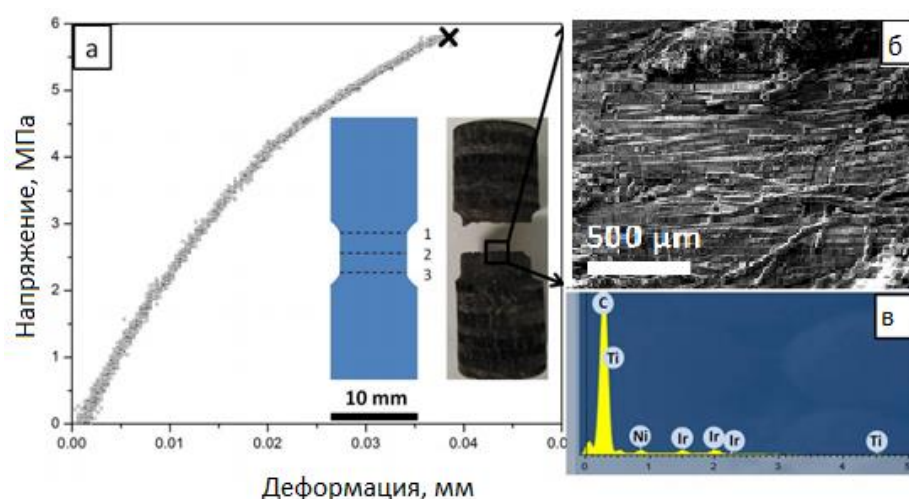


Рисунок – 37 Кривая растяжения (а), микроструктура(б) и локальных фазовый состав (в) образца после испытаний на растяжение

5.4. Соединение с помощью реакционных наноструктурированных лент

По другому методу углеродные образцы диаметром 10 см соединялись с помощью реакционных наноструктурированных лент состава $\text{Ti}+0.6\text{Si}$ в установке ИПС. Реакционные лент получали путем прокатки механически активированного порошка в течение 3-х минут по режимам, описанным в главе 3. Полученная лента помещалась между соединяемыми образцами, после чего

сборка загружалась в установку ИПС (Рисунок 38). После этого в камера вакуумировалась до 10 Па. Нагрев образцов осуществлялся импульсным током с одновременным приложением давления 5 МПа. Скорость нагрева составляла 200 °/мин, максимальная температура нагрева - 1600 °С, общее время процесса 5 минут.

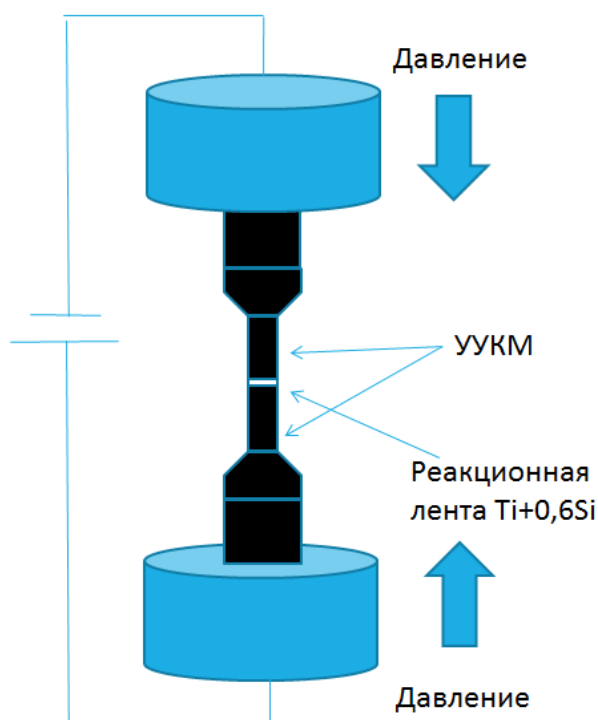


Рисунок 38 – Схематичное изображение процесса соединения реакционными наноструктурированными лентами в установке ИПС

Анализ микроструктуры образцов в области соединения показал, что полученный шов имеет толщину ~100–150 мкм и не имеет трещин (Рисунок 39а). При этом обнаружено, что соединительный материал частично проник в пористый каркас углеродных образцов на расстояние ~100 мкм, из чего можно сделать вывод, что давление, приложенное во время прохождения реакции,

привело к растеканию расплавленной среды по поверхности углеродных материалов, приведя к образованию плотного беспористого слоя между образцами (Рисунок 39б). Элементный анализ показывает (Рисунок 39в спектр 3,4), что часть Ti продиффундировало в углеродный материал и привело к образованию фазы TiC, что говорит о получении прочного соединения на границе раздела шов/углеродный материал.

