

**ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ МЕХАНОАКТИВАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-
ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ В СИСТЕМЕ Ti-AL**

А. В. Собачкин, к.т.н., с.н.с., М. В. Логинова, к.т.н., с.н.с., А. Ю. Мясников, аспирант

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова

656038, г. Барнаул, пр. Ленина 46, тел. 8 (3852) 29-08-15

E-mail: anicpt@rambler.ru

Работа посвящена изучению структурного состояния порошковой смеси состава Ti-Al на различных этапах механоактивационной обработки. Установлено, что с увеличением времени механоактивации (при энергонапряженности мельницы 40 г) изменение структурных параметров компонентов смеси носит несистематический характер, что обусловлено деформационными процессами, происходящими при механоактивационной обработке.

The work is devoted to the study of the structural state of a Ti-Al powder mixture at various stages of mechanical activation treatment. It was found that with the increase in the time of mechanoactivation (at a power stress of the mill 40 g), the change in the structural parameters of the components of the mixture is of an unsystematic nature, which is due to deformation processes occurring during mechanical activation treatment.

Механохимический синтез (МС) и предварительная механоактивационная обработка (МА), проводимые в высокоэнергетических шаровых мельницах, способствуют созданию активных состояний в твердом теле, позволяют изменять структуру и состав получаемых продуктов, получать порошковые композиционные наноразмерные материалы с уникальными свойствами [1-3]. Особый интерес представляют механокомпозиты, сформированные до реализации механохимического синтеза. Экспериментальные исследования показали, что использование механической активации позволяет создать эффективную технологию подготовки исходного материала для высокотемпературного синтеза [4-7]. Применение механокомпозитов в качестве прекурсоров при проведении высокотемпературного синтеза, увеличивает возможности протекания химических реакций в твердофазном режиме: расширяет концентрационные пределы горения, меняет температуру и скорость горения, температуру воспламенения и др. [8-12].

Известно, что механическая активация начинается с простого смешивания порошков исходных компонентов [13]. На начальной стадии обработки первоначальные столкновения частиц порошка с шарами приводят к пластической деформации частиц и их расплющиванию. Продолжение пластической деформации сопровождается увеличением отношения площади поверхности частиц к их объему. В процессе деформации частиц вскрываются чистые внутренние слои металла-компонента, которые вступают в тесный контакт с чистыми слоями другого металла-компонента, обуславливая процесс сварки. Сопровождающее пластическую деформацию упрочнение достигает критического значения, и образовавшийся объект разрушается. В дальнейшем происходит многократное параллельное повторение трех процессов: пластической деформации, сварки и разрушения обрабатываемых частиц. Материал при этом приобретает слоистое извилистое строение и, в конечном счете, его структура фрагментируется до наноразмерных объектов. По окончании начальной стадии сплавления образуется смешанная гетерофазная система, называемая механокомпозитом [14]. Механокомпозит имеет морфологически метастабильную структуру с большой плотностью межфазных границ между исходными компонентами, которые обеспечивают развитую контактную поверхность и высокую концентрацию дефектов вследствие большого числа атомов на поверхностях и в приповерхностных слоях. Такая система обладает большой запасенной энергией, что, в совокупности с чрезвычайно большой контактной поверхностью между наноразмерными компонентами, обеспечивает высокую реакционную способность системы. Вместе с тем, несмотря на практически идеальную поверхность контакта реагентов в матрице, в объеме механокомпозита могут наблюдаться крупные включения более хрупкого компонента, находящегося в контакте с пластичным реагентом [15]. Следует отметить, что вопросы, связанные с возможностью изменения указанной структуры как на макро-, так и на микроуровне, могут иметь важное значение для последующего получения продукта синтеза требуемого состава, структуры и свойств.

В настоящей работе были проведены экспериментальные исследования влияния режимов механоактивационной обработки на структурное состояние порошковой смеси Ti+Al, с целью подбора оптимальных режимов предварительной механоактивации для получения прекурсоров для реализации высокотемпературного синтеза. Выбор системы Ti-Al обусловлен тем, что интерметаллиды на основе алюминидов титана, обладая уникальному комплексу физических и механических свойств, являются перспективными высокотемпературными конструкционными материалами [16-19]. В этой

связи, получение мелкодисперсных порошков на основе алюминидов титана, как базового сырья для разработки новых конструкционных материалов, является актуальной задачей.

