

УДК 621.762.04 : 539.12.043

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-4-14

Структурное состояние порошковой смеси Ti–Al при различных режимах механоактивационной обработки

© 2019 г. **М.В. Логинова, А.В. Собачкин, С.Г. Иванов, В.И. Яковлев, А.А. Ситников, В.Ю. Филимонов, А.Ю. Мясников, А.З. Негодяев**

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова (АлтГТУ), г. Барнаул

Статья поступила в редакцию 16.04.18 г., доработана 12.05.18 г., подписана в печать 21.05.18 г.

Применение механокомпозиатов 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. Вопросы, связанные с возможностью изменения структуры механокомпозиатов как на макро-, так и на микроуровне могут иметь важное значение для последующего получения продукта синтеза требуемых состава, структуры и свойств. В данной работе проводился подбор оптимальных режимов предварительной механической активации (МА) для получения прекурсоров для реализации высокотемпературного синтеза. Основными управляющими параметрами активационного воздействия на порошковую смесь Ti + Al являлись продолжительность обработки и интенсивность силовой нагрузки. Одним из определяющих факторов для выбора оптимального режима МА является формирование максимально возможных микродеформаций без появления продуктов механического синтеза при заданных условиях размола. Из проведенного анализа структурных параметров следует, что для достижения этих условий при энергонапряженности мельницы 20 г требуется более 13 мин механоактивационного воздействия, однако это невозможно реализовать по причине налипания порошковой смеси на мелющие тела. При энергонапряженности 60 г обработка в течение 7 мин приводит к началу механохимического синтеза, что ограничивает интервал времени МА. Таким образом, для последующей реализации высокотемпературного синтеза следует выбрать режимы процесса, соответствующие продолжительности процесса МА 7 мин при величине энергонапряженности шаровой мельницы 40 г. Исследование морфологии механокомпозиатов, полученных в указанных условиях, показали, что пластичная алюминиевая матрица создает условия для идеального контакта реагентов, и сформировавшийся материал можно рассматривать как элементарный реактор, в объеме которого создаются максимально благоприятные условия для твердофазной диффузии.

Ключевые слова: порошковая смесь, алюминий, титан, механоактивационная обработка, структурные параметры, микронапряжения, микроструктура, механокомпозиаты.

Логинова М.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (ПНИЛ СВС) им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ (656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46). E-mail: anicpt@rambler.ru.

Собачкин А.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ПНИЛ СВС им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ. E-mail: sobachkin.a.v@mail.altstu.ru.

Иванов С.Г. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ПНИЛ СВС им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ. E-mail: serg225582@yandex.ru.

Яковлев В.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ПНИЛ СВС им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ. E-mail: yak1961@yandex.ru.

Ситников А.А. – докт. техн. наук, директор инновационно-технологического центра АлтГТУ. E-mail: sitalan@mail.ru.

Филимонов В.Ю. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физики АлтГТУ. E-mail: vyfilimonov@rambler.ru.

Мясников А.Ю. – аспирант ПНИЛ СВС им. В.В. Евстигнеева АлтГТУ. E-mail: myasnikov.andre@yandex.ru.

Негодяев А.З. – зав. лабораторией кафедры машиностроительных технологий и оборудования АлтГТУ. E-mail: allneg@mail.ru.

Для цитирования: Логинова М.В., Собачкин А.В., Иванов С.Г., Яковлев В.И., Ситников А.А., Филимонов В.Ю., Мясников А.Ю., Негодяев А.З. Структурное состояние порошковой смеси Ti–Al при различных режимах механоактивационной обработки. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 4–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-4-14.

Loginova M.V., Sobachkin A.V., Ivanov S.G., Yakovlev V.I., Sitnikov A.A., Filimonov V.Yu., Myasnikov A.Yu., Negodyaev A.Z.
Structural state of the Ti–Al powder mixture at various stages of mechanoactivation treatment

Mechanocomposites used as precursors in high-temperature synthesis increase the possibility of chemical reactions executed in a solid-phase mode: they expand the concentration limits of combustion, change burning temperature and rate, ignition temperature, etc. Issues related to the possibility of changing the mechanocomposite structure at both macro and micro levels can

be important for subsequent obtaining of a synthesis product with a required composition, structure and properties. This paper provides selection of optimal modes for preliminary mechanical activation to obtain precursors for high-temperature synthesis. The main controlling parameters of the activation action on the Ti + Al powder mixture were mechanical activation time and power load intensity. One of the determining factors for choosing the optimal mode of mechanical activation is the formation of maximum possible microstrains without the appearance of mechanical synthesis products at the given grinding parameters. It follows from the analysis of structural parameters that these conditions can be achieved at the mill energy intensity of 20 g within over 13 min of mechanical activation impact, but it is not possible to implement due to powder mixture sticking to grinding media. 7-minute treatment at the intensity of 60 g leads to the beginning of mechanochemical synthesis, which limits the mechanical activation time interval. Thus, it is necessary to select activation modes corresponding to the mechanical activation time of 7 minutes at the ball mill energy intensity of 40 g to ensure subsequent implementation of high-temperature synthesis. The studied morphology of mechanocomposites obtained in this mode demonstrated that a plastic aluminum matrix creates conditions for an ideal contact of reagents, and the material formed can be regarded as an elementary reactor in the volume of which the most favorable conditions for solid-phase diffusion are created.

Keywords: powder mixture, aluminum, titanium, mechanical activation treatment, structural parameters, microstrains, microstructure, mechanocomposites.

Loginova M.V. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, Evstigneev problem research laboratory of self-propagating high-temperature synthesis (PRL SHS), Polzunov Altai State Technical University (AltSTU) (656038, Russia, Barnaul, Lenina ave., 46). E-mail: anicpt@rambler.ru.

Sobachkin A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, PRL SHS, AltSTU. E-mail: sobachkin.a.v@mail.altstu.ru

Ivanov S.G. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, PRL SHS, AltSTU. E-mail: serg225582@yandex.ru.