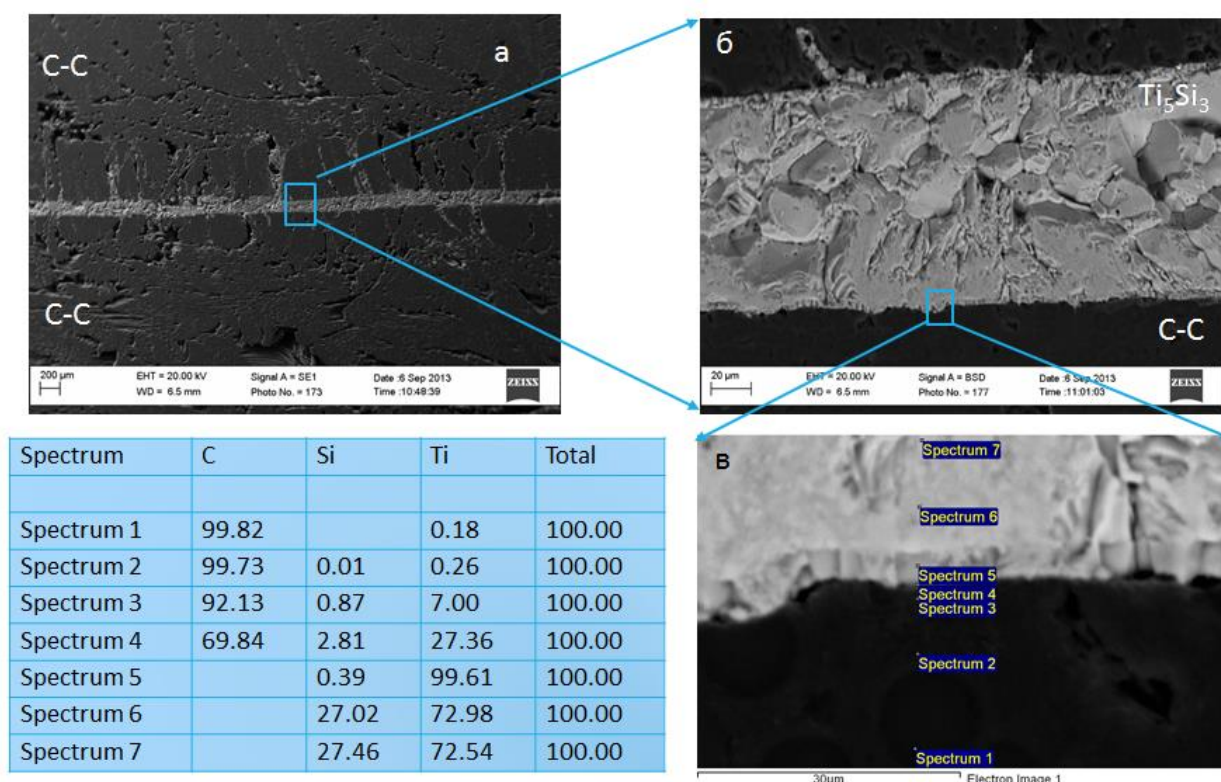


Рисунок 39 – Микроструктура (а,б) и элементный анализ(в, %масс) области соединения

Полученные образцы были испытаны на растяжение в ООО «Научно-производственная фирма Керамика» при комнатной температуре. Предел прочности составил 14,49 МПа, что в 1,4 раза больше, чем для

высокотемпературных клеев ФТК-ВК, применяемых в промышленности для соединения углеродных материалов.

5.4 Выводы по главе

1. Получено соединение УУКМ с помощью реакционной слоя Ti / механоактивированный Ni-Al / Ti.
2. Особенность метода соединения заключается в том, что использование МА порошка позволяет снизить температуру соединения до 400 °С
3. В оптимальных условиях был получен беспористый соединительный слой толщиной 75-100 мкм, состоящий из фаз NiAl и TiC(O).
4. Результаты механических испытаний показали, что разрушение идет не по соединительному слою, а по УУКМ.
5. Получены соединения УУКМ с помощью реакционных наноструктурированных лент состава Ti+0.6Si в установке ИПС. Показано, что предел прочности для таких материалов соединений составляет 14,49 МПа, что в 1,4 раза больше, чем для высокотемпературных клеев ФТК-ВК, применяемых в промышленности.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние режимов работы планетарной шаровой мельницы на эффективность механического активирования составов Ni-Al и Ti-Si. Показано, что максимальная скорость активирования достигается при соотношении скоростей вращения размольного барабана и ведущего диска в диапазоне 1,5 – 1,9 и скорости вращения диска 694 об/мин.

2. Для систем Ni-Al и Ti-Si выявлены прямые корреляции между режимами активирования, структурой смеси (микроструктурой, размерами областей когерентного рассеяния) и активностью состава (температурой зажигания). Показано, что при оптимальных режимах активирования возможно снизить температуру зажигания состава Ni+Al на 290 °С, а состава Ti+0,6Si на 550 °С. Определены кинетические характеристики гетерогенной реакции в системе Ni-Al.

3. Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и микроанализа исследованы структуры механически обработанных составов при различных интенсивностях механического воздействия. Показано, что обработанная смесь содержит нанокристаллические промежуточные фазы, которые не обнаруживаются с помощью рентгеновской дифракции, служащие нанопрекурсорами экзотермической гетерогенной реакции, понижающими температуру инициирования порошковых смесей после активирования.

4. Разработан способ получения химически высокоактивных энерговыделяющих лент, включающий в себя предварительное механическое

активирования порошковой смеси в планетарной мельнице с последующей холодной прокаткой. Получены ленты составов $Ti+0,6Si$, определены закономерности их горения.

5. Разработана методика соединения углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) с использованием смеси титана и механически активированного порошка Ni/Al в качестве соединительной среды. Показано, что для получения прочного соединительного шва требуется нагреть материал всего лишь до $400\text{ }^{\circ}C$, чтобы инициировать реакцию в механически активированной смеси. Дальнейшее увеличение температуры происходит за счет выделения тепла экзотермической реакцией, которая обуславливает плавление титана и его взаимодействие с УУКМ. Механические испытания на растяжение и связанный с ними элементный анализ на поверхности излома УУКМ показали, что разрыв происходит по углеродной матрице с пределом прочности на растяжение $\sim 5,8 \pm 0,5$ МПа.

6. Получены соединения углеродных материалов МПГ-8 посредством энерговыделяющих высокоактивных лент. Прочность соединения составила 14,49 МПа. Проведены испытания прочности соединения при комнатной температуре в ООО «Научно-производственная фирма Керамика», которые показали перспективность данного метода для соединения углеродных материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Robert W. Messler. Joining of Materials and Structures. From pragmatic process to Enabling technology // Elsevier Inc., 2004, ISBN: 0-7506-7757-0
2. Robert W. Messler. Principles of Welding: Processes, Physics, Chemistry, and Metallurgy // Wiley-VCH, 2004, ISBN-13: 978-0-471-25376-1
3. F.C. Campbell. Joining: Understanding the Basics // ASM International, 2011, ISBN-13: 978-1-61503-825-1
4. CP Lonsdale. Thermite rail welding: history, process developments, current practices and outlook for the 21ST century // Proc. of the AREMA 1999 Annual Conf, 1999
5. N. Parkin, C. R. Flood. Welding Craft Practice: Electric Arc Welding and Related Studies: // Pergamon press, 2013, ISBN 0-08-024260-X
6. H. Zhang, J. Senkara. Resistance Welding: Fundamentals and Applications, Second Edition // CRC press, 2012 , ISBN 978-1-4398-5371-9
7. Khana M.M.A., Romolia L., Fiaschib M., Dinia G., Sarrib F. Laser beam welding of dissimilar stainless steels in a fillet joint configuration // Journal of Materials Processing Technology, Volume 212, Issue 4, Pages 856–867, 2012
8. Pouranvari M., Marashi S. P. H. Critical review of automotive steels spot welding: process, structure and properties // Science and Technology of Welding and Joining, Volume 18, Issue 5, pp. 361-403, 2013
9. Kuznetsov M. A., Zernin E. A. Nanotechnologies and nanomaterials in welding production (review) // Welding International, pages 1-3, 2012

10. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка материалов // «Машиностроение», 312 с, 1976 г
11. Mishraa R.S., Mab Z.Y. Friction stir welding and processing // Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 50, Issues 1–2, Pages 1–78, 2005
12. Uday M. B., Ahmad Fauzi M. N., Zuhailawati H., Ismail A. B. Advances in friction welding process: a review // Science and Technology of Welding and Joining, Volume 15, Issue 7, pp. 534-558, 2010
13. Humpston G., Jacobson D.M. Principles of Soldering // ASM International, 245 pages, 2004
14. Chung D. D. L. Joints obtained by soldering, adhesion, autohesion and fastening, studied by electrical resistance measurement // Journal of Materials Science, Volume 36, pages 2591 – 2596, 2001
15. Nikellis I., Levi A., Zinelis S. Effect of soldering on the metal-ceramic bond strength of an Ni-Cr base alloy // The Journal of Prosthetic Dentistry, Volume 94, Issue 5, Pages 435–439, 2005
16. Adams R.D. Adhesive Bonding: Science, Technology and Applications // Woodhead Publishing Limited, 528 pages, 2004
17. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Докл. АН СССР, 1972

18. Munir Z.A, Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion // *Materials Science Reports*, 1989 Volume 3, Issues 7–8, Pages 277–365, 1989
19. Moore J.J., Feng H.J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters // *Progress in Materials Science*, 1995 Volume 39, Issues 4–5, Pages 243–273, 1995
20. Varma A., Mukasyan A.S. Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications // *Korean J. Chem. Eng.*, 21(2), 527-536, 2004
21. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials*. Volume 12, Issues 3–4, Pages 44–50 2008
22. Varma A., Rogachev A. S., Mukasyan A. S., Hwang S. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications // *Advances in Chemical Engineering* Volume 24, Pages 79–226, 1998
23. Michaelsen C., Lucadamo G., Barmak K. The early stages of solid-state reactions in Ni/Al multilayer films // *J. Appl. Phys.* 80 p.6689,1996
24. Blobaum K. J., Van Heerden D., Gavens A. J., Weihs T. P. Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable Al_9Ni_2 phase and analysis of its formation // *ActaMater.*, 51, p. 3871, 2003
25. Grigoryan A. E., Elistratov N. G., Kovalev D.Yu., Merzhanov A.G., Nosyrev A.N., Ponomarev V. I., Rogachev A. S., Khvesyuk V. I., Tsygankov P. A. Autowave propagation of exothermic reactions in Ti–Al thin multilayer films // *Dokl. Akad. Nauk* v. 381, p. 283-287, 2001

26. Grigoryan A.E., Illarionova E. V., Loginov B. A., Nosyrev A. N., Rogachev A.S., Sachkova N.V., Tsygankov P.A., Yagubova I.Yu. Structure peculiarities of thin multilayered Ti/Al films for self-propagating high-temperature synthesis // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.*, (5), 31, 2006
27. Coelho C., Ramos A.S., Trindade B., Vieira M.T., Fernandes J.V., Vieira M. Structure and properties of sputtered TiAl–M (M= Ag, Cr) thin films // *Surf. Coat. Technol.* 120 ± 121, 297, 1999
28. Lukadamo G. , Barmak K., Lavoie C., Cabral Jr C., Michaelsen C. Metastable and equilibrium phase formation in sputter-deposited Ti/Al multilayer thin films // *J. Appl. Phys.*, 91, 9575, 2002
29. Ramos A. S., Calinas R., Vieira M.T. The formation of γ -TiAl from Ti/Al multilayers with different periods// *Surf. Coat. Technol.*, 200, 6196, 2005
30. Ramos A.S., Vieira M. T. Kinetics of the thin films transformation Ti/Al multilayer \rightarrow γ -TiAl // *Surf. Coat. Technol.*, 200, 326, 2005
31. Gachon J.-C., Rogachev A.S., Grigoryan H.E., Illarionova E. V., Kuntz J.-J., Kovalev D.Yu., Nosyrev A.N., Sachkova N.V., Tsygankov P.A. On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti/Al multilayer nanofilms // *Acta Mater.* 53,1225, 2005
32. Yagubova I.Yu., Grigoryan A.E., Rogachev A.S., Sharafutdinov M.R., Tolochko B.P., Tsygankov P.A., Nosyrev A.N. Dynamics of phase formation in multilayer Ti-Al nanofilms upon heating// *Izv. Akad. Nauk, Ser. Fiz.* 71, 278, 2007

33. Lucadamo G., Barmak K., Carpenter D.T., Rickman J.M. Microstructure evolution during solid state reactions of Nb/Al multilayers // *Acta Mater.* 49 2813 (2001)
34. Lucadamo G., Barmak K., Hyun S., Cabral Jr C., Lavoie C. Evidence of a two-stage reaction mechanism in sputter deposited Nb/Al multilayer thin-films studied by in situ synchrotron X-ray diffraction// *Mater. Lett.* 39, 268, 1999
35. Rogachev A.S., Gachon J.-C., Weihs T., in SHS 2005 the VIII International Symposium on Self-Propagating High-temperature Synthesis. (Book of Abstracts), Quartu S Elena, Italy, 2005 p. 92
36. US P. 5538795 1996.
37. Reiss M.E, Esber C.M., Van Heerden D., Gavens A.J., Williams M.E., Weihs T.P. Self-propagating formation reactions in Nb/Si multilayers // *Mater. Sci. Eng. A*, 261, 217, 1999
38. Blobaum K.J., Reiss M.E., Plitzko J.M., Weihs T.P. Deposition and characterization of a self-propagating CuOx/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry // *J. Appl. Phys.* 94,2915, 2003
39. Blobaum K.J., Wagner A.J., Plitzko J.M., Van Heerden D., Fairbrother D.H., Weihs T.P. Investigating the reaction path and growth kinetics in CuOx/Al multilayer foils // *J. Appl. Phys.* 94, 2923, 2003
40. Sieber H., Park J.S., Weissmuller J., Perepezko J.H. Structural evolution and phase formation in cold-rolled aluminum–nickel multilayers // *Acta Mater.* 2001. Vol. 49, № 7. P. 1139.

