Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

А. А. Ситников, В. Ю. Филимонов, А. В. Градобоев, М. В. Логинова, В. И. Яковлев, А. В. Собачкин, М. Р. Шарафутдинов, А. Ю. Мясников

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА В АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ

Монография



АлтГТУ Барнаул • 2022

© А. А. Ситников, В. Ю. Филимонов,
А. В. Градобоев, М. В. Логинова,
В. И. Яковлев, А. В. Собачкин,
М. Р. Шарафутдинов, А. Ю. Мясников, 2022
© Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2022

Об издании – <u>1</u>, <u>2</u>

УДК 669.017.165:621.762.04

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор *В. В. Иванайский*, Алтайский государственный аграрный университет; доктор технических наук, доцент *А. Н. Романов*, Институт водных и экологических проблем СО РАН

Ситников, А. А.

Высокотемпературный синтез алюминидов титана в активированных порошковых смесях : монография / А. А. Ситников, В. Ю. Филимонов, А. В. Градобоев, М. В. Логинова, В. И. Яковлев, А. В. Собачкин, М. Р. Шарафутдинов, А. Ю. Мясников. – Барнаул : АлтГТУ, 2022. – 160 с. : ил. – URL : <u>http://elib.altstu.ru/uploads/open_mat/2022/Sitnikov_VSATAPS_mono.pdf</u>. – Текст : электронный.

ISBN 978-5-7568-1433-0

В монографии обобщены результаты получения порошковых материалов системы Ti–Al под воздействием концентрированных источников энергии и их применения в качестве прекурсоров для реализации процессов высокотемпературного синтеза. Подробно описаны исследования по влиянию предварительной механоактивационной обработки и гамма-облучения на структурно-фазовое состояние прекурсоров и продуктов реакции, а также на термодинамические параметры CBC. Предложены прогнозные модели процессов структурообразования.

Монография представляет интерес для исследователей, специализирующихся в области материаловедения, физики твердого тела, порошковой металлургии, механохимии и т. д.

Исследования выполнялись в рамках государственного Задания FZMM-2020-0002.

Монография Минимальные системные требования Yandex (20.12.1) или Google Chrome (87.0.4280.141) и т.п. скорость подключения - не менее 5 Мб/с, Adobe Reader и т.п.

Дата подписания к использованию 23.12.2022. Объем издания – 8,5 Мб. Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46, <u>https://www.altstu.ru</u>.

© А. А. Ситников, В. Ю. Филимонов,		
А. В. Градобоев, М. В. Логинова,		
В. И. Яковлев, А. В. Собачкин,		
М. Р. Шарафутдинов, А. Ю. Мясников, 2022		
© Алтайский государственный технический		
университет им. И.И. Ползунова, 2022		

OT JI ADJIETITIE	
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СВС-ТЕХНОЛОГИЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ	
ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	9
1.1 Высокотемпературный синтез в режиме послойного	
горения	9
1.2 Особенности процесса синтеза в режиме теплового	
взрыва	13
1.3 Список использованных источников	23
ГЛАВА 2. СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ	
СВС ВЫКОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ	33
2.1 Механоактивационная обработка как способ получения	
высокодисперсных материалов	33
2.2 Синтез композиционных материалов с использованием	
технологии предварительной механической активации	37
2.3 Гамма-облучение как дополнительное воздействие на	
механокомпозиты	40
2.4 Список использованных источников	44
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ СИСТЕМЫ Ti-Al	
ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ СВС	50
3.1 Общая характеристика интерметаллидов системы Ti–Al	50
3.2 Влияние состава исходной шихты Ti + Al на структурно-	
фазовое состояние продуктов реакции при реализации	
высокотемпературного синтеза	52
3.3 Исследование влияния времени предварительной	
механоактивационной обработки на структурно-фазовое	
состояние исходной порошковой смеси в системе Ti–Al	54
3.4 Влияние гамма-облучения на структурно-фазовое	
состояние предварительно механоактивированной	
порошковой смеси системы Ti–Al	62
3.5 Металлография прекурсоров состава Ti+Al,	
подверженных высокоэнергетическим воздействиям	68
3.6 Список использованных источников	75
ГЛАВА 4. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В	
ПРЕКУРСОРАХ, ПОДВЕРЖЕННЫХ	
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ	81
4.1 Высокотемпературный синтез в механоактивированных	
необлученных прекурсорах системы Ti–Al	81
4.2 Высокотемпературный синтез в гамма-облученных	
механокомпозитах системы Ti-Al	88

оглавление

4.3 Список использованных источников	94
ГЛАВА 5. IN SITU ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ	
ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ СВС В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ	
ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ, ПОДВЕРЖЕННЫХ	
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ	95
5.1 Метод динамической дифрактометрии высокого	
пространственного и временного разрешения в пучках	
синхротронного излучения	95
5.2 Экспериментальный комплекс для изучения динамики	
фазообразования в процессе СВС в режиме реального	
времени в порошковых нанокристаллических материалах	98
5.3 Исследование динамики структуро- и фазообразования в	
прекурсорах системы Ti–Al в условиях СВС методом	
синхротронного излучения	104
5.4 Список использованных источников	134
ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ	
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ	
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА	139
6.1 Построение теоретической модели квазиравновесного	
синтеза в системе Ti–Al	139
6.2 Прогнозная модель процессов структурообразования при	
СВС в режиме теплового взрыва	148
6.3 Список использованных источников	154
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	157

введение

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является одним из способов получения перспективных материалов с использованием процессов горения [1-4]. К основным преимуществам технологий СВС относят: простоту используемого оборудования, незначительные энергозатраты, малую продолжительность процесса синтеза. Процесс основан на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения, где целевым продуктом горения являются твердые химические соединения и материалы на их основе. Основными реагентами в процессах СВС являются порошки металлов и неметаллов, а конечным продуктом в подавляющем большинстве случаев – порошковый материал, или собственно порошок, или спеченный из порошка материал, поэтому технологию на основе процесса СВС можно назвать порошковой технологией СВС. К настоящему времени создано около 100 конкретных разновидностей технологии СВС, позволивших синтезировать свыше тысячи веществ и материалов, наносить покрытия, сваривать летали.

Традиционно СВ-синтез проводят в двух режимах: послойное горение [5] и тепловой взрыв [6, 7]. В случае послойного горения возможности управления тепловыми режимами и режимами структурообразования ограничены, поскольку волна горения является устойчивым образованием. В случае динамического теплового взрыва появляются дополнительные возможности управления составом продукта. Известно, что именно скорость нагрева смеси является важным управляющим фактором, определяющим фазовый состав и структуру спеченных образцов.

Синтез в режиме теплового взрыва можно реализовать в условиях СВЧ нагрева смеси [8–11]. В этом случае появляется возможность управляемого нагрева смеси посредством нагрева тигля, в котором находится смесь. За счет высокого КПД нагрева смесь можно нагревать с высокой скоростью до высоких температур, что является чрезвычайно важным. Кроме того, имеется возможность быстрого охлаждения системы до комнатных температур. Также СВЧ нагрев позволяет поддерживать высокие температуры после реализации процесса синтеза, что дает возможность проследить структурный и фазовый состав синтезируемых материалов на этом этапе.

В последние годы большое развитие получают фундаментальные и прикладные исследования, посвященные изучению материалов, находящихся в неравновесном наноструктурном состоянии. В отличие от традиционных порошковых смесей, наноматериалы характеризуются наличием неравновесных фаз и сегрегаций, развитыми поверхностями раздела, остаточными напряжениями. Все это определяет сложное, метастабильное состояние системы, которое может формироваться различными технологическими способами при высокоэнергетическом воздействии на нее. Одним из способов такого воздействия является механоактивационная обработка, в результате которой в систему (благодаря воздействию мелющих тел) вводятся дополнительная энергия. При этом часть энергии аккумулируется в виде дефектов кристаллической структуры, часть энергии идет на увеличение свободной поверхности исходной порошковой смеси [1–4].

В последнее время внимание исследователей привлекают различные методы синтеза композиционных материалов в предварительно механически активированных смесях [12–14]. Совмещение метода CBC с предварительной механоактивационной обработкой (MA CBC) [15–17] является эффективным способом получения перспективных бинарных и многокомпонентных соединений. Известно, что в процессе механической активации формируются так называемые механокомпозиты или прекурсоры, которые имеют сложную слоистую структуру [18]. При наличии пластичного компонента такая система чаще всего представляет собой матрицу, в объеме которой находятся наноразмерные частицы более хрупкого компонента смеси [19]. Иерархия структурных неоднородностей на примере механокомпозитов имеет множественные межфазные границы и, как следствие, химическую неоднородность, ведущую к стадийности химических превращений и к многофазному продукту CBC.

Также известно, что для изменения структурных характеристик и свойств материалов используются методы, основанные на облучении веществ [20–22], в частности γ-квантами [23, 24], которые способны формировать особое состояние вещества, насыщать его дефектами, изменять размеры кристаллитов, параметры элементарной ячейки, стимулировать диффузионные процессы и т.д. Следует отметить, что радиационное воздействие является уникальным технологическим приемом, позволяющим получать состояние вещества, которое невозможно получить другими методами. К настоящему времени выявлено, что эффект радиационного воздействия на те или иные материалы зависит, в первую очередь, от структурного состояния облучаемого вещества [25, 26]. Особый интерес представляет облучение систем, находящихся в неравновесном состоянии, поскольку в данной ситуации возникает непосредственная возможность модификации перспективных материалов. Можно предположить, что вопросы, связанные с возможностью изменения структуры прекурсоров как на макроуровне, так и на микроуровне, могут иметь чрезвычайно важное значение с точки зрения получения продукта синтеза требуемого состава, структуры и свойств. Анализ литературных данных показал, что вопрос, связанный с модификацией сформировавшейся после воздействия концентрированных источников энергии (механоактивация и гамма-облучение) сложных гетероструктур, а также их влияние на процессы синтеза, мало изучены и требуют дополнительных исследований.

В настоящей монографии рассматривается порошковая смесь состава Ti 64 мас.% + Al. Это обусловлено тем, что алюминиды титана, в частности, интерметаллидное соединение TiAl (γ-фаза), и сплавы на их основе, сочетая малый удельный вес, высокую механическую прочность и жаростойкость, находят широкое применение для конструкций и деталей, работающих в экстремальных условиях, в том числе в атомной, авиационной, ядерной, энергетической областях. В этой связи возникает интерес к развитию технологий получения модифицированных мелкодисперсных порошков на основе алюминидов титана как базового сырья для проведения высокотемпературного синтеза при разработке новых конструкционных материалов [27–29].

Получение продуктов с заданными свойствами при синтезе механоактивированных и ү-облученных систем подразумевает понимание фундаментальных процессов формирования структурных и фазовых переходов в динамических условиях. Понимание сути этих процессов обеспечивается исследованиями влияния структурного состояния предварительно обработанных порошковых смесей и режимов высокотемпературного синтеза на динамику структурных и фазовых превращений, происходящих в процессе твердофазной химической реакции и на состав конечного продукта. Это требует получения достоверной информации о фазовом составе промежуточных продуктов и последовательности стадий, через которые идет образование конечного продукта. Решение этих задач возможно с помощью метода in situ дифрактометрии синхротронного излучения («дифракционное кино»). Анализ дифракционного поля позволяет наблюдать структурные превращения в веществе в процессах деформации, плавления, кристаллизации, синтеза и т.д. [30, 31]. В связи с этим авторы монографии использовали возможности синхротронного излучения для исследования динамики структурно-фазовых превращений при высокотемпературном синтезе в прекурсорах, подверженных высокоэнергетическим воздействиям.

Таким образом, представленные в настоящей монографии теоретические и экспериментальные исследования по выявлению влияния концентрированных источников энергии на процессы структурои фазообразования при СВС в порошковой смеси системы Ti–Al являются актуальными. Авторы надеются, что данная монография может послужить хорошей основой для дальнейшего изучения и развития фундаментальных свойств модифицированных материалов, что создаст широкие возможности для управления процессами структурофазообразования и оптимизации процесса твердофазного синтеза с целью получения продукта реакции требуемых свойств.

ГЛАВА 1. СВС-ТЕХНОЛОГИЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Высокотемпературный синтез в режиме послойного горения

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является одним из перспективных и быстроразвивающихся направлений современного материаловедения. В отличие от традиционных методов порошковой металлургии (выплавка в дуговых и индукционных печах алюминотермическое восстановление кислородных и галоидных соединений, выделение кристаллов интерметаллидов из расплавов и т.д.) [32–36], метод СВС характеризуется низкими энергозатратами, быстротой протекания процесса, высокой чистотой синтезированных продуктов. В настоящее время указанным методом синтезировано свыше тысячи различных соединений.

Сущность метода заключается в высокоэкзотермичном взаимодействии порошковых смесей, протекающих в режиме горения.

Различают два режима самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – режим послойного горения и режим теплового взрыва. В режиме послойного горения химическая реакция возбуждается локально, взаимодействие реагентов осуществляется в тонком слое и распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов в зоне реакции к холодной исходной смеси. В режиме теплового взрыва реакция инициируется всей поверхностью, окружающей реакционный объем порошковой смеси. Режим теплового взрыва определяется резким, скачкообразным изменением симметричного температурного распределения в объеме реагирующей смеси при малом изменении параметров (теплофизических и геометрических) реагирующей системы.

Подавляющее большинство теоретических и экспериментальных исследований в области СВС посвящено фронтальному режиму горения. На рисунке 1.1 представлена характерная структура стационарной волны горения, которая состоит из шести зон [37].

В зоне прогрева происходит инертный разогрев смеси, скорость тепловыделения и глубина превращения весьма незначительны. В зоне реакции происходит выгорание основной части компонентов синтеза, скорость тепловыделения достигает максимального значения, однако температура на протяжении всей зоны продолжает расти. В зоне догорания скорость тепловыделения уменьшается практически до нулевого значения, однако процесс фазообразования продолжается. Эта зона характеризуется неравновесным, метастабильным состоянием формирующихся фаз и именно в ней начинается формирование равновесного конечного продукта. В зоне структурообразования происходит формирование основной части равновесного конечного продукта, температура смеси близка к адиабатической температуре горения. Такой механизм синтеза, по классификации А.Г. Мержанова [38–40], определяется как вторичное структурообразование. Частным случаем является механизм первичного структурообразования, когда зоны реакции, догорания и структурообразования совпадают. Кроме того, процесс может сопровождаться плавлением одного из компонентов [41–45].



Рисунок 1.1 – Характерная структура волны горения: T – температура, Φ – скорость тепловыделения, η – глубина превращения, С – концентрация продуктов

Одним из основных методов экспериментального изучения структуры волны горения в конденсированных средах является термопарный метод. Методические основы использования микротермопар в процессах измерения температуры в гетерогенных системах разработаны А. А. Зениным с соавторами [39, 46–49]. При этом в экспериментах используются Г-образные ленточные вольфрам-рениевые термопары или хромель-алюмелевые термопары с горизонтальным участком, которые запрессовываются в образцы. В эксперименте термопары предварительно изолируются от реакционной среды (кроме рабочего спая) с помощью тонких пластин ВN или других защитных сред, что дает возможность исключить взаимодействие термопар с внешней средой.

На рисунке 1.2 представлена схема установки для проведения реакций синтеза в режиме послойного горения [50].



Рисунок 1.2 – Схема экспериментальной установки для проведения синтеза в режиме послойного горения

Синтез проводится в герметичной камере в атмосфере инертного газа либо при пониженном давлении. Инициирование реакции производится посредством нагретой спирали, которая приводится в контакт с торцевой поверхностью образца. В прессованный образец зачеканивается термопара, сигнал с которой подается через усилитель на плату аналого-цифрового преобразователя, далее – на компьютер для хранения и обработки данных. В случае применения оптических методов регистрации в объем камеры вводится фотодиодная линейка [51]. Для исследования микроструктуры волны горения нередко используется клинообразный массивный блок, в полость которого запрессовывается порошковая смесь. Блок обеспечивает теплоотвод из объема, необходимый для быстрого охлаждения (свыше 10³ К/с) смеси по причине изменения сечения: возрастают удельные теплопотери, в результате которых фронт горения затухает, не дойдя несколько миллиметров до основания клина [51].

Другой метод исследования основан на модельных экспериментах типа «частица-фольга» (рисунок 1.3) [52].

Идея метода заключается в том, чтобы промоделировать отдельную реакционную ячейку, для чего отдельные частицы одного из реагентов помещаются на тонкую подложку (фольгу), изготовленную из другого реагента, которая нагревается электрическим током. Режим нагрева устанавливается максимально приближенным к тепловому режиму волны горения. Частица проплавляется и начинает активно взаимодействовать с фольгой, причем в любой момент времени это взаимодействие может быть прервано простым выключением электрического тока. При толщине фольги 50...200 мкм остывание происходит со скоростью 10⁴ К/с, что позволяет «заморозить» первичную микроструктуру. Основное преимущество метода – возможность непосредственной визуализации процесса взаимодействия на уровне элементарной структуры (мезоячейки). Указанные методы позволяют проводить как интегральное (на уровне структуры волны горения), так и локальное (на уровне мезоячейки) изучение тепловых структур стационарной волны в процессах CBC [52–56].