Yakovlev V.I. – Cand. Sci. (Tech.), Senior researcher, PRL SHS, AltSTU. E-mail: yak1961@yandex.ru

Sitnikov A.A. – Dr. Sci. (Tech.), Director of Innovation and technology center, AltSTU. E-mail: sitalan@mail.ru.

Filimonov V.Yu. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Department of physics, AltSTU. E-mail: vyfilimonov@rambler.ru.

Myasnikov A.Yu. – Graduate student, PRL SHS, AltSTU. E-mail: myasnikov.andre@yandex.ru.

Negodyaev A.Z. – Head of Laboratory, Department of machine-building technologies and equipment, AltSTU. E-mail: allneg@mail.ru.

Citation: Loginova M.V., Sobachkin A.V., Ivanov S.G., Yakovlev V.I., Sitnikov A.A., Filimonov V.Yu., Myasnikov A.Yu., Negodyaev A.Z. Structural state of the Ti–Al powder mixture at various stages of mechanoactivation treatment. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 4–14 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-4-14.

Введение

Механохимический синтез и предварительная механоактивационная обработка, проводимые в высокоэнергетических шаровых мельницах, способствуют созданию активных состояний в твердом теле, позволяют изменять структуру и состав конечных продуктов, получать порошковые композиционные наноразмерные материалы с уникальными свойствами [1–3]. Особый интерес представляют так называемые механокомпозиты, сформированные до реализации механохимического синтеза. Экспериментальные исследования показали, что использование механической активации (МА) позволяет создать эффективную технологию подготовки исходного материала для высокотемпературного синтеза [4–11]. Применение механокомпозитов в качестве прекурсоров при проведении высокотемпературного синтеза увеличивает возможности протекания химических реакций в твердофазном режиме, а именно — расширяет concentra-

ционные пределы горения, меняет температуру и скорость горения, температуру воспламенения и др. [12–16].

В данной работе основными управляющими параметрами активационного воздействия на порошковую смесь Ti + Al являлись продолжительность МА и интенсивность силовой нагрузки. Известно, что механическая активация начинается с простого смешивания порошков исходных компонентов [17]. 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» [18].

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 значительной 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 [19]. 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 с требуемыми составом, структурой и свойствами.

В настоящей работе были проведены экспериментальные исследования влияния режимов механоактивационной обработки на структурное состояние порошковой смеси Ti + Al с целью подбора оптимальных режимов предварительной МА при получении прекурсоров для реализации высокотемпературного синтеза. Выбор системы Ti—Al обусловлен тем, что интерметаллиды на основе алюминидов титана, обладая уникальным комплектом физических и механических свойств, являются перспективными высокотемпературными конструкционными материалами [20—23]. В этой связи получение мелкодисперсных порошков на основе алюминидов титана как базового сырья для разработки новых конструкционных материалов является актуальной задачей.

Экспериментальная методика

В качестве объектов исследований выбраны порошки титана ПТХ со средним размером частиц $d = 80$ мкм и порошки алюминия АСД-1 с $d = 20$ мкм. Из них готовилась механическая смесь в массовом соотношении 64%Ti + 36%Al. Механоактивационная обработка осуществлялась в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с объемом барабанов 160 см³. В качестве мелющих тел использовались шары из стали ШХ-15 диаметром 8 мм. Отношение массы исходной порошковой смеси к массе мелющих тел составляло 1 : 20. Центростремительное ускорение цилиндров варьировалось: 20 g, 40 g и 60 g. Время механической активации составляло $\tau = 1, 4, 7, 10$ и 13 мин. Для защиты от окисления из цилиндров откачивался воздух, затем они заполнялись аргоном при давлении 0,3 МПа. После МА порошки извлекались из цилиндров в специальном боксе в аргонной атмосфере [24, 25].

Рентгеноструктурные исследования образцов выполнялись на дифрактометре ДРОН-6 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, шаг сканирования $h = 0,05^\circ$, время экспозиции $t = 3$ с). Структурные параметры рассчитывались по стандартному методу наименьших квадратов с применением пакета программ PDWin. Расчеты средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и уровня микродеформаций (ϵ) проводились методом вторых моментов в программной оболочке Size&Strain [26]. Уширение дифракционных линий всех образцов определялось с поправкой на инструментальное уширение, используя экспериментальные данные эталонного материала, а также на уширение, рассчитанное для основных инструментальных аберраций [27].

Изменение морфологии порошковой смеси в зависимости от времени механической активации изучалось на образцах насыпной плотности с помощью растрового электронного микроскопа EVO 50 («Carl Zeiss», Германия), снабженного микроанализатором EDS X-Act («Oxford Instruments») с детектором Si-drift. Исследования микроструктуры образцов на поперечном шлифе проводились на сканирующем электронном микроскопе EVO 50 XVP и программно-аппаратном комплексе Thixomet Pro, включающем инвертированный металлографический микроскоп Axio Observer Z1m («Carl Zeiss»), по методикам [28, 29].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы порошковых смесей состава, мас. %: 64Ti + 36Al — исходной и механоактивированных в течение 1, 4, 7, 10 и 13 мин при величине энергонапряженности шаровой мельницы 20 g.

Из анализа дифрактограмм следует, что увеличение времени МА до 13 мин приводит к незначительному уменьшению интенсивностей дифракционных отражений, уширению пиков, повышению диффузного фона (см. рис. 1). В этих условиях соединений не образуется.

