УДК 621.762.242

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В АКТИВИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Ті + AI

© 2019 г. В. Ю. Филимонов^{1, 2, *}, М. В. Логинова¹, А. В. Собачкин¹, С. Г. Иванов¹, А. А. Ситников¹, В. И. Яковлев¹, А. З. Негодяев¹, А. Ю. Мясников^{1, 3}

¹Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, Барнаул, 656038 Россия ²Институт водных и экологических проблем СО Российской академии наук,

ул. Молодежная, 1, Барнаул, 656038 Россия

³Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия *e-mail: vvfilimonov@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.11.2018 г. После доработки 24.04.2019 г. Принята к публикации 06.06.2019 г.

Проведено экспериментальное изучение особенностей процессов фазообразования в предварительно механически активированной порошковой смеси Ti + Al. Высокотемпературный синтез реализован в режиме теплового взрыва с использованием индукционного нагрева смеси. Впервые установлено, что при непрерывном переходе от режима быстрого разогрева к режиму высокотемпературного отжига состав продукта синтеза зависит от времени вторичного структурообразования. При этом на ранних стадиях отжига реализуются процессы структурной релаксации, приводящие к выравниванию фазового состава в объеме смеси и формированию практически однофазного соединения TiAl. На более поздних стадиях происходит переход к состоянию термодинамического равновесия, сопровождающийся формированием соединений, находящихся в равновесии при заданной температуре.

Ключевые слова: механическая активация, индукционный нагрев, высокотемпературный отжиг, структурная релаксация

DOI: 10.1134/S0002337X19110046

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что метод механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МАСВС) в последнее время получил широкое распространение [1-4]. По сравнению с традиционными методами высокотемпературного синтеза (СВС), МАСВС обладает рядом преимуществ, к числу которых следует отнести: практически идеальный контакт реагентов; очищение поверхности реагентов от оксидов и примесей в процессе активации; формирование неравновесных дефектов структуры в процессе механического воздействия на смесь, что приводит к интенсификации диффузионных процессов [5-8]. Эти особенности позволяют инициировать процесс СВС в твердой фазе в режиме теплового взрыва (ТВ) или послойного горения [9–11]. В данном случае основными управляющими параметрами активационного воздействия являются продолжительность механической активации (МА) и интенсивность силовой нагрузки на порошковую смесь [10, 11]. В частности, в ряде работ [3, 6, 7, 12] установлено, что рост времени МА приводит к снижению температуры воспламенения и энергии активации реакции.

В ряде случаев в процессах высокотемпературного синтеза формируется единственный продукт реакции [13–15], однако это не всегда так [8, 16]. Кроме того, следует заметить, что возможности влияния режимов синтеза на процессы структурообразования в быстропротекающих процессах горения ограничены. Вместе с тем, можно предположить, что в случае непрерывного перехода от теплового взрыва к высокотемпературному отжигу будет происходить изменение фазового состава по причине диффузионной релаксации неравновесных структур. В данном случае появляются дополнительные управляющие параметры – температура и время отжига системы по окончанию неравновесного процесса теплового взрыва, которые могут определять фазовый состав продукта реакции в процессе перехода к со-



Рис. 1. Экспериментальная установка для высокотемпературного синтеза в режиме динамического теплового взрыва: 1 — порошковая смесь, 2 — графитовый тигель, 3 — индукционная спираль, 4 — контрольные хромель-алюмелиевые термопары, 5 — вакуумный колпак.

стоянию термодинамического равновесия. Указанные вопросы требуют подробного изучения.

