

УДК 621.762

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ $\alpha_2$ -ФАЗЫ В МЕХАНОКОМПОЗИТАХ СИСТЕМЫ Ti–Al МЕТОДАМИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. А. В. Собачкин<sup>1, \*</sup>, М. В. Логинова<sup>1</sup>, А. А. Ситников<sup>1</sup>, В. И. Яковлев<sup>1</sup>,  
В. Ю. Филимонов<sup>1</sup>, А. З. Негодяев<sup>1</sup>, А. Ю. Мясников<sup>1, 2</sup>, М. Р. Шарафутдинов<sup>2, 3</sup>, А. А. Попова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования

“Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова”, Барнаул, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук”,  
Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Федеральный исследовательский центр Институт катализа имени Г.К. Борескова

Сибирского отделения Российской академии наук”,

Центр коллективного пользования “Сибирский кольцевой источник фотонов”, Новосибирск, Россия

\*E-mail: anicpt@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Выполнено синхротронные исследования особенностей динамики фазообразования в механически активированной порошковой смеси 3Ti + Al при реализации высокотемпературного синтеза в условиях объемного воспламенения методом индукционного нагрева. Экспериментально исследовано влияние времени предварительной механоактивационной обработки исходной смеси (1, 3, 7 мин) на макрокинетические параметры синтеза.

DOI: 10.31857/S036767652270123X, EDN: AASIKW

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется методам получения наноструктурированных композиционных материалов с заданными свойствами. Одним из эффективных способов получения подобных материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1, 2]. Эффективным способом, позволяющим влиять на структурное состояние исходной реакционной смеси и макрокинетические параметры СВС, регулируя тем самым кинетику структурных фазовых переходов при реализации синтеза, является метод предварительной механической активации (МА) [3]. Применение предварительной МА позволяет изменять структуру и фазовый состав получаемых продуктов, увеличивая возможности протекания химических реакций, а именно, расширяя концентрационные пределы горения, меняя температуру и скорость горения, температуру воспламенения и др. [4, 5].

Для инициирования процесса синтеза в предварительно механоактивированной системе необходим определенный тепловой импульс. В различных порошковых смесях его значение будет

существенно колебаться. Также существенное значение для получения однородной структуры и фазового состава конечного материала имеет скорость нагрева порошковых реагентов. Одним из способов создания инициирующей температуры с высокой скоростью нагрева является применение экстремального вида воздействия на порошковую систему (ударная волна, электрический импульс), это может повлиять как на макрокинетические параметры СВС-реакции, так и на структурно-фазовые преобразования [6]. Однако наиболее универсальным из экстремальных воздействий является индукционный нагрев со скоростью тепловложения до  $100 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ . Метод индукционного нагрева отличается низкими энергозатратами, быстротой протекания реакции нагрева, простотой и надежностью оборудования, чистотой получения конечного продукта [7]. Однако применение индукционного нагрева в целях управляемого синтеза новых материалов с заданными свойствами недостаточно изучено и требует проведения дополнительных исследований.

Для более полного представления о развитии процессов фазовых превращений при синтезе ме-

ханоактивированных систем методом индукционного нагрева, необходимо знать закономерности протекания синтеза в динамических условиях [1]. Скоротечность СВС-процесса подразумевает применение соответствующих экспериментальных методов исследования динамики трансформации исходных компонентов. В последнее время *in situ* исследования структурных изменений и химической динамики в зоне горения в режиме реального времени стали возможными благодаря использованию синхротронного излучения (СИ). На сегодняшний день метод СИ является, пожалуй, безальтернативным в области исследования быстропротекающих процессов за счет большой скорости регистрации дифракционных картин; большой интенсивности, позволяющей работать с отраженным пучком; высокого пространственного и временного разрешения детектора, обеспечивающего в совокупности высокую точность измерений [1, 8]. Многие экспериментаторы используют метод СИ “дифракционного кино” – последовательную съемку серии дифрактограмм, которая позволяет наблюдать структурные превращения в веществе в процессах деформации, плавления, кристаллизации, синтеза и т.д. [9]. Высокая интенсивность монохроматических пучков СИ и прогресс в увеличении быстродействия детекторов привели к возможности получения рентгенограмм за время порядка микросекунды. В классической схеме регистрации это близко к пределу, который определяется временем сбора заряда и релаксации в детекторе. Свойства СИ позволяют использовать это излучение для фазового и структурного анализа материалов. Важным является малая длина волны излучения СИ. Ее значение соизмеримо с расстоянием между атомами, находящимся в узлах кристаллической решетки [1]. В проводимом эксперименте длина волны составляла 0.1505 нм.