41. Hebert R.J., Perepezko J.H. Deformation-induced synthesis and structural transformations of metallic multilayers // Scripta Mater. 2004. Vol. 50, № 6. P. 807
42. Oh J., Lee W.C., Pyo S.G., Park W., Lee S., Kim N.J. Microstructural Analysis of Multilayered Titanium Aluminide Sheets Fabricated by Hot Rolling and Heat Treatment, Metall. Mater. Trans. A, 2002, vol. 33, no. 12, pp. 3649–3659.
43. Wang, J., Besnoin, E., Knio, O.M., Weihs, T.P. Investigating the Effect of Applied Pressure on Reactive Multilayer Foil Joining // Acta Mater., 2004, vol. 52 no. 18, pp. 5265–5274
44. Swiston A.J., Besnoin E., Duckham A., Knio O.M., Weihs T.P., Hufnagel T.C. Thermal and Micro-structural Effects of Welding Metallic Glasses by Self-Propagating Reactions in Multilayer Foils // Acta Mater., 2005, vol. 53, no. 13, pp. 3713–3719.
45. Swiston A.J., Hufnagel T.C. Weihs, T.P. Joining Bulk Metallic Glass Using Reactive Multilayer Foils // Scr. Mater., 2003, vol. 48, no. 12, pp. 1575–1580.
46. Wang, J., Besnoin, E., Duckham, A., Spey S.J., Reiss, M.E., Knio O.M., and Weihs T.P. Joining of Stainless-Steel Specimens with Nanostructured Al/Ni Foils // J. Appl. Phys., 2004, vol. 95, no. 1, pp. 248–256
47. Wang J., Besnoin E., Duckham A., Spey S.J., Reiss M.E., Knio O.M., Powers M., Whitener M., and Weihs, T.P. Room-Temperature Soldering with Nano-structured Foils // Appl. Phys. Lett., 2003, vol. 83, no. 19, pp. 3987–3989.

48. Duckham A., Spey S.J., Wang J., Reiss M.E., Weihs T.P., Besnoin E., and Knio O.M. Reactive Nanostructured Foil Used as a Heat Source for Joining Titanium // J. Appl. Phys., 2004, vol. 96, no. 4, pp. 2336– 2342.
49. В.И. Костиков, А.Н. Варенков. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы // “Интерметинжиниринг”, 2003, Москва
50. Рыбанин С.С., Соболев С.Л. Скорость и пределы горения термически тонкого слоя конденсированного вещества при теплообмене с инертной средой // Физика горения и взрыва, 1989, т.25, №5, с.8-15.
51. Рыбанин С.С., Соболев С.Л. Скорость и пределы горения термически толстого слоя конденсированного вещества при теплообмене с инертной средой // Физика горения и взрыва, 1989, т.25, №5, с.16-25.
52. Жирнов Е.Н. Современные измельчающие аппараты, основанные на принципе планетарного движения, их классификация // Физико-химические исследования механически активированных веществ. – Новосибирск, Наука, 1975. – с. 3-12
53. Benjamin J.S., Volin T.E. The mechanism of mechanical alloying // Metal. Trans. 1974. - Vol.5. - №.8. - P. 1929-1934.
54. Шкодич Н.Ф., Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Ковалев Д.Ю., Сачкова Н.В. О влиянии механической активации на СВС-составы Ni-Al и Ti-Al // Изв. вузов. Цв. металлургия, №6, с. 44-50, 2006

55. Итин В. И., Монасевич Т. В., Братчиков А. Д. Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан – никель // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 48-51.
56. Charlot F., Gaffet E., Zeghmati B. Mechanically activated synthesis studied by x-ray diffraction in the Fe-Al system // Mater. Sci. Eng., A262, P. 279-288, 1999
57. Gauthier V., Josse C., Bernard F., et al. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process//Mater. Sci. Eng. A265, P. 117-128, 1999
58. Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К. В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цв. Metallургия, № 6. С. 61-67, 2000
59. Lu L., Lai M. O., Zhang S. Thermodynamic properties of mechanically alloyed nickel and aluminum powders // Mater. Res. Bull. 1994. V. 29, N 8. P. 889-894.
60. Егорычев К. Н., Курбаткина В. В., Нестерова Е. Ю. Влияние механического активирования на взаимодействие в системе молибден - кремний//Изв. вузов. Цв. металлургия. 1996. № 1. С. 71-74.
61. White J.D. E., Reeves R.V., Son S.F., Mukasyan A. S. Thermal Explosion in Al-Ni System: Influence of Mechanical Activation // J. Phys. Chem. A, 113 (48), p 13541–13547, 2009
62. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC // J. Mater. Sci., 39, 5227–5230, 2004

63. Maglia F., Milanese C., and Anselmi-Tamburini U. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Nb—Si system // J. Mater. Res., 17, No. 8, 1992–1999, 2002
64. Maglia F., Milanese C., Anselmi-Tamburini U., et al. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ta—Si system // J. Alloys and Compounds, 385, 269–275, 2004
65. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Cocco C. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ti—Si system // J. Mater. Res., 16, No. 4, 1074–1082, 2001
66. Yang Yun, Lin Zhi-Ming, and Li Jiang-Tao. Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air // J. Europ. Ceram. Soc., 29, 175–180, 2009
67. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва, т.39, №1, с. 60 – 68, 2003
68. Messler R.W., Orling T.T. Joining by SHS // Adv.Powder. Metall. Part. Mater., vol. 6, p. 273, 1994
69. Thiers L., Mukasyan A.S., Varma A.. Thermal Explosion in Ni–Al System: Influence of Reaction Medium Microstructure // Combust. Flame, vol. 131, nos. 1, 2, pp. 198–209. 2002

