

НЕПАПУШЕВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННЫХ ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ
АКТИВИРОВАННЫХ СОСТАВОВ И ЛЕНТ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЯ
МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель:

Рогачев Александр Сергеевич
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты:

**Андриевский Ростислав
Александрович**

доктор технических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской академии
наук,
г. Черноголовка

Цыганков Пётр Анатольевич

главный научный сотрудник отдела
функциональных неорганических материалов
кандидат технических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Московский государственный технический
университет имени Н.Э. Баумана» (МГТУ им.
Н.Э. Баумана)

Ведущая организация:

сотрудник кафедры «Теплофизика»
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова»
Российской академии наук, г.Москва

Защита диссертации состоится «14» апреля 2016 года в 16-30 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: г. Москва, ул. Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан «__» марта 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 её выполнением в рамках следующих проектов:

- 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 энерговыделяющих 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 энерговыделяющих 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»

На защиту выносятся:

- 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»

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 4th International Conference of Young Scientists - Chemistry Today, 18–22 August, 2014, Armenia, Yerevan; Нанотехнологии функциональных материалов, 24–28 июня 2014 г. г. Санкт-Петербург; XII international conference on Nanostructured Materials, 13–18 Jule, 2014, Russia, Moscow; XI Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Ноябрь 2013, Черноголовка, Россия; XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, October 2013, TX, USA; Reactive Multilayers Foils - Bridging the gap from Thermodynamics, Modelling and Experiments, July 2013,

Lausanne, Switzerland, IV International conference – Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies, June 2013, Novosibirsk, Russia; X Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Ноябрь 2012, Черноголовка, Россия; 68-е дни науки МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, октябрь 2012, Москва, Россия; Italian-Russian Workshop, June, 2012, Italy, Cagliari.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации имеется 13 публикаций, в том числе 4 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 8 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, патент РФ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы.

Приводится краткий обзор методов соединения материалов, рассмотрены преимущества и существующие недостатки традиционных методов. Рассмотрены способы соединения методом СВС с использованием различных экзотермических составов и многослойных реакционных плёнок (МРП), как альтернативные методы соединения тугоплавких и разнородных материалов. Показано, что использование порошковых смесей позволяет соединять широкий спектр материалов, но для инициирования реакции в таких смесях необходимо осуществить нагрев всей заготовки, что может отрицательно повлиять на структуру соединяемых материалов. Использование МРП, характеризующихся высокой скоростью волны горения, низкой температурой инициирования и высокой температурой экзотермической реакции, позволяет получить строго дозированный локальный тепловой импульс, который сводит к минимуму воздействие на структуру соединяемого материала, что позволяет использовать их при соединении чувствительных к нагреву материалов. Однако связи с тем, что МРП обеспечивают высокую температуру только на короткий промежуток времени (<10 сек), они не могут применяться для соединения материалов без использования припоев, что делает их непригодными для соединения тугоплавких материалов и крупногабаритных деталей.

Показано, что благодаря использованию механически активированных СВС-составов можно существенно расширить спектр получаемых композиций, а также повысить их реакционную способность, за счет чего можно осуществить самоподдерживающуюся реакцию в условиях больших теплотерь в тонком слое при соединении материалов. Непосредственно для задачи соединения углеродных материалов был обоснован выбор двух составов в системах Ti-Si и Ni-Al, которые обладают высокой температурой горения ($2300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно), обеспечивающей плавление и растекание одного из металлических компонентов смеси на границе раздела.

Итогом аналитического обзора литературы является формулировка целей и задач диссертационной работы.

Во второй главе дано описание исходных материалов, экспериментальных методик исследования и используемых приборов и оборудования.

В качестве исходных материалов использовались порошки титана, кремния, никеля и алюминия, выпускаемые промышленностью Российской Федерации, характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица – 1 – 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

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» 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.

Для активирования исходные вещества в заданных массовых соотношениях загружались в стальные барабаны мельницы вместе с размольными телами (стальными шарами Ø6 мм). Активирование в планетарной мельнице «Активатор 2S» проводилось при следующих условиях: рабочий объем барабана – 300 мл, отношение массы шаров к массе шихты составляло 40:1, коэффициент загрузки барабана – 40%, среда - аргон (4 атм). Для отделения материала от шаров содержимое просеивали через сито 05 с размером ячейки 500 мкм.

Исследование реакционной способности активированных составов проводились с помощью высокоскоростного температурного сканера (HSTS-1), разработанного в Институте Физической Химии им. А.Б. Налбандяна НАН РА и предназначенного для оценки энергии активации реакции при высоких скоростях нагрева.

Холодная прокатка активированных смесей проводилась на лабораторных валках ВМН-64-1Л (Украина) с вертикальной подачей порошка при следующих условиях: расстояние между валками – 250 мкм, скорость вращения вальцов – 250 об/мин, относительная плотность получаемой ленты 60-70%, толщина ленты – 270 мкм.

Соединение углеродных материалов с использованием реакционных составов и лент проводили на установках электротеплового взрыва и искрового плазменного спекания (SPS Labox 650).

Изучение морфологии и состава структурных составляющих исследуемых образцов, а также микроструктуры реакционных смесей и зоны соединения осуществляли на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Zeiss Ultra plus с рентгеновским микроанализатором JCHA-733 «Superprobe», JEOL, Япония.

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.

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.

В третьей главе приведены результаты изучения влияния механического активирования на структуру и свойства смесей в системе Ni-Al.

Для экспериментальной проверки данных о появлении после МА перемешанных на наноуровне аморфных участков между Ni и Al, приводящих к значительному изменению температуры инициирования и энергии активации реакционной смеси, были проведены исследования состава, кристаллической и атомной структуры областей на границе раздела Al/Ni.