Рисунок 1.3 – Схема экспериментальной установки для проведения синтеза в режиме «фольга-частица

Для изучения тонкой тепловой структуры волны горения применяется также метод высокоскоростной яркостной пирометрии, развитый в работах [57–59]. Методика измерений основывается на оптическом двухканальном фотодатчике, в котором жестко закреплены на некотором расстоянии друг от друга два фотодиода, расположенные вдоль направления фронта волны горения. Указанная методика позволяет с высокой точностью измерять скорость волны горения, с одной стороны, и тонкую тепловую структуру – с другой. Быстрое развитие технологий цифровой видеосъемки позволило авторам [52, 53] разработать методику скоростной видеосъемки процессов горения конденсированных систем. Метод основывается на оцифровке видеоизображения по эталону температуры. В отличие от метода высокоскоростной яркостной пирометрии в этом случае имеется возможность изучения температурных полей, формирующихся в процессе послойного горения.

1.2 Особенности процесса синтеза в режиме теплового взрыва

При тепловом взрыве развитие процесса не является стационарным и определяется характерными временами: предварительного разогрева (период индукции), химического взаимодействия (первичное структурообразование) и охлаждения системы до исходной температуры. Развитие процесса определяется динамикой симметричных температурных профилей, структура которых зависит от теплофизических и термокинетических параметров системы.

В простейшем случае гомогенных систем для реакций нулевого порядка динамика развития процесса теплового взрыва рассмотрена в работах [60–62], где показано, что тепловой взрыв можно инициировать как в режиме объемного самовоспламенения, так и в режиме зажигания.

В классической теории теплового взрыва на ранних этапах исследования [60, 63, 64] основной задачей являлось определение критических температур и индукционного периода при саморазогреве реагирующих систем. Это было связано, прежде всего, с проблемами пожаровзрывобезопасности. Динамика процесса в послеиндукционный период не рассматривалась. С развитием технологий СВС [65, 66] возрос интерес к реализации синтеза в режиме теплового взрыва как к одному из приемов синтеза в порошковых системах [67]. В этой ситуации закономерности развития процесса в послеиндукционный период во многом определяют фазовый состав и физико-химические свойства конечного продукта.

В работе [68] проведено математическое моделирование процесса теплового взрыва в послеиндукционный период с учетом выгорания компонентов порошковой системы. Основным результатом расчета явилась диаграмма параметров, построенная при варьировании традиционных параметров реагирующей системы Ві, Fk (критерии Био и Франк-Каменецкого соответственно), разделяющих фазовую плоскость (Bi, Fk) на характерные области (рисунок 1.4). В области 1 (малые значения параметра Fk) имеет место интенсивный теплообмен реагирующего вещества с окружающей средой, вследствие этого протекание процесса в режиме теплового взрыва невозможно.



В области 2 индукционный период завершается быстрым ростом температуры в центре образца, далее реакция распространяется от центра к поверхности. При увеличении параметра Fk меняется местоположение теплового воспламенения. Область 3 относится к значениям параметров, при которых зона воспламенения смещается от центра образца к его поверхности. Формируются два фронта горения, один из которых направлен к центру, а другой – к поверхности. Для параметров в области 4 происходит переход к режиму зажигания с поверхности. В этой области динамика процесса соответствует классической теории зажигания. Фронт горения формируется вблизи поверхности и распространяется к центру. Чем меньше критерий Био, тем больший размер образца необходим для реализации этого режима.

Несмотря на простоту исходной системы, расчет позволяет сделать важные качественные выводы. Более правильно не противопоставлять СВС и тепловой взрыв, а говорить о поверхностном и объемном инициировании волн синтеза. В первом случае мы имеем режим послойного горения. Во втором – также формируется волна горения, предыстория которой определяется формированием неоднородного температурного поля, которое движется от центра к периферии реакционного объема. Таким образом, при послойном горении распространение волны осуществляется в осевом направлении, при тепловом взрыве – в радиальном (для цилиндрической симметрии). При инициировании фронтальных режимов за индукционный период формируются неоднородные поля температуры и глубины превращения. В дальнейшем окончательное превращение идет в нестационарном фронтальном режиме. В таких случаях следует ожидать изменение качества продуктов.

Тепловой взрыв в реагирующих системах можно проводить в статическом [69, 70] и динамическом режиме [37, 71–73]. Различие между указанными режимами весьма существенно. В статических условиях температура окружающей среды является неизменной. Порошковая смесь «мгновенно» помещается в нагретую среду. В этом случае характеристиками теплового взрыва являются критическая температура окружающей среды, выше которой процесс завершается взрывом, и период индукции – время развития процесса, обычно отсчитываемое от момента, когда температура в веществе сравнялась с температурой окружающей среды. Для динамических условий аналогом критической температуры является критическая скорость нагрева. Понятие «период индукции» в динамических условиях вводить нецелесообразно, поскольку не ясно, от какого момента отсчитывать время. Более удобной характеристикой является температура окружающей среды (либо реагирующей системы) в момент взрыва. Формулы для расчета характеристик теплового взрыва при линейном нагреве, полученные приближенными методами в работах [74, 75], систематизированы и сопоставлены с результатами численного анализа в обзорной статье [76]. Различными авторами используется широкий интервал скоростей нагрева: от 0,5 град./мин. до 2000 град./мин. Этим способом синтезирован ряд систем (интерметаллиды и композиты) [37, 71-73, 77-82].

Главным отличием механизмов реализации высокотемпературного синтеза в режиме послойного горения от теплового взрыва, в отношении экспериментальных методов, заключается в том, что в последнем случае отсутствует альтернатива термопарной методике. Действительно, если при синтезе в режиме послойного горения можно применять оптические методы регистрации, в режиме теплового взрыва эти методы вряд ли являются корректными, поскольку процесс развивается во всем объеме смеси, и температура на поверхности образца может отличаться от его температуры в объеме. Эти методы неприменимы вообще в ситуации, когда процесс воспламенения происходит в технологическом реакторе.

На рисунке 1.5 представлена блок-схема экспериментальной установки, позволяющей производить контроль разогрева смеси как в режиме статического, так и в режиме динамического теплового взрыва [70].

Установка состоит из термографа, измерительной схемы и системы программного регулирования температуры.



Рисунок 1.5 – Блок-схема экспериментальной установки для проведения синтеза в режиме теплового взрыва: 1 – термограф (массивный медный цилиндрический блок), 2 – капсулы, внутрь которых помещены спаи термопар, 3 – прибор линейного программирования температуры, 4, 4' – фотогальванометрический усилитель, 5 – реле, 6 – многоточечный потенциометр, 7 – потенциометр

Одна из капсул 2 («реактор») содержит исследуемое вещество, другая служит эталоном («свидетель»). Схема регулирования температуры позволяет проводить эксперименты в режиме линейного нагрева при темпах нагрева 0,1...20 град/мин с использованием прибора 3 линейного программирования температуры (ПЛПТ). Напряжение на выходе ПЛПТ сравнивается с термо-ЭДС регулирующей термопары, а сигнал разбаланса подается на вход фотогальванометрического усилителя 4. Нагрузкой фотоусилителя служит обмотка реле 5. В состав схемы входят многоточечный потенциометр 6 и два фотогальванометрических усилителя 4'. Температура блока регистрируется по шкале самописца (вход I) потенциометром 7. Через усилители на вход потенциометра подаются сигналы от дифференциальных термопар, измеряющих температуру «реактора» и «свидетеля» (вход II) и разность температур блока и «свидетеля» (вход II). Образцы запрессовываются внутрь цилиндрических стальных капсул (d = 9 мм). Давление прессо-

вания варьируется в пределах 20...240 МПа. Тепловой взрыв в статическом режиме осуществляется путем быстрого введения капсулы с образцом в полость печи с предварительно прогретыми до заданной температуры стенками при медленной продувке полости аргоном. Установлено, что максимальный предвзрывной разогрев составлял 36 °C при критической температуре 572 °C. Следовательно, синтез происходил в твердофазном режиме.

По результатам анализа термограмм синтеза в системе 3Ni + Al установлено, что в режиме программированного нагрева взаимодействие носит двухстадийный характер, и структура термограмм зависит от скорости нагрева смеси. Основным продуктом синтеза являлся интерметаллид состава Ni₃Al, с небольшим содержанием соединения Ni₂Al₃. Однако недостатком указанного метода является обеспечение низких темпов нагрева системы.

В работе [83] показано, что скорость нагрева влияет на температуру воспламенения и максимальную температуру синтеза (рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 – Влияние скорости нагрева на величину максимальной температуры синтеза для порошков Ni-Al, содержащих от 5 до 30% Al

Однако, в работе [76] обнаружена независимость температуры горения и слабая зависимость температуры воспламенения от скорости

нагрева (реакция смеси Ti + Ni в воздухе), что характеризуется рисунком 1.7. Также был найден оптимальный диапазон скоростей нагрева, при которых образуется интерметаллид TiNi.



Скорость нагрева, К/мин

Рисунок 1.7 – Влияние скорости нагрева на температуру горения (T_C) и температуру воспламенения (T_{ig}) при реакции смеси Ti + Ni в воздухе

Распространенным приемом проведения CB-синтеза является использование инертного разбавителя в шихте. При этом, как правило, преследуется две цели:

1. Управление процессом посредством ограничения максимальных температур синтеза и скорости разогрева, поскольку в процессе быстрого разогрева возникают термические напряжения, которые могут приводить к разрушению соединений.

2. Получение композиционных дисперсноупрочненных соединений с наличием пластичного инертного компонента, как правило, из группы железа (керметы) [84].

Основу этих материалов составляют зерна соединений, между которыми располагается пластичная металлическая связка. Характер зависимости основных параметров горения (скорость и максимальная температура) для фронтального режима хорошо изучен. Кроме указанных аспектов применения инертного разбавителя, имеется возможность получения информации о законах взаимодействия в зоне горения и кинетических параметрах Указанные зависимости изучены для целого ряда систем [85–88]. Характерный вид зависимости скорости горения и максимальной температуры от степени разбавления продуктом представлен на рисунке 1.8 на примере системы Ni +Al.





В данном случае концентрационным пределом горения по инертному разбавителю является содержание продукта 35,5 мас. %.

При анализе процессов теплового взрыва методами математического моделирования в работе [89] показано, что в процессе синтеза, в зависимости от содержания инертного наполнителя имеют место два характерных режима: тепловой взрыв и медленное превращение, которые разделены критической кривой на параметрической диаграмме. В работах [90, 91] приведена качественная диаграмма, в которой различные режимы СВС-процесса изображены на плоскости «начальная температура – степень разбавления» (рисунок 1.9). Из диаграммы следует, что тепловой взрыв соответствует сравнительно высоким инициирующим температурам. Тепловой взрыв вырождается при сравнительно высокой концентрации инерта через неустойчивые стадии спиновых или автоколебательных режимов.

В ряде работ [92–98] экспериментально и теоретически доказана возможность управления фазовым составом и микроструктурой продукта синтеза в режиме теплового взрыва посредством изменения внешних теплофизических условий протекания процесса, в качестве которых следует указать, прежде всего, температуру окружающей среды, способ нагрева реагирующей системы и условия теплоотвода.



Степень разбавления (%) Рисунок 1.9 – Диаграмма Мунира

Синтез порошков (бинарных систем Ni–Al, Ti–Al различных стехиометрий), используемых для нанесения покрытий детонационногазовым напылением осуществляется в специализированном технологическом реакторе, который дает возможность однородного распределения температур в объеме реагирующей шихты за счет дополнительного прогрева торцевой поверхности. Таким образом, система максимально приближена к условиям статического теплового взрыва [69, 70]. Схема технологического реактора представлена на рисунке 1.10.

Реактор представляет собой стальной цилиндр 1 с внутренним диаметром 38 мм, толщиной стенки 1 мм. Высота объема, занятого реагирующей шихтой, составляет 50 мм. На боковую поверхность цилиндра наматывалась нихромовая спираль 2, через которую пропускается электрический ток. Спираль изолировалась от поверхности цилиндра слоем 3. Для прогрева торцевых поверхностей шихты были использованы специально разработанные нагревательные элементы 4, основу которых составлял слой асбеста толщиной 5 мм, по его периметру просверлены отверстия, через которые пропущена нихромовая проволока. Все три нагревательных элемента соединялись последовательно. Для контроля температуры в стенке реактора и внутри шихты 6 использовались хромель-алюмелевые термопары 5. Для изоляции шихты от торцевых нагревателей и нагревателей от окружающей среды применялись асбестовые прокладки 8. В цепь входит выключатель 9. В соответствии со стандартной методикой [99] измерения температуры с помощью термопар был использован компенсационный спай 7. Блок 10 выполняет функцию защитного устройства, предохраняющего систему от короткого замыкания. Для сбора и обработки данных использовался ПК IBM с многоканальной платой аналого-цифрового преобразования ЛА 1,5PCI, к которой подключались термопары 5. Использование реактора открывает широкие возможности управления процессами структурообразования для получения продукта синтеза с требуемым набором механических и физико-химических свойств.



Рисунок 1.10 – Блок-схема технологического реактора для проведения синтеза в режиме теплового взрыва:

1 - стальной цилиндр, 2 - нихромовая спираль, 3 - изолирующий слой,

- 4 нагревательные элементы, 5 хромель-алюмелевые термопары,
- 6 реагирующая шихта, 7 компенсационный спай, 8 асбестовые прокладки, 9 выключатель, 10 защитный блок

Еще одним способом реализации теплового взрыва в порошковых смесях является СВЧ нагрев смеси [8–11]. В этом случае появляется возможность прямого нагрева смеси, если ее компоненты являются ферромагнетиками. Однако, даже если это не так, этот способ обладает рядом дополнительных преимуществ. Во-первых, появляется возможность управляемого нагрева смеси посредством нагрева тигля (как правило, графитового), в котором находится смесь, во-вторых, за счет высокого КПД нагрева смесь можно нагревать с высокой скоростью до высоких температур, что является чрезвычайно важным. В- третьих, имеется возможность быстрого охлаждения системы до комнатных температур. Действительно, синтез в режиме теплового взрыва обычно проводят с использованием источника мощности нагрева, а результат синтеза (микроструктура и фазовый состав) традиционно анализируется лишь после охлаждения спеченного образца от максимальной до комнатной температуры или температуры инициирования теплового взрыва (естественный тепловой режим). Таким образом, источник нагрева играет лишь роль инициатора реакции. Вместе с тем, чрезвычайно интересно проследить процессы структурообразования при высоких температурах окружающей среды (возможно выше адиабатических температур горения) без охлаждения (вынужденный тепловой режим). Такую возможность дает СВЧ нагрев, который может поддерживать высокие температуры (вплоть до 1800 °C) после реализации процесса синтеза.

В качестве нагревательного элемента в системе используется СВЧ индуктор, позволяющий генерировать электромагнитную энергию в широком диапазоне мощности (рисунок 1.11).



Рисунок 1.11 – Экспериментальная установка для проведения синтеза с использованием СВЧ-нагрева. 1- порошковая смесь; 2 – графитовый тигель; 3 – индукционная спираль; 4 – вольфрам-рениевые термопары; 5 – вакуумный колпак

Графитовый тигель представляет собой цилиндр с открытым верхним торцом, который после засыпки смеси изолировался асбестовой прокладкой. Сигнал с термопары подается на аналого-цифровой преобразователь, затем – на компьютер. Система находится под вакуумным колпаком, из-под которого откачивается воздух до давления 0,1 атм., затем вводится аргон до давления 0,8 атм. Графитовый тигель разогревается высокочастотным электромагнитным полем до высоких температур.

Необходимо заметить, что преимуществом такой системы инициирования реакции является, с одной стороны, возможность относительно быстрого нагрева системы (чего нельзя достигнуть, например, при использовании муфельной печи или электрической спирали), с другой стороны – быстрый теплоотвод с последующим охлаждением при отключении индуктора. Такая система дает возможность нагрева порошковой смеси до 1500 °С и выше, что значительно превышает адиабатические температуры горения в рассматриваемой системе Ti– Al.

В то же время, традиционный СВ-синтез обладает рядом недостатков, связанных, прежде всего, со сложным структурным состоянием исходной шихты. В подавляющем количестве случаев (за исключением термитных составов [100]), СВ-синтез в бинарных и многокомпонентных системах инициируется с появлением жидкой фазы, которая возникает либо при плавлении одного из компонентов, либо при эвтектическом плавлении [101]. В этой ситуации, в случае, например, малого объема жидкой фазы, контакт реагентов является неидеальным [102]. Последнее приводит, с одной стороны, к неравномерному распределению продуктов горения по объему спеченного образца, с другой – к появлению многофазного продукта, что нежелательно с точки зрения практического материаловедения. Во многом этих недостатков лишен метод МАСВС.