70. Shcherbakov, V.A. and Shteinberg, A.S. SHS Welding of Refractory Materials, Int. J. SHS, vol. 2, p. 357, 1993
71. Shcherbakov, V.A. SHS Welding of Hard Alloy and Steel // Key Eng. Mater., vol. 217, pp. 215–218, 2002
72. Shteinberg, A.S. and Knyazik, V.A., Macrokinetics of High-Temperature Heterogeneous Reactions: SHS Aspects, Pure Appl. Chem., vol. 64, no. 7, pp. 965–976, 1992
73. White, J.D.E., Mukasyan, A.S., La Forest, M.L., and Simpson, A.H., Novel Apparatus for Joining of Carbon–Carbon Composites // Rev. Sci. Instrum., vol. 78, no. 1, 2007
74. Munir, Z.A., Anselmi-Tamburini, U., and Ohyanagi, M., The Effect of Electric Field and Pressure on the Synthesis and Consolidation of Materials: A Review of the Spark Plasma Sintering Method, J. Mater. Sci., vol. 41, no. 3, pp. 763–777, 2006,
75. Fan J., Chen L., Bai S., and Shi X. Joining of Mo to CoSb₃ by Spark Plasma Sintering by Inserting at Ti Interlayer // Mater. Lett., vol. 58, p. 3876, 2004
76. Liu, W. and Naka, M. In situ Joining of Dissimilar Nanocrystalline Materials by Spark Plasma Sintering // Scr. Mater., vol. 48, p. 1225, 2003
77. Hobosyan M.A., Kirakosyan, Kh.G. Kharatyan S.L. and Martirosyan K.S. Study of dynamic features of highly energetic reactions by DSC and High-Speed Temperature Scanner (HSTS). MRS Proceedings, 1521, MRSF12-1521-0001-05 doi:10.1557/opl.2013.144, (2013).

78. Hobosyan M.A., Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L. and Martirosyan K.S. Reaction Dynamics of PTFE/Al₂O₃ System at Various Heating Rates // XII Intern. Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis (in memory of Professor Alexander Merzhanov), 21-24 October, 2013, South Padre Island, TX, USA, Book of abstracts, pp.219-220.
79. Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Study of a High Temperature Kinetics in Mechanochemically Activated Ni-Al System at High Heating Rates, 12th International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 21-24 October, 2013, South Padre Island, TX, USA, Book of abstracts, pp.57-58.
80. Kirakosyan Kh.G., Kharatyan S.L., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Some Specific Features at Rapid Heating of Mechanochemically Activated Ni-Al System, 13th International Ceramics Congress, CIMTEC 2014, June 8-13, CIMTEC 2014, Montecatini Terme, Italy, Abstract CB-9.5:L03, http://www.cimtec-congress.org/abstracts_special_session_cb-9.
81. Голдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ [Текст] / Голдстейн Дж., Ньюберн Д., Эулин П. и др. - Книга 1. М.: Мир, 1984. – 301 с.
82. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Sachkova N.V., Chassagnon R. Reactivity of mechanoactivated Ni-Al blends // Int. J. SHS, 21(2), 2012.

83. Gasparyan A.G., Shteinberg A. S. , Macrokinetics of Reaction and Thermal-Explosion in Ni and Al Powder Mixtures. *Combust., Explos. Shock Waves*, 24, 324 (1988).
84. M Salvo, P Lemoine, M Ferraris, Joining of Carbon-Carbon Composites for Thermonuclear Fusion Applications // *Journal of American ceramic society*, Volume 80, Issue 1, Pages 206–212, 1997
85. P. Dadras, T.T. Ngai, G.M. Mehrotra, Joining of Carbon—Carbon Composites Using Boron and Titanium Disilicide Interlayers // *Journal of American ceramic society*, Vol. 80, Issue 1, Pages 125–132, 1997
86. Lan F., Li K., Li H., Guo L., He Y., Zhang L. High-temperature property of carbon/carbon composite joints bonded with ternary Ti–Si–C compound // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 480, Issue 2, p. 747–749, 2009
87. Wang J., Li K., Song X., Guo L., Li W., Li Z. The study on joining carbon/carbon composites using Ti-Ni-Si compound // *Materials Science and Engineering A*, 547, p. 12–18. (2012)
88. Gladkikh S.N., Mokrushin M.G., Heat-and high-temperature-resistant adhesives for joining carbon and ceramic materials // *Polymer Science Series D* , Vol. 3, Issue 4, p. 258-262, 2010
89. Lan F. T., Li K. Z., Li H. J., He Y. G., Shen X. T., Cao W. F. Joining of carbon/carbon composites for nuclear applications // *Journal of Materials Science*, Vol. 44, Issue 14, p. 3747-3750.2009,

90. Wanga J., Jiangb H., Guoc Q., Liud L., Songe J., Baif S., Qiaog S. High-Temperature Joining of Carbon/Carbon Composites by an Organic Resin Adhesive // Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 23, Issue 1, p. 115-123, 2009
91. Salvo M., Casalegno V., Vitupier Y., Cornillon L., Pambaguian L., Ferraris M. Study of joining of carbon/carbon composites for ultra stable structures // Journal of the European Ceramic Society, Vol. 30, Issue 7, p. 1751–1759, 2010

Приложение А

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям

по науке и инновациям

М.Р. Филонов

«07» декабря 2015 г.



ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ

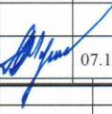
На процесс изготовления реакционных наноструктурированных энерговыведящих лент

ЛР 01- П21-01-0058-2015

Инв. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата
<p style="text-align: center;">ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ</p> <p style="text-align: center;">На процесс изготовления реакционных наноструктурированных энерговыделяющих лент</p> <p style="text-align: center;">ЛР 01- П21-01-0058-2015</p>				
Инв. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата
ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2015				Лист 120

Настоящий лабораторный регламент распространяется на процесс изготовления реакционных наноструктурированных лент в системах Ti-Si и Ni-Al методом предварительной механической активации и последующей прокатки высокоактивных смесей. Описанные в данной лабораторном регламенте приемы и технологические режимы оптимизированы для получения реакционных лент в системах Ti-Si и Ni-Al.

Изготавливаемые образцы реакционных наноструктурированных лент должны соответствовать требованиям, заданным в пункте 1 Плана работ научного исследования по Соглашению № В100-П21-01-0058-2014 от «25» декабря 2013 г. между Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» и ведущим ученым, осуществляющим руководство научным исследованием, о выделении гранта НИТУ «МИСиС» для поддержки научных исследований в области развития научного направления, проводимых под руководством ведущих ученых.

Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата				<p align="center">ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2015</p>									
				Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата.	<p align="center">На процесс изготовления реакционных наноструктурированных энерговыведяющих лент</p>	Лит.	Лист	Листов	
				Разраб.	Непапушев А.А.		04.12.15			2	12		
				Утверд.	Мукасян А.С.		07.12.15	<p align="center">НИТУ «МИСиС»</p>					
				<p align="center">ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2015</p>									
												Лист	
												121	
				Изм.	Лист	№ докум	Подп.	Дата					

1. СХЕМА ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ



Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата	ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2015	Лист 122

Наименование сырья и основных технологических материалов, марка	ГОСТ, ТУ	Показатели обязательные для проверки перед использованием в производстве	Показатели взрывобезопасности и токсичности
Порошок титановый марки ПТС-1	ТУ 14-22-57-92	Примеси, масс. %, Азот, не более 0,08 Углерод, не более 0,05 Водород, не более 0,35 Железо+Никель, не более 0,4 Кремний, не более 0,1 Хлор, не более 0,004	ПДК – 10 мг/м3
Порошок кремния марки КЭФ-4.5	ГОСТ 19658	Размер частиц, менее 63 мкм	ПДК – 10 мг/м3
Порошок никеля ПНК	ГОСТ 9722-97	Содержание никеля не менее 99,9%, дисперсность менее 20 мкм.	ПДК – 0,05 мг/м3
Порошок алюминия АСД-1	ТУ-48-5-226-87	Удельная поверхность - 0,150 м2/г; Размер частиц – 160-250 мкм; Насыпная плотность – 1170 кг/м3; Содержание основного вещества – не менее 99,5 %; Пикнометрическая плотность - 2700 кг/м3;	Горюч, пыль взрывоопасна НКПВпыль - 40 г/м3 Тсв = 540 °С ПДК – 2 мг/м3
Аргон технический марки ВЧ	ГОСТ 10157-79	Аргон – не менее 99,987 % Кислород – не более 0,0007 % Азот – не более 0,005 % Прочие примеси – не более 0,001 %	Пожаровзрыво-безопасен

	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата

Лист
123

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ, ПРИБОРОВ И ПРИСПОСОБЛЕНИЙ				
Наименование оборудования, приборов и приспособлений	Номер чертежа, ГОСТ, ТУ, разработчик, поставщик		Основные характеристики	
Шкаф сушильный типа ШСВА-25-200	ТУ 16-531.639-78		Максимальная температура – 120 °С Производительность - 100 т/год	
Весы лабораторные аналитические Precisa ES-220A	ООО «Мир Весов»		Предел взвешивания 220 г, Точность – 0,1 мг	
Шаровая вращающаяся мельница «Активатор 2S»	ООО Машиностроительный завод "Активатор"		Скорость вращения планетарного диска – 100-900 об/мин Скорость вращения барабанов – 0-2800 об/мин	
Барабаны из нержавеющей стали 40X13	ООО Машиностроительный завод "Активатор"		Объем барабанов – 250 мл	
Шары размольные из стали ШХ15СГ	ООО Машиностроительный завод "Активатор"		Диаметр шаров – 6 мм	
Вальцы лабораторные ВМН-64-1Л	ЧП «В.Т.К.»		Наклон рабочего блока валков 90 градусов (оси валков расположены горизонтально) Диаметр валков 64 мм Длина валков 150 мм Максимальный развод валков не менее 3,5 мм Твердость валков HRC 58...63 ед. Скорость прокатки плавно регулируемая от 0 до 3,1 м/мин	
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата
ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2015				Лист 124

Подп. и дата	
Инв. № дубл.	
Взам. инв. №	
Подп. и дата	

4. ПООПЕРАЦИОННОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ

4.1 Сушка исходных компонентов

4.1.1 Порошки основных исходных компонентов: титана, кремния, никеля и алюминия просушивают в сушильном шкафу марки ШСВА-25-200 без вакуума в противнях при температуре не ниже 90-110 °С. Порошки загружают в поддоны слоем толщиной не более 1 см. Длительность сушки составляет не менее 2 часов. При необходимости после просушки могут просеяны и классифицированы на фракции с заданным размером частиц.

4.2 Дозирование

Порошки после просушивания взвешиваются на лабораторных аналитических весах в необходимых пропорциях. Расчет навески вычисляют исходя из массы шихты, необходимой для загрузки в барабан шаровой мельницы. При активировании в шаровой планетарной мельнице «Активатор 2S» используется 9 грамм смеси на один барабан при следующем соотношении исходных компонентов:

Фазовый состав	Навески компонентов шихты, г			
	Ti	Si	Ni	Al
Ti+0.6Si	6,66	2,34	-	-
Ni+Al	-	-	6,17	2,83

4.3 Высокоэнергетическое активирование в планетарной шаровой мельнице

4.3.1 Для получения высокоактивных реакционных смесей проводят механическую обработку в планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S». Для активирования исходные вещества в заданных массовых соотношениях загружаются в барабаны мельницы вместе с размольными телами. Степень активности смесей зависит от скорости вращения барабанов и планетарного диска (коэффициента $K = \omega_2 / \omega_1$, где ω_2 – число оборотов барабанов вокруг собственной оси, ω_1 – число

					ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2015	Лист 125
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

4.3.2 Для активирования смесей Ti+0.6Si и Ni+Al используются следующие параметры: рабочий объем барабана – 250 мл, отношение массы шаров к массе шихты составляет 40:1, скорость вращения водила 694 об/мин, $K=1,5$. Размольными телами являются стальные шары диаметром 6 мм. Активирование проводится в среде аргона (4 атм). Для отделения материала от шаров содержимое просеивается через сито 05 с размером ячейки 500 мкм.

4.4.1 Перед прокаткой необходимо очистить поверхность валков мягкой тканью с использованием этилового спирта. Поверхность валков должна быть чистой, без видимых вмятин и царапин.

4.4.3 Установка ширины между стенками бункера для прокатки лент осуществляется экспериментально с использованием небольшого количества смеси.

4.4.4. Перед началом прокатки устанавливают необходимый зазор между валками и делают пробную прокатку порошковой смеси для определения толщины полученной ленты. За счет изменения усилия сжатия пружины, прижимающей валки, подбирается конечная толщина прокатанной ленты. При этом толщина ленты зависит также от скорости прокатки, ширины прокатываемой ленты и коэффициента трения между порошком и валками.

4.5.1 После осуществления подготовительных операций и установки необходимых параметров активированных порошок загружается в бункер. Прокатка

126

осуществляется в автоматическом режиме. Для активированных смесей $Ti+0.6Si$ и $Ni+Al$ используются следующие условия: раствор валков – 150-200 мкм, скорость вращения вальцов – 200-250 об/мин. Подача порошка осуществляется под действием силы тяжести.

4.5.2 Контроль качества прокатанных лент осуществляется визуально. Основным критерием служит отсутствие трещин и разрывов ленты по длине.