Для исследования было выбрано соединение  $Ti_3Al$ , поскольку сплавы на основе  $\alpha_2$ -фазы широко применяются для конструкций и деталей в авиакосмической, автомобильной промышленности, судостроении, энергостроении, благодаря высокой жаростойкости, прочности, стойкости к воздействию агрессивных сред, коррозионной стойкости, низкой плотности, хорошему сопротивлению усталостному разрушению и ползучести [10]. Исходя из этого возникает потребность расширять область исследования процессов структуро- и фазообразования в системе  $Ti-Al$ , а также управления синтезом с целью получения интерметаллидных соединений с заданными свойствами. В данной работе проведено экспериментальное исследование динамики фазовых превращений в режиме *in situ*, в механоактивированной на разных временах порошковой смеси состава  $3Ti + Al$ , при высокотемпературном синтезе в режиме динамического

теплового взрыва путем нагрева смеси в быстропеременных электромагнитных полях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

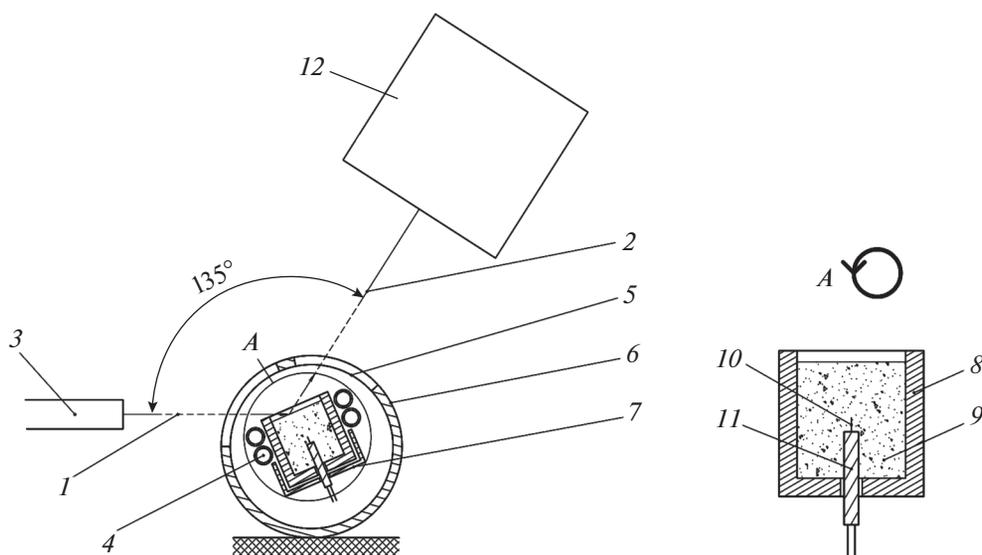
В экспериментальных исследованиях в качестве объектов использовались порошки титана ПТМ и порошки алюминия ПА. Приготавливалась механическая смесь из порошков в соотношении  $Al\ 16\ мас.\ \% + Ti$ . Далее проводилась механоактивационная обработка исходной порошковой смеси с использованием планетарной шаровой мельницы Активатор 2SL, центростремительное ускорение цилиндров 50 g. Варьировалось время механической активации: 1, 3 и 7 мин.

На следующем этапе проводились *in situ* исследования динамики фазообразования в механоактивированной смеси в процессе высокотемпературного синтеза с использованием метода динамической дифрактометрии в пучках СИ [1]. Использовалось излучение от накопителя электронов ВЭПП-3 станции 5b “Дифракционное кино” Института ядерной физики СО РАН им. Будкера (Россия, г. Новосибирск).