Смесь стехиометрического состава Ni-Al подвергалась механической активации в планетарной шаровой вращающейся мельнице «АГО-2» в течение 5 минут, что близко к критическому времени активирования, при котором происходит экзотермическая реакция образования интерметаллида NiAl непосредственно в барабане. С целью обнаружения аморфных фаз, образующихся после механической обработки и их влияния на реакционную способность смеси, на неактивированных и активированных смесях проводили отжиг в вакууме при температурах от 120 °C до 300 °C в течение нескольких часов (Таблица 2). Как видно, отжиг не оказывает влияния на реакционную способность неактивированной смеси, так как T_n практически не изменяется, в то время как постепенное увеличение температуры отжига в активированной смеси приводит к увеличению T_n , указывая на то, что уже при относительно низких температурах происходит снижение «активирующего» влияния механической обработки смеси.

Количественным рентгенофазовым анализом установлено, что после МА и отжига при 120 °C в смеси присутствуют только исходные Ni и Al и никаких интерметаллических фаз не обнаруживается (Таблица 2). Результатом отжига при 205 °C является появление некоторого

количества фазы NiAl_3 , количество которой увеличивается после отжига при 280 °С. Отжиг при 300 °С приводит к образованию NiAl в качестве основной фазы. Наконец, следует отметить, что в неактивированной смеси не появляются новые кристаллические фазы даже после отжига при высокой температуре. Таким образом, можно сделать вывод, что после МА и отжига в диапазоне температур 120-280 °С в смесях образуется кристаллическая интерметаллическая фаза NiAl_3 . Образование этих фаз соответствует постепенному снижению T_i (таблица 2). После отжига при температуре 300 °С в смеси образуется продукт NiAl и она становится неинициируемой.

Таблица 2 – Зависимость температуры инициирования T_i фазового состава от режимов механического активирования и времени отжига

Время отжига	Неактивированная смесь		Активированная смесь (5 мин, 60G)	
	Температура самоинициирования °С (скорость нагрева 50 °С/с)	Содержание фаз, вес. доля %	Температура самоинициирования °С (скорость нагрева 50 °С/с)	Содержание фаз, вес. доля %
Без отжига	740	Ni – 68,7 Al - 31,3	440	Ni – 68,7 Al - 31,3
120 °С; 6,5 часов	715	-	425	Ni – 68,3 Al - 31,7
205 °С; 24 часов	730	-	490	Ni – 67,6 Al - 23,3 NiAl_3 – 9, 1
280 °С; 6 часов	720	-	550	Ni – 64, 7 Al - 18,6 NiAl_3 – 16, 7
300 °С; 6 часов	735	Ni – 68,7 Al - 31,3	Не горит	NiAl - 100

Исходя из данных, представленных в таблице 2 видно, что образование промежуточных интерметаллидных фаз сопровождается уменьшением реакционной способности порошковой

смеси. В связи с этим, могут быть предложены два пути образования промежуточных фаз: 1) фазы могут появиться в связи с взаимодиффузией Ni и Al; 2) кристаллические фазы могут расти из неупорядоченной аморфной (или нанокристаллической) фазы, которая образуется во время МА.

Для подтверждения данного предположения были проведены исследования микроструктуры активированных смесей.

Микроструктура активированных составов Ni + Al представлена на рисунке 1. Слойчатая 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 (рис. 1а). В дополнение к Ni (темным) и Al (белым) фазам, рис. 1б наглядно демонстрирует существование серой фазы, главным образом в областях, богатых Al. Количественный микроанализ по линии, представленной на рис. 1в показывает, что обогащенная алюминием фаза, после МА содержит заметное количество Ni. 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.