В представленной работе проведено экспериментальное изучение влияния времен предварительной активации и высокотемпературного отжига на процессы структуро- и фазообразования в порошковой смеси Ті + Аl. Выбор объекта исследования определяется перспективностью применения сплавов указанного состава в различных отраслях промышленности в качестве легких конструкционных материалов, обладающих высокой прочностью, термической устойчивостью, стойкостью к окислению [17–20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований были выбраны порошки титана ПТХ со средним размером частиц 80 мкм и порошки алюминия АСД-1 со средним размером 20 мкм. Соотношение компонентов смеси соответствовало стехиометрии соединения TiAl (36 мас. % Al + Ti). Для МА смеси Ti + Al использовалась планетарная шаровая мельница АГО-2 с центростремительным ускорением вращения барабанов 40 g. Отношение массы исходной порошковой смеси к массе мелющих тел составляло 1 : 20. Время МА (т_{ма}) варьировалось от 0 до 14 мин. Далее активированная смесь 1 (рис. 1) засыпалась в графитовый цилиндрический тигель 2 с внутренним диаметром 16.4 мм и высотой 16 мм (плотность смеси насыпная). Для быстрого разогрева смеси до высоких температур использовался нагрев стенок тигля индукционной спиралью 3 [21]. Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-алюмелиевых термопар 4, одна из которых размещалась в центре, другая зачеканивалась в стенку цилиндра. Сигнал с термопар подавался на компьютер через аналого-цифровой преобразователь. Система находилась под вакуумным колпаком 5. Для предот-



Рис. 2. Дифрактограммы порошковой смеси, соответствующие разной продолжительности МА.

вращения взаимодействия с кислородом объем под колпаком непрерывно продувался аргоном.

После реализации динамического ТВ проводился отжиг прореагировавшей смеси. Время отжига ($\tau_{\text{отж}}$) варьировалось от 0 до 14 мин.

Структурно-фазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-6 с Си K_{α} -излучением ($\lambda = 1.5418$ Å). Шаг сканирования 0.05°, время экспозиции 3 с. Обработку экспериментальных данных осуществляли с помощью пакета программ PDWin. Для расчета параметров тонкой структуры использовали программу Size&Strain с поправками на приборное уширение. Размеры кристаллитов и микродеформации рассчитывали как коэффициенты системы уравнений с помощью метода наименьших квадратов.

Микроструктуру образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO-50. Микрофотографии порошков получены с детектора отраженных электронов, что позволяет визуально идентифицировать элементный состав.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены дифрактограммы порошковой смеси для разной продолжительности МА. Видно, что с ростом времени МА происходит снижение интенсивности и уширение дифракционных пиков. Однако начиная с $\tau_{MA} = 7$ мин наблюдаются появление и рост пиков, соответствующих фазе α_2 -Ti₃Al. Таким образом, после 7 мин МА начинается процесс механохимического синтеза, поэтому в дальнейшем будем ограничиваться рассмотрением $\tau_{MA} < 7$ мин.

На рис. За представлена микроструктура сечения образца после 7 мин МА. Основой композита является алюминиевая матрица (темные зоны), в объеме которой находятся частицы титана (светлые зоны). Крупные частицы титана имеют вытя-



Рис. 3. Морфология (а) и карты распределения элементов (б–г) по сечению композита после 7 мин МА: б – сечение образца, в – распределение алюминиевого компонента, г – распределение титанового компонента.

нутую осколочную форму, тогда как мелкие частицы имеют форму, близкую к сферической. Карты распределения элементов по сечению композита представлены на рис. 36—3г. В данном случае можно говорить о достаточно высокой степени однородности смешивания компонентов на субмикронном уровне, а сформировавшийся композит можно рассматривать как элементарный реактор, в объеме которого созданы максимально благоприятные условия для твердофазной диффузии.

На рис. 4 представлены термограммы синтеза исходной порошковой смеси ($\tau_{MA} = 0$ мин). По данным пяти измерений скорость нагрева смесей составляла около 500°С/мин. Для исходной смеси (рис. 4а) температура воспламенения составляла $t_{ig} = 528 \pm 12^{\circ}$ С, максимальная температура синтеза $t_{max} = 1140 \pm 20^{\circ}$ С. Температура воспламенения оказалась ниже температуры плавления легкоплавкого алюминия. Как показано в работе [22], инициирование теплового взрыва может наблюдаться в твердой фазе по причине высокой скорости предварительного нагрева. Разогревы, которые реализуются в процессе TB, составляют около 600°С, что согласуется с результатами [22].

На рис. 46 представлены характерные термограммы синтеза, соответствующие различным временам МА. Полученные результаты позволяют констатировать факт незначительного снижения температуры воспламенения с ростом времени MA (для 4 мин MA $t_{ig} = 504 \pm 12^{\circ}$ C, для 7 мин MA $t_{ig} = 467 \pm 12^{\circ}$ C). Как показано в экспериментальных работах [23–25] и в теоретическом исследовании [26], одной из причин снижения является уменьшение энергии активации реакции под воздействием предварительной MA.