	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата

					ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2015	Лист
						127
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1. Вводная часть

Исходными веществами при получении реакционных наноструктурированных тепловыделяющих лент методом предварительной механической обработки и последующей прокатки являются порошки титана, кремния, никеля и алюминия. Некоторые из перечисленных порошков пожароопасны, способны самовозгораться при повышенных температурах, а их пыль при определенной концентрации взрывоопасна.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) этих веществ, в воздухе рабочей зоны, приведенные в соответствии с ГОСТ 12.1.005, составляют:

Титан – 10 мг/м³Кремний – 10 мг/м³Никель – 0,05 мг/м³

Алюминий – 2 мг/м³

Порошок алюминия оказывает токсическое действие на организм. При вдыхании пыли или дыма поражаются главным образом легкие. Заболевание называется “алюминозом” легких. Описаны тяжелые заболевания у рабочих, занятых распылением алюминиевой краски и в производстве пиротехнической алюминиевой пудры. После непродолжительной работы (1 год) появились: сильная утомляемость, одышка, кашель, снижение веса, сухие и влажные хрипы в легких. Заболевание прогрессировало и после прекращения работы. Легочные изменения встречались у 25-50% обследованных. Также порошок алюминия оказывает местное действие. После попадания частиц в глаза – очаговые омертвения, изменения пигментации роговицы, изменения капсулы хрусталика, помутнение стекловидного тела. Отдаленных последствий не было.

Кремний в организме находится в виде различных соединений, участвующих главным образом в образовании твердых скелетных частей и тканей. При высоком содержании в воздухе пыли оксида кремния (IV) она попадает в легкие человека и вызывает заболевание - силикоз.

Показатели пожаровзрывобезопасности горючих пылей порошковых материалов в соответствии с ГОСТ 12.1.041 и ГОСТ 12.1.044 составляют:

1) порошок титана:

– нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) - 60 г/м³;

– температура самовоспламенения ($T_{\text{св}}$) - 510 °С.

2) порошок алюминия:

– нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) – 10 г/м³;

– температура самовоспламенения (T_{CB}) – 470 °С.

3) порошок кремния:

– нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) – 100 г/м³;

– температура самовоспламенения (T_{CB}) – 790 °С.

Для предотвращения пылеобразования необходимо исключить возможность пыления порошков, места пересыпки следует оборудовать вытяжной системой

Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата	<p>одышка, кашель, снижение веса, сухие и влажные хрипы в легких. Заболевание прогрессировало и после прекращения работы. Легочные изменения встречались у 25-50% обследованных. Также порошок алюминия оказывает местное действие. После попадания частиц в глаза – очаговые омертвения, изменения пигментации роговицы, изменения капсулы хрусталика, помутнение стекловидного тела. Отдаленных последствий не было.</p> <p>Кремний в организме находится в виде различных соединений, участвующих главным образом в образовании твердых скелетных частей и тканей. При высоком содержании в воздухе пыли оксида кремния (IV) она попадает в легкие человека и вызывает заболевание - силикоз.</p> <p>Показатели пожаровзрывобезопасности горючих пылей порошковых материалов в соответствии с ГОСТ 12.1.041 и ГОСТ 12.1.044 составляют:</p> <p>1) порошок титана:</p> <ul style="list-style-type: none"> – нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) - 60 г/м³; – температура самовоспламенения (T_{св}) - 510 °С. <p>2) порошок алюминия:</p> <ul style="list-style-type: none"> – нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) – 10 г/м³; – температура самовоспламенения (T_{св}) – 470 °С. <p>3) порошок кремния:</p> <ul style="list-style-type: none"> – нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) – 100 г/м³; – температура самовоспламенения (T_{св}) – 790 °С. <p>Для предотвращения пылеобразования необходимо исключить возможность пыления порошков, места пересыпки следует оборудовать вытяжной системой</p>											
				<table border="1"> <tr> <td>Изм</td> <td>Лист</td> <td>№ докум</td> <td>Подп.</td> <td>Дата</td> </tr> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </table>	Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата						
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата											

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ
ЛР 01- П21-01-0058-2015

Лист
128

вентиляции, не допускать накопление пыли на стенках оборудования. Влажную уборку следует производить не реже 1 раза в смену.

Для тушения горящего порошка следует применять сухой песок, хлористый калий или хлористый натрий или их смесь, доломитовую пыль, асбестовую ткань. Не следует допускать тушение горящего порошка водой или пенным огнетушителем, так как при этом происходит разложение воды с выделением водорода – интенсифицируется горение и возможны хлопки и взрывы.

6.2 Общие требования

К проведению работ допускаются лица, хорошо усвоившие порядок проведения работ, свойства применяемых материалов, правила эксплуатации оборудования, прошедшие инструктаж по охране труда и безопасным методам работы.

Все работы с порошками следует вести инструментом из цветного металла или нержавеющей стали во избежание искрения и возгорания порошков.

Рабочие, занятые на операциях, где присутствует пыль порошков, должны пользоваться противопылевыми респираторами ШБ-1 «Лепесток-200» или У-2К по ГОСТ 12.4.028, резиновыми перчатками и защитными очками и специальными рукавицами по ГОСТ 12.4.010.

При работе с порошками необходимо пользоваться специальными костюмами по ГОСТ 27574 и ГОСТ 27575 и специальной обувью по ГОСТ 28507.

Работающие с порошками должны проходить периодические медицинские осмотры.

Не допускается прием пищи в производственном помещении.

После окончания работы необходимо принять душ.

Уборку помещений, загрязненных порошками, необходимо вести влажным способом, не допуская присутствия в помещении ветоши, бумаги и т.д., загрязненных порошками.

Не курить и не подходить с открытым огнем к газовым баллонам, легковоспламеняющимся жидкостям, порошковым материалам.

Не допускается присутствие открытого огня в помещениях, где находятся порошки и шихта.

Все работы проводить при включенной вытяжной вентиляции. Не допускается оставлять открытыми порошки или шихтовые брикеты в перерывах между работой или после ее окончания.

Длительное хранение порошков в транспортной таре может осуществляться как в закрытых помещениях, так и на открытых площадках, оборудованных навесом и ограждением. Воздействие на тару прямых солнечных лучей недопустимо.

Закрытые помещения оборудуются приточно-вытяжной вентиляцией и средствами пожаротушения.

Дозирование порошков проводят в вытяжном шкафу, оборудованном вентиляцией и плотно закрывающимися шторами.