В табл. 1 приведены рассчитанные параметры элементарных ячеек для титана и алюминия при

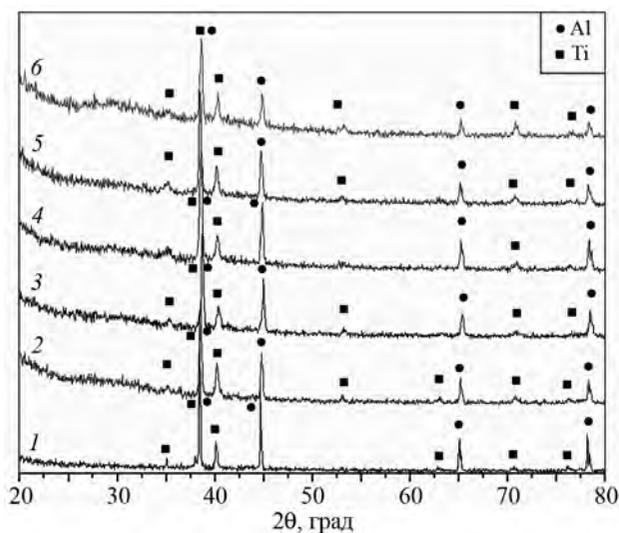


Рис. 1. Дифрактограммы смеси состава Ti + Al: исходной (1) и механоактивированных (2–6) при энергонапряженности мельницы 20 g $\tau_{МА}$, мин: 0 (1), 1 (2), 4 (3), 7 (4), 10 (5) и 13 (6)

$\tau_{МА} = 1, 4, 7, 10$ и 13 мин и энергонапряженности мельницы 20 g. В расчете эталонные данные для Ti брались по (44-1294) ICDD Grant-in-Aid, Sailer R., McCarthy G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., 1993, а для Al — по (4-787) Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, Swanson, Tatge., I, 11, 1953 (база данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0). Полученные результаты показали, что при увеличении времени МА у обоих компонентов происходит изменение объемов ячеек (V). При $\tau_{МА} \leq 4$ мин они уменьшаются, однако при $\tau_{МА} = 4\div 7$ мин происходит их рост, а при $\tau_{МА} = 13$ мин — вновь снижение.

Для титанового компонента смеси с увеличением времени МА до 4 мин полуширина дифракционного отражения (ПШПВ) растет в направлении (101), а дальнейшее увеличение $\tau_{МА}$ приводит к уменьшению ПШПВ пиков. Таким образом, основное уменьшение размеров кристаллитов и повышение уровня микронапряжений происходит до 4 мин МА. Для алюминия (200) до 4 мин МА величина полуширины пика уменьшается, а далее с увеличением времени МА наблюдается постепенное уширение отражения Al.

Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны параметры тонкой структуры обоих компонентов. С увеличением времени механоактивационной обработки средние размеры кристаллитов уменьшаются до наноразмерного уровня (у Ti до ~55 нм, у Al до ~80 нм), при этом растет уровень микронапряжений как для алюминия, так и для титана (рис. 2). Общей закономерностью для обоих компонентов является то, что измельчение зерна и увеличение уровня микродеформаций происходят главным образом в промежутке $\tau_{МА} = 0\div 4$ мин.

Таблица 1. Структурные параметры порошковой смеси Ti + Al при различном времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 20 g

Порошок	$\tau_{МА}$, мин	Ti			Al	
		a , Å	c , Å	V , Å ³	a , Å	V , Å ³
Исходный	0	2,952	4,683	35,338	4,053	66,595
После МА	1	2,949	4,678	35,242	4,047	66,267
	4	2,940	4,671	35,075	4,042	66,051
	7	2,948	4,668	35,157	4,043	66,104
	10	2,951	4,679	35,285	4,048	66,339
	13	2,944	4,678	35,116	4,054	66,190
Эталон	—	2,951	4,682	35,300	4,049	66,600

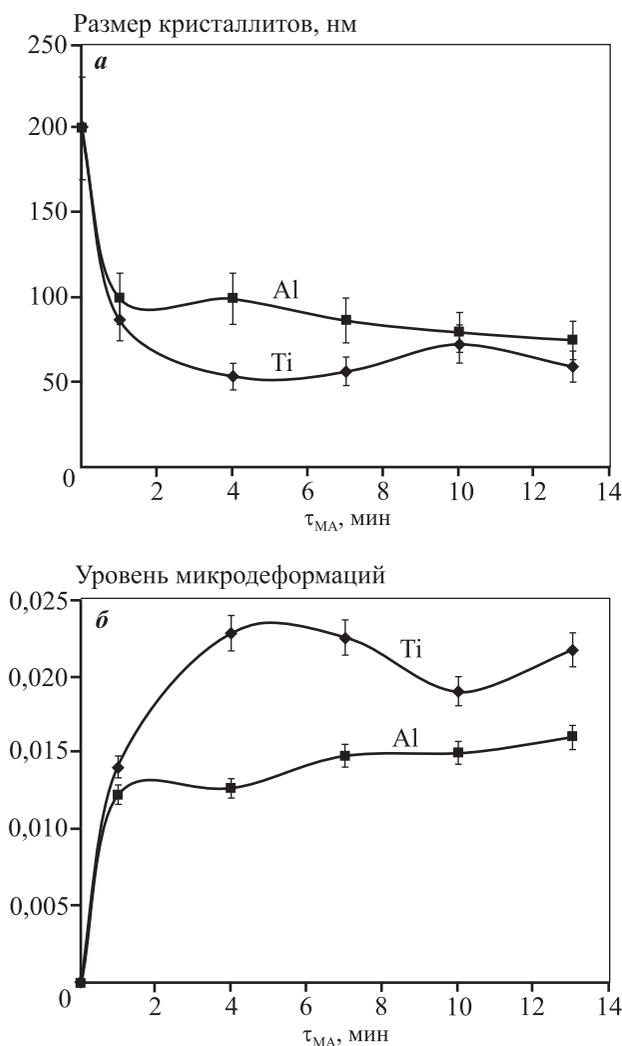


Рис. 2. Изменение размеров кристаллитов (а) и уровня микродеформаций компонентов (б) в зависимости от времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 20 g

На рис. 3 приведены дифрактограммы исходной и механоактивированных в течение 1, 4, 7, 10 и 13 мин порошковых смесей состава, мас. %: 64Ti + 36Al при величине энергонапряженности шаро-