Проведение синтеза в режиме теплового взрыва допускает возможность воздействия целого ряда факторов, влияющих на структуру и фазовый состав продуктов горения. Изучение особенностей процессов теплового взрыва при твердофазном синтезе, например, предварительно механоактивированных систем остается открытой проблемой.

1.3 Список использованных источников

1. **Григорьева, Т. Ф.** Механохимический синтез интерметаллических соединений / Т. Ф. Григорьева, А. П. Баринова, Н. З. Ляхов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 52–71.

2. Болдырев, В. В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий: монография / В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов – Новосибирск : СО РАН, 2009. – 343 с. – ISBN 978-5-7692-1063-1.

3. **Boldyrev, V. V.** Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects / V. V. Boldyrev, K. Tkacova // Journal of Materials Synthesis and Processing. -2000. Vol. 8, N 3. - P. 121–132.

4. **Sobachkin, A. V.** Evaluation of Wear Resistance of Products on The Basis of Mechanically Activated Materials / A. V. Sobachkin, A. A. Sitnikov, A. P. Sviridov // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 698. – P. 374–377.

5. **Евстигнеев, В. В.** Макрокинетика неизотермического взаимодействия и процессы структурообразования в гетерогенных системах / В. В. Евстигнеев, В. Ю. Филимонов, О. И. Хомутов, В. И. Яковлев. – Новосибирск : Наука, 2006. – 411 с.

6. **Merzhanov, A. G.** Thermal explosion of explosives and propellants. A review / A. G. Merzhanov, V. G. Abramov // Propellants and explosives. $-1981. - N_{\odot} 6. - P. 130-148.$

7. **Мержанов, А. Г.** Теория теплового взрыва от Н. Н. Семенова до наших дней / А. Г. Мержанов, В.В. Барзыкин, В.Г. Абрамов // Химическая физика. – 1996. – Т. 15. – № 6. – С. 3–44.

8. **Shon, I. J.** One-step synthesis and densification of nanostructured $TiSi_2$ -SiC composite from mechanically activated (TiC + 3Si) powders by high-frequency-induced heated combustion / I. J. Shon, H. K. Park, H. C. Kim, J. K. Yoon, K. T. Hong, I. Y. Koa // Scripta Materialia. – 2007. – Vol. 56. – P. 665–668.

9. **Zhu, X.** Combustion synthesis of NiAl/Al₂O₃ composites by induction heating / X. Zhu, T. Zhang, V. Morris, D. Marchant // Intermetallics. – 2010. – Vol. 18. – P. 1197–1204.

10. **Gedevanishvili, S.** Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloys / S. Gedevanishvili, D. Agraval, R. Roy // Journal of Material Science Letters. – 1999. – Vol. 18. – P. 665–668.

11. **Naplocha, K.** Combustion synthesis of Al–Cr preforms activated in microwave field / K. Naplocha, K. Granat // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 480. – P. 369–375.

12. **Bernard, F.** Enhancement of self-sustaining reaction Cu_3Si phase formation starting from mechanically activated powders / F. Bernard, H. Souha, E. Gaffet // Material Science and Engineering A. – 2000. – Vol. 284. – P. 301–306.

13. **Filimonov, V. Yu.** Microwave Assisted Combustion Synthesis in Mechanically Activated 3Ti + Al Powder Mixtures: Structure Formation Issues / V. Yu. Filimonov, A. A. Sitnikov, A. V. Afanas'ev, M. V. Loginova, V. I. Yakovlev, A. Z. Negodyaev, D. V. Schreifer, V. A. Solov'ev // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 23, N 1. – P. 18–25.

14. **Filimonov, V. Yu.** High-temperature synthesis in nanostructured heterogeneous systems // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 3. – P. 18–24.

15. **Bernard, F.** Mechanical alloying in SHS research / F. Bernard, E. Gaffet // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. $-2001. - N_{\odot} 2. - P. 109-131.$

16. **Филимонов, В. Ю.** Макрокинетика твердофазного синтеза активированной смеси 3Ni+Al в режиме теплового взрыва / В. Ю. Филимонов, М. А. Корчагин, Е. В. Смирнов, Н. З. Ляхов // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 90–98.

17. **Rogachev, A. S.** Combustion for Material Synthesis / A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan; CRC Press : USA, 2015. – 424p.

18. Анчаров, А. И. Механокомпозиты - прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами : монография / отв. ред. О. И. Ломовский. – Новосибирск : СО РАН, 2010. – 424 с.

19. **Filimonov, V. Yu.** Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of Ni_3Al in the thermal explosion mode / V. Yu. Filimonov, M. A. Korchagin, E. V. Smirnov, A. A. Sytnikov, V. I. Yakovlev, N. Z. Lyakhov // Intermetallics. – 2011. – Vol. 19. – P. 833–840.

20. Конобеевский, С. Т. Действие облучения на материалы / С. Т. Конобеевский // – Москва : Атомиздат, 1967. – 401 с.

21. Мамонтов, А. П. Эффект малых доз ионизирующего излучения / А. П. Мамонтов, И. П. Чернов – Москва : Энергоатомиздат, 2001. – 286 с.

22. Лейман, К. В. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов / К. В. Лейман. – Москва : Атомиздат, 1979. – 296 с.

23. Градобоев, А. В. Исследование гетероструктур AlGaInP при облучении гамма-квантами в области перестройки дефектной структуры / А. В. Градобоев, К. Н. Орлова, К. П. Арефьев, И. А. Асанов // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 11-3. – С. 116–119.

24. **Loginova, M. V.** The Evolution of Structural and Phase States of Titanium Aluminides after γ Irradiation in Small Doses / M. V. Loginova, V. I. Yakovlev, A. A. Sitnikov, A. V. Sobachkin, S. G. Ivanov, A. Z. Negodyaev, A. V. Gradoboev // Physics of Metals and Metallography. – 2017. – Vol. 118, No 2. – P. 170–175.

25. **Кирсанов, В. В.** Процессы радиационного дефектообразования в металлах / В. В. Кирсанов, А. Л. Суворов, Ю. В. Трушин – Москва : Энергоатомиздат, 1985. – 272 с.

26. **Ибрагимов, Ш. Ш.** Радиационные повреждения металлов и сплавов / Ш. Ш. Ибрагимов, В. В. Кирсанов, Ю. С. Пятилетов – Москва : Энергоатомиздат, 1985. – 240 с.

27. Цвиккер, У. Титан и его сплавы / У. Цвиккер. – Москва : Металлургия, 1979. – 512 с.

28. **Kothari, K.** Microstructure and mechanical properties of consolidated gamma titanium aluminides / K. Kothari, R. Radhakrishnan, N. M. Wereley, T. S. Sudarshan // Powder Metallurgy. – 2007. – Vol. 50, № 1. – P. 21–27.

29. Павлинич, С. П. Применение интерметаллидных титановых сплавов при литье узлов и лопаток ГТД с облегченными высокопрочными конструкциями для авиационных двигателей новых поколений / С. П. Павлинич, М. В. Зайцев // Вестник уфимского государственного авиационного технического университета. – 2011. – Т. 15, № 4. – С. 200–202.

30. **Mukasyan, A. S.** Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al–Ni system: influence of mechanical activation / A. S. Mukasyan, J.D.E. White, D. Yu. Kovalev, N. A. Kochetov, V. I. Ponomarev, S. F. Son // Physica B: condensed matter. – 2010. – Vol. 405, $N_{\rm P} 2. - P. 778-784$.

31. Liss, K. D. In situ synchrotron high-energy X-ray diffraction analysis on phase transformations in Ti-Al alloys processed by equalchannel angular pressing / K. D. Liss, R. E. Whitfield, W. Xu, T. Buslaps, L. A. Yeoh, X. Wu, D. Zhang, K. Xia // Journal of Synchrotron Radiation –. 2009. – Vol. 16, \mathbb{N} 6. – P. 825–834.

32. Синельникова, В. С. Алюминиды / В. С. Синельникова, В. А. Подергин, В. Н. Речкин. – Киев : Наукова думка, 1965. – 241 с.

33. **Браун, А.** Методы получения интерметаллидов / А. Браун, Дж. Вестбрук // Интерметаллические соединения. – Москва : Металлургия, 1970. – С. 197-232.

34. **Подергин, В. А.** Алюминотермическое восстановление окислов лантана, церия и празеодима / В. А. Подергин, Г. В. Самсонов // Известия Академии Наук СССР. Металлы.– 1963. – № 5. – С. 50–58.

35. Дзнеладзе, Ж. И. Порошковая металлургия сталей и сплавов / Ж. И. Дзнеладзе, Р. П. Щеголева, Л. С. Голубева, Е. М. Рабинович, Б. А. Борок. – Москва : Металлургия, 1978. – 264 с.

36. **Манохин, А. И.** Порошковые материалы для защитных покрытий / А. И. Манохин // Прогрессивные технологические процессы в порошковой металлургии. – Минск : Вышэйшая школа, 1982. – С. 24– 29. 37. **Итин, В. И.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко. – Томск : Издательство Томского университета. 1989. – С. 209.

38. **Мержанов, А. Г.** Процессы горения конденсированных систем. Новое направление исследований / А. Г. Мержанов // Вестник Академии Наук СССР. – 1979. – №8. – С. 10–18.

39. Зенин, А. А. Структура тепловой волны в некоторых процессах СВС / А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян // Доклады Академии Наук СССР. – 1980. – Т. 250, № 4. – С. 880–884.

40. **Мержанов, А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А. Г. Мержанов // Физическая химия. Современные проблемы / под ред. А. М. Колотыркина. – Москва : Химия, 1983. – С. 6–45.

41. **Мержанов, А. Г.** Новые элементарные модели горения второго рода / А. Г. Мержанов // Доклады Академии Наук СССР. – 1977. – Т. 233, № 6. – С. 1130-1133.

42. Алдушин, А. П. Безгазовое горение с фазовыми превращениями / А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов // Доклады Академии Наук СССР. – 1977. – Т. 236, № 5. – С. 1133–1136.

43. **Некрасов, Е. А.** К теории безгазового горения с фазовыми превращениями / Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин, А. Т. Пак // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 79–85.

44. Алдушин, А. П. Влияние плавления реагентов на устойчивость горения безгазовых систем / А. П. Алдушин, В. А. Вольперт, В. П. Филипенко // Физика горения и взрыва. – 1987. – Т. 23, №4. – С. 35– 41.

45. **Прокофьев, В. Г.** Нестационарные режимы горения безгазовых систем с легкоплавким инертным компонентом / В. Г. Прокофьев, В. К. Смоляков // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 21–25.

46. Зенин, А. А. К механизму образования гидридов титана и циркония в волне CBC / А. А. Зенин, Г. А Нерсисян, М. Д. Нерсесян // Проблемы технологического горения. – Черноголовка: Издательство ОИХФ Академии Наук СССР, 1981. – Т. 1. – С. 55–60.

47. **Зенин, А. А.** Механизм и макрокинетика образования гидридов титана и циркония в волне CBC / А. А. Зенин, Г. А Нерсисян, М. Д. Нерсесян // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т. 18 – № 4. – С. 66–73.

48. Зенин, А. А. Структура зон волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза боридов вблизи критических условий погасания / А. А. Зенин, Г. А Нерсисян // Химическая физика. – 1982. – № 3. – С. 411–418. 49. Зенин, А. А. Универсальная зависимость для тепловыделения в К-фазе и макрокинетика газа при горении баллистных порохов / А.А. Зенин // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19 – № 4. – С. 78– 81.

50. Левашов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. – Москва : Бином, 1999. – 173 с.

51. Рогачев, А. С. Структурные превращения при безгазовом горении систем титан-углерод и титан-бор / А. С. Рогачев, А. С. Мукасьян, А. Г. Мержанов // Доклады Академии Наук СССР. – 1987. – Т. 297, № 6. – С. 1425–1428.

52. Шугаев, В. А. Исследования структурообразования СВСпродуктов в модельных экспериментах / В. А. Шугаев, А. С. Рогачев, А. Г. Мержанов // Инженерно-физический журнал. – 1993. – Т. 64, №4. – С. 463–468.

53. **Rogachev, A. S.** The mechanism of self-propagating hightemperature synthesis of nickel aluminides. Part I: Formation of the product microstructure in a combustion wave / A. S. Rogachev, A. Varma, A. G. Merzhanov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1993. – Vol. 2, N_{0} 1. – P. 25–38.

54. Рогачев, А. С. Динамика структурных превращений в процессах безгазового горения: дис. докт. техн. наук. – Черноголовка : ИСМАН, 1994. – 39 с.

55. **Varma, A.** Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications / A. Varma, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, S. Hwang // Advantage of Chemical Engineering. 1998 – Vol. 24. – P. 79–226.

56. Merzhanov, A. G. Structural macrokinetics of SHS-processes / A. G. Merzhanov, A. S. Rogachev// Pure and applied chemistry. -1992. - Vol. 64, No 7. - P. 941–953.

57. Гарколь, Д. А. Новая методика высокоскоростной яркостной пирометрии для исследования процессов СВС / Д. А. Гарколь, П. Ю. Гуляев, В. В. Евстигнеев // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 72–77.

58. Вольпе, Б. М. Исследование взаимодействия системы никель – алюминий в процессе СВС на основе методики высокотемпературной яркостной пирометрии / Б. М. Вольпе, Д. А. Гарколь, В. В. Евстигнеев, А. Б. Мухачев // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30, № 3. – С. 62–66. 59. **Евстигнеев, В. В.** Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В. В. Евстигнеев, Б. М. Вольпе, И. В. Милюкова, Г. В. Сайгутин. – Москва : Высшая школа, 1996. – 274 с.

60. **Мержанов, А. Г.** Теория теплового взрыва: от Н.Н. Семенова до наших дней / А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Г. Абрамов // Химическая физика. – 1996. – Т. 15, № 6. – С. 3–44.

61. **Мержанов, А. Г.** О закономерностях перехода от самовоспламенения к зажиганию / А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская // Доклады Академии Наук СССР. – 1963. – Т. 148, № 1. – С. 156–159.

62. Абрамов, В. Г. К теории теплового воспламенения. Сообщение 1. Закономерности перехода от самовоспламенения к зажиганию / В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов // Известия Академии Наук СССР. Серия химия. – 1966. – № 3. – С. 823–827.

63. **Франк-Каменецкий**, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – Москва : Наука, 1987. – 491 с.

64. Семенов, Н. Н. О теории горения / Н. Н. Семенов // Журнал Русского физико-химического общества. – 1928. – Т. 60. – С. 241–250.

65. **Мержанов, А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Доклад Академии Наук СССР. – 1972. – Т. 204. № 2. – С. 366–369.

66. **Merzhanov, A. G.** Worldwide evolution and present status of SHS as a branch of modern R&D / A. G. Merzhanov// International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -1997. - Vol. 6, No 2. - P. 119–163.

67. **Barzykin, V. V.** High-temperature synthesis in a thermal explosion regime / V. V. Barzykin // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -1993. - Vol. 2, Not 4. - P. 391-405.

68. **Мержанов, А. Г.** Динамика теплового взрыва в послеиндукционный период / А. Г. Мержанов, Н. И. Озерковская, К. Г. Шкадинский // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35, № 6. – С. 65–70.

69. **Максимов, Э. И.** О самовоспламенении термитных составов / Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро // Журнал физической химии. – 1966. – Т. 40, № 2. – С. 468–470.

70. Гаспарян, А. Г. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al / A. Г. Гаспарян, А. С. Штейнберг // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24, № 3. – С. 67–74.

71. **Итин, В. И.** Использование горения и теплового взрыва для синтеза интерметаллических соединений и лигатур на их основе / В. И. Итин, А. Д. Братчиков, Л. Н. Постникова // Порошковая металлургия. – 1980. – № 5. – С. 24–28.

72. **Yi, H. C.** Effect of hearting rate on the combustion synthesis of Ti-Al intermetallic compounds / H. C. Yi, A. Petric, J. J. Moore // Journal of Materials Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 6797–6806.

73. **Kopit, Yu.** Thermal Explosion Synthesis of Intermetallics / Yu. Kopit, V. Rosenbrand, Y. Goldman, A. Gany // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1997. – Vol. 6, \mathbb{N} 1. – P. 63–69.

74. **Мержанов, А.** Г. К квазистационарной теории теплового взрыва / А. Г. Мержанов // Доклады Академии Наук СССР. – 1961. – Т. 140, № 3. – С. 637–640.

75. **Мержанов, А. Г.** Динамические режимы теплового взрыва. І. Закономерности теплового взрыва в условиях нагрева с постоянной скоростью / А. Г. Мержанов, А. Г. Струнина // Научно-технические проблемы горения и взрыва. – 1965. – № 1. – С. 59–69.

76. **Барзыкин, В. В.** Тепловой взрыв при линейном нагреве / В. В. Барзыкин // Физика горения и взрыва. – 1973. – Т. 9, №1. – С. 37–54.