Для регистрации динамики фазообразования в процессе СВС был разработан и создан экспериментальный комплекс на базе высокочастотного электромагнитного нагревателя 6AB, позволяющего генерировать электромагнитную энергию в широком диапазоне мощности.

Данный нагреватель был адаптирован к условиям проведения эксперимента. Для этого установка была дооснащена мобильной и производительной системой водоохлаждения индуктора, а также специализированной камерой, позволяющей осуществлять индукционный нагрев как в вакууме, так и в инертной среде. Специализированная камера также была оборудована системой охлаждения. Схема адаптированного комплекса приведена на рис. 1.

Одной из важных составляющих комплекса является специализированная вакуумная камера. Внутри этой камеры помещается металлический тигель с механоактивированной смесью состава  $3Ti + Al$  и термопарой, необходимой для контроля процесса синтеза вещества. Данные измерения температуры обрабатывались многоканальной платой LA-2USB, подключаемой к персональному компьютеру. Под воздействием магнитного поля порошковая смесь разогревается до определенной температуры, в результате чего инициируется реакция синтеза соединения  $Ti_3Al$ . Процесс высокотемпературного синтеза инициировали увеличением мощности индуктора путем нагрева смеси в быстропеременных электромагнитных полях с одновременной регистрацией температуры, которая в режиме реального времени отображалась на экране монитора компьютера.



**Рис. 1.** Схема функционирования установки для изучения динамики фазовых превращений при синтезе индукционным нагревом: 1 – падающий пучок СИ; 2 – отраженный пучок СИ; 3 – излучатель; 4 – спираль индуктора; 5 – бериллиевое окно; 6 – вакуумная камера; 7 – держатель тигля; 8 – тигель; 9 – порошковые реагенты; 10 – термопара; 11 – изолятор; 12 – детектор.

Одновременно с началом инициирования синтеза запускался процесс съемки, и включалась автоматическая регистрация дифрактограмм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены дифрактограммы исходной порошковой смеси состава  $\text{Al } 16 \text{ мас. \%} + \text{Ti}$  и смесей идентичного состава, механоактивированных в течение 1, 3 и 7 мин.

Из сравнительного анализа дифрактограмм следует, что с увеличением времени механоактивационной обработки происходит уменьшение интенсивностей дифракционных отражений компонентов смеси, пики уширяются, что свидетельствует о наличии неравновесных дефектов в продукте размола и уменьшении размеров кристаллитов. Дополнительные соединения после механоактивации не образуются.

Для более полного представления о микроструктуре механокомпозитов анализировалось строение сечений образцов. Основой композита является алюминиевая матрица, в объеме которой распределены фрагменты частиц титана. Разброс размеров титановых включений значителен, от долей микрометров до десятков микрометров. Крупные включения титановых частиц являются единичными и большая часть компонентов перемешана на субмикронном уровне. На макроуровне после 7 мин механической активации пластичная алюминиевая матрица создает условия для идеального контакта реагентов, и сформировав-

шийся механокомпозит можно рассматривать как элементарный реактор, в объеме которого созданы максимально благоприятные условия для твердофазной диффузии.

На следующем этапе проводились *in situ* синхротронные исследования по высокотемпературному синтезу активированных смесей в режиме теплового взрыва с использованием адаптированного к методу СИ разработанного экспериментального комплекса. На рис. 3 приведены термограммы синтеза в процессе индукционного нагрева смеси состава  $3\text{Ti} + \text{Al}$  с разными временами механоактивации.

Съемка *in situ* динамики фазообразования (“дифракционное кино”) производилась с начала нагрева системы. Отключение разогрева осуществлялось при достижении реагирующей шихтой максимальной температуры с последующим охлаждением шихты до комнатной температуры. Для 1 мин МА температуры инициации синтеза в смеси составляет  $T = 603^\circ\text{C}$ , для 3 мин. МА –  $T = 442^\circ\text{C}$ , для 7 мин МА –  $T = 359^\circ\text{C}$ . Максимальная температура горения: для 1 мин. МА –  $T_{\text{max}} = 1080^\circ\text{C}$ , для 3 мин. МА –  $T_{\text{max}} = 1003^\circ\text{C}$ , для 7 мин. МА –  $T_{\text{max}} = 820^\circ\text{C}$ . Таким образом, наблюдается устойчивая закономерность снижения температур начала нагрева смеси с увеличением времени МА.