На рис. 5 проиллюстрировано влияние времени высокотемпературного отжига ($\tau_{\text{отж}}$) на фазовый состав охлажденного продукта. На рис. 6 представлены дифрактограммы продуктов синтеза, соответствующие разным значениям τ_{MA} и τ_{orm} . Из приведенных данных следует, что при отключении системы сразу после завершения процесса быстрого разогрева ($\tau_{\text{отж}} = 0$ мин) результатом синтеза в активированных смесях Ti + Al является однофазный продукт TiAl₃. В работах [27-29] показано, что независимо от состава смеси именно это соединение является первой кристаллизующейся фазой как в случае присутствия расплава, так и в случае твердофазной реакции. Дифрактограммы продукта характеризуются аномальным уширением дифракционных пиков и высоким диффузионным фоном, что свидетельствует о неравновесном состоянии системы (рис. 6б). Однако с ростом т_{отж} система стабилизируется. До 2 мин отжига наблюдается рост интенсивности рефлексов и их сужение, что свидетельствует о



Рис. 4. Характерные термограммы теплового взрыва в исходной смеси (3 измерения) (а), активированной смеси для разных времен МА (б).

переходе системы в равновесное состояние. При $\tau_{\text{отж}} = 2$ мин содержание фазы TiAl в продукте синтеза доминирует (при весьма незначительном содержании фазы Ti₃Al₅). Однако с ростом времени отжига наблюдается распад основной γ -фазы (TiAl), идентифицируются уширенные с малой интенсивностью отражения Ti₃Al₅, TiAl₃, TiAl, α -Ti. При дальнейшем увеличении времени отжига перестройка метастабильных фаз продолжается, интенсивность рентгеноаморфного гало и его угловой диапазон увеличиваются, что качественно может свидетельствовать об уменьшении размеров кристаллитов фаз до наноразмерного уровня, росте микронапряжений и переходе системы к аморфному состоянию.



Рис. 5. Характерные термограммы синтеза в активированной порошковой смеси Ті + Аl (отключение источника производилось через одинаковые промежутки времени).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 55 № 11 2019

В работе [30] показано, что состав продукта синтеза существенным образом зависит от времени предварительной активации. В нашем случае, при $\tau_{MA} = 7$ мин диффузионный фон выражен гораздо слабее, чем в случае $\tau_{MA} = 4$ мин (рис. 6б). При $\tau_{MA} = 7$ мин, $\tau_{отж} = 2$ мин продукт является практически однофазным с узкими дифракционными пиками, тогда как при $\tau_{MA} = 4$ мин, $\tau_{отж} = 2$ мин дифрактограмма характеризуется широкими пиками, значительным диффузионным фоном и малоугловым гало. При $\tau_{отж} = 15$ мин дифрактограмма существенным образом отличается.

Таким образом, с ростом времени отжига происходит сложное изменение фазового состава продукта, в основе которого лежат процессы диффузионной перекристаллизации неравновесных фаз. Последнее подтверждается рис. 7 (продукт синтеза без отжига), на котором четко наблюдаются границы раздела фаз, при этом содержание компонентов меняется в широком диапазоне. Однако области чистого титана отсутствуют. Таким образом, происходит процесс растворения титановых частиц в объеме алюминиевой матрицы, который не завершается полностью к моменту достижения системой максимальной температуры (рис. 5) и при последующем охлаждении.

На рис. 8 представлено распределение компонентов после двух минут отжига. В данном случае распределение реагентов в объеме композита является более равномерным. Границы раздела фаз наблюдаются лишь по краям композита. Состав элемента структуры близок к эквиатомному, что соответствует стехиометрии соединения TiAl. Таким образом, высокотемпературный отжиг в те-



Рис. 6. Дифрактограммы продуктов синтеза для различных времен отжига ($\tau_{\text{отж}}$) после реализации теплового взрыва: а – время MA 4 мин, б – 7 мин.



Рис. 7. Типичная картина распределения компонентов в объеме продукта синтеза (а) и микрофотография (б) для режима $\tau_{\text{отж}} = 0$ мин, $\tau_{\text{MA}} = 7$ мин (рис. 6): светлые области – зоны, обогащенные титаном, темные области – алюминием.