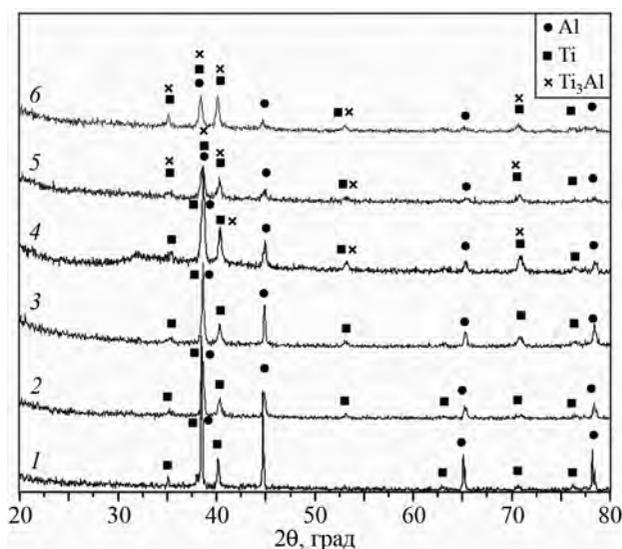


Рис. 3. Дифрактограммы смесей состава Ti + Al: исходной (1) и механоактивированных (2–6) при энергонапряженности мельницы 60 g $\tau_{МА}$, мин: 0 (1), 1 (2), 4 (3), 7 (4), 10 (5) и 13 (6)

вой мельницы 60 g. Видно, что увеличение времени МА ведет к изменению интенсивности и ширины пиков обоих компонентов. При $\tau_{МА} = 7$ мин на дифрактограммах идентифицируются отражения фазы Ti_3Al . При дальнейшем увеличении продолжительности МА алюминий переходит в рентгеноаморфное состояние. При этом интенсивность пиков Ti_3Al возрастает. По аналогии с вышеизложенным расчет структурных параметров проводился для компонентов порошковых смесей, в которых механохимический синтез не наблюдался.

В табл. 2 приведены значения структурных параметров элементарных ячеек для титана и алюминия при $\tau_{МА} = 1$ и 4 мин и величине энергонапряженности шаровой мельницы 60 g. У обоих компонентов объем ячеек уменьшается при МА до 4 мин. Кроме того, снижаются значения полуши-

Таблица 2. Структурные параметры порошковой смеси Ti + Al при различном времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 60 g

Порошок	$\tau_{МА}$, мин	Ti			Al	
		a , Å	c , Å	V , Å ³	a , Å	V , Å ³
Исходный	0	2,952	4,683	35,338	4,053	66,595
После МА	1	2,947	4,671	35,130	4,045	66,189
	4	2,940	4,675	35,007	4,042	66,050
Эталон	—	2,951	4,682	35,300	4,049	66,600

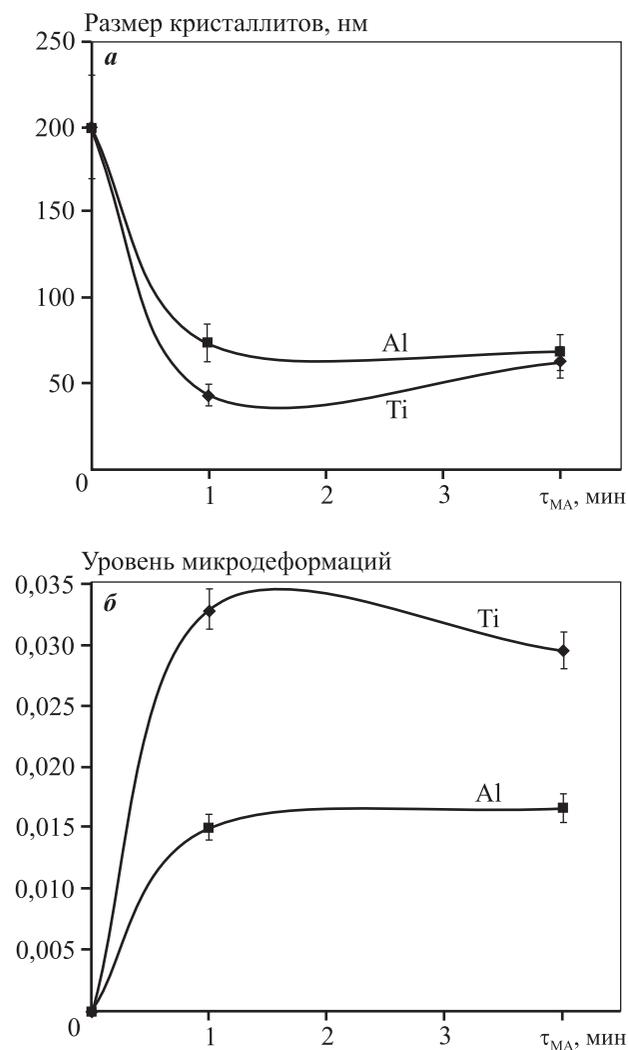


Рис. 4. Изменение размеров кристаллитов (а) и уровня микродеформаций компонентов (б) в зависимости от времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 60 г

рины дифракционных отражений Ti в направлении (101) и Al в направлении (200).

По результатам дифракционного анализа рассчитаны размеры кристаллитов и уровень микродеформаций компонентов. Установлено, что уже при 1 мин механоактивационной обработки происходит уменьшение средних размеров кристаллитов до наноразмерного уровня (у Ti до ~ 48 нм, у Al до ~ 65 нм), при этом для обоих порошков повышается уровень микронапряжений (рис. 4). При дальнейшем увеличении времени МА параметры стабилизируются.