77. **Kabushiki, K.** Process for producing high-grade titanium carbide or composite carbides including titanium carbide / K. Kabushiki // Japan Patent. $-1967. - N_{\odot} 42. - P. 14714.$

78. **Yi, H. C.** SHS synthesized of Ni-Ti based shape memory alloys for both low and high-temperature applications / H. C. Yi, J. J. Moore // Journal Materials Science Letters. $-1989. - N \ge 8. - P. 1182 - 1184.$

79. **Hong-Yi, L.** Combustion synthesis of titanium aluminides / L. Hong-Yi, Y. Hong-Yu, M. Shu-Xia, Y. Sheng // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1992. – Vol. 1, \mathbb{N}_2 3. – P. 447–452.

80. **Rabin, B. H.** Joining of silicon carbide / silicon carbide composites and dense silicon carbide using combustion reactions in the titanium-carbon-nickel system / B. H. Rabin // Journal of the American Ceramic Society. -1992. - Vol. 75, $N_{2} 1. - P. 131-135$.

81. **Xing, Z. P.** Hot Pressing Aided Exothermic Synthesis and Densification of NiAl and NiAl-TiC Composite / Z. P. Xing, J. T. Guo, G. Y. An, Z. Q. Hu // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1996. – Vol. 5, \mathbb{N} 1. – P. 51–56.

82. Advani, A. N. Dynamic modeling of material and process parameter effects on self-propagating high-temperature synthesis of titanium carbide ceramics /A. N. Advani, N. N. Thadhani, H. A. Grebe, R. Heaps, C.

Coffin, T. Kottke // Journal of Materials Science. – 1992. – Vol. 27, № 12. – P. 3309–3317.

83. **Philpot, K. A.** The combustion synthesis of cooper aluminides / K. A. Philpot, Z. A. Munir, J. B. Holt // Journal of Material Science. – 1987. – Vol. 22. – P. 159–169.

84. **Merzhanov, A. G.** Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of research and findings / A.G. Merzhanov // Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials. – New-York : VCH Publishers Inc., 1990. – P. 1–53.

85. Найбороденко, Ю. С. Исследование процесса безгазового горения смесей порошков разнородных металлов. І. Закономерности и механизм горения / Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 343–353.

86. **Маслов, В. М.** К вопросу о механизме безгазового горения / В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 12, № 5. – С. 703–709.

87. **Итин, В. И.** Закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза соединений титана с элементами группы железа / В. И. Итин, А. Д. Братчиков, А. Г. Мержанов, В. М. Маслов // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 3. – С. 62–67.

88. **Прибытков, Г.А.** Синтез в режиме горения интерметаллидов системы железо-титан / Г. А. Прибытков, А. А. Семенова, В. И. Итин // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, № 5. – С. 21–23.

89. **Мержанов, А. Г.** Задача об очаговом тепловом взрыве / А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская // Доклады Академии Наук СССР. – 1963. – Т. 148, № 2. – С. 380–383.

90. **Munir, Z. A.** Reaction synthesis processes: Mechanisms and characteristics / Z. A. Munir // Metallurgical Transactions A. – 1992. – Vol. 23. – P. 7–13.

91. **Munir, Z. A.** SHS diagrams: theoretical analysis and experimental observations / Z.A. Munir, N. Sata // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1992. – Vol. 1, N_{\odot} 3. – P. 355–365.

92. Лапшин, О. В. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля Ni3Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов / О. В. Лапшин, В. Е. Овчаренко // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 68–76.

93. Филимонов, В. Ю. Влияние тепловых режимов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на структуру конечного продукта в системе Ti – Al / В. Ю. Филимонов, В. В. Евстигнеев, С. Н. Василенко // Перспективные материалы. – 2001. – №5. – С. 70–73. 94. **Филимонов, В. Ю.** Особенности процесса фазообразования в гетерогенной порошковой смеси Ті – Аl в режиме теплового взрыва при отключении внешнего источника разогрева / В. Ю. Филимонов, В. В. Евстигнеев, С. Н. Василенко, И. В. Милюкова // Перспективные материалы. – 2004. – № 1. – С. 86–90.

95. **Евстигнеев, В. В.** Математическая модель процессов фазообразования в бинарной порошковой смеси Ti – Al в режиме неадиабатического теплового взрыва / В. В. Евстигнеев, В. Ю. Филимонов, К. Б. Кошелев // Физика горения и взрыва. – 2007. – T. 43, № 2. – С. 52–57.

96. Филимонов, В. Ю. Формирование фазового состава в системе Ti – 3Al на этапе вторичного структурообразования при синтезе в режиме теплового взрыва / В. Ю. Филимонов, М. В. Логинова // Известия ТПУ. – 2007. – Т. 311, № 2. – С. 116–119.

97. Филимонов, В. Ю. Изучение особенностей развития статического теплового взрыва с применением метода регулярного режима на примере синтеза интерметаллического соединения TiAl3 / В. Ю. Филимонов, Е. В. Смирнов, А. В. Афанасьев, В. В. Евстигнеев, С. И. Гибельгауз // Перспективные материалы. – 2008. – № 3. – С. 86–91.

98. **Filimonov, V. Yu.** Thermal Explosion in Ti + 3Al Mixture: Mechanism of Phase Formation / V. Yu. Filimonov, V. V. Evstigneev, A. V. Afanas'ev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -2008. - Vol. 17, N 2. - P. 101–105.

99. **Евстигнеев, В. В.** Интегральная экспресс – диагностика параметров тепломассопереноса твердой фазы в детонации / В. В. Евстигнеев, П. Ю. Гуляев, В. И. Яковлев. Е. В. Шарлаев, А. П. Гладких // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез – 2001. – С. 172–178.

100. **Мержанов, А. Г.** Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов. – Черноголовка : ИСМАН, 2000. – 224 с.

101. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов : учеб. пособие / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов ; Под ред. В. Н. Анциферова. – Москва : Машиностроение-1, 2007. – 567 с.

102. Смоляков В.К. Математическое моделирование горения и взрыва высокоэнергетических систем / В.К. Смоляков, О.В. Лапшин. – Томск : Издательство Томского университета, 2006. – 322 с.

ГЛАВА 2. СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СВС ВЫКОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ

2.1 Механоактивационная обработка как способ получения высокодисперсных материалов

В настоящее время, наряду с традиционными способами модификации материалов (термический, химический), позволяющими изменять физико-механические и химические свойства веществ, находящихся в равновесных условиях, все большее внимание уделяется экстремальным воздействиям на материалы, приводящим к формированию неравновесных, наноструктурных состояний. Модификация структуры материалов до наноразмерного состояния способна привести к возникновению у них необычных физических и механических свойств, отличных от свойств подобных им крупнозернистых материалов, что представляет практический интерес [1–4].

Одними из эффективных способов внешнего воздействия на вещества, с получением в них субмикрокристаллической структуры, является механоактивационная обработка, в результате воздействия которой в систему вводятся значительные порции дополнительной энергии, обуславливающей метастабильное состояние системы. Часть энергии запасается в виде дефектов кристаллической решетки и увеличения поверхностной энергии за счет предельной степени измельчения размеров зерна [5–10].

В основе технологии получения механоактивированных порошковых смесей лежит метод механической активации (МА) с использованием планетарных шаровых мельниц. На рисунке 2.1 представлена схема функционирования мельницы АГО-2.



Рисунок 2.1 – Схема планетарной шаровой мельницы АГО-2

Основными элементами конструкции мельницы являются: цилиндрический корпус 1, барабаны для размола 2 с помещенными в них стальными шарами и центрифуга 3. Вращение центрифуги осуществляется с помощью электромотора. Изменять частоту оборотов можно либо с использованием передаточных валов, либо с использованием частотного преобразователя. Основные номинальные параметры работы мельницы приведены в таблице 2.1.

1 аозпица 2.1	Senebilite newinitalititie napakrepherinkii ni o 2				
Ускорение,	Объем бара-	Диаметр	Масса шаров,	Масса образ-	
g	банов, см ³	шаров, мм	Г	ца, г	
20, 40, 60	160	8	200	10	

Таблица 2.1 – Основные номинальные характеристики АГО-2

Ускорение рассчитано в точке внутренней поверхности барабана, наиболее близкой к оси вращения. Барабаны являются герметичными для возможности откачки воздуха и заполнения объема инертным газом. В качестве инертного газа используется аргон. В процессе размола материал подвергается высокоскоростной деформации высокой степени. Высокий уровень внутренних напряжений создается из-за большой степени внесенных во время деформации дислокаций, вакансий и других дефектов решетки [11]. Несмотря на возврат структуры, протекающий при пониженных температурах, уровень внутренних напряжений остается высоким. При подготовке шихты для последующего использования в процессах СВС необходимо иметь в виду, что основным требованием к процессу механической активации является получение высокодефектной структуры исходных компонентов, но не получение продукта. Элементарной структурой исходной для СВсинтеза шихты должен являться механокомпозит, состоящий из наноструктурированных исходных компонентов. Наличие механосинтеза может привести к замедлению процессов высокотемпературного синтеза и к нарушению возможности управления процессом получения композиционных материалов. В такой ситуации управляющими параметрами могут являться как время механоактивации, так и энергонапряженность мельницы, которая определяется центростремительным ускорением при вращении барабанов. Таким образом, в процессе механической активации при изменении параметров размола необходим контроль фазового состава продуктов.

Основные этапы технологии размола:

1. Производится взвешивание исходных порошков и шаров для механической активации (рисунок 2.2, а). В каждый из барабанов засыпается одинаковая масса порошковой смеси и шаров (таблица 2.1). 2. Барабаны закрываются герметичной крышкой, из объема барабанов откачивается воздух до давления 0,1 атм. Далее закачивается аргон до атмосферного давления.

3. Барабаны вставляются в пазы центрифуги (рисунок 2.2, б).

4. Система закрывается крышкой со шлангом для водяного охлаждения.

5. Включается система водяного охлаждения.

6. С использованием частотного преобразователя производится запуск электромотора с установленной частотой вращения ротора.

7. После установленного времени работы мельницы производится отключение системы, далее производится охлаждение барабанов до комнатной температуры.

8. Барабаны извлекаются из центрифуги, далее производится продув барабанов аргоном.

9. Порошки извлекаются из объема барабанов, после чего производится подготовка полученных материалов для рентгенофазового анализа.





Необходимым требованием к механоактивированной смеси является отсутствие соединений, примесей и загрязнений. В случае наличия таковых технологический цикл необходимо повторить, с уменьшением либо времени механоактивации, либо с уменьшением энергонапряженности используемой мельницы. Выбор оптимального времени активации смеси должен определяться из условия максимально необходимого времени размола без образования продукта и без загрязнения. На рисунке 2.3 представлена технологическая схема процесса механической активации.



Рисунок 2.3 – Технологическая схема получения наноструктурированных механокомпозитов в качестве сырья для высокотемпературного синтеза

Полученные к настоящему времени результаты показывают, что в процессе активации из обычных порошковых смесей получается образец с тремя уровнями гетерогенности:

 слоистые композиты, максимальные размеры которых при некоторых режимах обработки могут достигать миллиметровых значений (рисунок 2.4, а);

2 – тонкие пластинки (чешуйки), из которых они состоят (рисунок 2.4, б);

3 – зерна исходных компонентов, имеющие ультрадисперсные размеры, из которых, в свою очередь, состоят тонкие пластинки.

Таким образом, механокомпозиты характеризуются сложной иерархией структур.

Суть метода механоактивационной обработки заключается в существенном повышении реакционной способности порошковых смесей при использовании планетарных шаровых мельниц [5]. В процессе механоактивации происходит существенное измельчение исходных порошков, происходит разрушение оксидной пленки, в значительной мере увеличивается поверхность их контакта, кроме того, существенно возрастает число сверхравновесных дефектов в решетках активированных материалов. Все это открывает широкие возможности для реализации синтеза в низкотемпературном твердофазном режиме. Мелко-
зернистые, субмикрокристаллические и наноструктурные материалы вызывают повышенный интерес, как с научной, так и с практической точки зрения благодаря ряду уникальных физико-механических свойств. Более того, с использованием механической активации синтезированы соединения, которые невозможно получить традиционным методом CBC.



Рисунок 2.4 – Микрофотография слоистых композитов, образующихся в результате механической активации состава Ni + 13% Al: а) внешний вид частиц, б) поперечное сечение слоистого композита

2.2 Синтез композиционных материалов с использованием технологии предварительной механической активации

В последние десятилетия наблюдается растущий интерес к совмещению методов СВС и механической активации (MACBC). Объясняется это тем, что механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет существенно расширить возможности безгазового горения для высокотемпературного синтеза неорганических материалов. В частности, расширить концентрационные пределы горения, использовать для синтеза такие составы, которые в обычных условиях не горят, отказаться от необходимости прессования исходных образцов [12–14]. Кроме того, переход СВС системы в новое состояние, реализующийся при интенсивной пластической деформации в условиях механической активации, может способствовать лучшему пониманию механизма процессов протекающих в волне горения.

Метод МАСВС представляет собой двухстадийный процесс. На первом этапе реакционная шихта обрабатывается в течение сравнительно короткого времени в энергонапряженном аппарате (аттритторе или шаровой мельнице), на втором – используется в качестве реакционной смеси для СВС.

Преимущества МАСВС продемонстрированы в большом количе-

стве работ [15–25]. При кратком рассмотрении суть преимуществ заключается в следующем:

1. В результате предварительной механической активации реализуется практически идеальный контакт реагентов в твердой фазе. В этом случае система чаще всего характеризуется матричной структурой, когда один из компонентов (более хрупкий) находится в объеме более пластичного [26].

2. В процессе активации поверхности реагентов очищаются от окислов и примесей.

3. В процессе механического воздействия на смесь происходит формирование неравновесных дефектов структуры, что приводит к интенсификации диффузионных процессов [27–30].

Указанные особенности позволяют инициировать процесс высокотемпературного синтеза в твердой фазе в режиме теплового взрыва или послойного горения [22, 23, 31]. В данном случае основными управляющими параметрами активационного воздействия являются, с одной стороны, продолжительность механической активации, с другой – интенсивность силовой нагрузки на порошковую смесь. В частности, в ряде работ [28, 29, 32, 33] установлено, что рост времени механоактивации приводит к снижению температуры воспламенения и энергии активации реакции. В ряде случаев в процессах высокотемпературного синтеза формируется единственный продукт реакции [34-36], однако это не всегда так [30, 37]. В настоящее время единая точка зрения на механизмы процессов синтеза в механически активированных смесях отсутствует. Однако можно утверждать, что механическая активация начинается с простого смешивания порошков исходных компонентов [26]. 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 окончанию начальной стадии сплавления образуется смешанная гетерофазная система, называемая механокомпозитом [38]. Механокомпозит имеет морфологически метастабильную структуру с большой плотностью межфазных границ между исходными компонентами, которые обеспечивают необычайно развитую контактную поверхность и очень 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, являясь в определенном смысле микрореактором.

О разнице механизмов фазообразования в механоактивированных системах и традиционного СВС свидетельствуют зависимости скорости фронта горения и максимальной температуры синтеза от времени предварительной механоактивации, полученные в исследовании [22, 23]. На рисунке 2.5, а) представлены указанные зависимости для системы Ni + 13 мас. % Al.



Рисунок 2.5 – Зависимости скорости и температуры горения: а) от времени механоактивации для состава Ni + 13 мас. % Al (40 g), б) от начальной температуры для смеси состава 3Ni + Al (40 g)

Необходимо заметить, что наличие максимума на зависимости скорости горения от времени механоактивации характерно для многих исследуемых систем. Наблюдающееся уменьшение скорости горения с ростом времени механической активации (в данном случае после двух минут), авторы [22] связывают этот факт с появлением продуктов синтеза после определенного временного интервала механоактивации. Для объяснения механизмов формирования продуктов синтеза, в работе рассмотрены зависимости скорости и температуры горения для смеси 3Ni + Al от начальной температуры смеси (рисунок 2.5, б). Известно, что неравновесные дефекты в твердом теле существенно повышают его реакционную способность. Но подавляющую часть этих дефектов невозможно сохранить при высоких температурах, например, при спекании. Дефекты отжигаются до начала заметного массопереноса. Так как отжиг дефектов есть диффузионно-контролируемый процесс, то они успевают отжигаться только при медленном повышении температуры образца. Скорость повышения температуры в волне CBC, как правило, составляет 500...6000 К/с, поэтому при твердофазном горении дефекты не успевают отжигаться и сохраняются в образце до начала химического взаимодействия реагентов в ведущей зоне. В случае если бы волна горения не захватывала основную часть неравновесных дефектов, а их отжиг происходил бы в зоне прогрева, то и горения не было бы. Именно об этом и свидетельствуют результаты экспериментов представленных на рисунке 2.5, б). Отсюда следует, что собственно химическое взаимодействие реагентов в ведущей зоне волны твердофазного горения происходит в особых случаях, когда атомы в решетках реагентов находятся в возбужденном, подвижном состоянии, обусловленном отжигом большого числа неравновесных дефектов, запасенных во время активации и при подвижных границах зерен реагентов. Возникновение в данных условиях аномально интенсивных потоков дефектов и обусловливает чрезвычайно большие скорости массопереноса в реагентах даже при сравнительно невысоких темпера-турах в ведущей зоне волны горения, их высокую химическую активность. Таким образом, скорость прогрева реагирующей смеси должна быть достаточно высокой, чтобы сформировавшаяся неравновесная структура не успевала релаксировать в процессе нагрева смеси либо внешним инициирующим источником, либо в процессе саморазогрева.

