

УДК 539.26

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СМЕСИ ПОРОШКОВ Ti + Ni

© 2020 г. И. Д. Ковалев<sup>1, \*</sup>, Н. А. Кочетов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: i-kovalev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 05.02.2019 г.

После доработки 18.06.2019 г.

Принята к публикации 05.08.2019 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии исследована порошковая смесь Ti + Ni после высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО). Установлено, что в зависимости от продолжительности обработки происходит уменьшение размера ОКР титана и никеля до 10 нм. Микронапряжения с увеличением продолжительности ВЭМО увеличиваются и достигают величин, близких к пределу текучести исследуемых металлов. Установлено, что ВЭМО в системе Ti–Ni приводит к формированию практически аморфного материала после 40 мин механической обработки.

**Ключевые слова:** титан, никель, высокоэнергетическая механическая обработка, пластическая деформация, аморфизация, область когерентного рассеяния, микронапряжения

**DOI:** 10.31857/S0002337X20020074

### ВВЕДЕНИЕ

Никелид титана находит широкое применение в технике и медицине, например в качестве сплава с эффектом памяти формы [1–3].

Распространенным способом синтеза материала из исходных компонентов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [4–7]. Однако в системе Ti–Ni в нормальных условиях при комнатной температуре не удается реализовать процесс автоволнового горения из-за низкой экзотермичности. Одним из возможных способов осуществления горения в системе Ti–Ni является предварительная высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) исходной смеси [8–10]. Однако работы, посвященные экспериментальному исследованию структурных изменений, происходящих в компонентах данной системы в процессе ВЭМО, отсутствуют.

Цель данной работы – изучение структурного состояния порошковой смеси Ti + Ni после ВЭМО методом рентгенографического анализа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовались порошок титана марки ПТОМ и карбонильный порошок никеля марки ПНК. Карбонильный никель содержит не менее 99.9 мас. % никеля, титан ПТОМ – не менее 98.97 мас. % титана. Средний размер частиц никеля по данным, полу-

ченным на приборе MicroSizer 201, составлял 10 мкм, титана – 50 мкм. Исходные порошки в требуемых весовых пропорциях для получения эквимолярной смеси Ti + Ni перемешивались в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей.

ВЭМО эквимолярной смеси порошков Ti + Ni осуществлялась в механоактиваторе АГО-2 с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90g. Перед ВЭМО в барабан механоактиватора помещалось 10 г смеси и 200 г шаров, таким образом, соотношение массы шаров к массе смеси составляло 20 : 1. Время ВЭМО варьировалось от 1 до 60 мин.

Рентгendifракционные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М на излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микронапряжений проводилась на основе профильного анализа рентгеновских линий в специализированном программном пакете Size&Strain НПО “Буревестник” методом вторых моментов [11]. Для расчета размера ОКР использовались пики 111, 200, 220 никеля и пики 100, 002, 101, 102, 110, 103 титана.

В результате обработки экспериментального профиля линий были получены значения углового положения, интенсивности и полуширины рефлексов. Для учета инструментального уширения линий использовался эталон  $\text{LaB}_6$  (NIST SRM660A).