На рис. 5 приведены дифрактограммы порошковых смесей того же состава (64Ti + 36Al) — исходной и механоактивированных в течение 1, 4,

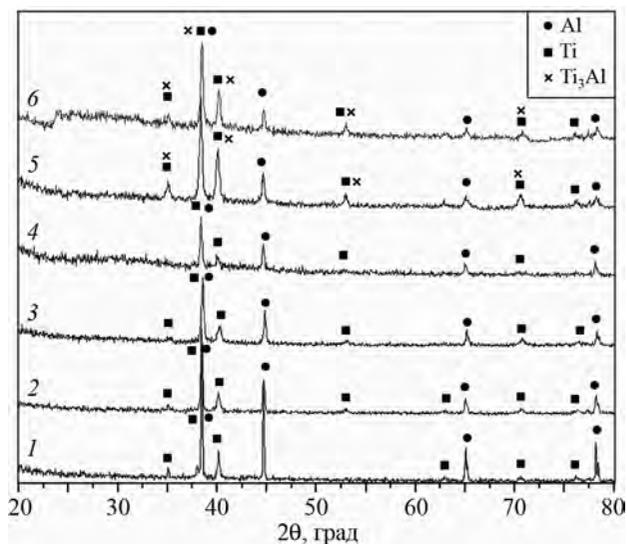


Рис. 5. Дифрактограммы смесей состава Ti + Al: исходной (1) и механоактивированных (2–6) при энергонапряженности мельницы 40 г τ_{MA} , мин: 0 (1), 1 (2), 4 (3), 7 (4), 10 (5) и 13 (6)

7, 10 и 13 мин при энергонапряженности мельницы 40 г. При их сравнении видно, что фазовый состав порошковых МА-смесей во временном диапазоне от 1 до 7 мин не отличается от исходного. Увеличение времени механоактивационной обработки до 7 мин приводит к повышению диффузного фона, снижению интенсивностей дифракционных отражений компонентов смеси и уширению пиков (см. рис. 5), что свидетельствует о наличии неравновесных дефектов в продуктах размолла и уменьшении размеров кристаллитов. При увеличении τ_{MA} до 10 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 повышении 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 и 7 мин (табл. 3). Продолжительность МА 10 и 13 мин в данных расчетах не рассматривалась по причине формирования соединения Ti_3Al .

Выявлено, что до 4 мин МА происходит увеличение объема ячеек обоих компонентов. При дальнейшей обработке объем ячейки титана уменьшается незначительно, а у алюминия на 7-й минуте МА — очень резко.

Таблица 3. Структурные параметры порошковой смеси Ti + Al при различном времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 40 g

Порошок	$\tau_{МА}$, мин	Ti			Al	
		a , Å	c , Å	V , Å ³	a , Å	V , Å ³
Исходный	0	2,952	4,683	35,338	4,053	66,595
После МА	1	2,955	4,685	35,443	4,054	66,651
	4	2,955	4,695	35,490	4,055	66,699
	7	2,956	4,681	35,475	4,046	66,253
Эталон	—	2,951	4,682	35,300	4,049	66,600

Резкое увеличение полуширины дифракционных отражений Ti в направлении (101) при $\tau_{МА} = 1$ мин с последующим незначительным снижением при $\tau_{МА} = 4$ мин и дальнейшим выходом на постоянное значение свидетельствует о том, что уже на 1-й минуте механоактивации происходят основное уменьшение размеров кристаллитов и насыщение дефектами. Для Al (200) максимальная полуширина пиков достигается при $\tau_{МА} = 4$ мин и со временем она уменьшается.

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 $\tau_{МА} = 7$ мин (см. табл. 3).

Из полученных данных были рассчитаны размеры кристаллитов и уровень микродеформаций компонентов. С увеличением времени МА происходят 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. 6). При энергонапряженности мельницы 40 g измельчение зерен происходит главным образом на первых минутах механоактивации, и далее они меняются незначительно.

На рис. 7 представлены характерные этапы эволюции микроструктуры смеси в процессе механической активации. Изображения получены в контрасте отраженных электронов, что позволяет идентифицировать их приблизительный элементный состав: титан выглядит светлее, так как имеет больший атомный номер, чем алюминий.

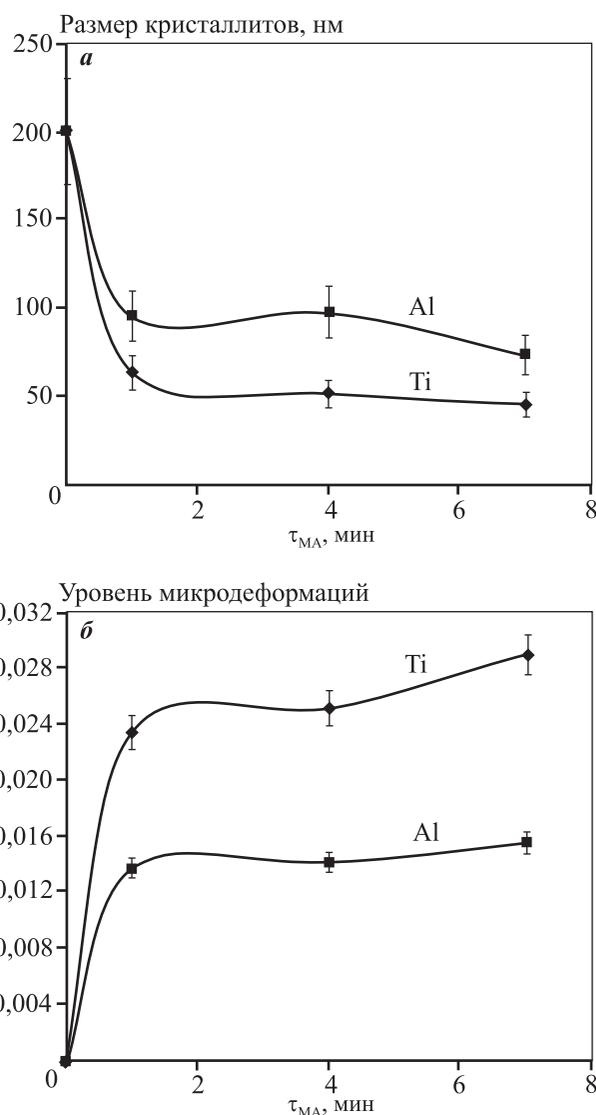


Рис. 6. Изменение размеров кристаллитов (а) и уровня микродеформаций компонентов (б) в зависимости от времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 40 g