Таким образом, предварительная механическая активация реакционноспособных смесей открывает широкие возможности для синтеза композиционных соединений.

2.3 Гамма-облучение как дополнительное воздействие на механокомпозиты

Как уже указывалось в предыдущих разделах, одним из способов целенаправленного воздействия на порошковую смесь является механическая активация, позволяющая реализовать идеальный контакт между реагентами и повысить реакционную способность смеси. Однако процессы в твердофазных материалах имеют ряд важных отличий от процессов в жидкостях или газах. Эти отличия связаны, прежде всего, с низкой скоростью диффузии в твердых телах. Последнее препятствует быстрому усреднению концентрации компонентов в системе и получению монофазных соединений. Таким образом, возникает пространственная локализация протекающих процессов. Быстрая одностадийная химическая реакция, протекающая по механизму растворения и кристаллизации, как правило, наблюдается в образующихся в процессе механоактивации композиционных прекурсорах, в которых достигается объемное перемешивание реагентов на наноуровне с формированием ювенильных контактных поверхностей. При протекании многих твердофазных реакций наблюдается образование промежуточных продуктов. Эти продукты затем реагируют с исходными компонентами или друг с другом и дают конечный продукт реакции. Естественно, что такие твердофазные реакции разбиваются на несколько стадий, с характерными для каждой из них механизмом и кинетикой. На их протекание могут оказывать существенное влияние размер и форма реагирующих частиц, степень однородности смеси из них, состав газовой фазы и температура. Иерархия структурных неоднородностей на примере механокомпозитов имеет множественные межфазные границы и, как следствие, химическую неоднородность, ведущую к стадийности химических превращений и к многофазному продукту СВС при быстром нагреве и охлаждении реакционной смеси. Однако можно предположить, что отжиг образцов при высоких температурах будет способствовать структурной релаксации системы и, как следствие, быстрой диффузионной перекристаллизации и формированию продукта, близкого к монофазному. Последнее подтверждается результатами работы [39].

Здесь следует заметить, что механическая активация является способом «грубого» воздействия на порошковую смесь. Продолжительность воздействия здесь измеряется минутами, и возможности «тонкого» управления структурой весьма ограничены. Кроме того, при определенной продолжительности воздействия происходят процессы «отравления» смеси продуктами реакции (механохимический синтез) [22, 23]. Для реализации «тонкого» управления структурой можно использовать γ-облучение. Установлено, что во многих случаях γоблучение может служить эффективным технологическим инструментом, который позволяет получать качественные материалы, существенно усовершенствовать и удешевить производство многих порошковых материалов, улучшить их качество, а также изменить свойства [40–43]. Важно, что при облучении быстрыми электронами или γквантами ⁶⁰Со радиационные дефекты формируются равномерно по объему образца. Первичные акты радиационной повреждаемости облучаемых материалов связаны с возбуждением их электронной и атомной подсистем, с протеканием ядерных реакций и со смещением атомов кристаллической решетки из первоначальных равновесных положений. Существует предположение, что вещество переходит в аморфное состояние при достижении определенной критической концентрации дефектов, которая по разным оценкам составляет ~ от 5 до 20 % смещенных атомов или вакансий от полного числа атомов вещества в единице объема. По мере роста дозы облучения увеличение числа дефектов в первом приближении должно происходить постепенно и однородно в любом тонком слое, параллельном поверхности, пока эти слои не перейдут в аморфное состояние практически одновременно во всем объеме. Однако многие аспекты влияния параметров γоблучения на аморфизацию и конкретные механизмы радиационностимулированной диффузии в фазах, привлекаемые для их объяснения в порошковых механоактивированных прекурсорах, требуют дополнительных экспериментальных и теоретических исследований. Радиационно-стимулированная диффузия может способствовать процессам растворения и гомогенизации, изменять области гомогенности фаз и твердых растворов в объеме механокомпозита, создавать благоприятные условия для взаимной твердофазной диффузии на межфазных границах [44, 45]. Таким образом, воздействие γ-облучения можно рассматривать как тонкий инструмент для изменения структурного состояния активированных смесей.

Для проведения экспериментальных исследований по формированию гамма-облученных механокомпозитов использовалась сертифицированная стационарная установка «Исследователь» (изотоп ⁶⁰Со) (НИИПП, г. Томск), работающая при нормальных климатических условиях [46–50]. Схема установки представлена на рисунке 2.6.

Принцип действия установан на использовании у-излучения радиоактивного изотопа кобальт-60 при проведении радиационных исследований. Основой установки является цилиндрический облучатель, который расположен в центре свинцового контейнера, закрепленного на станине. Цилиндрический облучатель представляет собой кассету с источником излучения кобальт-60. По оси свинцового контейнера, состоящего из крышки и корпуса, механизмами подъема перемещается пробка со штоком, образующие центральную камеру облучения. Шток представляет собой стакан из нержавеющей стали. Для проведения облучения при комнатной температуре рабочий объем штока снабжен водяной рубашкой типа «труба в трубе» – спиральные трубы для подвода и отвода охлаждающей воды. При проведении облучения объект исследований помещается в рабочую камеру и опускается в зону облучения. После окончания происходит подъем пробки и извлечение объекта из рабочей камеры. Конструкция установки обеспечивает биологическую защиту обслуживающего персонала [51].



Рисунок 2.6 – Схема гамма-установки «Исследователь»: 1 – станина, 2 – противовес, 3 – шток, 4 – свинцовый контейнер, 5 – рабочий столик, 6 – цилиндрический облучатель, 7 – лучевой затвор, 8 – корпус затвора, 9 – пробка, 10 – механизм подъема, 11 – блоки, 12 – тросы

При проведении исследований по получению гамма-облученных механоактивированных прекурсоров мощность дозы γ -облучения составляла 1 Гр/с. Уровень воздействия γ -квантов характеризовали поглощенными дозами D γ , которые составляли: 1·10³ Гр, 5·10³ Гр, 2·10⁴ Гр и 5·10⁴ Гр. При облучении температура в активной зоне установки контролировалась термопарным методом. Температура в активной зоне составляла 40 °C.

2.4 Список использованных источников

1. **Lu, L.** Toward a Quantitative Understanding of Mechanical Behavior of Nanocrystalline Metals / L. Lu, M. Dao, R. J. Asaro, J. T. Hosson, E. Ma. // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55 – P. 4041–4065.

2. Валиев, Р. З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства: монография / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – Москва : ИКЦ «Академкнига», 2007. - 397 с.

3. Салищев, Г. А. Формирование субмикрокристаллической структуры в титане и титановых сплавах и их механические свойства / Г. А. Салищев // МиТОМ. – 2006. – № 2. – С. 19–26.

4. **Leyens, C.** Titanium and Titanium Alloys : Manfred Peters / C. Leyens, M. Peters // Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. – 2003. – 514 p.

5. Валиев, Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией: монография / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – Москва : Логос, 2000. – 272 с.

6. **Koch, C. C.** Materials synthesis by mechanical alloying / C. C. Koch // Annual Review of Materials Science. – 1989. – Vol. 19. – P. 121–143.

7. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ: учебник / В. В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203–216.

8. **Loginova**, **M. V.** Analysis of the Influence of High Temperature Synthesis Parameters on the Structure Formation in the Mechanically Activated 3Ti+Al Powder Mixture / M. V. Loginova, V. Yu. Filimonov, V. I. Yakovlev, A. A. Sytnikov, A. Z. Negodyaev, D. V. Shreifer // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 788. – P. 117–122.

9. **Takaki, S.** Limit of dislocation density and ultra-grain-refining on severe deformation in iron / S. Takaki // Materials Science Forum. – 2003. – Vol. 426-432. – P. 215–222.

10. Дмитриев, А. Н. Физическая мезомеханика фрагментации массопереноса при высокоэнергетическом контактном взаимодействии / А. Н. Дмитриев, К. П. Зольников, С. Г. Псахье, С. В. Гольдин, Н. З.

Ляхов, В. М. Фомин, В. Е. Панин // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т. 4, № 6. – С. 57–66.

11. Колобов, Ю. Р. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов : монография / Ю. Р. Колобов, Валиев Р. З., Грабовецкая Г.П. : Ин-т физики прочности и материаловедения. – Новосибирск : Наука, 2001. – 228 с.

12. **Максимов, Э. И.** О самовоспламенении термитных составов / Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро // Журнал физической химии. – 1966. – Т. 40, № 2. – С. 468–470.

13. Гаспарян, А. Г. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al / A. Г. Гаспарян, А.С. Штейнберг // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24, № 3. – С. 67–74.

14. **Итин, В. И.** Использование горения и теплового взрыва для синтеза интерметаллических соединений и лигатур на их основе / В. И. Итин, А. Д. Братчиков, Л. Н. Постникова // Порошковая металлургия. – 1980. – № 5. – С. 24–28.

15. Вьюшков, Б. В. Об особенностях влияния предварительной механической активации шихты на параметры CBC-процесса, структуру и свойства многокомпонентного кермета марки СТИМ-5 / Б. В. Вьюшков, Е. А. Левашов, А. Г. Ермилов, А. Н. Питюлин, И. П. Боровинская, К. Н. Егорычев // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 63–67.

16. **Егорычев, К. Н.** Влияние механического активирования на взаимодействие в системе молибден-кремний / К. Н. Егорычев, В. В. Курбаткина, Е. Ю. Нестеренко // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1996. – № 1. – С. 71–74.

17. **Итин, В. И.** Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан-никель / В. И. Итин, Т. В. Монасевич, А. Д. Братчиков // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т. 30, № 5. – С. 48–51.

18. **Григорьева, Т. Ф.** Влияние механохимической активации на концентрационные границы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Т. Ф. Григорьева, М. А. Корчагин, А. П. Баринова, Н. З. Ляхов // Доклады РАН. – 1999. – Т. 369, № 3. – С. 345–347.

19. **Korchagin, M. A.** The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes / M. A. Korchagin, T. F. Grigorieva, A. P. Barinova, N. Z. Lyakhov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -2000. - Vol. 9, $N_{2} 3. - P. 307-320$.

20. Корчагин, М. А. Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / М. А. Корчагин, Т. Ф. Гри-

горьева, А. П. Баринова, Н. З. Ляхов // Доклады РАН. – 2000. – Т. 372, № 1. – С. 40–42.

21. **Bernard, F.** Mechanical alloying in SHS research / F. Bernard, E. Gaffet // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. $-2001. - N_{\odot} 2. - P. 109-131.$

22. **Корчагин, М. А.** Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 51–58.

23. **Корчагин, М. А.** Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 60–67.

24. 29. **Филимонов, В. Ю.** Макрокинетика твердофазного синтеза активированной смеси 3Ni+Al в режиме теплового взрыва / В. Ю. Филимонов, М. А. Корчагин, Е. В. Смирнов, Н. З. Ляхов // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 90–98.

25. **Корчагин, М. А.** Тепловой взрыв механически активированной смеси 3Ni + Al / M. А. Корчагин, В. Ю. Филимонов, Е. В. Смирнов, Н. З. Ляхов // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 48–53.

26. Ляхов, Н. З. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе : монография / Н. З. Ляхов, Т. Л. Талако, Т. Ф. Григорьева. – Новосибирск : Параллель, 2008. – 168 с.

27. White, J. D. E. Thermal explosion in Al-Ni system: Influence of mechanical activation / J. D. E. White, R. V. Reeves, S. F. Son, A. S. Mukasyan // Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 113. – P. 13541–13547.

28. **Mukasyan, A. S.** Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al-Ni system: Influence of mechanical activation / A. S. Mukasyan, J. D. E. White, D. Y. Kovalev, N. A. Kochetov, V. I. Ponomarev, S. F. Son // Physica B: Condensed Matter. – 2010. – Vol. 405. – P. 778–784.

29. **Shteinberg, A. S.** Kinetics of high temperature reaction in Ni-Al System: Influence of mechanical activation / A. S. Shteinberg, Ya-Cheng Lin, S. F. Son, A. S. Mukasyan // Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Vol. 114. – P. 6111–6116.

30. Filimonov, V. Yu. High temperature synthesis of single-phase Ti3Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture /

V. Yu. Filimonov, M. A. Korchagin, I. A. Dietenberg, A. N. Tyumentsev, N. Z. Lyakhov // Powder Technology. – 2013. – Vol. 235. – P. 606–613.

31. **Korchagin, M. A.** Application of self-propagating high-temperature synthesis and mechanical activation for obtaining nanocomposites / M. A. Korchagin, D. V. Dudina // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2007. – Vol. 43. – P. 176–187.

32. **Mukasyan, A. S.** Mechanical activation and gasless explosion : Nanostructural aspects / A. S. Mukasyan, B. B. Khina, R. V. Reeves, S. F. Son // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 174. – P. 677–686.

33. **Filimonov, V. Yu.** Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of Ni3Al in the thermal explosion mode / V. Yu. Filimonov, M. A. Korchagin, E. V. Smirnov, A. A. Sytnikov, V. I. Yakovlev, N. Z. Lyakhov // Intermetallics. – 2011. – Vol. 19. – P. 833–840.

34. **Charlot, F.** In situ time-resolved diffraction coupled with a thermal i.r. camera to study mechanically activated SHS reaction : Case of Fe-Al binary system / F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet, D. Klein, J. C. Niepce // Acta Materialia. – 1999. – Vol. 47. – P. 616–629.

35. **Gras, C.** Combustion wave structure during the MoSi2 synthesis by Mechanically-Activated Self-propagating High-temperature Synthesis (MASHS) : In situ time-resolved investigations / C. Gras, E. Gaffet, F. Bernard // Intermetallics. – 2006. – Vol. 14. – P. 521–529.

36. **Gauthier, V.** In-situ time resolved X-ray diffraction study of the formation of the nanocrystalline NbAl₃ phase by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis reaction / V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, C. Josse, J. P. Larpin // Materials Science and Engineering A. – 1999. – Vol. 272. – P. 334–341.

37. **Turrillas, C. C. X.** Al-Ni intermetallics obtained by SHS; A time-resolved X-ray diffraction study / C. C. X. Turrillas, G. B. M. Vaughan, A. E. Terry, A. Kvick, M. A. Rodriguez // Intermetallics. – 2007. – Vol. 15. – P. 1163–1171.

38. Анчаров, А.И. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами : монография / А.И. Анчаров. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2010. – 424 с.

39. **Filimonov, V. Yu.** Microwave assisted combustion synthesis in mechanically activated 3Ti + Al Powder Mixtures: Structure Formation Issues / V. Yu. Filimonov, A. A. Sitnikov, A. V. Afanas'ev, M. V. Loginova, V. I. Yakovlev, A. Z. Negodyaev, D. V. Schreifer, V. A. Solov'ev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 23, N 1. – P. 18–25.

40. **Мамонтов, А. П.** Эффект малых доз ионизирующего излучения : монография / А. П. Мамонтов, И. П. Чернов. – М. : Энергоатомиздат, 2001. – 286 с.

41. Лейман, К. В. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов : монография / К. В. Лейман. – М. : Атомиздат, 1979. – 296 с.

42. **Кирсанов, В. В.** Процессы радиационного дефектообразования в металлах : монография / В. В. Кирсанов, А. Л. Суворов, Ю. В. Трушин. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 272 с.

43. **Ибрагимов, Ш. Ш.** Радиационные повреждения металлов и сплавов : монография / Ш. Ш. Ибрагимов, В. В. Кирсанов, Ю. С. Пятилетов. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 240 с.

44. Видерзих, Г. Фазовые превращения при облучении : монография / Г. Видерзих, Н. К. Лэм, Ж. Мартэн. – Челябинск : Металлургия, 1989. – 312 с.

45. Шалаев, А. М. Радиационно-стимулированная диффузия в металлах : монография / А. М. Шалаев. – М. : Атомиздат, 1972. – 148 с.

46. **Loginova, M. V.** The evolution of structural and phase states of titanium aluminides after γ irradiation in small doses / Loginova M. V., Yakovlev V. I., Sitnikov A. A., Sobachkin A. V., Ivanov S. G., Negodyaev A. Z., Gradoboev A. V. // The Physics of Metals and Metallography. - 2017. - Vol. 118. No 2. – P. 170–175.

47. **Gradoboev**, **A.** V. Influence of preliminary irradiation by gamma-quanta on development of catastrophic failures during operation of IR-LEDs / A. V. Gradoboev, A. V. Simonova // Journal of physics: conference series. -2017. - Vol. 830, $N \ge 1. - P. 112-132$.