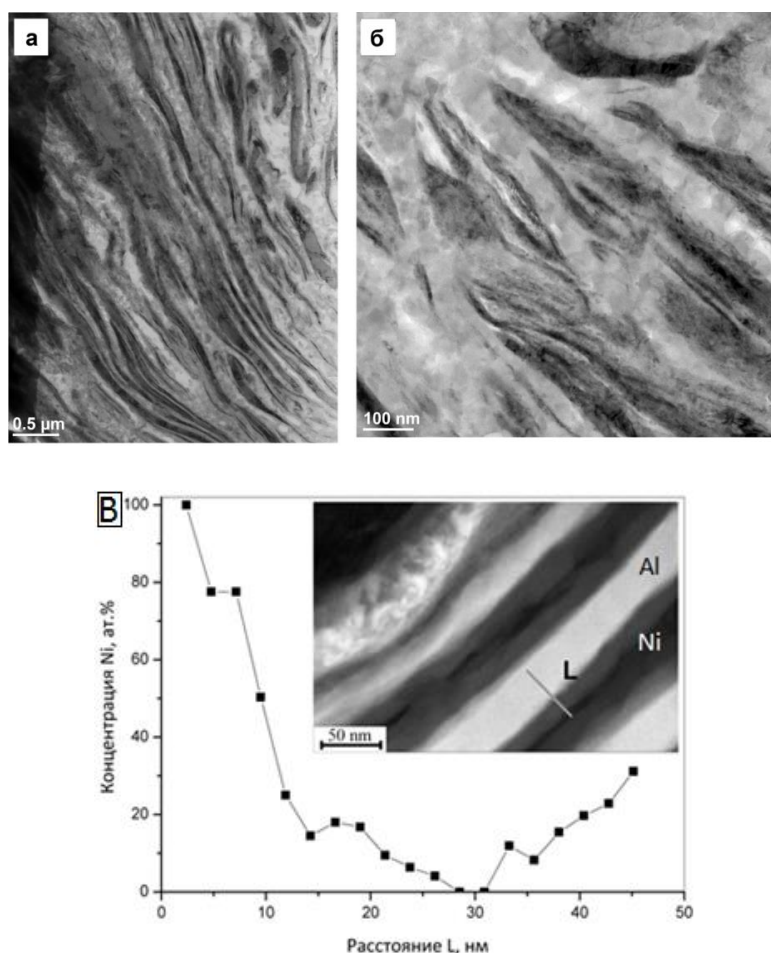


Рисунок 1 Микроструктура активированных составов Ni-Al

Фотографии ПЭМ высокого разрешения показывают атомную структуру этих фаз (Рисунок 2). Установлено, что области, богатые Al, имеют атомное упорядочение близкое к орторомбической фазе NiAl_3 (квадраты А и С). В квадрате D найдено упорядочение типа кубической фазы NiAl . В области богатой Ni фазой, были найдены частично неупорядоченные структуры, которые могут быть определены как Ni_3Al или NiAl_3 (квадрат В). В квадрате Е показаны области полностью неупорядоченных, аморфных структур. Таким образом можно сделать вывод, что смесь $\text{Ni} + \text{Al}$ после МА содержит нанокристаллические промежуточные фазы, которые не обнаруживаются с помощью рентгеновской дифракции. Можно предположить, что эти наноразмерные структурные составляющие могут служить в качестве центров образования интерметаллидных фаз во время экзотермической реакции между Ni и Al , и, следовательно, приводить к снижению T_n и энергии активации данной реакции.

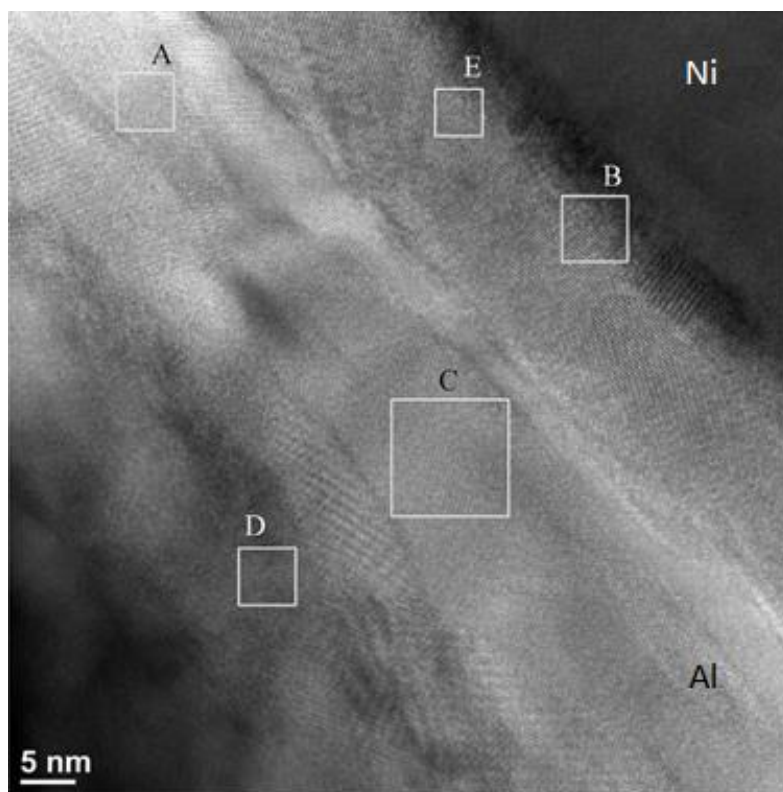


Рисунок 2 – ПЭМ высокого разрешения образца $\text{Ni}+\text{Al}$, активированного в течение 5 мин

Для определения энергии активации реакции на неактивированных и активированных смесях $\text{Ni}+\text{Al}$ проведены кинетические исследования с помощью высокоскоростного сканирующего электротермографа.

Так как данные, полученные на стандартных дифференциальных сканирующих калориметрах (ДСК) из-за низких скоростей нагрева (1 – 100 градусов в минуту) не соответствуют

реальной кинетике в условиях быстропротекающих СВС-процессов вследствие «отжига» активных наноструктурных центров реакции еще на стадии нагрева, 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.

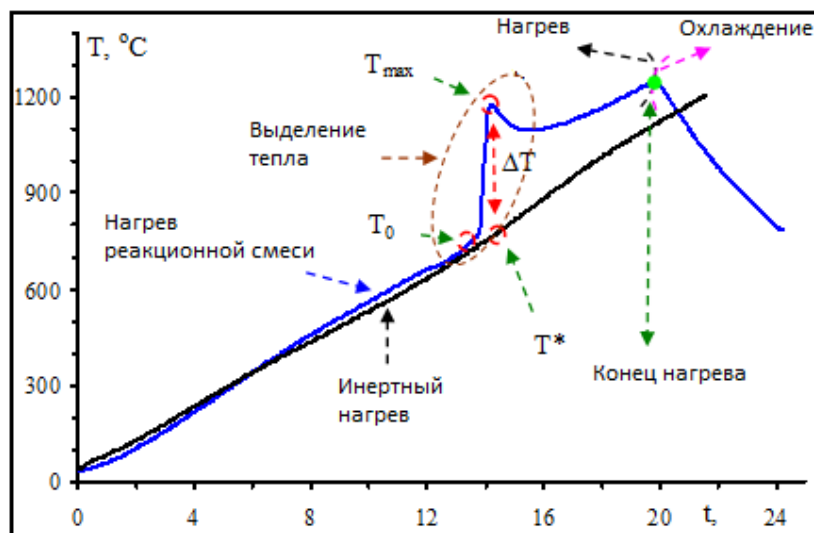


Рисунок 3 - Характерные кривые нагрева реакционной и «инертной» смеси с характерными температурными точками

На рисунке 3 приведены термограммы нагрева реакционной смеси и повторный нагрев смеси после реакции («инерт»). Как видно, эксперимент с «инертном» показывает, что нагрев идет линейно с постоянной скоростью и совпадает с нагревом реакционной смеси на начальном этапе, когда реакция еще не началась. При температуре T_0 происходит разделение кривых, определяющее начало реакции, которая достигает своего максимума при T_{\max} . При этом можно выделить температуру T^* , находящуюся на прямой нагрева «инерта», соответствующую T_{\max} при нагреве реакционной смеси. Разница между этими температурами ($\Delta T_{\max} = T_{\max} - T^*$) может быть определена как изменение температуры исключительно за счет тепла, выделяющегося в результате реакции экзотермической порошковой смеси.