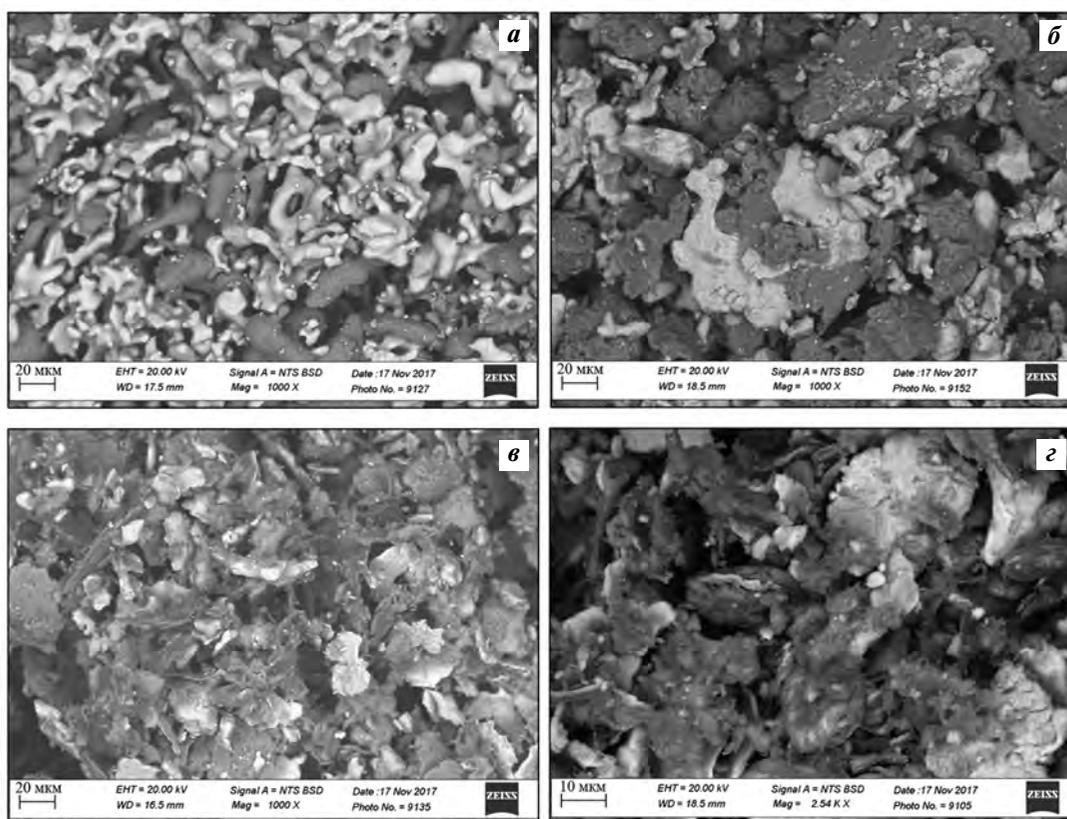


Рис. 7. Эволюция микроструктуры смеси в процессе механической активации при энергонапряженности мельницы 40 г

Светлые области – частицы титана, темные – частицы алюминия

a – исходная смесь компонентов, *б–г* – смеси после МА в течение 40 с (*б*), 4 мин (*в*) и 10 мин (*г*)

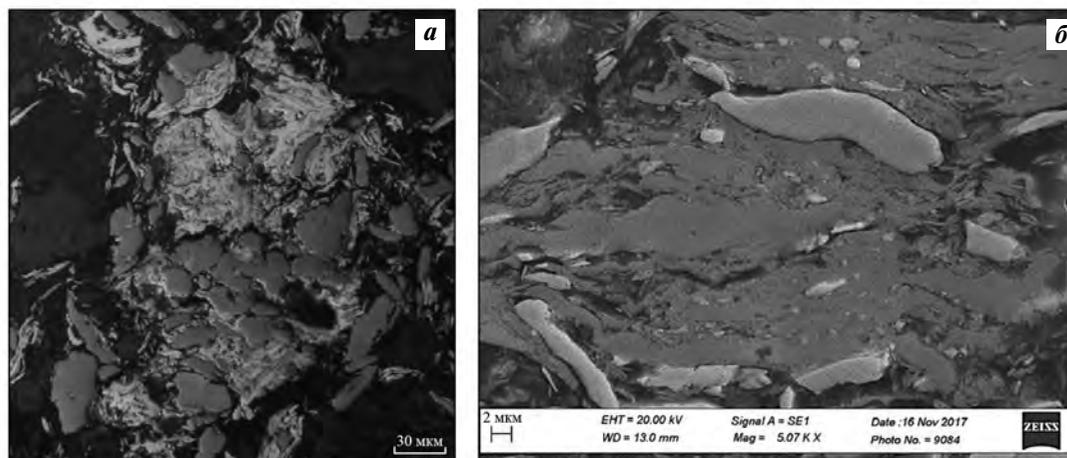


Рис. 8. Структура механокомпозита на основе алюминиевой матрицы с диспергированными частицами титана
a – оптическая микроскопия, *б* – электронная микроскопия

Частицы титана в исходной смеси (см. рис. 7, *a*) имеют неправильную форму. До 40 с активации происходит процесс коагуляции частиц как одинаковых, так и разнородных элементов и формируются объемные структуры, однако компоненты

смеси еще можно наблюдать отдельно (см. рис. 7, *б*). Процесс образования плоских механокомпозитов завершается по достижении 4 мин МА, и отдельные частицы в смеси уже не фиксируются (см. рис. 7, *в*). Дальнейшее увеличение времени МА не

