

УДК.536.46

**ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ
СМЕСИ $3\text{Ti}+\text{Al}$ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ СИНТЕЗА В РЕЖИМЕ
ДИНАМИЧЕСКОГО ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА****А.А. Ситников, А.В. Афанасьев, М.В. Логинова, А.З. Негодяев,
В.А. Соловьев, Д.В. Шрейфер, В.И. Яковлев**Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
г. Барнаул

В работе проведено экспериментальное изучение процессов структуро-фазообразования в механически активированной порошковой смеси $3\text{Ti}+\text{Al}$ при реализации высокотемпературного синтеза с использованием индукционного нагрева. С изменением скорости нагрева и времени высокотемпературного отжига установлены характерные особенности формирования фаз и эволюции структуры при нагреве выше адиабатических температур образования соединений в данной системе. Установлен температурно-временной интервал существования монофазного соединения Ti_3Al .

Ключевые слова: тепловой взрыв, механическая активация, синтез, наноструктуры, структурная релаксация.

Введение

Интерметаллические соединения на основе алюминидов титана (Ti_3Al , TiAl , TiAl_3) имеют широкое применение в аэрокосмической промышленности, двигателестроении и многих других областях машиностроения в качестве композиционного материала, работающего в области высоких температур. Причиной этому является сочетание уникального комплекса свойств: высокое значение отношения прочность – удельный вес, высокие модули упругости, сочетание высокой температуры плавления с высокой степенью стойкости к окислению. Следует заметить, что в последнее время все больший интерес вызывает разработка сплавов на основе соединения Ti_3Al и технологии получения из них различного рода изделий. Перспективность таких технологий расширяется в связи с развитием работ по созданию нового поколения летательных аппаратов. Фольгу из соединения Ti_3Al начинают использовать для создания активно-охлаждаемых панелей обшивки, полых валов в ракетной технике. Ведутся разработки по получению указанного соединения в монолитном виде для элементов корпуса компрессоров, лопаток турбин и т.п. [1,2].

В настоящее время применяются различные методы для получения интерметаллидов на основе алюминидов

титана: литейные и электродуговые технологии, вакуумно-дуговая и электрошлаковая плавка, методы порошковой металлургии и т.д. [3,4]. Процесс получения литых сплавов на основе алюминидов титана является многостадийным, продолжительным и дорогостоящим: выплавка сплава, разливка в формы, продолжительный отжиг. При этом получившийся продукт не является строго монофазным.

Последние десятилетия, широкое распространение получил метод Самораспространяющегося Высокотемпературного Синтеза (СВС), который позволяет получать композиционные соединения при минимальных энергозатратах и простоте используемого оборудования [3]. Однако получение, например, монофазного соединения Ti_3Al с применением традиционных технологий СВС не представляется возможным ни в режиме послойного горения, ни в режиме теплового взрыва, по причине сложного структурного состояния смеси. Действительно, в этой ситуации реакция инициируется с момента начала появления жидкой фазы (плавления алюминия). По причине сравнительно малого содержания легкоплавкого компонента, в контакт с расплавом могут вступать не все титановые частицы, что приводит к неоднородному фазовому составу продукта [4,5]. В то же время, активно развивающимся направлением за последние 10 лет, является

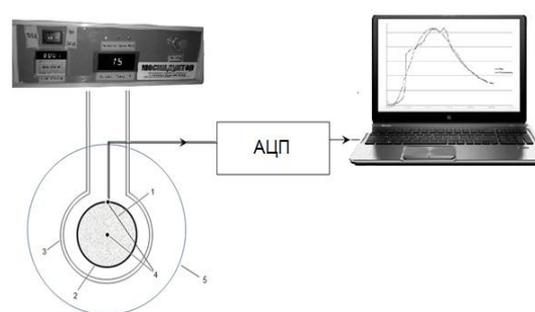
метод высокотемпературного синтеза, с использованием предварительной механической активации порошковой смеси [6], который позволяет проводить синтез в твердофазном режиме при низких температурах инициирования процесса. Метод является двухстадийным. На первом этапе производится кратковременная механическая активация порошковой смеси с использованием энергонапряженных аппаратов (например, планетарных шаровых мельниц [7]). На втором этапе производится синтез соединения в режиме послойного горения или теплового взрыва. Разогрев смеси должен происходить достаточно быстро для того, чтобы неравновесные дефекты в процессе синтеза не успевали релаксировать. В связи с этим, проведение синтеза в режиме послойного горения может не обеспечить достаточно высокие температурные градиенты в волне горения, поскольку волна горения является самоорганизующейся структурой. С другой стороны, синтез в режиме теплового взрыва в условиях динамического нагрева [8] может обеспечить необходимый высокий темп разогрева активированной смеси, что может способствовать формированию монофазного продукта в процессе синтеза. Более того, в условиях теплового взрыва появляется возможность внешнего управления динамикой синтеза с изменением: 1. Скорости нагрева. 2. Максимальных температур. 3. Времени выдержки системы после реализации процессов первичного структурообразования (высокотемпературный отжиг). В свою очередь, изменение указанных параметров может обеспечить не только управление фазовым составом продукта, но и управление его физическими свойствами, например, пористостью, размером зерен, структурой.

