Ягофаров В.Ю., Титова В.А., Назаренко А.А., Зайцев М.И., Рева В.П.
Вибрационная обработка циркония в присутствии механически деструктируемого полимера

*ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»
(Россия, Владивосток)*

doi: 10.18411/lj-11-2019-20

idsp: ljjournal-11-2019-20

Аннотация

Рассматриваются механохимические процессы, реализуемые в процессе вибрационной обработки циркония в присутствии механически деструктируемого полимера. Представлено исследование фазового и фракционного состава синтезированных продуктов.

Ключевые слова: вибрационная обработка, порошок циркония, полиметилметакрилат, механодеструкция полимера, механоактивация, механохимический синтез, карбид циркония.

Abstract

The mechanochemical processes that are realized during the vibration processing of zirconium in the presence of a mechanically degradable polymer are considered. A study of the phase and fractional composition of the synthesized products is presented.

Key words: vibration treatment, zirconium powder, polymethylmethacrylate, polymer mechanical destruction, mechanical activation, mechanochemical synthesis, zirconium carbide.

Размол металлов в присутствии высокомолекулярных соединений, подвергаемым в процессе обработки механодеструкции, сопровождается реализацией энергетически более выгодного процесса дезинтеграции металла, чем при размол в низкомолекулярных поверхностно-активных веществах (ПАВ) [1]. Кинетика развития трещины в этом случае определяется не только соотношением скоростей продвижения фронта трещины и миграции молекул низкомолекулярного ПАВ, но и скоростью механохимических процессов [2,3], а также концентрацией продуктов механо- и термокрекинга, образующихся в полости микротрещины [4]. Ранее было установлено, что диспергирование стружки быстрорежущей стали в присутствии высокомолекулярного соединения сопровождается восстановлением оксидных пленок, науглероживанием и десульфуризацией металла продуктами механокрекинга органической среды [5]. Механокрекинг макромолекул и генерирование газообразных компонентов: водорода, мономеров и других составляющих в условиях механической обработки металла в присутствии полимера [6] позволили предположить возможность реализации механохимических процессов при совместной обработке металлов и высокомолекулярного соединения.

Целью настоящего исследования являлось изучение механохимических процессов, сопровождающих вибрационную обработку циркония совместно с механически деструктируемым полимером.

Использовался порошок циркония марки ПЦрК-1. В качестве твердофазного высокомолекулярного соединения, способного подвергаться деструкции в процессе вибрационной обработки применялся эмульсионный полиметилметакрилат (ПММА) с молекулярной массой 600000. ПММА (химическая формула $(C_5O_2H_8)_n$) характеризуется дефицитом связанного кислорода и обладает относительно низкой энергией активации термодеструкции – 60 ккал/моль, а следовательно и

механодеструкции, что ценно, так как в процессе помола снижаются энергетические затраты на механокрекинг органической среды с образованием летучих составляющих [7,8].

Механоактивацию (МА) исходных компонентов осуществляли в герметичном контейнере (механореакторе) энергонапряженной вибромельницы, работающей при частоте колебаний контейнера 750 мин^{-1} и амплитуде 90 мм. Виброобработка системы «Zr+ПММА» осуществлялась сначала в воздушной атмосфере контейнера, а в дальнейшем в атмосфере газообразных продуктов механокрекинга ПММА. Содержание ПММА составляло 5 % от веса порошка Zr. В качестве размалывающих тел применялись шары из стали ШХ15 диаметром 10 мм. Интенсивность измельчения составляла 1:20, время размола от 10 до 40 мин. О прохождении механохимических процессов судили по изменению температуры в механореакторе, измеряемой на его внешней стенке с помощью инфракрасного лазерного пирометра С-20.1.

Фазовый состав металл - полимерной композиции определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия) в медном K α -излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнялась в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка порошковых данных PDF-2. Распределение размера частиц, гранулометрический состав устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц «Анализетте 22» NanoTec/MikroTec/XT фирмы «Fritsch» (Германия).

На первом этапе исследовали изменение температуры механореактора в зависимости от времени механоактивации композиции «Zr + ПММА», при этом эффекта скачкообразного, взрывного повышения температуры [9] не наблюдалось. Наиболее интенсивно температура механореактора возрастала в течение первых 15 мин. механоактивации, достигая 80°C (рис.1).

Рис.1. Влияние времени размола композиции «Zr+ ПММА» на температуру механореактора

На втором этапе были проанализированы результаты рентгенофазового и гранулометрического анализа металл-полимерных композиций. Представлены дифрактограммы композиций «Zr+ПММА» при различном времени МА (рис.2). Как видно, после 10 минут МА регистрируются пики Zr, а также карбида, нитрида и оксида циркония. Наличие карбида указывает на то, что процесс его образования начинается с первых минут обработки, точно, в момент соударения размольных тел. Присутствие оксида и нитрида объясняется взаимодействием циркония с воздушной атмосферой в механореакторе в процессе механохимического синтеза.

Рис. 2. Рентгенофазовый анализ композиции «Zr + ПММА».
Время механоактивации: а- 10 мин, б- 25 мин, в- 40 мин.