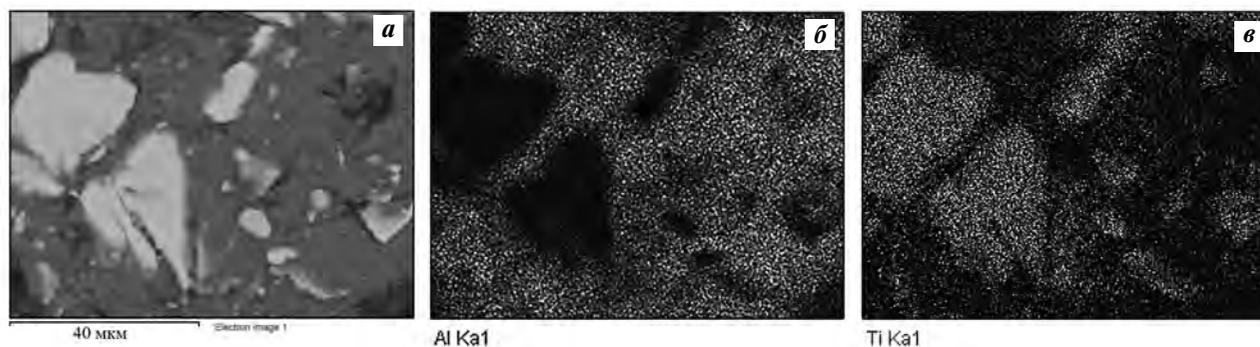


Рис. 9. Изображение анализируемого участка (а) и карты распределения Al и Ti по сечению образца (б, в)

приводит к качественному изменению элементов структуры (см. рис. 7, з), происходит лишь незначительный рост плоских композитов.

Для более полного представления о структуре механокомпозитов анализировались строение и элементный состав сечений исследуемых образцов. На рис. 8 представлено изображение структуры одного из них после механоактивации в течение 7 мин при энергонапряженности мельницы 40 g, полученное на поперечном шлифе. При съемке образцов во вторичных электронах элементы, имеющие больший атомный номер, выглядят светлее, поэтому из рис. 8, б следует, что основой механокомпозита является алюминиевая матрица, в объеме которой распределены фрагменты частиц титана. Разброс размеров титановых включений значителен — от долей до десятков микрометров. Крупные частицы титана имеют вытянутую (см. рис. 8, б) либо осколочную (рис. 9, а) конфигурацию, тогда как мелкие близки к сферической форме.

Согласно картам распределения элементов (Al и Ti) по сечению механокомпозита, представленных на рис. 9, б, в, можно говорить о достаточно высокой степени однородности смешения компонентов на субмикронном уровне. Масштаб размеров титановых включений составляет десятки—сотни нанометров и сопоставим с размером зерен.

Заключение

Одним из определяющих факторов для выбора оптимального режима механоактивации для последующей реализации высокотемпературного синтеза является формирование максимально возможных микродеформаций без появления продуктов механического синтеза при заданных параметрах размола.

На основании проведенных экспериментов установлено, что при энергонапряженности мельницы 20 g для достижения этих условий требуется более 13 мин механоактивационного воздействия, однако это невозможно реализовать по причине налипания порошковой смеси на мелющие тела.

При энергонапряженности мельницы 60 g с 7-й минуты МА начинается процесс механического сплавления компонентов. При этом образуется интерметаллидная фаза Ti_3Al , а алюминий переходит в рентгеноаморфное состояние, что ограничивает продолжительность механоактивационной обработки.

При энергонапряженности мельницы 40 g установившийся размер кристаллитов составляет для алюминия ~75 нм, для титана ~50 нм, образование интерметаллидной фазы Ti_3Al наблюдается с 10-й минуты МА. На макроуровне при $\tau_{МА} > 7$ мин и энергонапряженности мельницы 40 g пластичная алюминиевая матрица создает условия для идеального контакта реагентов, и сформировавшийся механокомпозит можно рассматривать как элементарный реактор, в объеме которого создаются максимально благоприятные условия для твердофазной диффузии.

Работа проводилась в рамках государственного задания № 11.1085.2017/4.6.

Литература/References

1. Gras Ch., Gaffet E., Bernard F., Niepce J.C. Enhancement of self-sustaining re-action by mechanical activation: case of an Fe—Si system. *Mater. Sci. Eng. A*. 1999. Vol. 264. P. 94—107.
2. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем. *Успехи химии*. 2001. Т. 70. No. 4. С. 307—329.