В связи с этим, возникают вопросы, связанные с организацией процесса горения и создания эффективной экспериментальной методики управления синтезом.

Экспериментальная методика

Предварительная механическая активация порошковой смеси проводилась с использованием планетарной шаровой мельницы АГО – 2 [10,11] с объемом цилиндров 160 см^3 с диаметром стальных шаров 8мм. Масса шаров составляла 200 г. Центробежное ускорение цилиндров 40g. Масса порошковой смеси составляла 10г

в каждом цилиндре. Для защиты от окисления из цилиндров откачивался воздух, затем они заполнялись аргоном при давлении 0,3 МПа. Время механической активации составляло 7 минут. После механической активации порошки извлекались из цилиндров в специальном боксе, в аргоновой атмосфере. На следующем этапе проводился синтез механоактивированной смеси. В качестве нагревательного элемента в системе использовался СВЧ индуктор, позволяющий генерировать электромагнитную энергию в широком диапазоне мощности (рисунок 1).



Условные обозначения:

1- порошковая смесь; 2 – графитовый тигель; 3 – индукционная спираль; 4 – вольфрам-рениевые термопары; 5 – вакуумный колпак

Рисунок 1 – Экспериментальная установка для проведения синтеза с использованием СВЧ-нагрева

Графитовый тигель представлял собой цилиндр с открытым верхним торцом, который после засыпки смеси изолировался асбестовой прокладкой. Сигнал с термопары подавался на аналого-цифровой преобразователь, затем на компьютер. Система находилась под вакуумным колпаком, из-под которого откачивался воздух до давления 0.1 атм, затем вводился аргон до давления 0.8 атм. Графитовый тигель разогревался высокочастотным электромагнитным полем до высоких температур.

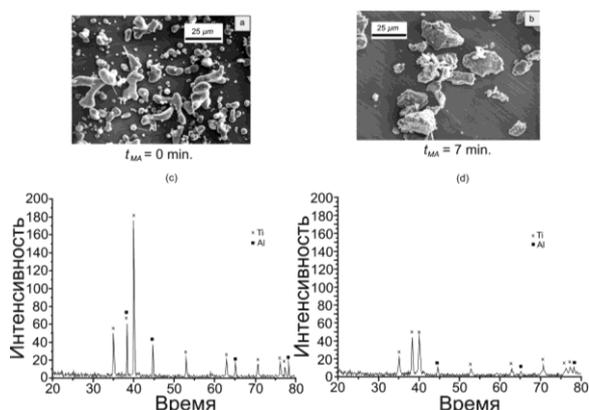
Необходимо заметить, что преимуществом такой системы иницирования реакции является, с одной стороны, возможность относительно быстрого нагрева системы (чего нельзя достигнуть, например при использовании муфельной печи или электрической спирали), с другой, быстрый теплоотвод с последующим охлаждением при отключении индуктора. Такая система дает возможность нагрева

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ 3Ti+Al ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ СИНТЕЗА В РЕЖИМЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

порошковой смеси до 1500 °С и выше, что значительно превышает адиабатические температуры горения в системе Ti-Al.

Характеристики активированной смеси

На рисунке 2 представлены фотографии: (а) исходных порошков, (б) порошков после 7 мин. механической активации и соответствующие дифрактограммы. Как следует из рисунка, после 7 минут активации имеются существенные различия в микроструктуре активированной смеси по сравнению с исходной. Именно, формируются так называемые механокомпозицы, или прекурсоры [10] с размерами 10-40 мкм. В таблице 1 приведены параметры порошковой смеси после 7 минут механической активации (МА). Из таблицы следует, что решетки α-Ti, β-Ti существенно деформированы после 7 минут механической активации. При этом продукты синтеза не формируются.