В качестве объектов исследований использовались порошки титана ПТХ и порошки алюминия АСД-1. Для механоактивационной обработки использовали планетарную шаровую мельницу АГО-2. Для защиты от окисления из цилиндров откачивался воздух, затем они заполнялись аргоном при давлении 0,3 МПа. После механической активации порошки извлекали из цилиндров в специальном боксе в аргоновой атмосфере [20]. Механоактивацию исходной порошковой смеси проводили в течение 1; 4; 7; 10; 13 мин., с энергонапряженностью мельницы 40 г [21-23].

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на дифрактометре ДРОН-6, с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Шаг сканирования $h=0,05^\circ$, время экспозиции $t=3\text{с}$. Структурные параметры рассчитывались по стандартному методу наименьших квадратов, с применением пакета программ PDWin. Расчет средних размеров ОКР и уровня микродеформаций $\langle\varepsilon\rangle$ производился методом вторых моментов в программной оболочке Size&Strain [24]. Уширение дифракционных линий всех образцов рассчитывали с поправкой на инструментальное уширение, используя экспериментальные данные эталонного материала, а также уширение, рассчитанное для основных инструментальных aberrаций [25].

На рис. 1 приведены дифрактограммы исходной порошковой смеси состава $\text{Ti} + \text{Al}$ и смесей идентичного состава, механоактивированных в течение 1; 4; 7; 10; 13 мин. при энергонапряженности мельницы 40 г.

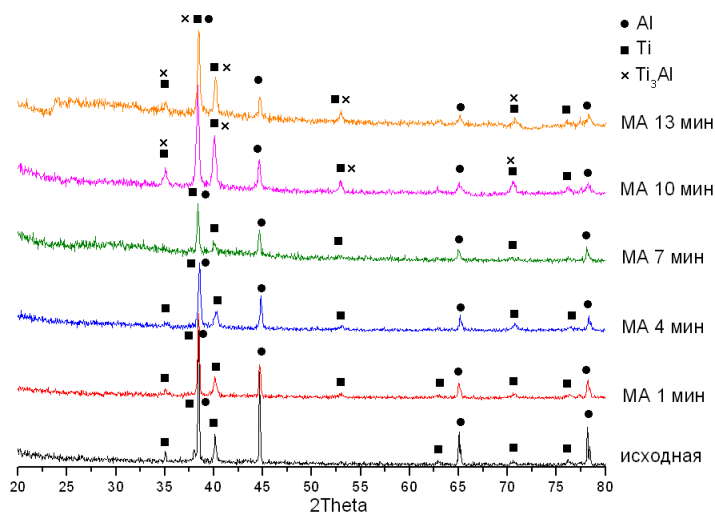


Рис. 1. Дифрактограммы смеси состава $\text{Ti} + \text{Al}$ (исходной и механоактивированных при энергонапряженности мельницы 40 г).

Из сравнительного анализа дифрактограмм следует, что фазовый состав порошковой смеси после механоактивационной обработки, во временном диапазоне от 1 до 7 мин., не отличается от исходного. Увеличение времени механоактивационной обработки до 7 мин. приводит к повышению диффузного фона, уменьшению интенсивностей дифракционных отражений компонентов смеси, уширению пиков (рис. 1), что свидетельствует о наличии неравновесных дефектов в продуктах размола и уменьшении размеров кристаллитов. При увеличении времени МА до 10 мин. и 13 мин. на дифрактограммах наблюдается уменьшение интенсивностей пиков Al , и наряду с отражениями Ti и Al появляются пики интерметаллида Ti_3Al . Это выражается в увеличении интенсивности дифракционных максимумов, вклад в которые вносят отражения Ti и Ti_3Al .