Для определения кинетических параметров реакции, полученные термограммы были обработаны методом Киссинджера по формуле:

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

Где V_h – скорость нагрева (°C/мин), T_{\max}^{DTA} – максимальная температура реакции (°C), A – константа, E – эффективная энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная.

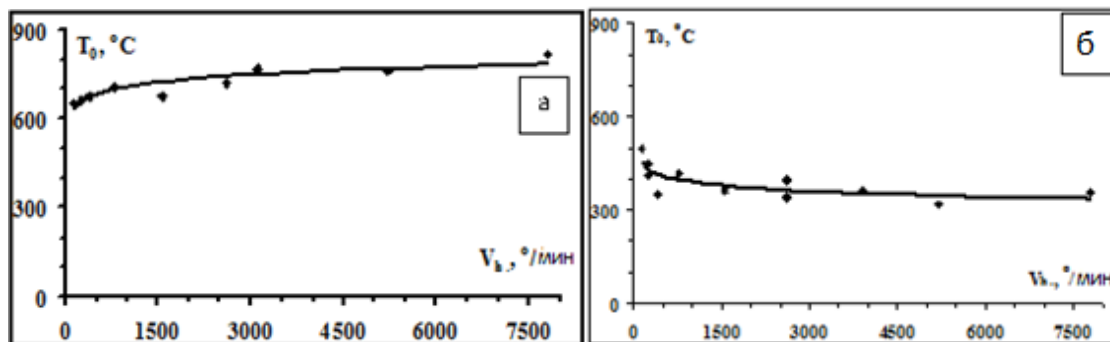


Рисунок 4 – Зависимость программной температуры от скорости нагрева: а) неактивированная смесь, б) активированная смесь

Используя уравнение (1) и данные из рисунка 4(а) для неактивированной смеси была построена Аррениуссовская зависимость $\ln \left(\frac{V_h}{(T^*)^2} \right) = f \left(\frac{1}{T^*} \right)$ (рисунок 5), которая позволяет получить количественные данные об энергии активации для неактивированной смеси Ni+Al. Согласно наклону этой прямой, энергия активации составила 155 кДж/моль.

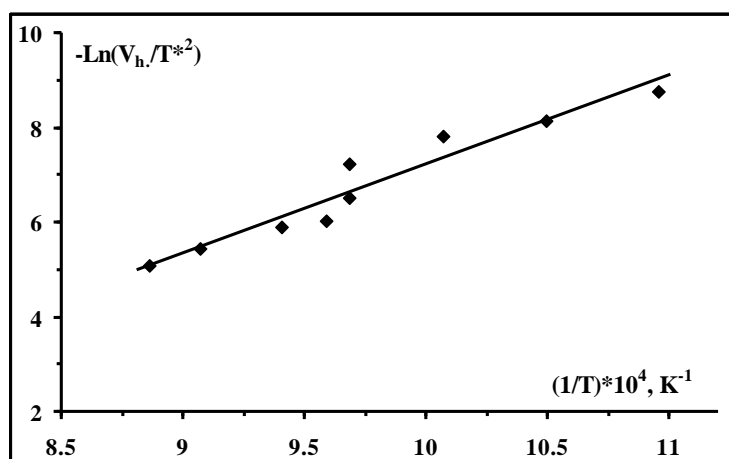


Рисунок 5 - Определение энергии активации для неактивированной смеси

Зависимость T^* от скорости нагрева для активированной в течение 3-х минут смеси Ni-Al (рисунок 4б) имеет несколько другой характер. Значение T^* , находясь ниже эвтектической температуры (639 °C), уменьшается с увеличением скорости нагрева (V_h). Кроме того, формальное применение уравнения (1) 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 (1) необходимо преобразовать 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 1 примет вид:

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

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 (2). График, построенный исходя из этих допущений показан на рисунке 6.

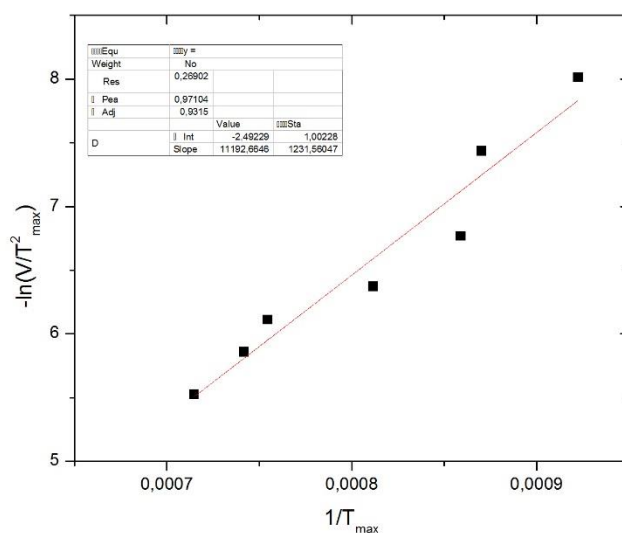


Рисунок 6 - Определение энергии активации для неактивированной смеси

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 активированных смесей, в которых присутствуют наноразмерные структурные составляющие в виде нанокристаллических промежуточных фаз.