Условные обозначения:

(а) – исходная порошковая смесь; (б) – 7 минут МА. (с), (d) – соответствующие дифрактограммы

Рисунок 2 – Изменение микроструктуры порошковой смеси состава 3Ti+Al с изменением времени предварительной МА

Таблица 1 – Параметры смеси после 7 минут активации

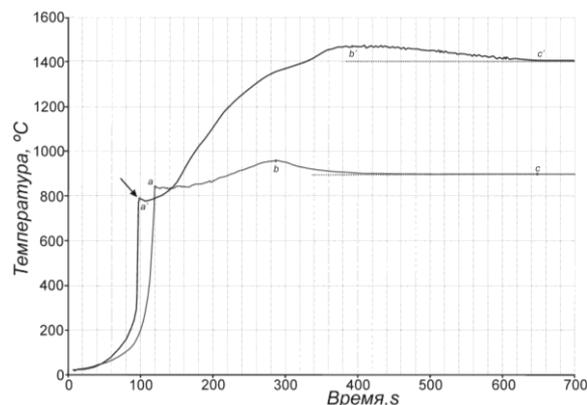
Образец, время размола	Фазы	Содержание, %	$\Delta d/d \times 10^{-3}$
3Ti + Al 7 минут МА	α-Ti	70	3.0
	β-Ti	9	0.2
	Al	11	4.6
	Аморфные	10	

Дифракционные пики являются аномально низкими и уширенными, что

свидетельствует о наличии неравновесных дефектов в продукте размола.

Синтез в режиме динамического теплового взрыва

На рисунке 3 представлены характерные термограммы синтеза при двух значениях подводимой мощности 10 Вт и 20 Вт.



Условные обозначения:

Величина подводимой мощности: 1 – 10 Вт; 2 – 20 Вт

Рисунок 3 – Характерные термограммы синтеза в системе 3Ti + Al в режиме динамического теплового взрыва

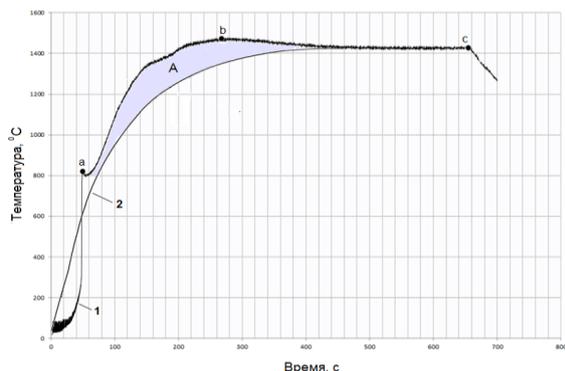
Из рисунка следует, что синтез инициируется в твердофазном режиме. На термограммах имеются характерные точки а, б, с, разбивающие термограмму на три участка. Поэтому следует изучить особенности протекания синтеза на указанных участках.

Особенности процессов структурообразования

На рисунке 4 приведены термограммы разогрева смеси и тигля в режиме динамического теплового взрыва. Из вида взаимного расположения термограмм следует, что синтез действительно инициируется в режиме динамического теплового взрыва, поскольку температура тигля превосходит температуру смеси вплоть до 600 °С.

Методами рентгенофазного анализа установлено, что при отключении источника в точке а, происходит быстрое охлаждение смеси и закаленный продукт является строго монофазным, состава Ti3Al. Однако пики дифрактограмм являются аномально уширенными и имеют низкую интенсивность.

Последнее свидетельствует о том, что синтезированный продукт находится в неравновесном состоянии и характеризуется повышенной концентрацией неравновесных дефектов структуры. Однако при последующем нагреве, в точке интенсивность рентгеновских пиков возрастает в 3,5 раза, при этом происходит их сужение. Следовательно, при отжиге системы до 1500^oC на участке ab происходят процессы релаксации неравновесных дефектов и структурного упорядочивания фазы.



Условные обозначения:

1 – температура смеси, 2 – температура тигля

Рисунок 4 – Термограммы разогрева смеси в режиме динамического теплового взрыва

Поскольку температура смеси превосходит температуру тигля в области А, очевидно, что в этой области разогрева происходит тепловыделение в объеме смеси. Однако тепловыделение от образования фазы завершается в точке а, следовательно, можно предположить, что выделение тепла в указанной области связано со структурными изменениями в смеси. Таковыми могут являться:

1. Нормализация структуры решетки и релаксация неравновесных дефектов;

2. Уменьшение свободной энергии смеси за счет процесса роста зерен.

Указанные процессы являются экзотермическими.

На рисунке 5 представлена микрофотография продукта синтеза, соответствующая моменту отключения источника. По внешним признакам, продукт имеет структуру плотного монолита, который невозможно разрушить или деформировать без применения специальных средств.