Из анализа динамики фазообразования в процессе высокотемпературного синтеза для активированной в течение 1 мин порошковой смеси  $3\text{Ti} + \text{Al}$  следует, что отражения на первой дифрактограмме (первый кадр “дифракционного

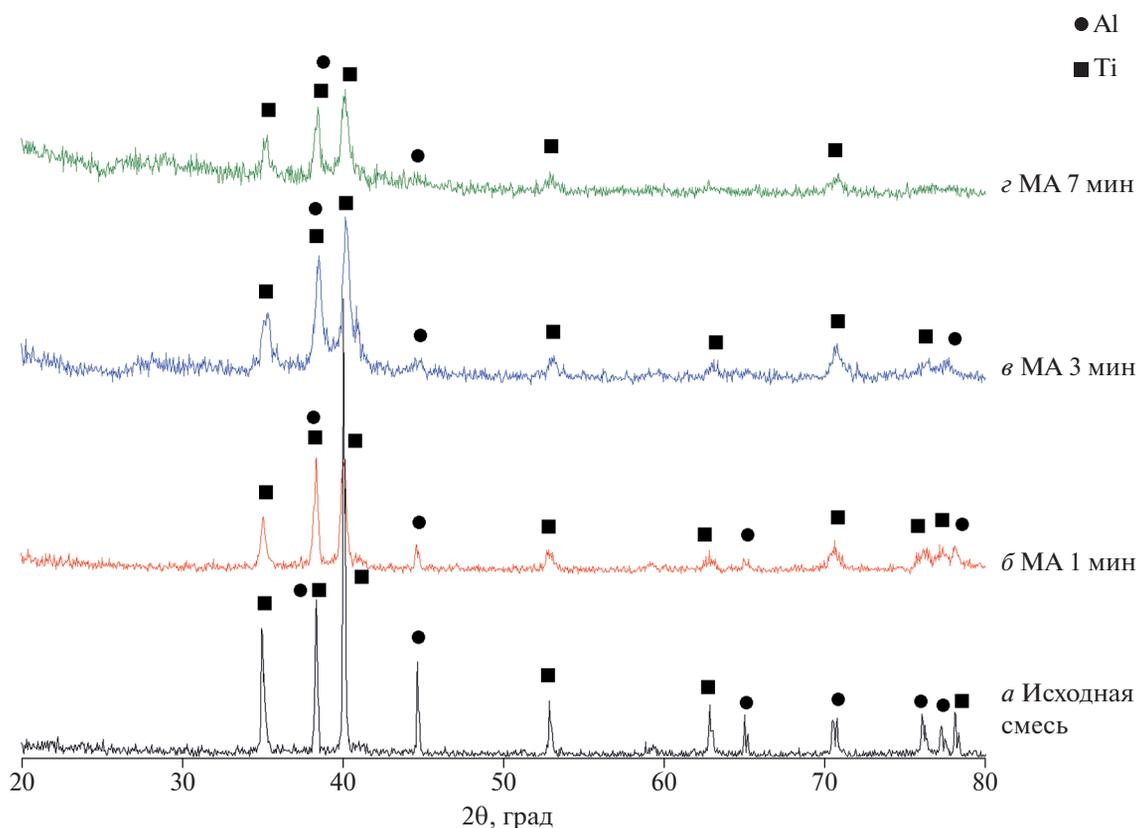


Рис. 2. Дифрактограммы исходной и МА смеси состава 3Ti + Al: исходная смесь (а), МА 1 (б), 3 (в) и 7 мин (г).

кино”) соответствуют исходным компонентам титану и алюминию (рис. 4а).