48. Логинова, М. В. Формирование структурных состояний в механоактивированных порошковых смесях ТІ + AL, подвергнутых гамма-облучению / М. В. Логинова, В.И. Яковлев, В. Ю. Филимонов, А. А. Ситников, А. В. Собачкин, С. Г. Иванов, А. В. Градобоев // Письма о материалах. – 2018. – Т. 8, № 2. – С. 128–134.

49. Логинова, М. В. Структурное состояние активированной порошковой смеси Ті + Аl при изменении времени механоактивации и доз гамма-облучения / М. В. Логинова, А. В. Собачкин, А. А. Ситни-ков, В. И. Яковлев, В. Ю. Филимонов, С. Г. Иванов, А. Ю. Мясников, А. З. Негодяев, А. В. Градобоев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2018. – Т. 15, № 1. – С. 68–73.

50. **Loginova, M. V.** X-ray diffraction analysis of the influence of the absorbed γ -irradiation dose on TI₃AL structural characteristics / M. V. Loginova, V. I. Yakovlev, A. A Sitnikov, V. Y. Filimonov, A. V. Sobach-

kin, A. V. Gradoboev // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. -2018. -Vol. 12, N 3. -P. 480–484.

51. Бибергаль, А. Б. Изотопные гамма-установки : монография / А. Б. Бибергаль, В. И. Синицын, Н. И. Лещинский. - Москва : Госатомиздат, 1960. – 138 с.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ СИСТЕМЫ ТІ–АІ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ СВС

3.1 Общая характеристика интерметаллидов системы Ti-Al

Одним из наиболее перспективных направлений в области разработки новых металлических материалов с высоким уровнем жаростойкости и термической стабильности является создание интерметаллидных сплавов системы Ti–Al [1–5]. Эти сплавы в ближайшем будущем могут составить серьезную конкуренцию суперсплавам на основе никеля, так как алюминиды титана более легкие, не требуют для легирования дорогостоящих и дефицитных элементов. Кроме того, они обладают высокой коррозионной стойкостью, стойкостью к высокотемпературному окислению, а также имеют высокий модуль упругости и прочности. Алюминиды титана можно успешно использовать в виде литых изделий, например, клапанов сверхмощных двигателей внутреннего сгорания; в качестве жаростойких покрытий на лопатках газотурбинных двигателей, подвергающихся воздействию высокотемпературных газовых потоков; как конструкционный материал, работающий при статических нагрузках и больших температурах.

Изучению фазовых превращений в сплавах Ti–Al уделяется большое внимание, т.к. алюминиды титана (TiAl, Ti₃Al, TiAl₃) и сплавы на их основе относятся к новому классу легких жаропрочных материалов, которые предназначены для работы при температурах 600...1100 °C. Система Ti–Al (рисунок 3.1) характеризуется наличием основных соединений: Ti₃Al, TiAl и TiAl₃ [6, 7].

Соединения TiAl₃ и TiAl образуются по перитектическим реакциям соответственно при 1340 °C и 1460 °C, Ti₃Al – по перитектоидной при ~ 1255 °C. Алюминий повышает температуру перехода α Ti \leftrightarrow β Ti до 1080 °C [7, 8].

Наиболее значимыми являются Ti₃Al и TiAl. Соединение Ti₃Al имеет гексагональную решетку, TiAl – тетрагональную, TiAl₃ – объемно-центрированную. Существование упорядоченной α_2 -фазы (Ti₃Al) установлено в интервале концентраций 5...25 % Al. Образование интерметаллида Ti₃Al происходит в результате перитектоидного превращения по реакции $\beta + \gamma \rightarrow \alpha_2$ при температуре ~ 1255 °C. Механические свойства интерметаллида Ti₃Al меняются в широких пределах ($\sigma_{\rm B} = 220...600$ МПа, $\delta = 0...0,5$ %), так как при комнатной температуре они зависят от многих параметров: изменение микроструктуры, изменение величины и формы зерна, а также наличие примесей. Модули упругости в меньшей степени зависят от указанных выше факторов и

составляют Е = ~ 140 ГПа, G = ~ 52,5 ГПа, плотность Ti₃Al равна 4,20 г/см³. Пластичность Ti₃Al повышается при термомеханической обработке или обработке методами порошковой металлургии за счет создания мелкозернистой структуры. В области хрупкого разрушения (при 400 °C) относительное удлинение интерметаллида с мелким зерном достигает 3,2 %, а при переходе к вязкому разрушению (при температурах 600...650 °C) относительное удлинение возрастает с 15 до 45 %.



титан-алюминий

Интерметаллид TiAl (γ-фаза) образуется в результате двух перитектических превращений в богатой титаном области: ж + $\beta \rightarrow \alpha$ (при 1475 °C) и ж + $\alpha \rightarrow \gamma$ (при 1447 °C). Алюминий повышает температуру перехода α Ti $\leftrightarrow \beta$ Ti до 1080 °C. Исходя из диаграммы состояния системы, область гомогенности этого интерметаллида довольно велика и при комнатной температуре составляет от 50 до 66 % ат. TiAl обладает значительной высокотемпературной прочностью и относительно низкой пластичностью при нормальной температуре: так, при 1073 К $\sigma_{0,2}$ = 400 МПа, а при 1700 К $\sigma_{0,2}$ = 200 МПа. Относительное удлинение при нормальной температуре составляет 0,5...1%. Твердость интерметаллида TiAl при нормальной температуре составляет 180 HV и повышается при увеличении содержания алюминия. При концентрации алюминия свыше 38 мас. % твердость достигает величины 210 HV. При температуре 973 К фаза TiAl переходит из хрупкого состояния в пластичное. Плотность при стехиометрическом составе составляет 3800 кг/м³. В указанном интерметаллиде приблизительно 70 % металлической и 30 % ковалентной связи. Ковалентная связь обеспечивает соединению жаропрочность, коррозионную стойкость и износостойкость, а металлическая – некоторую вязкость и способность к пластическому деформированию [9–11]. Механические свойства алюминидов титана улучшают легированием Hf, Mo, Nb ,Ta, V, W, Zr и некоторыми другими элементами.

Вопросам высокотемпературного синтеза алюминидов титана различной стехиометрии с использованием различных методов посвящено большое количество исследований [12–21]. При этом традиционным методом CBC удалось получить лишь строго монофазное соединение TiAl₃ [12–14]. Строго монофазный продукт Ti₃Al (α_2 -фаза) удалось получить лишь в случае применения метода CBЧ сверхбыстрого нагрева смеси [15, 19], либо в случае применения MACBC [22]. Авторам работ [21, 23] не удалось получить строго монофазное соединение TiAl указанными методами. В то же время из всех стабильных соединений именно это соединение является наиболее практически значимым, прежде всего, как тугоплавкое, с одной стороны, и жаропрочное – с другой [3, 5]. Таким образом, изучение механизмов структурообразования в указанной бинарной системе является актуальной задачей.

3.2 Влияние состава исходной шихты Ti + Al на структурнофазовое состояние продуктов реакции при реализации высокотемпературного синтеза

Особенности процессов структурообразования и состав продуктов синтеза в бинарных порошковых смесях в значительной степени зависят от соотношения компонентов [15, 21]. Однако ситуация значительно усложняется в случае предварительной активации порошковых систем. Силовое воздействие на порошковую смесь приводит к формированию неравновесных дефектов структуры компонентов [24], что, в свою очередь, может изменять границы растворимости компонентов в фазах продукта [25–27]. Эта проблема на сегодняшний день является малоизученной, и вопрос о возможности применения равновесных диаграмм к анализу процессов фазообразования для предварительно активированных бинарных смесей остается открытым.

Как следует из структуры равновесной диаграммы системы Ti–Al (рисунок 3.1), фаза TiAl имеет широкую область гомогенности, которая расширяется с ростом температуры вплоть до 1370 °C, а перитектический распад фазы происходит при температуре 1450 °C. Для выбора оптимального состава использовали следующий критерий. При температуре 500 °C (рисунок 3.1) границы растворимости алюминия в фазе приблизительно определяются интервалом от 47 до 55 ат. %. На первом этапе производился высокотемпературный синтез для смесей, активированных в полностью идентичных условиях: энергонапряженность мельницы 40 g, время активации 7 мин. Анализировались дифрактограммы продуктов синтеза, соответствующих пяти составам внутри интервала области гомогенности: Al (32, 34, 36, 38, 40 мас. %) + Ti. Из полученных дифрактограмм выбиралась наиболее близкая к монофазному составу продукта.

На рисунке 3.2 представлены характерные дифрактограммы, соответствующие трем составам исходной смеси.



Рисунок 3.2 – Дифрактограммы продуктов синтеза с разным составом исходной шихты: 1) Al (32 мас. %) + Ti; 2) Al (36 мас. %) + Ti; 3) Al (40 мас. %) + Ti

Как следует из дифрактограмм, при составе исходной шихты Al (32 мас. %) + Ті результатом синтеза является многофазный продукт. При составе исходной шихты Al (40 мас. %) + Ті в продукте реакции преобладает TiAl, однако присутствуют отражения Ti₃Al и Ti. Причем,

так же как и в предыдущем случае, система находится в неравновесном состоянии, с наличием рентгеноаморфного гало на малых углах. При составе Al (36 мас. %) + Ti основным продуктом является интерметаллид TiAl, хотя наблюдается присутствие незначительного количества метастабильной фазы Ti₃Al₅.

В таблице 3.1 приведены результаты дифракционного анализа фазового состава синтезированных продуктов в предварительно механоактивированных при 40 g порошковых смесях различного состава.

Таблица 3.1 – Фазовый состав синтезированных продуктов в порошковых смесях различного состава, предварительно механоактивированных в течение 7 минут при энергонапряженности мельницы 40 g

Идентифицированные фазы после синтеза составов:								
Al (32 мас.	Al (34 мас.	Al (36 мас.	Al (38 мас.	Al (40 мас.				
%) + Ti	%) + Ti	%) + Ti	%) + Ti	%) + Ti				
TiAl;	TiAl:		TiAl:	TiAl:				
Ti ₃ Al;	TiAla:	TiAl;	Ti ₃ Al:	Ti ₃ Al:				
Ti;	Ti ₂ Al	Ti ₃ Al ₅	Ti	Ti				
TiAl ₃	1152 11		11					

Таким образом, экспериментально выявлено, что оптимальным составом является состав Al (36 мас. %) + Ti, который использовался в исследованиях по получению прекурсоров под воздействием концентрированных источников энергии для реализации CBC.

3.3 Исследование влияния времени предварительной механоактивационной обработки на структурно-фазовое состояние исходной порошковой смеси в системе Ti–Al

Предварительная механоактивационная обработка, проводимая в высокоэнергетических шаровых мельницах, способствует созданию активных состояний в твердом теле, позволяет изменять структуру и состав получаемых продуктов, получать порошковые композиционные наноразмерные материалы с уникальными свойствами [28–30]. 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 [31–38]. Применение механокомпозитов в качестве прекурсоров при проведении высокотемпературного синтеза увеличивает возможности протекания химических реакций в твердофазном режиме, а именно: расширяет концентрационные пределы горения, меняет температуру и скорость горения, температуру воспламенения и др. [39–43].

Для проведения экспериментальных исследований по получению прекурсоров основным управляющим параметром активационного воздействия на порошковую смесь Ti + Al являлась продолжительность механической активации (время воздействия составляло 1, 4, 7, 10 и 13 мин.), энергонапряженность мельницы составляла 40 g.

Структурно-фазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-6, с СиКа-излучением ($\lambda = 1,5418$ Å) с применением пакета программ PDWin и Size&Strain, предназначенных для уточнения прецизионных параметров элементарной ячейки и расчета значений тонкой структуры [44, 45].

Изменение морфологии порошковой смеси в зависимости от времени механической активации изучалось на образцах насыпной плотности с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 50, снабженного микроанализатором EDS X-Act (Oxford Instruments) с Si-drift детектором.

Рентгеноспектральный микроанализ материалов проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50, снабженном микроанализатором EDS X-Act (Oxford Instruments).

На рисунке 3.3 приведены дифрактограммы исходной порошковой смеси состава Ti 64 мас. % + Al 36 мас. % и смесей идентичного состава, механоактивированных в течение 1; 4; 7; 10; 13 мин. при энергонапряженности мельницы 40 g.



Рисунок 3.3 – Дифрактограммы смеси состава Ti + Al (исходной и механоактивированных при энергонапряженности мельницы 40 g).

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 и уширению пиков (рисунок 3.3), что свидетельствует о наличии неравновесных дефектов в продуктах размола и уменьшении размеров кристаллитов. При увеличении времени механоактивации до 10 мин. и 13 мин. на дифрактограммах наблюдается уменьшение интенсивностей пиков Al, и, наряду с отражениями Ti и Al, появляются пики интерметаллида Ti₃Al. Это выражается в увеличении интенсивности дифракционных максимумов, вклад в которые вносят отражения Ti и Ti₃Al.

На основании анализа дифрактограмм были проведены расчеты структурных параметров элементарных ячеек для титана и алюминия при времени механоактивации 1; 4; 7 мин. (таблицы 3.2, 3.3). Времена механоактивации 10 мин. и 13 мин. в расчетах параметров структуры не рассматривались по причине формирования соединения Ti₃Al.

1			1 1	1	0	
Парамет- ры ячей- ки	Структурные параметры титана					
	исходный порошок	после МА 1 мин. 40 g	после МА 4 мин. 40 g	после МА 7 мин. 40 g	Эталон Ті Sys: Hex- agonal	
а, нм	29,52	29,55	29,55	29,56	29,51	
с, нм	46,83	46,85	46,95	46,81	46,82	
V, нм ³	35338	35443	35490	35475	35300	

Таблица 3.2 – Структурные параметры Ті в порошковой смеси на различных временах механоактивации при энергонапряженности 40 g

Таблица 3.3 – Структурные параметры Al в порошковой смеси на различных временах механоактивации при энергонапряженности 40 g

Парамет- ры ячей- ки	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	
а, нм	40,53	40,54	40,55	40,46	40,49	
V, нм ³	66595	66651	66699	66253	66600	

До 4 минут 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 Ті 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 (рисунок 3.4).



Рисунок 3.4 – Изменение ПШПВ титана и алюминия в зависимости от времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 40 g

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 (таблица 3.3).

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 (рисунок 3.5). При энергонапряженности мельницы 40 g измельчение зерен происходит главным образом на первых минутах механоактивации. Далее размеры зерен меняются незначительно.



Рисунок 3.5 – Изменение размеров кристаллитов (а) и уровня микродеформаций компонентов (б) в зависимости от времени механоактивации при энергонапряженности мельницы 40 g

На рисунке 3.6 представлены характерные этапы эволюции микроструктуры смеси в процессе механической активации. Изображения получены в контрасте отраженных электронов, что позволяет идентифицировать их приблизительный элементный состав: имеющий больший атомный номер титан выглядит светлее, чем алюминий, который имеет меньший атомный номер.

Частицы титана в исходной смеси (рисунок 3.6, а) имеют неправильную форму. До 40 с активации происходит процесс коагуляции частиц (как одинаковых, так и разнородных элементов) и формирования объемных структур, однако компоненты смеси еще можно наблюдать раздельно (рисунок 3.6, б). Процесс формирования плоских механокомпозитов завершается по достижению 4 мин. активации. После 4 мин. МА отдельные частицы в смеси уже не наблюдаются (рисунок 3.6, в). Дальнейший рост времени активации не приводит к качественному изменению элементов структуры (рисунок 3.6, г), наблюдается лишь незначительный рост размеров плоских композитов.

Для более полного представления о микроструктуре механокомпозитов анализировалось строение и элементный состав сечений образцов. На рисунке 3.7 представлено изображение структуры образца после механоактивации в течение 7 минут при энергонапряженности мельницы 40 g, полученное на поперечном шлифе. Цифрами показаны характерные зоны, которые в дальнейшем будут рассмотрены более подробно.

Рисунок 3.8 соответствует увеличенному изображению зоны 1 рисунка 3.7, где находится механокомпозит, представляющий собой алюминиевую матрицу с распределенными в ней диспергированными частицами титана.



Рисунок 3.6 – Эволюция микроструктуры смеси в процессе механической активации при энергонапряженности мельницы 40 g:

а) – исходная смесь компонентов, б) – смесь после 40 секунд МА,
в) – смесь после 4 мин. МА, г) – смесь после 10 мин. МА



Рисунок 3.7 – Панорамное изображение структуры образца после механоактивации



Рисунок 3.8 – Механокомпозит на основе алюминиевой матрице с диспергированными частицами титана: а) оптическая микроскопия; б) электронная микроскопия

Рисунок 3.9 соответствует увеличенному изображению зоны 2 рисунка 3.7.