- Uvarov N.F., Boldyrev V.V.* Size effects in chemistry of heterogeneous systems. *Russ. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70. No 4. P. 265—284.
3. *Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Рахимова А., Логачева А.И., Левашов Е.А.* Получение субмикронных порошков и наноструктурированных гранул на основе NiAl методом СВС из механически активированной смеси. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2015. No. 4. С. 69—74.
Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Rakhimova A., Logacheva A.I., Levashov E.A. Fabrication of submicron powders and nanostructured NiAl-based granules by the SHS method from a mechanically activated mixture. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2015. No. 4. P. 69—74 (In Russ.).
 4. *Aleksandrov V.V., Korchagin M.A.* Mechanochemical synthesis in SHS systems. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1992. Vol. 1. No. 3. P. 417—420.
 5. *Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Колесниченко К.В.* Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2000. No. 6. С. 61—67.
Levashov E.A., Kurbatkina V.B., Kolesnichenko K.B. Regularities of the effect of preliminary mechanical activation on the reactivity of SHS mixtures on the basis of titanium. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2000. No. 6. P. 61—67 (In Russ.).
 6. *Radev D.D., Klissurski D.* Mechanochemical synthesis and SHS of diborides of titanium and zirconium. *J. Mater. Synth. Proces.* 2001. Vol. 9. No. 3. P. 131—136.
 7. *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. Vol. 405. P. 778—784.
 8. *Логинова М.В., Собачкин А.В., Ситников А.А., Яковлев В.И., Филмонов В.Ю., Иванов С.Г., Мясников А.Ю., Негодяев А.З., Градобоев А.В.* Структурное состояние активированной порошковой смеси Ti + Al при изменении времени механоактивации и доз гамма-облучения. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* 2018. Т. 15. No. 1. С. 68—73.
Loginova M.V., Sobachkin A.V., Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Filimonov V.Yu., Ivanov S.G., Myasnikov A.Yu., Negodyaev A.Z., Gradoboev A.V. Structural state of activated powder mixture Ti + Al with changing time of mechanical activation and doses of gamma-irradiation. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya.* 2018. Vol. 15. No. 1. P. 68—73 (In Russ.).
 9. *Вьюшков Б.В., Левашов Е.А., Ермилов А.Г., Путьюлин А.Н., Боровинская И.П., Егорычев К.Н.* Об особенностях влияния предварительной механической активации шихты на параметры СВС-процесса, структуру и свойства многокомпонентного кермета марки СТИМ-5. *Физика горения и взрыва.* 1994. Т. 30. No. 5. С. 63—67.
Vyushkov B.V., Levashov E.A., Ermilov A.G., Pityulin A.N., Borovinskaya I.P., Egorychyev K.N. Characteristics of the effect of preliminary mechanical activation of a batch on parameters of the self-propagating high-temperature synthesis process, structure, and properties of multicomponent cermet SHTM-5. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1994. Vol. 30. No. 5. P. 630—634.
 10. *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. 30. No. 5. С. 48—51.
Itin V.I., Monasevich T.V., Bratchikov A.D. Effect of mechanical activation on the regularities of self-propagating high-temperature synthesis in the titanium-nickel system. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1997. Vol. 33. No. 5. P. 553—555.
 11. *Григорьева Т.Ф., Корчагин М.А., Барина А.П., Ляхов Н.З.* Влияние механохимической активации на концентрационные границы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Докл. АН.* 1999. Т. 369. No. 3. С. 345—347.
Grigor'eva T.F., Korchagin M.A., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Impact of mechanochemical activation on concentration limits of self-propagating high-temperature synthesis. *Doklady AN.* 1999. Vol. 369. No. 3. P. 345—347 (In Russ.).
 12. *Shteinberg A.S., Lin Y.C., Son S.F., Mukasyan A.S.* Kinetics of high temperature reaction in Ni—Al system: Influence of mechanical activation. *J. Phys. Chem. A.* 2010. Vol. 114. P. 6111—6116.
 13. *Bokhonov B.B., Korchagin M.A.* Application of mechanical alloying and self-propagating synthesis for preparation of stable decagonal quasicrystals. *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 368. P. 152—156.
 14. *Филмонов 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. No. 4. С. 90—98.
Filimonov V.Yu., Korchagin M.A., Smirnov E.V., Lyakhov N.Z. Macrokinetics of solid-phase synthesis of an activated 3Ni + Al mixture in the thermal explosion mode. *Combustion, Explosion, and Shock Waves.* 2010. Vol. 46. No. 4. P. 449—456.
 15. *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. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1999. Vol. 8. No. 3. P. 299—306.
16. 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. *Appl. Mech. Mater.* 2015. Vol. 788. P. 117—122.
 17. Ляхов Н. З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008.
Lyakhov N. Z., Talako T.L., Grigor'eva T.F. The influence of mechanoactivation on the processes of phase and structure formation in self-propagating high-temperature synthesis. Novosibirsk: Parallel', 2008 (In Russ.).
 18. 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. Vol. 15. P. 1163—1171.
 19. Ломовский О.И. (ред.). Механокомпозиты-прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2010.
Lomovskii O.I. (Ed.). Mechanocomposites-precursors for creating materials with new properties. Novosibirsk: SO RAN, 2010 (In Russ.).
 20. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы: Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009.
Ilin A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S. Titanium alloys. Composition, structure, properties. Moscow: VILS-MATI, 2009 (In Russ.).
 21. Иванов В.И., Ясинский К.К. Эффективность применения жаропрочных сплавов на основе интерметаллидов Ti₃Al и TiAl для работы при температурах 600—800 °С в авиакосмической технике. *Технол. легких сплавов*. 1996. No. 3. С. 7—12.
Ivanov V.I., Yasinskii K.K. Efficiency of application of high-temperature alloys based on Ti₃Al and TiAl intermetallics for operation at temperatures of 600—800 °C in aerospace engineering. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 1996. No 3. P. 7—12 (In Russ.).
 22. Chuprina V.G., Shalya I.M. Properties of some alloys of Ti—Al system. In: *Abstracts Book of X Int. Conf. «ICHMS'07»* (Crimea, Ukraine). 2007. P. 38—39.
 23. Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Павлова Т.В., Подюкова Н.М., Иванов В.И. Жаропрочные титановые сплавы. Авиационные материалы. Избр. тр. «ВИАМ» 1932—2002: Юбил. науч.-техн. сб. 2002. С. 111—115.
Antashev V.G., Nochovnaya N.A., Pavlova T.V., Podyukova N.M., Ivanov V.I. Heat-resistant titanium alloys. In: *Aviatsionnye materialy: Izbrannye trudy «VIAM» 1932—2002: Yubileinyi nauchno-tekhnicheskii sbornik*. 2002. P. 111—115 (In Russ.).
 24. 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. Vol. 23. No. 1. P. 18—25.
 25. Filimonov V.Yu., 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. *Appl. Mech. Mater.* 2014. Vol. 621. P. 71—76.
 26. 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.
Dymchenko N.P., Shishlyannikova L.M., Yaroslavtseva N.N. The use of computers in calculating the fine crystal structure of polycrystals by the method of second and fourth moments. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza*. 1974. No. 15. P. 37—45 (In Russ.).
 27. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963.
Kheiker D.M., Zevin L.S. X-ray Diffractometry. Moscow: Fizmatgiz, 1963 (In Russ.).
 28. Kazakov A.A., Kiselev D. Industrial application of thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's microstructure. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2016. No. 5. P. 294—301.
 29. Kazakov A.A., Ryaboshuk S., Lyubochko D., Chigintsev L. Research on the origin of nonmetallic inclusions in high-strength low-alloy steel using automated feature analysis. *Microscopy and Microanalysis*. 2015. Vol. 21. No. 3. P. 1755—1756.