Затем на этапе первичного структурообразования происходят изменения расположения рефлексов исходных компонентов и их постепенное уширение со сдвигом в сторону меньших углов, свидетельствующее об увеличении среднего значения параметров кристаллических решеток исходных компонентов. Затем, начиная с температуры 564°C, начинаются процессы образования фаз с их последующими трансформациями [1]. Таким образом, на этапе первичного структурообразования идентифицируются наряду с устойчивыми соединениями  $Ti_3Al$ ,  $TiAl_3$ ,  $TiAl_2$ ,  $TiAl$ , метастабильные виртуальные фазы  $Ti_9Al_{23}$ ,  $Ti_3Al_{11}$ ,  $Ti_2Al_5$ , которые образуются до выхода системы на тепловой взрыв. Доминирующим, на этом участке, является соединение  $TiAl_3$ . При 603°C система выходит на тепловой взрыв. Фазовые преобразования продолжают. В момент достижения шихты максимальной температуры в синтезированном продукте фиксируется  $TiAl_3$ ,  $Ti_3Al$ ,  $TiAl_2$ , а также небольшое содержание метастабильных фаз  $Ti_3Al_{11}$ ,  $Ti_9Al_{23}$ . После отключения источника разогрева, за счет быстрого снижения

температуры шихты, продуктом реакции являются соединения  $Ti_3Al$ ,  $TiAl_3$ ,  $Ti_5Al_{11}$ ,  $Ti_9Al_{23}$ .

Для активированной в течение 3 мин смеси (в отличие от одноминутной) уменьшение интенсивности и уширение дифракционных максимумов

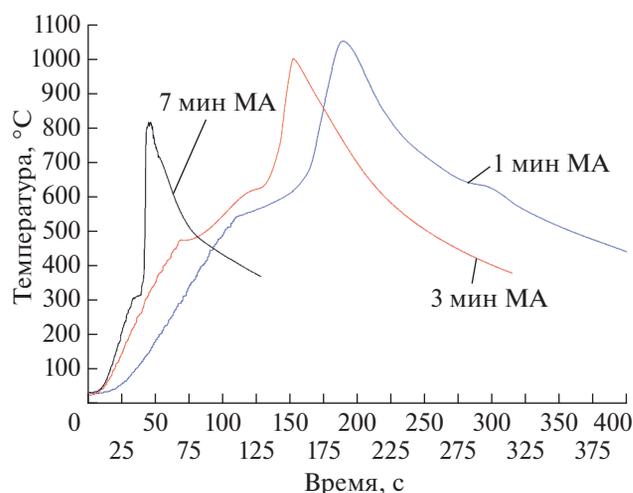
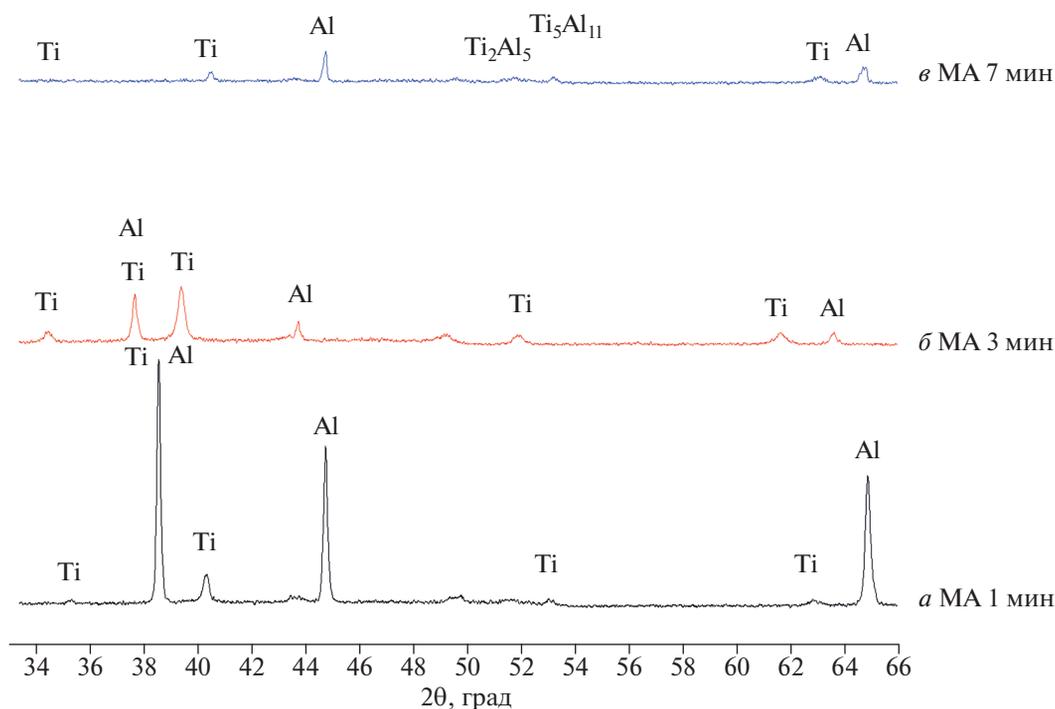