Рисунок 3.9 – Строение механокомпозита: темные области – частицы титана, светлые области – алюминиевая матрица

На рисунке 3.10 представлена характерная микроструктура слоистого механокомпозита, полученного при 7 мин. механической активации при энергонапряженности мельницы 40 g. Более светлые зоны – частицы титана, более темные – алюминиевая матрица.

Как следует из рисунков 3.8–3.10, основой композита является алюминиевая матрица, в объеме которой распределены фрагменты частиц титана. Разброс размеров титановых включений значителен, от долей микрометров до десятков микрометров. Крупные частицы титана имеют вытянутую (рисунок 3.10) либо осколочную (рисунок 3.11) форму, тогда как строение мелких частиц характеризуются формой, близкой к сферической. Карта распределения элементов (Al и Ti) по сечению механокомпозита представлена на рисунке 3.11.



Рисунок 3.10 – Строение механокомпозита после 7 мин. механической активации с энергонапряженностью 40 g



Рисунок 3.11 – Карта распределения элементов по сечению образца: а) изображение анализируемого участка, б) карта распределения алюминиевого компонента, в) карта распределения титанового компонента

В данном случае 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. По причине наличия крупных включений титановых частиц говорить об идеальном смешении компонентов не представляется возможным. В то же время, указанные включения являются единичными, и большая часть компонентов перемешана на субмикронном уровне. Как следует из рисунков 3.8–3.11, пластичная алюминиевая матрица создает условия для идеального контакта реагентов, и сформировавшийся механокомпозит можно рассматривать как элементарный реактор, в объеме которого созданы максимально благоприятные условия для твердофазной диффузии.

3.4 Влияние гамма-облучения на структурно-фазовое состояние предварительно механоактивированной порошковой смеси системы Ti-Al

На рисунке 3.12 приведены дифрактограммы смеси состава Ti (64 мас. %) + Al, механоактивированной в течение 1; 4; 7 мин. при энергонапряженности 40 g и последующего γ-облучения с мощностью 1 Гр/с до поглощенных доз Dγ: 1·10³; 5·10³; 2·10⁴; 5·10⁴ Гр.



Рисунок 3.12 – Дифрактограммы порошковых смесей состава Ti (64 мас. %) + Al, активированных в режимах 1 мин. MA (a), 4 мин. MA (б) и 7 мин. MA (в) при энергонапряженности 40 g после воздействия γ-облучения

После воздействия γ-облучения на смесь, активированную 1 мин. (рисунок 3.12, а), наблюдается немонотонное снижение и рост интенсивностей главных дифракционных пиков в зависимости от поглощенной дозы. Для смесей, активированных в течение 4 мин. и 7 мин. (рисунок 3.12, б), наблюдается увеличение интенсивности рефлексов при увеличении дозы поглощения. Увеличение интенсивностей свидетельствуют о повышении кристалличности структуры компонентов смеси в процессе γ-облучения. Аномально уширенные пики косвенно свидетельствуют о сохранении наноструктурного состояния кристаллитов и о наличии остаточных микродеформаций.

Согласно рисунку 3.13, при увеличении дозы ү-облучения наблюдаются несистематические колебания параметров межплоскостных расстояний обоих компонентов.



Рисунок 3.13 – Изменение межплоскостных расстояний Ti (101) (a) и Al (200) (б) в смеси, механоактивированной с энергонапряженностью 40 g, в зависимости от поглощенной дозы

Для титана (1 мин. MA) с увеличением поглощенной дозы происходит незначительное уменьшение межплоскостных расстояний (d). При 4 мин. и 7 мин. МА на малых дозах зависимость носит немонотонный характер, после облучения с дозами от $2 \cdot 10^4$ Гр до $5 \cdot 10^4$ Гр величины межплоскостных расстояний для 1; 4; 7 мин. МА смесей выравниваются и стремятся к эталонному Тi (1-1197): d (101) = 22,4 нм. Аналогичная картина наблюдается и для алюминия (эталон Al (1-1180): d (200) = 20,24 нм).

Расчет прецизионных параметров облученных механоактивированных образцов показал, что в процессе воздействия γ-облучения происходит изменение структурных состояний компонентов. У титана, механоактивированного в течение 4 мин. и 7 мин. (рисунок 3.14, а), при воздействии малых доз происходит сжатие решетки, затем решетка увеличивается и снова уменьшается.



Рисунок 3.14 – Изменение объемов кристаллических решеток компонентов смеси, механоактивированной при энергонапряженности 40 g, в зависимости от поглощенной дозы: а) титановый компонент, б) алюминиевый компонент

При 1 мин. МА для титанового компонента происходит незначительное увеличение объема решетки на малых дозах. После воздействия дозы D $\gamma = 5 \cdot 10^3$ Гр объем решетки уменьшается. При воздействии дозы D $\gamma = 5 \cdot 10^4$ Гр для образцов, механоактивированных в течение 1 мин. и 7 мин., объем решетки титанового компонента близок к эталонному V_{Ti} = 35221 нм³. Для алюминиевого компонента (рисунок 3.14, б) при воздействии дозы D $\gamma = 5 \cdot 10^4$ Гр для образцов, механоактивированных в течение 1 мин. и 7 мин., объемы решеток стремятся к эталонному V_{Al} = 66492 нм³. Для 4 мин. МА схожие с эталоном значения наблюдаются при D $\gamma = 2 \cdot 10^4$ Гр.

Расчет тонкой структуры Ті и Al позволил установить, что с изменением дозы облучения наблюдается изменение средних размеров кристаллитов (рисунок 3.15, а; рисунок 3.16, а).



Рисунок 3.15 – Изменение размеров кристаллитов (а) и уровня микронапряжений (б) титана в смеси, механоактивированной при энергонапряженности 40 g, в зависимости от поглощенной дозы

У титанового компонента для 1 мин. МА изменение размеров кристаллитов носит немонотонный характер на всем диапазоне облучения, с незначительным увеличением и уменьшением. Для 4 мин. МА на малых дозах облучения происходит небольшое уменьшение размеров, а для 7 мин. МА, напротив, их незначительное увеличение. После воздействия дозы D $\gamma = 5 \cdot 10^3 \Gamma p$ (рисунок 3.15, а) средние размеры кристаллитов в пределах погрешности остаются без изменений для 4 мин. и 7 мин. механической активации. Уровень микронапряжений титана (рисунок 3.16, б) для всех времен МА увеличивается на малых дозах, затем при поглощенной дозе D $\gamma = 5 \cdot 10^3 \Gamma p$ уровень микронапряжений немонотонно снижается.



Рисунок 3.16 – Изменение размеров кристаллитов (а) и уровня микронапряжений (б) алюминия в смеси, механоактивированной при энергонапряженности 40 g, в зависимости от поглощенной дозы

У алюминия, активированного в течение 1 мин. и 4 мин. МА, при воздействии дозы $D\gamma = 1 \cdot 10^3$ Гр средние размеры зерна остаются в диапазоне менее 100 нм. Далее при воздействии доз в интервале от $D\gamma = 5 \cdot 10^3$ Гр до $D\gamma = 5 \cdot 10^4$ Гр происходит их уменьшение. Для алюминия,

активированного в течение 7 мин., на малых дозах размеры зерен также уменьшаются незначительно. При увеличении дозы свыше $D\gamma = 2 \cdot 10^4 \, \Gamma p$ для всех времен МА наблюдается незначительный рост размеров кристаллитов (рисунок 3.16, а).

Уровень микронапряжений для алюминиевого компонента для всех времен МА при малых дозах поглощения увеличивается, при этом, по мере увеличения воздействия дозы, наблюдается уменьшение уровня микронапряжений (рисунок 3.16, б).

На рисунках 3.17–3.18 представлено изменение структуры механокомпозитов после у-облучения.



Рисунок 3.17 – Эволюция микроструктуры механокомпозита в процессе γ -облучения: а), б) исходная микроструктура; в), г) облучение дозой $D\gamma = 1.10^3 \Gamma p$

Анализ микроструктур механокомпозитов позволил установить, что в процессе увеличения дозы облучения происходит диспергирование крупных включений титанового компонента с образованием мелких фрагментов размером от 3 до 10 мкм. При этом острые грани частиц округляются, приобретая форму, близкую к сферической. Можно предположить, что радиационно-стимулированная диффузия приводит к растворению частиц титана в алюминиевой матрице, с образованием твердого раствора.



Рисунок 3.18 – Эволюция микроструктуры механокомпозита в процессе γ -облучения: а), б) облучение дозой D $\gamma = 5 \cdot 10^3 \Gamma p$, в), г) облучение дозой D $\gamma = 2 \cdot 10^4 \Gamma p$

3.5 Металлография прекурсоров состава Ti + Al, подверженных высокоэнергетическим воздействиям

Пробоподготовку образцов для металлографического анализа осуществляли по оригинальной методике, разработанной в результате анализа литературных данных по пробоподготовке металлографических образцов [46–50]. Исследования микроструктуры образцов на поперечном шлифе проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan MIRA и программно-аппаратном комплексе «Thixomet Pro», по методикам [51–55]. СЭМ-изображения микроструктур порошков получены с детектора отраженных электронов, что позволяет визуально идентифицировать элементный состав. На рисунке 3.19 представлена структура исходной порошковой смеси состава Ti + Al. Светлые частицы представляют области титана, темные – области алюминия.



Рисунок 3.19 – Микроструктура смеси исходных порошков Ti и Al, снятая в режиме BSE

На рисунке 3.20 представлена характерная структура смеси этого же состава после механической активации в течение 7 мин.



Рисунок 3.20 – Микроструктура механокомпозита Ti + Al после 7 минут обработки в механоактиваторе при энергонапряженности 40 g: а) микроструктура частиц, б) микроструктура границы контакта в механокомпозите

Из сравнительного анализа рисунков 3.19 и 3.20 следует, что частицы в механокомпозите находятся в непосредственном контакте, тогда как в смеси порошков титан и алюминий склонны к седиментации. Кроме того, в титановых частицах заметно присутствие импрегнированных в процессе механоактивации некоторых объемов алюминия, впоследствии запаянных в объеме титана в результате коагуляции титановых частиц. В алюминиевых частицах, наоборот, очевидно присутствие частиц титана, имеющих субмикронные размеры и оскольчатую форму.

На рисунке 3.21 представлена структура механоактивированной порошковой смеси состава Ti + Al после воздействия гамма-облучения.



Рисунок 3.21 – Микроструктура механокомпозита Ti + Al после 7 мин. обработки в механоактиваторе при энергонапряженности 40 g и последующего радиационного воздействия γ-лучами дозой 1·10³ Гр: а) микроструктура частиц, б) микроструктура границы контакта в механокомпозите

Из рисунка 3.21 следует, что после воздействия гамма-облучения с $D\gamma = 1 \cdot 10^3 \Gamma p$ на механоактивированную смесь (МА 7 мин., энергонапряженность 40 g), граница контакта между частицами имеет несколько размытый вид, так же, как и граница самих частиц. Наиболее вероятное объяснение этому явлению – диффузия дислокаций к границам зерен, которыми являются частицы механокомпозита (о чем свидетельствует пора на алюминиевой частице, рисунок 3.21, б). Кроме диффузии дислокаций, повышенную подвижность приобретают также и атомы самих титана и алюминия, о чем свидетельствует «размытие» границ частиц и алюминиевые включения в частице титана на рисунке 3.21, а).

На рисунке 3.22 представлена структура механоактивированной порошковой смеси состава Ti + Al после воздействия гамма-облучения с большей накопленной дозой.



Рисунок 3.22 – Микроструктура границы контакта частиц титана (светлая) и алюминия (темная) в механокомпозита Ti + Al после 7 мин. обработки в механоактиваторе при энергонапряженности 40 g и последующего радиационного воздействия γ-лучами приведенной дозой 2·10⁴ Гр: а) поры в приграничных областях, б) граница контакта

При увеличении дозы до $D\gamma = 2 \cdot 10^4$ Гр характер и вид границы контакта на макро- и мезо уровнях особых изменений не претерпевает. Однако на микроуровне эффект воздействия γ -облучения увеличивается: вместо единичных пор, имеющих развитое в пространстве строение, наблюдается их частичная коагуляция под действием сил поверхностного натяжения с трансформацией протяженной поры в конгломерат близких к глобулярной форме микропор (рисунок 3.22, а). В порах, прилегающих к границе контакта, наблюдается выделение титановых частиц субмикронного размера, наиболее вероятным механизмом формирования которых является поверхностная (пограничная) диффузия и последующая встречная диффузия атомов титана в дислокационные поры в частице алюминия. Аналогичный процесс наблюдается и в частице титана, однако с учетом того, что диффузионная подвижность атомов титана ниже, чем у алюминия, а коэффициент поверхностного

натяжения – наоборот, выше, то поры в частице титана при дозе облучения $D\gamma = 2 \cdot 10^4 \Gamma p$ имеют протяженное строение (рисунок 3.22, а). Граница контакта частиц титана с алюминием также визуально выглядит более размытой (сравнивая рисунки 3.21 и 3.22), при этом при дозе $D\gamma = 2 \cdot 10^4 \Gamma p$ наблюдается «завихрение» отдельных участков границы контакта частиц наряду с продолжающимся зародышеобразованием частиц титана в диффузионных порах алюминиевой частицы (рисунок 3.22, б).

На рисунке 3.23 представлены результаты элементного анализа для необлученной смеси. Как следует из рисунка, контакт реагентов имеет достаточно четкие границы, однако по результатам элементного анализа можно констатировать, что существует переходная зона характерной толщиной около 3 мкм.



Рисунок 3.23 – Результаты элементного анализа для необлученной смеси (40 g, 7 мин. МА)

На рисунке 3.24 представлены результаты элементного анализа для дозы облучения 2·10⁴ Гр.

Как следует из рисунка, граница контакта является в значительной мере более размытой по сравнению с необлученным образцом. Характерная толщина переходной зоны составляет около 10 мкм. Рост толщины переходной зоны определяется радиационно-стимулированной диффузии под действием гамма-облучения. Следует обратить внимание на отсутствие характерных точек перегиба или плато на кривых распределения содержания компонентов. Последнее означает отсутствие интерметаллидных соединений (о чем свидетельствует рисунок 3.25) и формирование твердых растворов и аморфных фаз в переходной зоне. Од-
нако разрешающей способности методов дифракционного анализа может быть недостаточно для обнаружения крайне незначительного количества соединений.



Рисунок 3.24 – Результаты элементного анализа для облученной смеси (40 g, 7 мин. МА, 2·10⁴ Гр).

В исследовании [56] показано, что в результате механической активации в системе Ni + Al формируется аморфная переходная зона, в объеме которой происходит формирование зародышей соединений, которые невозможно обнаружить методами рентгенофазового анализа. Можно предположить, что аналогичная ситуация имеет место и в системе Ti + Al.



Рисунок 3.25 – Дифрактограмма порошковой смеси состава Al 36 мас. % + Ті, механоактивированной в течение 7 минут при энергонапряженности 40 g после воздействия гамма-облучения с Dγ = 5·10⁴ Гр.

Для более наглядного представления относительной ширины зоны контакта компонентов в механокомпозите от дозы γ-облучения по полученным экспериментальным данным проведена их обработка. Для практической оценки максимальных размеров области генерации были использованы формулы на основе формулы Канайа-Окаямы. В частности, для определения максимального пробега R электрона с энергией E₀ в материале со средним атомным номером Z, средним атомным весом A и плотностью р:

$$R = 0,0276 \frac{AZ^{-8/9}}{\rho} E_0^{5/3}, \text{ мкм}$$
(3.1)

Для оценки максимальной глубины генерации кванта характеристического рентгеновского излучения с энергией возбуждения E_{KP} в рентгеноспектральном микроанализе применяли формулу (3.2):

$$R = 0,276 \frac{AZ^{-8/9}}{\rho} E_0^{5/3} - E_{KP}^{5/3}, \text{ мкм}$$
(3.2)

Полученные в исследовании данные о распределении титана и алюминия в пограничных объемах корректировались с учетом параметров максимального пробега R электрона и максимальной глубины генерации кванта характеристического рентгеновского излучения в алюминии и титане, рассчитанных по формулам (3.1) и (3.2). После статистической обработки результатов анализа и коррекции полученных значений концентраций с учетом оценок областей генерации и глубин генерации для титана и алюминия, была построена гистограмма относительной ширины зоны контакта от дозы воздействия γоблучения (рисунок 3.26) [48–50, 53, 57–61]. За эталон принят механоактивированный образец без γ-обработки.



Рисунок 3.26 – Зависимость относительной ширины зоны контакта компонентов в механокомпозите от дозы γ-облучения

3.6 Список использованных источников

1. **Мухин, В. С.** Основы технологии машиностроения (авиадвигателестроения) / В. С. Мухин. – Уфа : Издательство УГАТУ, 2007. – 459 с.

2. Павлинич, С. П. Применение интерметаллидных титановых сплавов при литье узлов и лопаток ГТД с облегченными высокопрочными конструкциями для авиационных двигателей новых поколений / С. П. Павлинич, М. В. Зайцев // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. – 2011. – Т. 15, № 4. – С. 200–202.