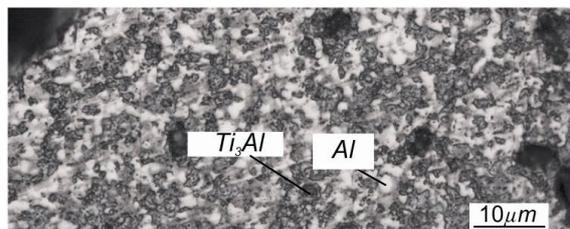


Рисунок 5 – Микроструктура продукта синтеза для момента отключения источника 5

По всей видимости, все структурные изменения происходят внутри механокомпозитов. Однако при длительном отжиге происходит не только изменение фазового состава, но и соответствующее изменение микроструктуры продукта. Именно, происходит разрушение механокомпозитов, при этом формируется матричная структура, с выделением алюминия. Размер армирующих элементов (тугоплавкие компоненты $Ti_3Al + Ti$) составляет 1-15 мкм.

Выводы

Подводя итог проведенному исследованию можно утверждать, что процесс высокотемпературного синтеза в режиме динамического теплового взрыва можно разделить на три характерные стадии (рисунок 6).

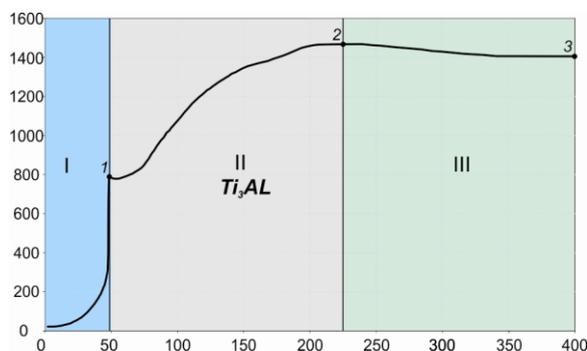


Рисунок 6 – Характерные стадии процессов структуро-фазообразования в механически активированной порошковой смеси 3Ti + Al в режиме динамического теплового взрыва

Область I соответствует химической реакции образования интерметаллического соединения Ti_3Al . В результате быстрого нагрева скорость химической реакции превосходит скорость структурной релаксации и продукт синтеза является монофазным, но при этом характеризуется

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ $3\text{Ti}+\text{Al}$ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ СИНТЕЗА В РЕЖИМЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

высокой концентрацией неравновесных дефектов.

Область II определяет этап структурной релаксации системы и характеризуется ростом зерен и релаксацией неравновесных дефектов. В результате происходит дополнительное тепловыделение, не связанное с химической реакцией. Продукт синтеза представляет собой совокупность механокомпозитов.

Область III соответствует переходу системы к термодинамическому равновесию. Здесь происходит выравнивание фазового состава продукта в соответствии с равновесной диаграммой, что определяется выделением свободного алюминия и титана и распадом механокомпозитов. Система является многофазной и характеризуется матричной структурой.

Наиболее важным результатом исследования является определение температурно-временного интервала II существования монофазного соединения Ti_3Al , в пределах которого появляется возможность управления концентрацией неравновесных дефектов и уровнем структурной упорядоченности фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлинич С.П., Зайцев М.В. Применение интерметаллидных титановых сплавов при литье узлов и лопаток ГТД с облегченными высокопрочными конструкциями для авиационных двигателей новых поколений. Вестник УГАТУ. 2011. Т.15. №4. С.200.

2. Зрелов В.А. Отечественные газотурбинные двигатели. М: Машиностроение, 2005.

3. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Изд-во ИСМАН, 1998.

4. Математическое моделирование горения и взрыва высокоэнергетических систем. Под ред. И.М.Васенина. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2006.

5. А.А. Попова, А.В. Собачкин, И.В. Назаров, В.И. Яковлев, М.В. Логинова, А.А. Ситников, М.Р. Шарафутдинов, Н.З. Ляхов. Динамическая дифрактометрия фазовых превращений при высокотемпературном синтезе в порошковых механоактивированных системах в условиях объемного воспламенения. Известия РАН. Серия физическая. 2013. Т.77. № 2. С.140.

6. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо-и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск. Изд-во "Параллель", 2008.

7. Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Изд-во "Параллель", 2008.

8. Philpot K.A., Munir Z.A., Holt J.B. An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion. J.Mater.Sci. 1987. V.22. №1. P.159.

Ситников Александр Андреевич – д.т.н., профессор; Афанасьев Алексей Владимирович – к.т.н.; Неодяев Алексей Зиновьевич – аспирант; Логинова Марина Владимировна – к.т.н.; Соловьев Виталий Андреевич – аспирант, e-mail: solvitali@bk.ru; Шрейфер Денис – аспирант; Яковлев Владимир Иванович – к.т.н., доцент.