Рис. 8. Типичная картина распределения компонентов в объеме продукта синтеза (а) и микрофотография (б) для режима $\tau_{\text{отж}} = 2$ мин, $\tau_{\text{MA}} = 7$ мин (рис. 6).

чение 2 мин (рис. 5) приводит к более равномерному распределению атомов реагентов по объему композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ процессов фазообразования в режиме твердофазного экзотермического взаимодействия в механически активированной порошковой смеси Ti + Al. Установлено, что в данной системе последовательность процессов фазообразования можно разделить на три этапа. На первом этапе быстрого разогрева (тепловой взрыв) формируется многофазный неравновесный продукт. Причиной этому могут являться структурные неоднородности распределения компонентов в объеме композитов в результате предварительного размола. Неравновесное состояние продуктов синтеза на данном этапе обусловлено тем, что формирование фаз происходит быстрее, чем процессы релаксация неравновесных дефектов структуры.

На втором этапе фазообразования, в процессе дальнейшего высокотемпературного отжига, происходит структурная релаксация, в результате которой формируется практически однофазный продукт эквиатомного состава, равномерно распределенный в объеме образца.

На третьем этапе, в процессе дальнейшего отжига, система необратимо переходит в состояние термодинамического равновесия, которое сопровождается формированием соединений, находящихся в равновесии при данной температуре.

Таким образом, время МА и время высокотемпературного отжига можно рассматривать в качестве управляющих параметров с точки зрения получения продукта требуемых состава и микроструктуры.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа проведена в рамках государственного задания № 11.1085.2017/4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Khina B.B., Formanek B. On the Physicochemical Mechanism of the Influence of Preliminary Mechanical Activation on Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Solid State Phenomena. 2008. V. 138. P. 159–164.
- Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion Synthesis and Nanomaterials // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2008. V. 12. P. 44–50.
- Mukasyan A.S., Khina B.B., Reeves R.V., Son S.F. Mechanical Activation and Gasless Explosion: Nanostructural Aspects // Chem. Eng. J. 2011. V. 174. P. 677–686.
- 4. *Filimonov V.Yu.* High-Temperature Synthesis in Nanostructured Heterogeneous Systems // Curr. Opin. Chem. Eng. 2011. V. 3. P. 18–24.

- 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. 2009. V. 113. P. 13541–13547.
- Mukasyan A.S., White J.D., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Ponomarev V.I., Son S.F. Dynamics of Phase Transformation During Thermal Explosion in the Al–Ni System: Influence of Mechanical Activation // Physica B. 2010. V. 405. P. 778–784.
- Shteinberg A.S., Ya-Cheng Lin, Son S.F., Mukasyan A.S. Kinetics of High Temperature Reaction in Ni–Al System: Influence of Mechanical Activation // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 6111–6116.
- Filimonov V.Yu., Korchagin M.A., Dietenberg I.A., Tyumentsev A.N., Lyakhov N.Z. High Temperature Synthesis of Single-Phase Ti₃Al Intermetallic Compound in Mechanically Activated Powder Mixture // Powder Technol. 2013. V. 235. P. 606–613.
- 9. *Korchagin M.A., Dudina D.V.* Application of Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Mechanical Activation for Obtaining Nanocomposites // Combust. Explos. Shock Waves. 2007. V. 43. P. 176–187.
- Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Bokhonov B.B. Solid-State Combustion in Mechanically Activated SHS Systems. I. Effect of Activation Time on Process Parameters and Combustion Product // Combust. Explos. Shock Waves. 2003. V. 39. P. 43–50.
- Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Bokhonov B.B. Solid-State Combustion in Mechanically Activated SHS Systems. II. Effect of Mechanical Activation Conditions on Process Parameters and Combustion Product Composition // Combust. Explos. Shock Waves. 2003. V. 39. P. 51–58.
- Filimonov V.Yu., Korchagin M.A., Smirnov E.V., Sytnikov A.A., Yakovlev V.I., Lyakhov N.Z. Kinetics of Mechanically Activated High Temperature Synthesis of Ni₃Al in the Thermal Explosion Mode // Intermetallics. 2011. V. 19. P. 833–840.
- Charlot F, Bernard F, Gaffet E., Klein D., Niepce J.C. In Situ Time-Resolved Diffraction Coupled with a Thermal I.R. Camera to Study Mechanically Activated SHS Reaction: Case of Fe–Al Binary System // Acta Mater. 1999. V. 47. P. 616–629.
- Gras C., Gaffet E., Bernard F. Combustion Wave Structure During the MoSi₂ Synthesis by Mechanically-Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis (MASHS): In Situ Time-Resolved Investigations // Intermetallics. 2006. V. 14. P. 521–529.
- Gauthier V., Bernard F., Gaffet E., Josse C., Larpin J.P. In-situ Time Resolved X-ray Diffraction Study of the formation of the Nanocrystalline NbAl₃ Phase by Mechanically Activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction // Mater. Sci. Eng., A. 1999. V. 272. P. 334–341.
- Turrillas C.C.X., Vaughan G.B.M., Terry A.E., Kvick A., Rodriguez M.A. Al-Ni Intermetallics Obtained by SHS; A Time-Resolved X-Ray Diffraction Study // Intermetallics. 2007. V. 15. P. 1163–1171.
- Przeliorz R., Goral M., Moskal G., Swadzba L. The Relationship between Specific Heat Capacity and Oxidation Resistance of TiAl Alloys // J. Achievements Mater. Manufact. Eng. 2007. V. 21. P. 48–50.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 55 № 11 2019