На основании анализа дифрактограмм были проведены расчеты структурных параметров элементарных ячеек для титана и алюминия при времени механоактивации 1; 4; 7 мин. (таблицы 1, 2). Времена механоактивации 10 мин. и 13 мин. в расчетах параметров структуры не рассматривались по причине формирования соединения Ti_3Al . Эталон Ti для расчета брался по (44-1294) ICDD Grant-in-Aid, Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., 1993 (Базаданных порошковой ди-

фрактометрии PDWin 3.0). Эталон Al для расчета брался по (4-787) Natl.Bur.Stand.(U.S.),Circ.539, Swanson, Tatge., I, 11, 1953 (База данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0).

До 4 мин. механоактивации происходит увеличение объема ячеек обоих компонентов, при дальнейшей обработке объем ячейки титана незначительно уменьшается. У алюминия на 7 мин. МА происходит резкое уменьшение объема.

Резкое увеличение полуширины дифракционных отражений Ti в направлении (101) при 1 мин. МА с последующим незначительным уменьшением (при 4 мин.) и дальнейшим выходом на постоянное значение, свидетельствует о том, что уже на 1 мин. механоактивации происходит основное уменьшение размеров кристаллитов и насыщение дефектами. Для Al (200) максимальная полуширина пиков достигается при 4 мин. механообработки. При дальнейшем увеличении времени МА значение полуширины уменьшается (рис. 2).

Таблица 1

Структурные параметры Ti в порошковой смеси на различных временах механоактивации при энергонапряженности 40 g

Параметры ячейки	Структурные параметры титана				
	исходный порошок	после МА 1 мин. 40 g	после МА 4 мин. 40 g	после МА 7 мин. 40 g	Эталон Ti Sys: Hexagonal
a, нм	29,52	29,55	29,55	29,56	29,51
c, нм	46,83	46,85	46,95	46,81	46,82
V, нм ³	35338	35443	35490	35475	35300

Таблица 2

Структурные параметры Al в порошковой смеси на различных временах механоактивации при энергонапряженности 40 g

Параметры ячейки	Структурные параметры алюминия				
	исходный порошок	после МА 1 мин. 40 g	после МА 4 мин. 40 g	после МА 7 мин. 40 g	Эталон Al Sys: Cubic
a, нм	40,53	40,54	40,55	40,46	40,49
V, нм ³	66595	66651	66699	66253	66600

Различие в динамике изменения структурных параметров и полуширины дифракционных максимумов компонентов может определяться различной природой возникновения дефектов. Так как у титана преобладает уширение отражений, можно предположить, что основным видом дефектов здесь являются дислокации. У алюминия преобладают точечные дефекты, о чем может свидетельствовать резкое изменение структурных параметров ячейки при 7 мин. МА (табл. 2).

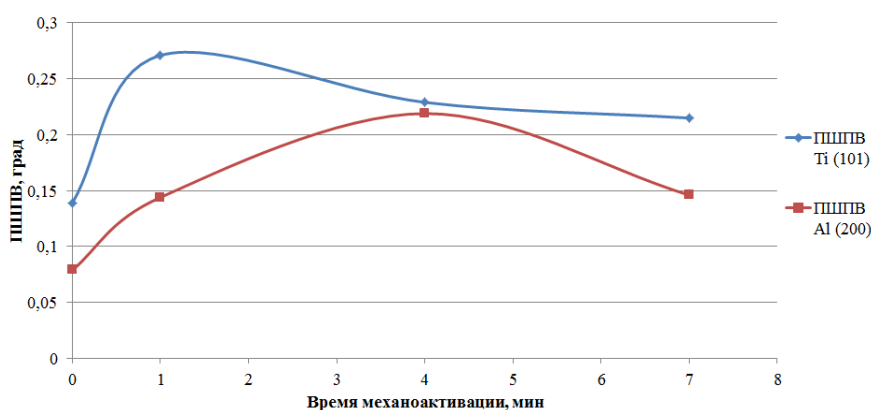


Рис. 2. Изменение ПШПВ титана и алюминия в зависимости от времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 40 g

Из полученных данных были рассчитаны размеры кристаллитов и уровень микродеформаций компонентов. С увеличением времени механоактивационной обработки происходит уменьшение

средних размеров кристаллитов до наноразмерного уровня (у Ti до ~ 50 нм, у Al до ~ 75 нм) и рост микронапряжений как для алюминия, так и для титана (рис. 3). При энергонапряженности мельницы 40 г измельчение зерен происходит главным образом на первых минутах механоактивации. Далее размеры зерен меняются незначительно.