В четвертой главе рассматриваются режимы активирования состава $\text{Ti}+0.6\text{Si}$. Характерные рентгеновские спектры для состава $\text{Ti}+0.6\text{Si}$ в зависимости от времени активирования представлены на рисунке 8. На начальном (1-3 мин) этапе смесь претерпевает незначительные изменения во время механического активирования. За это время происходит снижение интенсивности и уширение пиков кремния, связанное с его аморфизацией. После 3-х минут происходит резкое изменение дифракционной картины, обусловленное прохождением реакции в обрабатываемом материале, после которой в барабане присутствует только фаза Ti_5Si_3 .

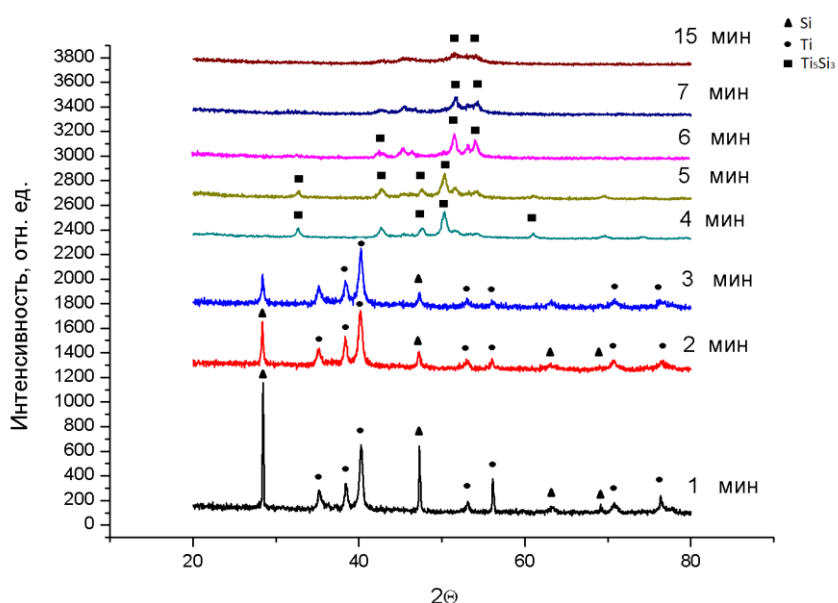


Рисунок 7 - Рентгенограммы активированных смесей в зависимости от времени обработки.

При исследовании структуры частиц после МА на СЭМ установлено, что 1 минута обработки (рис. 8а) не приводит к сильному изменению частиц титана и кремния в размере. После 3 минут (рис. 8б) 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 (рис. 8д). После трех минут МА в барабане между компонентами смеси происходит химическая реакция с образованием хрупкой фазы Ti_5Si_3 , которая измельчается с увеличением времени обработки (8 в,е).