- Novoselova T., Celotto S., Morgan R., Fox P., O'Neill W. Formation of TiAl Intermetallics by Heat Treatment of Cold Sprayed Precursor Deposits // J. Alloys Compd. 2007. V. 436. P. 69–77.
- Palm M., Zhang L.C., Stein F., Sauthoff G. Phases and Phase Equilibria in the Al Rich Part of the Al–Ti System Above 900C // Intermetallics. 2002. V. 10. P. 523–540.
- Rohatgi A., Harach D.J., Vecchio K.S., Harvey K.P. Resistance-Curve and Fracture Behavior of Ti-Al₃Ti Metallicointermetallic Laminate (MIL) Composites // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 2933–2957.
- Filimonov V.Yu., Sitnikov A.A., Afanas'ev A.V., Loginova M.V., Yakovlev V.I., Negodyaev A.Z., Schreifer D.V., Solov'ev V.A. Microwave Assisted Combustion Synthesis in Mechanically Activated 3Ti + Al Powder Mixtures: Structure Formation Issues // Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth. 2014. V. 23. P. 18–25.
- Yi H.C., Petric A., Moore J.J. Effect of Heating Rate on the Combustion Synthesis of Ti-Al Intermetallic Compounds // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 6797–6806.
- Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Baras F., Kovalev D.Yu., 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 // J. Alloys Compd. 2013. V. 577. P. 600–605.

- 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. 2009. V. 113. P. 13541–13547.
- Mukasyan A.S., Khina B.B., Reeves R.V., Son S.F. Mechanical Activation and Gasless Explosion: Nanostructural Aspects // Chem. Eng. J. 2011. V. 174. P. 677– 686.
- Filimonov V.Yu., Koshelev K.B., Sytnikov A.A. Thermal modes of Heterogeneous Exothermic Reactions. Solid-Phase Interaction // Combust. Flame. 2017. V. 185. P. 93–104.
- Che H.Q., Fan Q.C. Microstructural Evolution During the Ignition/Quenching of Pre-Heated Ti/3Al Powders // J. Alloys Compd. 2009. V. 475. P. 184–190.
- Wang T., Zhang J. Thermoanalytical and Metallographical Investigations on the Synthesis of TiAl₃ from Elementary Powders // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 99. P. 20–25.
- Xu L., Cui Y.Y., Hao Y.L., Yang R. Growth of Intermetallic Layer in Multi-Laminated Ti/Al Diffusion Couples // Mater. Sci. Eng., A. 2006. V. 35. P. 638–647.
- Medda E., Delogu F, Cao G. Combination of Mechanochemical Activation and Self-Propagating Behaviour for the Synthesis of Ti Aluminides // Mater. Sci. Eng., A. 2003. V. 361. P. 23–28.