При механоактивационном воздействии на порошковую смесь состава Ti + Al установлено, что с увеличением времени МА при энергонапряженности мельницы 40 г изменение структурных параметров компонентов носит несистематический характер, что обусловлено деформационными процессами, происходящими при МА. Уменьшение размеров кристаллитов до наномасштабного уровня происходит на первой минуте механоактивационной обработки. Для алюминия установившийся размер кристаллитов составляет ~ 75 нм, для титана ~ 50 нм. После 10 мин. МА на дифрактограммах наблюдается уменьшение интенсивностей пиков Al и, наряду с отражениями Ti и Al, появляются отражения интерметаллида Ti_3Al .

Работа проводилась в рамках государственного Задания № 11.1085.2017/4.6 на НИОКР в 2018 году Министерства образования и науки РФ по теме «Фундаментальные основы синтеза механоактивированных материалов с аморфной, нанокристаллической, интерметаллидной структурой под воздействием концентрированных источников энергии».

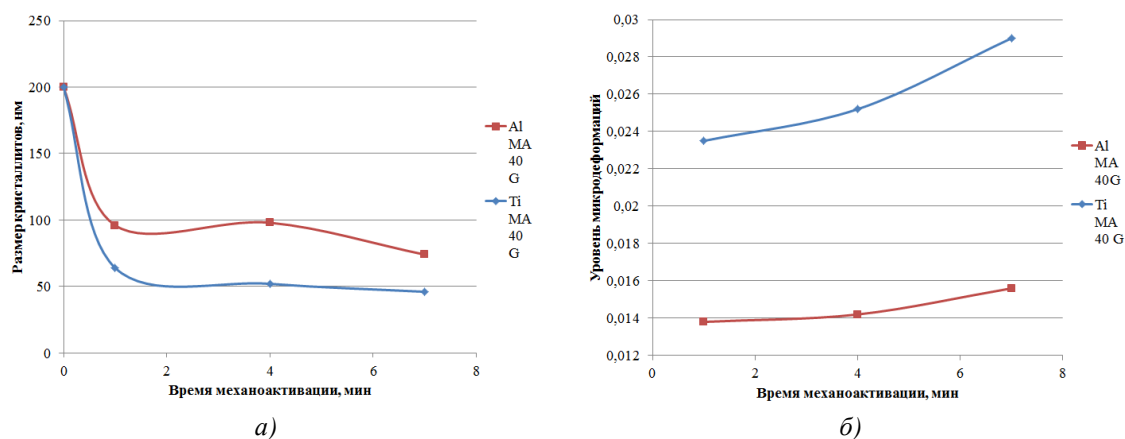


Рис. 3. Изменение размеров кристаллитов (а) и уровня микродеформаций компонентов (б) в зависимости от времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 40 г

Список литературы

- Gras Ch., Gaffet E., Bernard F., Niepce J.C. Enhancement of self-sustaining reaction by mechanical activation: case of an Fe Si system. // Mater. Science and Engineering A. 1999. Vol. 264. P. 94-107.
- Уваров Н.Ф., Болдырев В.В., Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии, 2001. Т. 70. № 4. С.307-329.
- Ситников А.А., Собачкин А.В., Яковлев В.И., Логинова М.В., Свиридов А.П. Особенности структурного состояния механокомпозигов на основе алюминия для газодетонационного напыления покрытий // Научные технологии в машиностроении. 2017. № 12 (78). С. 20-25.
- Aleksandrov V.V., Korchagin M.A. Mechanochemical synthesis in SHS systems. // International Journal of Self Propagating High-Temperature Synthesis. 1992. Vol. 1. No. 3. P. 417-420.
- Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2000. № 6. С. 61-67.
- Radev D.D., Klissurski D. Mechanochemical synthesis and SHS of diborides of titanium and zirconium // J. Materials Synthesis and Processing. 2001. Vol. 9. No. 3. P. 131-136.
- Mukasyan A.S., White J.D.E., Kovalev D., Kochetov N., Ponomarev V., 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., Lin Ya-Cheng, Son S.F., Mukasyan A.S. Kinetics of high temperature reaction in Ni-Al System: Influence of mechanical activation // Journal of Physical Chemistry A. 2010. V. 114. P. 6111-6116.