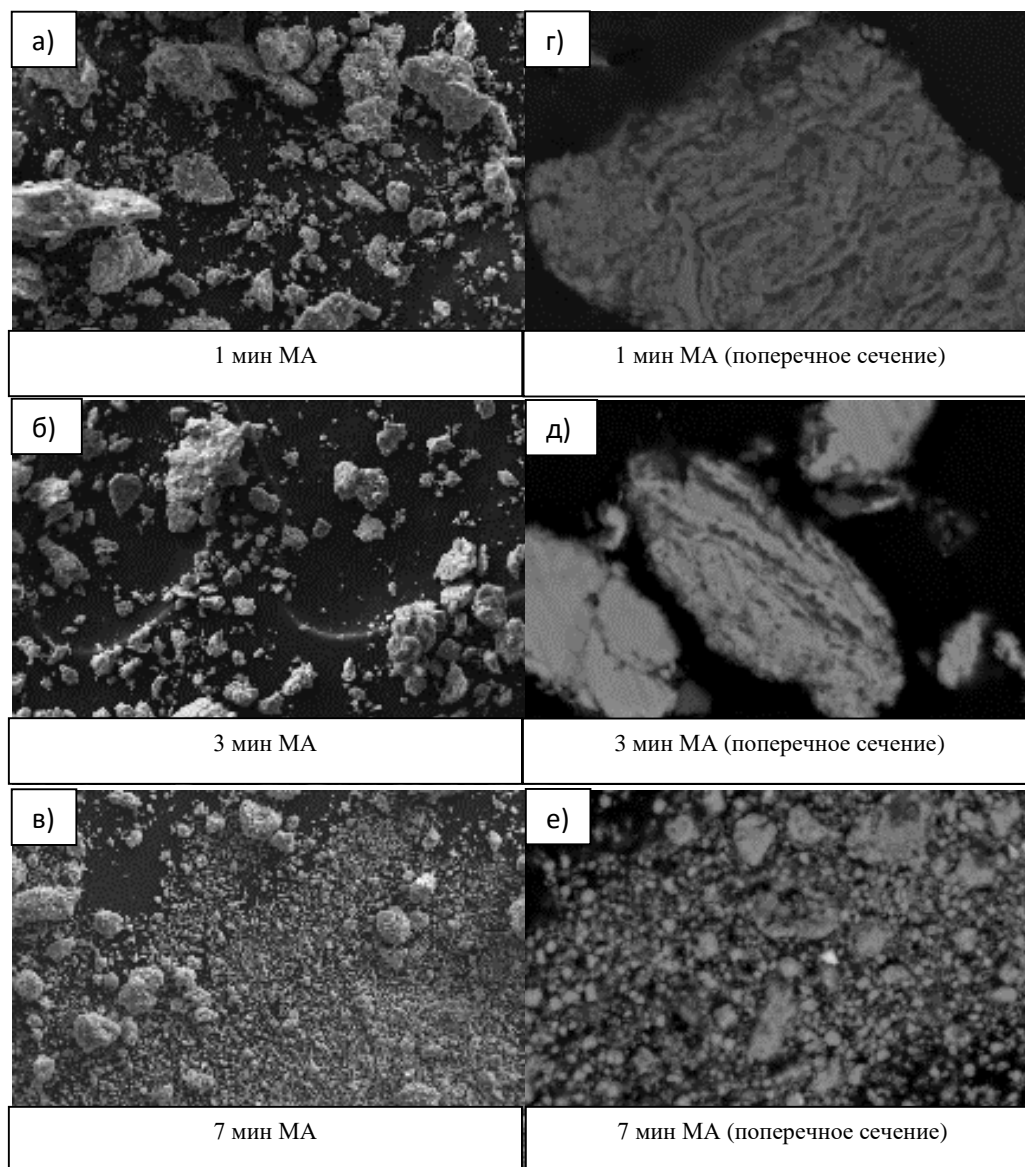


Рисунок 8 - Микроструктура смеси $Ti+0,6Si$ после различного времени обработки

Для выявления влияния различных параметров МА на структуру и свойства получаемого материала проведены исследования при изменении соотношения скоростей вращения размольных барабанов (w) и ведущего диска (W). Параметр $K = w/W$ изменялся в соответствии с таблицей 3 для получения различных режимов воздействия на обрабатываемый материал.

Установлено, что температура инициирования реакции в активированных порошках при $K=0$ и $K=1.0$ (таблица 3) снижается с увеличением энергии, вносимой в обрабатываемый материал во время МА. Как видно из рисунка 9, 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 . Показано, что данный режим активирования, при котором

реализуется не только процесс истирания обрабатываемого материала, но и происходит ударное воздействие на порошковую смесь размольными телами, является одним из самых эффективных с точки зрения влияния на обрабатываемый материал ввиду деформирования его более глубоких слоев.

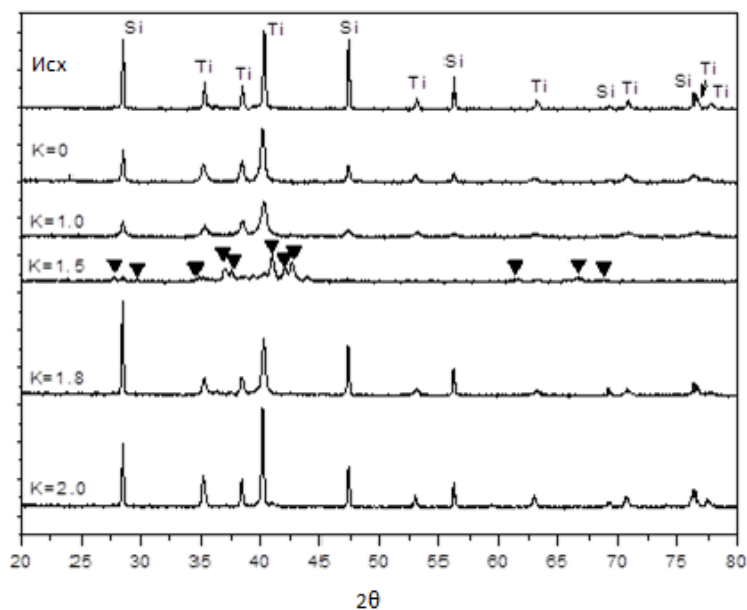


Рисунок 9 – Рентгенограммы активированных составов Ti+0,6Si при разном значении параметра К (треугольником обозначена фаза продукта Ti_5Si_3)

Таблица 3– Свойства реакционной смеси до и после ВЭМО при различных параметрах К

Режим ВЭМО (Параметр К)	Смесь Ti+0.6Si			
	Область когерентного рассеивания, нм		вес.% продукта в смеси по данным РФА	Температура инициирования рекции $T_{и}$, °C
	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

Показано, что МА приводит к снижению температуры инициирования реакции и увеличению реакционной способности обработанных смесей за счёт образования композиционных частиц, в которых слои реагентов находятся на наноуровне. Установлено влияние параметра К на структуру и свойства реакционных смесей. Показано, что при $K=1$ обработка приводит к снижению T_i реакционной смеси на 550 °С, в то время как при $K=1,5$ в барабане уже после 3-х минут присутствует 90 вес.% продукта. Режим $K=2.0$ не вносит существенного изменения в структуру и свойства.

Пятая глава посвящена соединению углеродных материалов с помощью реакционного состава Ni-Al и реакционной ленты Ti+0.6Si. Поскольку спрос на такие материалы увеличивается, развитие быстрых и энергоэффективных технологий для соединения графита и углерод-углеродных композитов (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 углерод-углеродные композиты. С другой стороны, в отличие от металлов, УУКМ не поддаются сварке и пайке, так как большинство используемых припоев не смачивают данный материал.

Соединение УУКМ с помощью реакционной смеси Ni-Al

Цилиндрические образцы УУКМ (10 мм в диаметре x 12,5 мм в длину) были изготовлены из коммерческих тормозных дисков (Honeywell Aerospace, South Bend, IN) с плотностью 1,67 г/см³ и общей открытой пористостью 15%. Тонкий диск (0,3 г, 10 мм в диаметре x 2 мм в высоту), спрессованный из порошковой среды, был помещен между двумя соединяемыми УУКМ. 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 УУКМ образца с реакционной смесью (Ti-Ni/Al-Ti) были помещены в установку для соединения материалов между двумя медными электродами, которые были подсоединены к источнику постоянного тока. 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.