Рис. 3. Термограммы синтеза механоактивированной смеси состава 3Ti + Al.



**Рис. 4.** Дифрактограмма, снятая *in situ* в процессе синтеза смеси состава  $3\text{Ti} + \text{Al}$ , активированной: в течение 1 (а), 3 (б) и 7 мин (в).

мов титана и алюминия и их сдвиг в сторону меньших углов наблюдаются с начала момента съемки, что подтверждает первая дифрактограмма “дифракционного кино” (рис. 4б).

Через 10 с съемки при температуре, наряду со смещенными пиками Al и Ti, идентифицируются рефлексы, соответствующие соединениям  $\text{TiAl}_3$  и  $\text{Ti}_2\text{Al}_5$ . Увеличение ширины пиков свидетельствует об уменьшении областей когерентного рассеяния (размеров кристаллитов) и увеличении микронапряжений кристаллических решеток. Начиная с  $200^\circ\text{C}$  на дифрактограммах регистрируются дополнительные отражения, соответствующие  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}_2$ ,  $\text{TiAl}$  и метастабильным фазам  $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$ . Далее механизм фазообразования существенно не отличается от фазообразования механоактивированной 1 минутной смеси. В процессе синтеза на этапе первичного структурообразования основной фазой является  $\text{TiAl}_3$ , а также соединения  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}_2$ ,  $\text{TiAl}$  и метастабильные фазы  $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}_5$  [1]. К моменту окончания реакции синтезируется многофазный продукт, состоящий из  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  и  $\text{TiAl}_2$ . Основное соединение  $\text{TiAl}_3$ . По данным количественного расчета ее содержание составляет 60%. По сравнению с 1 мин МА, содержание  $\text{Ti}_3\text{Al}$  увеличивается на 10%.

Для активированной в течение 7 мин смеси уже на первой дифрактограмме (рис. 4в) наряду с максимумами, соответствующими исходным компонентам Ti и Al, идентифицируются уширенные пики, соответствующие метастабильным фазам  $\text{Ti}_2\text{Al}_5$  и  $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$ . То есть, как и при 3 мин механоактивации, переход от исходных реагентов к продуктам происходит так быстро, что на “дифракционном кино” с временем одного кадра в 10 с не улавливается. Далее процесс фазообразования существенно не отличается от предыдущих случаев, однако, увеличение времени механоактивации ускоряет процессы фазовых превращений. До момента выхода системы на тепловой взрыв ( $359^\circ\text{C}$ ) происходит формирование и исчезновение метастабильных фаз  $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}_5$ , не оказывающих влияния на синтез основных соединений  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{TiAl}_2$ ,  $\text{TiAl}$  [1]. В момент достижения шихтой максимальной температуры  $820^\circ\text{C}$ , синтезируется продукт, с доминирующим содержанием  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , в отличие от двух предыдущих случаев. Содержание  $\text{Ti}_3\text{Al}$  в синтезируемом продукте около 68%. Также зафиксировано присутствие  $\text{TiAl}_2$  – 26% и  $\text{TiAl}_3$  – 6%. В процессе охлаждения шихты до комнатной температуры происходит исчезновение метастабильных фаз  $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$ . В конечном продукте наблюдаются

три фазы  $Ti_3Al$ ,  $TiAl_3$ ,  $TiAl_2$ , преимущественно – фаза  $TiAl_3$ .