9. Bokhonov B.B., Korchagin M.A. Application of mechanical alloying and self-propagating synthesis for preparation of stable decagonal quasicrystals. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. V. 368. P. 152-156.
10. Филимонов В.Ю., Корчагин М.А., Смирнов Е.В., Ляхов Н.З. Макрокинетика твердофазного синтеза активированной смеси 3Ni+Al в режиме теплового взрыва // *Физика горения и взрыва*. 2010. Т. 46. № 4. С. 90–98.
11. Terehova O.G., Shkoda O.A., Maksimov Yu.M., Chalun L.D. Effect of mechanical activation of silicon and niobium on SHS synthesis of niobium silicides. // *Int. Journal of Self Propagating High-Temperature Synthesis*. 1999. Vol. 8. №. 3. P. 299-306.
12. Loginova M.V., Filimonov V.Yu., Yakovlev V.I., Sytnikov A.A., Negodyaev A.Z., Shreifer D.V. Analysis of the influence of high temperature synthesis parameters on the structure formation in the mechanically activated 3Ti+AL powder mixture // *Applied Mechanics and Materials*. 2015. V. 788. P. 117.
13. Ляхов Н.З. Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо-и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск : Параллель, 2008. 168 с.
14. Turrillas C.C.X., Vaughan G.B.M., Terry A.E., Kwick A., Rodriguez M.A. Al-Ni intermetallics obtained by SHS; A time-resolved X-ray diffraction study // *Intermetallics*. 2007. Vol. 15. P. 1163–1171.
15. Под ред. Ломовского О. И. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2010. 424 с.
16. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС-МАТИ. 2009. 520 с.
17. Иванов В.И., Ясинский К.К. Эффективность применения жаропрочных сплавов на основе интерметаллидов Ti₃Al и TiAl для работы при температурах 600-800°C в авиакосмической технике // *Технология легких сплавов*. 1996. № 3. С. 7-12.
18. Chuprina V.G., Shalya I.M. Properties of some alloys of Ti–Al system // *Abstracts Book of X Int. Conf. "ICHMS'07" (Crimea, Ukraine)*. 2007. P. 38-39.
19. Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Павлова Т.В., Подюкова Н.М., Иванов В.И. Авиационные материалы «ВИАМ», 1932 – 2002 гг. // Юбилейный научно-технический сборник под общей редакцией член. кор. РАН Каблова Е.Н. 2002. С. 111-115.
20. 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 // *International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis*. 2014. Vol. 23. No. 1. P. 18–25.
21. Filimonov V.Y., Sytnikov A.A., Yakovlev V.I., Loginova M.V., Afanasyev A.V., Negodyaev A.Z. The features of structure formation in mechanically activated powder mixture 3Ti+AL in the thermal explosion mode // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Т. 621. С. 71-76.
22. Логинова М.В., Яковлев В.И., Филимонов В.Ю., Ситников А.А., Собачкин А.В., Иванов С.Г., Градобоев А.В. Морфология и структурные характеристики порошковых механокомпозитов Ti+AL после облучения // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2017. Т. 14. № 4. С. 464–469.
23. Loginova M.V., Yakovlev V.I., Sitnikov A.A., Sobachkin A.V., Ivanov S.G., Negodyaev A.Z., Grado-boev A.V. The evolution of structural and phase states of titanium aluminides after γ irradiation in small doses // *The Physics of Metals and Metallography*. 2017. Т. 118. № 2. P. 170–175.
24. Дымченко Н.П. Применение ЭВМ при расчете тонкой кристаллической структуры поликристаллов методом вторых и четвертых моментов // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. 1974. Вып. 15. С. 37–45.
25. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963. 380 с.