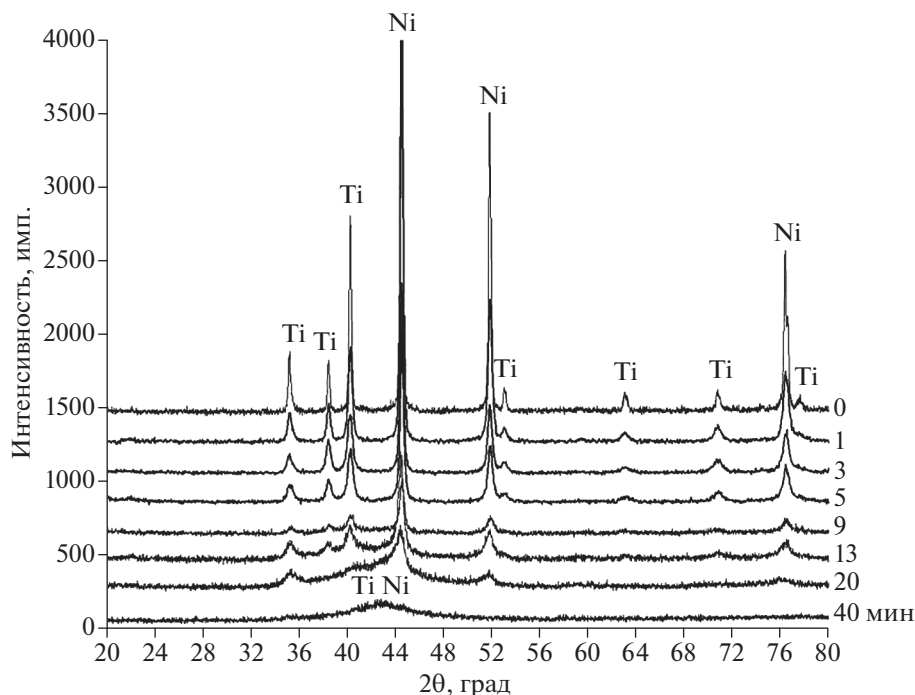


Рис. 1. Рентгенограммы смесей Ti + Ni после различного времени ВЭМО.

Модуль упругости для титана принимался равным 112 ГПа, для никеля – 200 ГПа. Расчет ОКР и микронапряжений проводился до 13 мин механической обработки для титана и до 20 мин для никеля.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы смеси порошков Ti + Ni, активированных в течение различного времени (до 40 мин). Видно, что при увеличении времени обработки увеличивается полуширина отражений, а также уменьшается их максимальная интенсивность. Следует отметить, что в отличие от ранее исследованных смесей Ti + Si, Ni + Al, Ti + B [12–14] в данной смеси даже при максимальной продолжительности ВЭМО в течение 60 мин образования продукта реакции в кристаллическом состоянии не происходит. После 40 мин обработки на рентгенограмме наблюдается только гало в области углов, соответствующей положению интенсивных дифракционных линий титана и никеля, что свидетельствует об аморфизации компонентов смеси.

Структурные изменения исследуемых материалов в процессе ВЭМО проявляются в изменении соотношения интенсивностей пиков титана при временах более 20 мин. Интенсивность линии 100 титана становится больше, чем его линии 101. Это свидетельствует о возникновении преимущественной ориентации деформированных при ВЭМО ча-

стиц титана и связано с анизотропией деформации по осям гексагональной ячейки.

После 40 мин ВЭМО образуется структурно однородный материал (рис. 2). Таким образом, при длительной ВЭМО происходит образование аморфного продукта TiNi с однородной микроструктурой.

На рис. 3 приведена зависимость микронапряжений и размеров ОКР титана от времени обработки. Наиболее значимое уменьшение размера ОКР Ti происходит в первые несколько минут ВЭМО, в течение которых размер ОКР уменьшается до 10 нм.

При времени обработки более 7 мин величина микронапряжений достигает ~550 МПа, что соотносится с пределом текучести титана (480–580 МПа). Таким образом, максимальное значение накопленных при механической обработке микронапряжений для титана близко к его пределу текучести.

На рис. 4 приведена зависимость микронапряжений и размеров ОКР никеля от времени ВЭМО. Величина микронапряжений никеля при увеличении времени обработки растет и достигает ~650 МПа, а размер ОКР уменьшается до 10 нм. Величина 650 МПа коррелирует с пределом текучести никеля.

На рис. 5 показана зависимость интенсивности дифракционных линий титана 101 и никеля 111 от времени обработки. Уменьшение интенсивности при увеличении времени ВЭМО явля-