После 25 минут МА содержание карбида значительно увеличивается с одновременным уменьшением количества циркония. Также регистрируется пик железа, который указывает на то, что из-за значительного содержания ZrC происходит истирание размольных тел в процессе механообработки. После 40 минут МА количество ZrC практически не возрастает. Это обусловлено тем, что количества углерода, участвующего в механохимических реакциях за счет механодеструкции ПММА, не хватает для дальнейшей реализации синтеза карбида циркония. Поэтому, в результате нехватки углерода, увеличивается количество нитрида циркония за счет взаимодействия циркония с азотом из воздушной атмосферы механореактора. Количество железа в порошковой композиции также возрастает за счет интенсивного абразивного истирания размольных тел.

Представлены результаты гранулометрического исследования композиции «Zr+ПММА» после различного времени механоактивации (рис.2). После 10 минут МА размер полученных частиц не превышает 20 мкм, при этом количество частиц размером ≤ 10 мкм составляет 85%, а частицы с размерами менее 0,5 мкм отсутствуют.

Рис. 2. Гранулометрический состав порошка после механоактивации системы «Zr + ПММА». Время механоактивации: а- 10 мин, б- 25 мин, в- 40 мин.

После 25 минут МА регистрируется увеличение дисперсности, при этом количество частиц размером ≤ 10 мкм составляет около 100%, а также присутствуют порядка 6% частиц с размерами менее 0,5 мкм.

После 40 минут МА наблюдается процесс укрупнения частиц порошковой композиции вплоть до 20 мкм, при этом около 80 % частиц меньше 10 мкм, а количество частиц с размерами менее 0,5 мкм остается в районе 6%.

Таким образом, вибрационная обработка порошковой композиции «Zr + ПММА» с концентрацией полимера 5 вес. % способствует механохимическому синтезу композитного порошкового материала, состоящего из карбида, нитрида и оксида циркония, а также железа.

1. Рева В.П., Онищенко Д.В., Воронов Б.А. Использование механически деструктируемого полимера в качестве поверхностно-активного вещества// Доклады Академии наук. 2012. Т. 447. № 1. С. 53.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов.- Новосибирск: Наука, 1986. -303 с.
3. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / отв. ред. Е.Г. Аввакумов –Новосибирск: Издательство СО РАН.2009. –343с.
4. Reva, V.P. The Mechanism of Metal Dispersion in the Presence of a Solid-Phase High Molecular Compound // Chemical and Petroleum Engineering.2016.№5.pp. 1-5.
5. Рева В.П., Онищенко Д.В., Чаков В.В., Воронов Б.А. Механохимические процессы, сопровождающие диспергирование металла в присутствии высокомолекулярного соединения// Доклады Академии наук. 2012. Т. 445. № 6. С. 653-655.

6. Гороховский Г.А., Дмитриева Т.В., Граевская Л.М. Встречные процессы механодеструкции и механополимеризации, сопровождающие механообработку системы ПММА-А и ММА-А // Укр.хим.журн. 1979. Т.43, №6. С.618-621.
7. Гороховский Г.А., Граевская Л.М. К вопросу о циклической прочности металлопластов // Докл. АН УРСР. Сер. Б. 1980. №3. С.34-36.
8. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1974. Т.2. 1030 с.
9. Шелимов К.Б., Бутягин П.Ю. О взрывном механохимическом синтезе тугоплавких соединений // ДАН СССР. 1991. Т. 316. № 6. С. 1439-1443.

Ягофаров В.Ю., Назаренко А.А., Титова В.А., Козловский Р.А., Рева В.П.
Синтез карбида при вибрационной обработке гафния и сажи в углеводородных атмосферах

*ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»
(Россия, Владивосток)*

doi: 10.18411/lj-11-2019-21

idsp: ljjournal-11-2019-21

Аннотация

Рассматривается механохимический синтез карбида гафния в процессе вибрационной обработки смеси порошков гафния и аморфного углерода в присутствии различных атмосфер. Представлено исследование фазового состава, фракционного и химического состава синтезированных продуктов. Установлено, что использование различных углеводородных атмосфер не препятствуют механохимическому синтезу высокодисперсного карбида гафния.

Ключевые слова: вибрационная обработка, механоактивация, механохимический синтез, карбид гафния, углеводородная атмосфера.

Abstract

The mechanochemical synthesis of hafnium carbide during vibration processing of a mixture of hafnium and amorphous carbon powders in the presence of various atmospheres is considered. The study of the phase composition, fractional and chemical composition of the synthesized products is presented. It has been established that the use of various hydrocarbon atmospheres does not interfere with the mechanochemical synthesis of highly dispersed hafnium carbide.

Key words: vibration processing, mechanical activation, mechanochemical synthesis, hafnium carbide, hydrocarbon atmosphere.

Карбид гафния (HfC) интенсивно исследовался в последние годы в связи с его огромным потенциалом для применения при сверхвысоких температурах, благодаря его высокой температуре плавления (3959 ± 84 °C), фазовой стабильности, а также хорошим термомеханическим и термохимическим свойствам [1,2]. Карбид гафния является перспективным материалом для производства огнеупорных, жаропрочных и абразивных материалов, твердых сплавов с повышенными прочностными характеристиками, стержней ядерных реакторов, а также в качестве легирующего материала для дисперсионного упрочнения сплавов [3].

Традиционный способ получения карбида гафния основан на твердофазной реакции при нагреве порошкообразного гафния или его оксида в присутствии сажи. Одним из альтернативных способов получения карбида гафния является механохимический синтез в планетарной [4], либо вибрационной мельнице [5,6].

Настоящую работу проводили с целью исследования специфики механохимического синтеза карбида, реализуемого в условиях вибрационной