Процесс соединения можно разделить на 4 этапа: 1) Джоулевый нагрев образца, 2) Инициирование реакции в соединительном слое, 3) Нагрев образца за счет Ni/Al реакции, 4) процесс остывания. Временная зависимость температуры процесса в соединительном слое показана на рисунке 10. На графике видны 2 пика, первый из которых может быть отнесен к инициированию реакции и горению механически активированного порошка Ni/Al. Установлено, что реакция начинается при низкой температуре (~400 °С) и увеличивается до ~1230 °С. Второй пик относится

к последующему взаимодействию порошка Ti и УУКМ, что приводит к образованию фазы TiCu в области соединения. Важно отметить, что соединяемый образец был нагрет только до ~360 °С, а дальнейшее увеличение температуры в соединительном слое происходило за счет тепла экзотермической реакции.

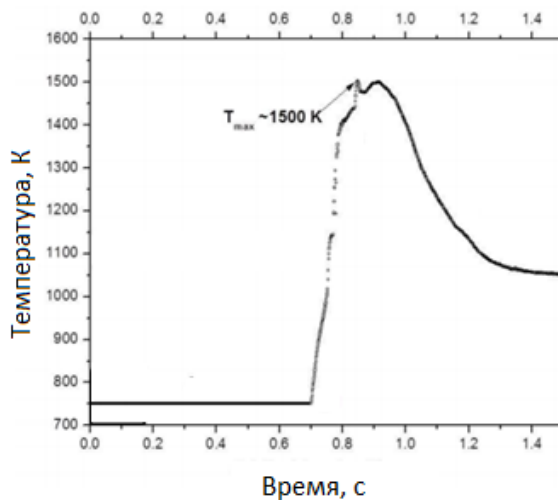


Рисунок 10 - Термограмма процесса соединения

Анализ микроструктуры полученного соединительного шва (рисунок 11) показал, 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 УУКМ, образуя твердые растворы NiAl; (2) на второй стадии происходит плавление порошка Ti 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 С/С матрицы; (3) расплавленный Ti взаимодействует с С/С композитом и образует фазу TiCu.

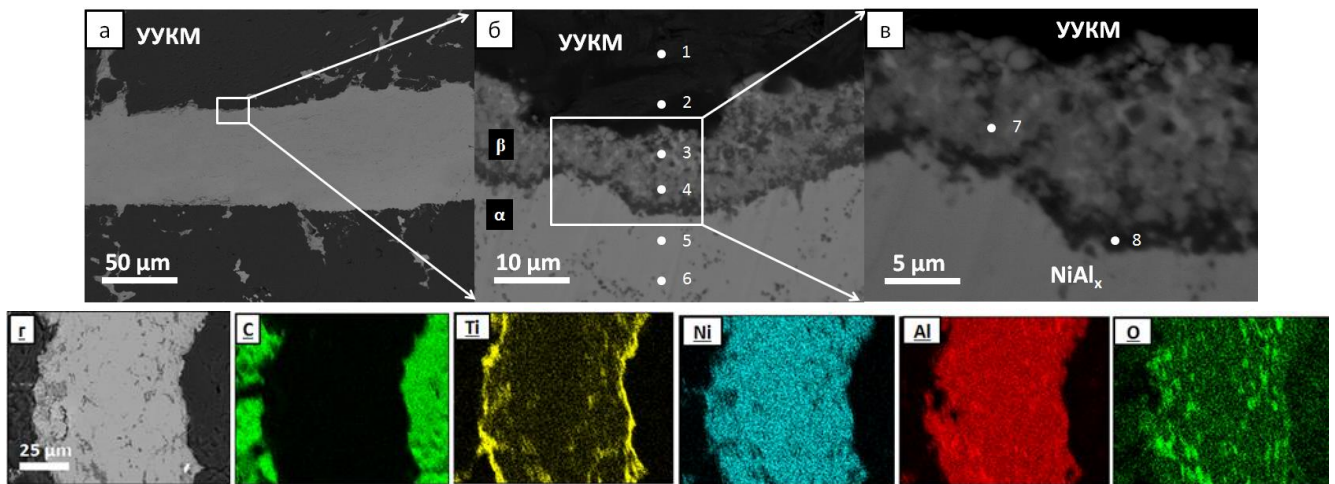


Рисунок 11- Микроструктура и карта ЭДС

Соединенные образцы были изготовлены в конфигурации, пригодной для проведения механических испытаний. На рисунке 12 показана кривая нагружения соединенного образца, а так же схематическое изображение соединенного и разрушенного образца. Как и ожидалось, для хрупкого УУКМ материала, разрыв произошел без выраженной разницы натяжения ($\epsilon \sim 0,04$) в ходе удлинения. В нашем случае, полученный предел прочности на разрыв соединенных УУКМ образцов составил $\sim 5,8$ МПа. Важно отметить, что разрушение произошло по УУКМ (точка 1), тем самым показывая, что соединительный слой оказался прочнее углеродной матрицы (точка 2).