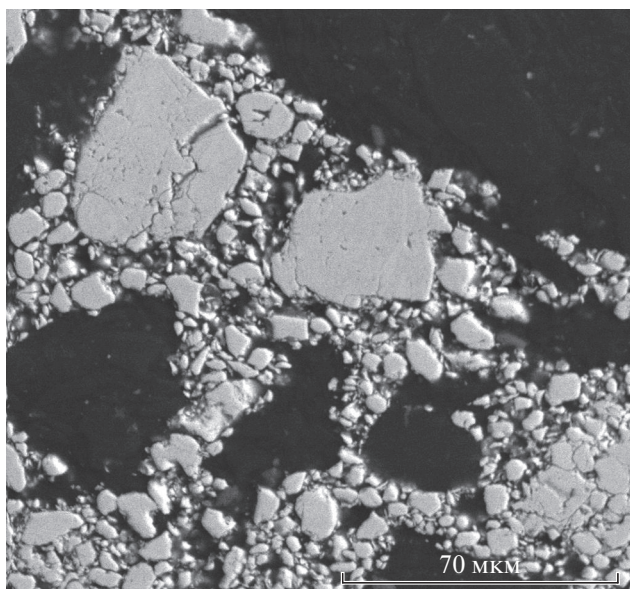


Рис. 2. Микрофотография продукта после 40 мин ВЭМО.

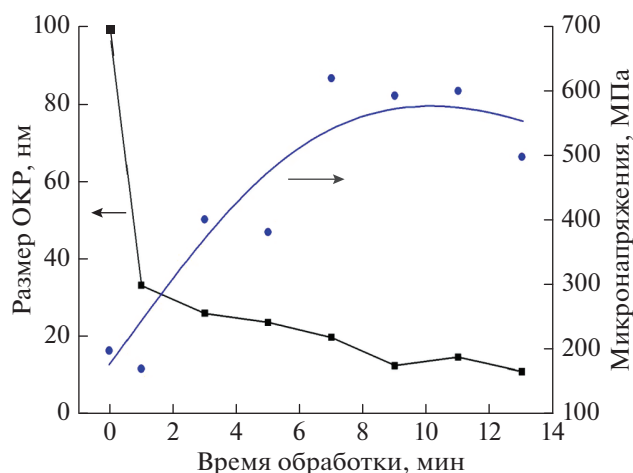


Рис. 3. Зависимости размера ОКР и микронапряжений для титана от времени ВЭМО.

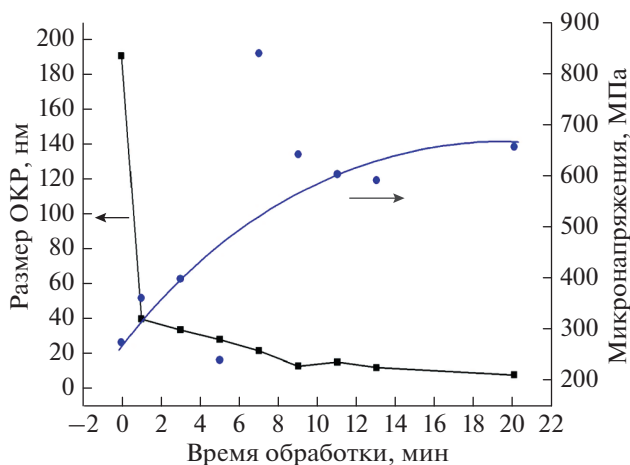


Рис. 4. Зависимости размера ОКР и микронапряжений для никеля от времени ВЭМО.

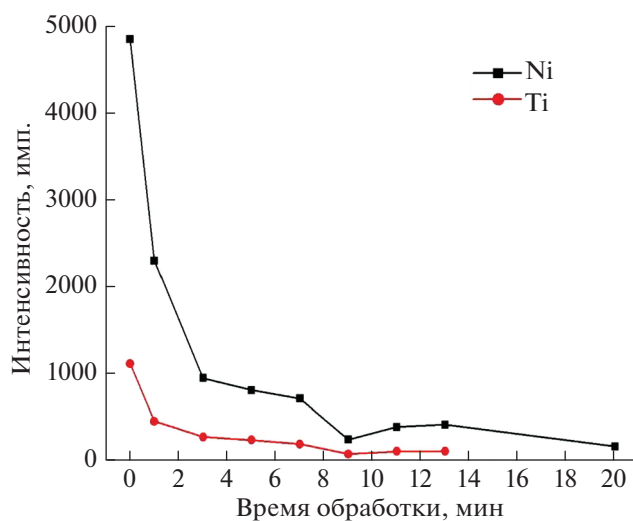


Рис. 5. Зависимости интенсивности основных дифракционных линий титана и никеля от времени ВЭМО.

ется очевидным результатом, так как происходит деградация кристаллической структуры и частичная аморфизация компонентов смеси.