Приготовление активированных смесей производят в отдельном помещении, оборудованном необходимыми средствами пожаротушения.

При активировании смесей металлов с алюминием температура шаров и смеси

Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата	осмотры.	
				Не допускается прием пищи в производственном помещении.	
				После окончания работы необходимо принять душ.	
				Уборку помещений, загрязненных порошками, необходимо вести влажным способом, не допуская присутствия в помещении ветоши, бумаги и т.д., загрязненных порошками.	
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата	Не курить и не подходить с открытым огнем к газовым баллонам, легковоспламеняющимся жидкостям, порошковым материалам.	
				Не допускается присутствие открытого огня в помещениях, где находятся порошки и шихта.	
				Все работы проводить при включенной вытяжной вентиляции. Не допускается оставлять открытыми порошки или шихтовые брикеты в перерывах между работой или после ее окончания.	
				Длительное хранение порошков в транспортной таре может осуществляться как в закрытых помещениях, так и на открытых площадках, оборудованных навесом и ограждением. Воздействие на тару прямых солнечных лучей недопустимо.	
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата	Закрытые помещения оборудуются приточно-вытяжной вентиляцией и средствами пожаротушения.	
				Дозирование порошков проводят в вытяжном шкафу, оборудованном вентиляцией и плотно закрывающимися шторами.	
				Приготовление активированных смесей производят в отдельном помещении, оборудованном необходимыми средствами пожаротушения.	
				При активировании смесей металлов с алюминием температура шаров и смеси	
				ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2015	Лист 129
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата	

Лист
129

ПЕРЕЧЕНЬ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ, НА КОТОРУЮ
ИМЕЮТСЯ ССЫЛКИ В ТЕКСТЕ

Номер пункта	Обозначение нормативного документа	Наименование нормативного документа
2	ГОСТ 19658-81	Кремний монокристаллический в слитках. Технические условия
2	ГОСТ 9722-97	Порошок никелевый. Технические условия
2	ГОСТ 10157-79	Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
6.1	ГОСТ 12.1.005-88	Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
6.1	ГОСТ 12.1.007-76	Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
6.1	ГОСТ 12.1.041-83	Пожаровзрывоопасность горючих пылей. Общие требования.
6.1	ГОСТ 12.1.044-89	Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
6.2	ГОСТ 12.4.028-76	ССБТ. Респираторы ШБ-1 «Лепесток». Технические условия.
6.2	ГОСТ 12.4.010-75	ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия.
6.2	ГОСТ 27574-87	Костюмы женские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
6.2	ГОСТ 27575-87	Костюмы мужские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
6.2	ГОСТ 28507-90	Обувь специальная кожаная для защиты от механических воздействий. Общие технические условия.

Подп. и дата

Инв. № дубл.

Взам. инв. №

Подп. и дата

Изм

Лист

№ докум

Подп.

Дата

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ
ЛР 01- П21-01-0058-2015

Лист
131

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2536019

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ
РЕАКЦИОННОЙ ФОЛЬГИ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013128240

Приоритет изобретения **20 июня 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **20 октября 2014 г.**

Срок действия патента истекает **20 июня 2033 г.**

Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



ПРИЛОЖЕНИЕ В



ООО “НАУЧНО ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ФИРМА”

К Е Р А М И К А

442500 г. Кузнецк, Пензенской обл., ул. Гражданская 87 тел 8-(84157)-7-80-53

Email: sic96@mail.ru

Акт испытаний

определение предела прочности при растяжении соединенных углеродных материалов

Объект испытаний

Цилиндрические образцы из графита МПГ-8, выполненные по ГОСТ 1497-84, соединенные между собой реакционной активированной лентой состава Ti_5Si_3 . Чертеж образцов представлен на рисунке 1. Сравнивались образцы, полученные путём склеивания образцов промышленным клеем ФТК-ВК и полученные путём соединения реакционными лентами (Таблица 1).

Испытания проведены: методика испытаний МИ00200851-143-2007

Средства измерений и испытательное оборудование: универсальная испытательная машина Zwick/Roell Z250, штангенциркуль Mitutoyo CD-DCX

Параметры испытаний: 21 °С, влажность 34%, скорость испытания 1 мм/мин

Таблица 1 – Объект испытаний

Обозначение	Диаметр образца, мм	Материал соединительного шва
МПГ-8 (исходный)	10	ФТК-ВК (основа–фенол-формальдегидная смола)
МПГ-8 (лента)	10	Лента состава Ti_5Si_3

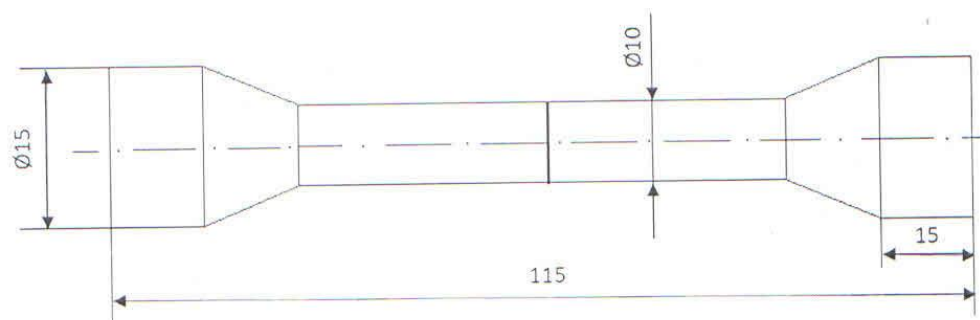


Рисунок 1 - Чертеж образцов для испытания

Результаты испытаний:

Основные результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты испытаний соединенных образцов

Обозначение	Предел прочности σ , МПа	Среднее значение σ , МПа
МПГ-8 (исходный)	9,82	10,40
	10,96	
	10,42	
МПГ-8 (лента)	11,71	14,49
	14,54	
	17,23	

Выводы по результатам испытаний:

Использование реакционной активированной ленты состава Ti_5Si_3 для соединения графитовых образцов марки МПГ-8 привело к увеличению значения предела прочности в 1,4 раза по сравнению с образцами, соединёнными клеем ФТК-ВК, используемым в промышленности.

Директор ООО «НПО Керамика»
К.Х.Н.



Signature
27.X.2015

С.С. Торосян

От НИТУ «МИСиС»
Инженер

Signature

А.А. Непалушев