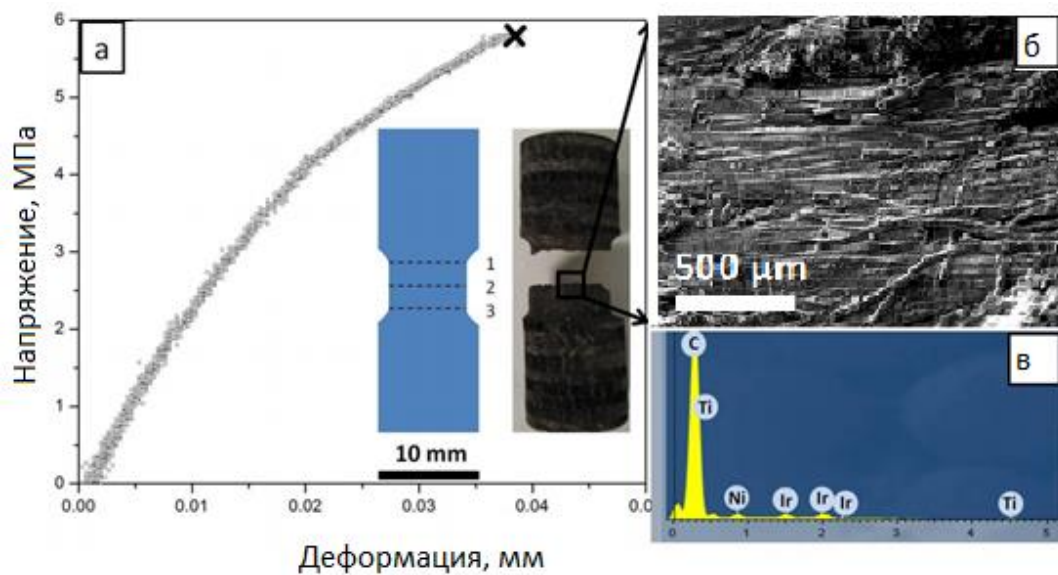


Рисунок 12 – Кривая нагружения и фазовый анализ в области соединения

Соединение УУКМ с помощью реакционной ленты Ti+0.6Si

Соединение проводили в установке Искрового Плазменного Спекания по схожей с описанной выше схеме при следующих параметрах процесса: скорость нагрева – 200 °/мин, максимальная температура нагрева - 1600 ° С, давление - 3 kN, атмосфера – аргон. Анализ микроструктуры (рисунок 13) показал, что полученный соединительный слой имеет толщину порядка 75-100 мкм. При этом, часть полученного промежуточного слоя проникло в пористый каркас УУКМ на ~ 100 мкм. Давление, приложенное к соединяемым образцам, приводит к взаимодействию расплавленной реакционной среды с углеродными материалами и одновременному образованию плотного шва без трещин и пор.

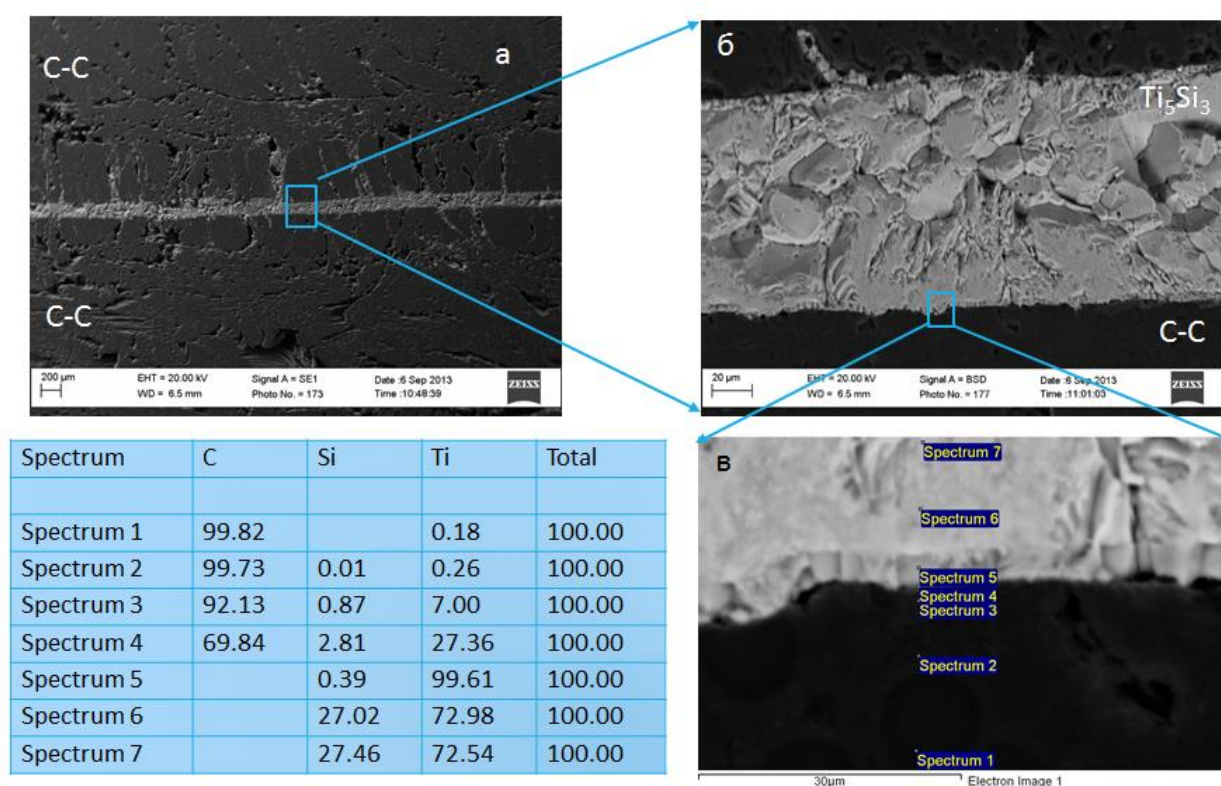


Рисунок 13 – Микроструктура (а,б) и элементный анализ(в, %масс) области соединения

Механические испытания соединенных образцов проведены в ООО «Научно-производственная фирма Керамика». Полученное значение прочности соединительного шва составило 14,49 МПа, что в 1,4 раза выше, чем при использовании высокотемпературных клеев, применяемых для соединения углеродных материалов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

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 °C, а состава Ti+0,6Si на 550 °C. 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 °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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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., Непапущев 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. Непапущев 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.** Непapushev A.A., Rogachev A.C., Mukasyan A.C. Низкотемпературное соединение C/C 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.