В данном случае интенсивность линий титана и никеля уменьшается почти на порядок величины при продолжительности обработки выше 9 мин, что свидетельствует о значительной дефектности и аморфизации компонентов.

Пластическая деформация при механической активации приводит к образованию значительного количества дефектов (в основном это точечные дефекты и дислокации) и формированию нанокристаллической структуры. При значительной

концентрации дефектов происходит аморфизация смеси порошков. Явление аморфизации при ВЭМО связано с тем, что дефектные кристаллы имеют большую свободную энергию, чем аморфный материал, что делает образование последнего энергетически более выгодным [15].

Важной особенностью ВЭМО смеси Ti + Ni является образование аморфного продукта TiNi при времени обработки более 40 мин. Это отличает данную систему от многих других (например, Ti + B, Ni + Al и Ti + Si), в которых при большом времени обработки происходит формирование кристаллического продукта [12–14]. Можно пред-

положить, что аморфный продукт образуется в случае, когда энтальпия образования соединения из активируемых компонентов невелика (или отрицательна), что не позволяет в полной мере проходить процессам кристаллизации. При высокой энтальпии образования соединения образуются кристаллические фазы, так как теплота, выделяемая при образовании соединения, приводит к аморфно-кристаллическому переходу.

ВЭМО смеси Ti + Ni ведет к увеличению концентрации дефектов структуры и ускорению диффузионных процессов образования аморфизованного продукта при сравнительно низкой температуре (не более 200°C). При интенсивной пластической деформации происходит увеличение микронапряжений вплоть до предела текучести материала, что также существенно увеличивает подвижность атомов [16]. Совместное действие этих факторов приводит к образованию при ВЭМО аморфного продукта TiNi.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ВЭМО смеси порошков Ti + Ni оказывает существенное влияние на структурное состояние системы.

В процессе ВЭМО происходит уменьшение размеров ОКР титана и никеля до величины порядка 10 нм.

В результате ВЭМО в течение более 40 мин происходит образование аморфного продукта TiNi с однородной микроструктурой.

Микронапряжения при механической обработке увеличиваются и достигают значений, близких к пределу текучести материалов.

Таким образом, показана возможность создания аморфных сплавов методом ВЭМО, что является перспективным направлением материаловедения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти форм и их применение в медицине. Новосибирск: Наука, 1992. 740 с.
2. Гюнтер В.Э., Котенко В.В., Миргазизов М.З. и др. Сплавы с памятью формы в медицине. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1986. 208 с.
3. Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. 80 с.
4. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М: Физматлит, 2012. 400 с.
5. Мерджанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.
6. Зенин А.А., Мерджанов А.Г., Нерсиян Г.А. Исследование структуры тепловой волны в СВС процессах // Физика горения и взрыва. 1981. № 1. С. 79–90.
7. Итин В.И., Найороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1989. 214 с.
8. 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.
9. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарфутдинов М.Р., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 51–59.
10. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарфутдинов 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. 2003. Т. 39. № 1. С. 60–68.
11. Дымченко Н.П., Шишлянникова Л.М., Ярославцева Н.Н. Применение ЭВМ при расчете тонкой кристаллической структуры поликристаллов методом вторых и четвертых моментов // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1974. Вып. 15. С. 37–45.
12. Ковалев И.Д., Кочетов Н.А. Исследование структурных изменений при механической активации смеси 5Ti + 3Si // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 445–448.
13. Ковалев Д.Ю., Кочетов Н.А., Пономарев В.И. Критерии критического состояния системы Ni–Al при механоактивации // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 4. С. 99–106.
14. Kochetov N.A., Kovalev I.D. Mechanical Activation of Ti–2B System: XRD Investigation of Structural Features // Eurasian Chem.-Technol. J. 2016. V. 18. № 2. P. 149–152.
15. Аввакумов Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 342 с.
16. Rogachev A.S., Kuskov K.V., Shkodich N.F., Moskovskikh D.O., Orlov A.O., Usenko A.A., Karpov A.V., Kovalev I.D., Mukasyan A.S. Influence of High-energy Ball Milling on Electrical Resistance of Cu and Cu/Cr Nanocomposite Materials Produced by Spark Plasma Sintering // J. Alloys Comp. 2016. V. 688. P. 468–474.