ние ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданный экспериментальный комплекс на базе индукционного нагревателя, адаптированный для проведения СВС с использованием синхротронного излучения, позволил провести *in situ* синхротронные исследования динамики фазообразования при синтезе механоактивированной смеси состава  $3Ti + Al$ . Проведенные *in situ* исследования позволяют сделать следующие выводы. Увеличение времени предварительной МА смеси состава  $Al_{16}$  мас. % +  $Ti$  приводит к изменению термических параметров горения: снижаются время и температура начала реагирования компонентов, повышается скорость горения и уменьшаются температуры инициирования синтеза. Увеличение времени предварительной МА позволяет ускорить время протекания химических реакций. Так при синтезе смеси МА 3 мин устойчивые соединения  $Ti_3Al$ ,  $TiAl_3$ ,  $TiAl_2$  и метастабильные фазы  $Ti_9Al_{23}$ ,  $Ti_5Al_{11}$ ,  $Ti_2Al_5$ ,  $Ti_3Al_5$ , образуются с первой секунды начала реагирования компонентов. Предварительная МА приводит к тому, что реакция высокотемпературного синтеза смеси исследуемого состава проходит без образования жидкой фазы, в режиме истинного твердофазного горения, что свидетельствует о новых механизмах диффузии и массопереноса в твердофазном горении механоактивированных структур.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № FZMM-2020-0002, FZMM-2023-0003. В работе использовалось оборудова-

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова А.А., Собачкин А.В., Назаров И.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 2. С. 140; Popova A.A., Sobachkin A.V., Nazarov I.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 2. P. 120.
2. Левашов А.Е., Рогачев А.С., Юхвид В.И. и др. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: БИНОМ, 1999. 176 с.
3. Григорьева Т.Ф., Корчагин М.А., Баринаева А.П. др. // ДАН. 1999. Т. 369. № 3. С. 345.
4. Логинова М.В., Яковлев В.И., Ситников А.А. и др. // Физ. мет. и металловед. 2017. Т. 118. № 2. С. 180; Loginova M.V., Yakovlev V.I., Sitnikov A.A. et al. // Phys. Metals. Metallography. 2017. V. 118. No. 2. P. 170.
5. Логинова М.В., Яковлев В.И., Филимонов В.Ю. и др. // Письма о материалах. 2018. Т. 8. № 2. С. 129; Logi-nova M.V., Yakovlev V.I., Filimonov V.Y. et al. // Lett. Mater. 2018. V. 8. No. 2. P. 129.
6. Филимонов В.Ю., Ситников А.А., Логинова М.В. и др. // Фунд. пробл. совр. материаловед. 2015. Т. 12. № 1. С. 16.
7. Gauthier V., Bernard F., Gaffet E. et al. // Mater. Sci. Engin. 1999. V. 272. No. 2. P. 334.
8. Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Толочко Б.П. и др. Дифрактометрия с использованием СИ. Новосибирск: Изд. Наука, 1989. 283 с.
9. Liss K.-D., Whitfield R.E., Xu W. et al. // J. Synchrotron Radiat. 2009. V. 16. P. 825.
10. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Титановые сплавы: Жаропрочные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1976. 448 с.

## Investigation of the conditions for the formation of the $\alpha_2$ -phase in mechanocomposites of the Ti–Al system by synchrotron radiation methods

A. V. Sobachkin<sup>a, \*</sup>, M. V. Loginova<sup>a</sup>, A. A. Sitnikov<sup>a</sup>, V. I. Yakovlev<sup>a</sup>, V. Y. Filimonov<sup>a</sup>, A. Z. Negodyaev<sup>a</sup>, A. Y. Myasnikov<sup>a, b</sup>, M. R. Sharafutdinov<sup>b, c</sup>, A. A. Popova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Altai State Technical University, Barnaul, 656038 Russia

<sup>b</sup> Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630128 Russia

<sup>c</sup> Synchrotron Radiation Facility – Siberian Circular Photon Source “SKIF”, Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Koltsovo, 630559 Russia

\*e-mail: anicpt@rambler.ru

Synchrotron studies of the features of the dynamics of phase formation in a mechanically activated  $3Ti + Al$  powder mixture during the implementation of high-temperature synthesis under conditions of volumetric ignition by induction heating are carried out. The effect of the time of preliminary mechanical activation treatment of the initial mixture (1, 3, 7 minutes) on the macrokinetic parameters of synthesis was experimentally investigated.