3. **Иванов, В. И.** Эффективность применения жаропрочных сплавов на основе интерметаллидов Ti₃Al и TiAl для работы при температурах 600-800 °C в авиационной технике / В. И. Иванов, К. К. Ясинский //Технология легких сплавов. – 1996. – № 3. – С. 7–12.

4. Полькин, И. С. Алюминиды титана и сплавы на их основе / И. С. Полькин, Б. А. Колачев, А. А. Ильин // Технология легких сплавов. – 1997. – № 3. – С. 32–39.

5. Банных, О. А. Механические свойства литых сплавов γ-TiAl / О. А. Банных, К. Б. Поварова, Г. С. Браславская // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1996. – № 4. – С. 11–14.

6. **Аношкин, Н. Ф.** Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Н. Ф. Аношкин. – Москва : Металлургия, 1980. – 464 с.

7. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник: в 2томах : Т. 1. / Н. П. Лякишев. – Москва : Машиностроение, 1996. – 991 с.

8. Барабаш, О. М. Структура и свойства металлов и сплавов : справочник / О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль. – Киев : Наукова думка, 1986. – 598 с.

9. Цудзимото, Т. Легкие жаропрочные сплавы на основе интерметаллида Ti-Al / Т. Цудзимото // НИИ Металлов. – Токио : ВЦП № 11. – 41192.

10. **Коллингз, Е. В.** Физическое металловедение титановых сплавов / Перевод с английского и под редакцией Б. И. Веркина, В. А. Москаленко. – Москва : Металлургия, 1988. – 222 с.

11. **Колачев, Б. А.** Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин. – Москва : Металлургия, 1981. – 416 с.

12. **Wang, T.** Thermoanalytical and metallographical investigations on the synthesis of TiAl3 from elementary powders / T. Wang, J. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Vol. 99. – P. 20–25.

13. **Che, H. Q.** Microstructural evolution during the ignition/quenching of pre-heated Ti/3Al powders / H. Q. Che, Q. C. Fan // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 475. – P. 184–190.

14. **Medda, E.** Combination of mechanochemical activation and selfpropagating behavior for the synthesis of Ti aluminides / E. Medda, F. Delogu, G. Cao // Materials Science and Engineering A. – 2003. – Vol. 361. – P. 23–28.

15. **Jokisaari, J. R.** Microwave activated combustion synthesis of titanium aluminides / J. R. Jokisaari, S. Bhaduri, S. B. Bhaduri // Materials Science and Engineering A. – 2005. – Vol. 394. – P. 385–392.

16. **Lagosa, M. A.** Synthesis of γ -TiAl by thermal explosion + compaction route: Effect of process parameters and post-combustion treatment on product microstructure / M. A. Lagosa, I. Agotea, M. Gutiérreza, A. Sargsyana, L. Pambaguian // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2010. – Vol. 19, No. 1. – P. 23–27.

17. Novak, P. Mechanism and kinetics of the intermediary phase formation in Ti–Al and Ti–Al–Si systems during reactive sintering / P. Novak, J. Kubasek, J. Serák, D. Vojtech, A. Michalcova // International Journal of Materials Research. – 2009. – Vol. 100, \mathbb{N} 3. – P. 353–355.

18. **Novoselova, T.** Formation of TiAl intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor deposits / T. Novoselova, S. Celotto, R. Morgan, P. Foxa, W. O'Neill // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 436. – P. 69–77.

19. **Vaucher, S.** Reactive synthesis of Ti–Al intermetallics during microwave heating in an E-field maximum / S. Vaucher, M. Stir, K. Ishiza-ki, J. M. Catala-Civera, R. Nicula // Thermochimica Acta. – 2011. – Vol. 522. – P. 151–154.

20. **Illekova, E.** Kinetics of intermetallic phase formation in the Ti/Al multilayers / E. Illekova, J. C. Gachon, A. Rogachev, H. Grigoryan, J. C. Schuster, A. Nosyrev, P. Tsygankov // Thermochimica Acta. – 2008. – Vol. 469. – P. 77–85.

21. **Shi, Q.** Synthesis, microstructure and properties of Ti–Al porous intermetallic compounds prepared by a thermal explosion reaction / Q. Shi, B. Qin, P. Feng, H. Ran, B. Song, J. Wang, Y. Ge. The // Royal Society of Chemistry. – 2015. – Vol. 5. – P. 46339–46347.

22. **Filimonov, V. Yu.** Microwave assisted combustion synthesis in mechanically activated 3Ti + Al Powder Mixtures: Structure Formation Issues / V. Yu. Filimonov, A. A. Sitnikov, A. V. Afanas'ev, M. V. Loginova, V. I. Yakovlev, A. Z. Negodyaev, D. V. Schreifer, V. A. Solov'ev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 23, N 1. – P. 18–25.

23. **Yi, H. C.** Effect of heating rate on the combustion synthesis of Ti-Al intermetallic compounds / H. C. Yi, A. Petric, J. J. Moore // Journal of Material Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 6797–6806.

24. **Kumaran, S.** Nanocrystalline and amorphous structure formation in Ti–Al system during high energy ball milling / S. Kumaran, T. Srinivasa Rao, R. Subramanian, P. Angelo // Powder Metallurgy. – 2005. – Vol. 48. – P. 354–357.

25. Ляхов, Н. З. Влияние механоактивации на процессы фазо-и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / Н. З. Ляхов, Т. Л. Талако, Т. Ф. Григорьева. – Новосибирск : Параллель, 2008. – 168 с.

26. **Korchagin, M. A.** Application of self-propagating high-temperature synthesis and mechanical activation for obtaining nanocomposites / M. A. Korchagin, D. V. Dudina // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2007. – Vol. 43. – P. 176–187.

27. Ломовский, О. И. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами : монография / под редакцией О. И. Ломовского. – Новосибирск : Издательство СО РАН, 2010. – 424 с.

28. **Gras, Ch.** Enhancement of self-sustaining re-action by mechanical activation: case of an Fe Si system / Ch. Gras, E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce // Materials Science and Engineering A. – 1999. – Vol. 264. – P. 94–107.

29. Uvarov, N. F. Size effects in chemistry of heterogeneous systems / N. F. Uvarov, V. V. Boldyrev // Russian Chemical Reviews. – 2001. – Vol. 70, № 4. – P. 265–284.

30. **Курбаткина, В. В.** Получение субмикронных порошков и наноструктурированных гранул на основе NiAl методом CBC из механически активированной смеси / В. В. Курбаткина, Е. И. Пацера, А. Рахимова, А. И. Логачева, Е. А. Левашов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2015. – № 4. – С. 69–74.

31. Aleksandrov, V. V. Mechanochemical synthesis in SHS systems / V. V. Aleksandrov, M. A. Korchagin // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1992. – Vol. 1, № 3. – P. 417–420.

32. Левашов, Е. А. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВСсмесей на основе титана / Е. А. Левашов, В. В. Курбаткина, К. В. Колесниченко // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2000. – № 6. – С. 61–67. 33. **Radev, D. D.** Mechanochemical synthesis and SHS of diborides of titanium and zirconium / D. D. Radev, D. Klissurski // Journal Materials Synthesis and Processing. -2001. - Vol. 9, $\mathbb{N}_{2} 3. - P. 131-136$.

34. **Mukasyan, A. S.** Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al-Ni system: Influence of mechanical activation / A. S. Mukasyan, J. D. E. White, D. Kovalev, N. Kochetov, V. Ponomarev, S. F. Son // Physica B: Condensed matter. – 2010. – Vol. 405. – P. 778–784.

35. Логинова, М. В. Структурное состояние активированной порошковой смеси Тi+Al при изменении времени механоактивации и доз гамма-облучения / М. В. Логинова, А. В. Собачкин, А. А. Ситни-ков, В. И. Яковлев, В. Ю. Филимонов, С. Г. Иванов, А. Ю. Мясников, А. З. Негодяев, А. В. Градобоев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2018. – Т. 15, № 1. – С. 68–73.

36. Вьюшков, Б. В. Об особенностях влияния предварительной механической активации шихты на параметры CBC-процесса, структуру и свойства многокомпонентного кермета марки СТИМ-5 / Б. В. Вьюшков, Е. А. Левашов, А. Г. Ермилов, А. Н. Питюлин, И. П. Боровинская, К. Н. Егорычев // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 63–67.

37. **Итин, В. И.** Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан-никель / В. И. Итин, Т. В. Монасевич, А. Д. Братчиков // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т. 30, № 5. – С. 48–51.

38. **Григорьева, Т. Ф.** Влияние механохимической активации на концентрационные границы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Т. Ф. Григорьева, М. А. Корчагин, А. П. Баринова, Н. З. Ляхов // Доклады РАН. – 1999. – Т. 369, № 3. – С. 345–347.

39. **Shteinberg, A. S.** Kinetics of high temperature reaction in Ni-Al System: Influence of mechanical activation / A. S. Shteinberg, Y. C. Lin, S. F. Son, A. S. Mukasyan // Journal Physical Chemistry A. – 2010. – Vol. 114. – P. 6111–6116.

40. Bokhonov, B. B. Application of mechanical alloying and self-propagating synthesis for preparation of stable decagonal quasicrystals / B.
B. Bokhonov, M. A. Korchagin // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 368. – P. 152–156.

41. **Filimonov, V. Yu** Macrokinetics of solid-phase synthesis of an activated 3Ni + Al mixture in the thermal explosion mode / V. Yu. Filimonov, E. V. Smirnov, M. A. Korchagin, N. Z. Lyakhov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. -2010. - Vol. 46, $N_{\odot} 4. - P. 449-456$.

42. **Terehova, O. G.** Effect of mechanical activation of silicon and niobium on SHS synthesis of niobium silicides / O. G. Terehova, O. A.

Shkoda, Yu. M. Maksimov, L. D. Chalun // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1999. – Vol. 8, № 3. – P. 299–306.

43. Loginova, M. V. Analysis of the influence of high temperature synthesis parameters on the structure formation in the mechanically activated 3Ti + AL powder mixture / M. V. Loginova, V. Yu. Filimonov, V. I. Yakovlev, A. A. Sytnikov, A. Z. Negodyaev, D. V. Shreifer // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 788. – P. 117–122.

44. Дымченко, Н. П. Применение ЭВМ при расчете тонкой кристаллической структуры поликристаллов методом вторых и четвертых моментов / Н. П. Дымченко, Л. М. Шишлянникова, Н. Н. Ярославцева // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – 1974. – Вып. 15. – С. 37–45.

45. Хейкер, Д. М. Рентгеновская дифрактометрия / Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин. – Москва : Физико-математическая библиотека инженера, 1963. – 380 с.

46. **Ayache, J.** Sample Preparation. Handbook for Transmission Electron Microscopy / J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub // Springer Science + Business Media. – 2010. – 360 p.

47. **Dyson, B. F.** Materials Metrology and Standards for Structural Performance / B. F. Dyson, M. S. Loveday, M. G. Gee // Springer Science + Business Media. – 1995. – 340 p.

48. **Lyman, C. E.** Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and analytical electron microscopy: a laboratory workbook / C. E. Lyman, D. E. Newbury, I. Goldstein, D. B. Williams, A. J. D. Romig, J. T. Armstrong, P. Echlin, C. Fiori, D. C. Joy, E. Lifshin, K. R. Peters. – New York and London : Plenum Press, 1990. – 414 p.

49. **McCall, J.** Metallographic specimen preparation / J. McCall, W. M. Mueller. – New York and London : Plenum press, 1974. – 359 p.

50. **Granger, D. A.** Microstructure control in ingots of aluminum alloys with an emphasis on grain refinement / D. A. Granger // Journal of Light Metals. – 1998. – P. 354–365.

51. **Kazakov, A. A.** Industrial Application of Thixomet Image Analyzer for Quantitative Description of Steel and Alloy's Microstructure / A. A. Kazakov, D. Kiselev // Metallography, Microstructure, and Analysis. – 2016. – \mathbb{N} 5. – P. 294–301.

52. **Kazakov, A. A.** Research on the Origin of Nonmetallic Inclusions in High-Strength Low-Alloy Steel Using Automated Feature Analysis / A. A. Kazakov, S. Ryaboshuk, D. Lyubochko, L. Chigintsev // Microscopy and Microanalysis. -2015. -Vol. 21, N 3. -P. 1755–1756.

53. **Kazakov, A. A.** Industrial Application of Thixomet Image Analyzer for Quantitative Description of Steel and Alloys Microstructure / A. A. Kazakov, D. Kiselev // Microscopy and Microanalysis. -2015. - Vol. 21, N_{2} 3. - P. 457–458.

54. **Kazakov, A. A.** Understanding Processing, Structure, Property and Behavior Correlations: Proceedings of the 32nd Annual Convention of the International Metallographic Society Held / A. A. Kazakov, N. H. Luong, E. I. Kasakova, E. M. Zorina // Cincinati, Ohio ASM International. – 1999. – Vol. 27. – P. 133–142.

55. Казаков, А. А. Неметаллические включения и природа дефектов холоднокатаного листа. Часть 1. Дефект «Плена» / А. А. Казаков, П. В. Ковалев, А. Л. Мясников, А. А. Дробинин, С. Д. Зинченко // Черные металлы. – 2006. – № 2. – С. 32–37.

56. **Van Loo, F. J. J.** Diffusion in the Titanium-Aluminum system. Interdiffusion in the composition range between 25 and 100 at.% Ti / F. J. J. Van Loo, G. D. Rieck // Acta Metallurgica. – 1973. – Vol. 27. – P. 73–84.

57. **Ayache, J.** Sample Preparation. Handbook for Transmission Electron Microscopy / J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub. – Springer Science + Business Media. – 2010. – 360 p.

58. **Dyson, B. F.** Materials Metrology and Standards for Structural Performance / B. F. Dyson, M. S. Loveday, M. G. Gee. – Springer Science + Business Media. – 1995. – 340 p.

59. Vander Voort, G. F. Applied metallography / G. F. Vander Voort. – New York : Van Nostrand Reinhold Company, 1986. – 308 p.

60. **Hocheng, H**. Water Jet Machining Advanced / H. Hocheng, H. Y. Tsai, K. R. Chan / Analysis of Nontraditional Machining. – Springer, 2013. – P. 359-404.

61. **Vander Voort, G. F.** Metallography and Microstructure : ASM Handbook. Volume 9. / G. F. Vander Voort. – ASM International Handbook Committee. – 2004. – 2733 p.

ГЛАВА 4. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В ПРЕКУРСОРАХ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

4.1 Высокотемпературный синтез в механоактивированных необлученных прекурсорах системы Ti–Al

Высокотемпературный синтез проводился в режиме теплового взрыва. В качестве нагревательного элемента в системе использовался СВЧ индуктор, позволяющий генерировать электромагнитную энергию в широком диапазоне мощности. Новый подход к анализу критических условий теплового взрыва в гетерогенных и гомогенных системах, при наличии источника нагрева и кинетической функции произвольного вида проведен в работах [1–3].

4.1.1 Тепловые режимы синтеза

На рисунке 4.1 представлены термограммы синтеза исходной порошковой смеси.



Рисунок 4.1 – Характерные термограммы теплового взрыва в порошковых смесях: а) исходная смесь (время МА 0 мин.) для трех измерений; б) активированная смесь для разных времен активации

По данным пяти измерений скорость нагрева смесей составляла около 500 К/мин. Для исходной смеси (рисунок 4.1, а) температура воспламенения составляла $T_{ig} = 528 \pm 12$ °C, максимальные температуры синтеза: $T_{max} = 1140 \pm 20$ °C. Таким образом, температура воспламенения оказалась ниже температуры плавления легкоплавкого алюминия. В исследовании [4] показано, что инициирование теплового взрыва может наблюдаться в твердой фазе по причине высокой скорости предварительного нагрева. При этом было установлено, что ско-

рость нагрева существенным образом влияет на фазовый состав продукта реакции. Однако следует заметить, что в цитированной работе скорости нагрева составляли от 10 до 50 К/мин. В настоящем исследовании, благодаря индукционному нагреву, скорости разогрева почти на порядок выше. Разогревы, которые реализуются в процессе теплового взрыва, составляют около 600 °C, что согласуется с результатами работы [5].

На рисунке 4.1, б) представлены характерные термограммы синтеза, соответствующие различным временам МА. Полученные результаты позволяют констатировать факт снижения температуры воспламенения. Как показано в экспериментальных работах [6–8] и в теоретическом исследовании [2], одной из причин снижения является уменьшение энергии активации реакции под воздействием предварительной механической активации.

Для определения фазового состава и микроструктуры смеси при разных временах изотермического отжига (термическое воздействие) отключение нагревающего элемента при достижении максимальных температур не производилось. После этого нагрев смеси продолжался вплоть до величины равновесной температуры. Таким образом, процесс быстрого синтеза непрерывно переходил в процесс изотермического отжига. Последнее иллюстрируется рисунком 4.2. Отключение источника нагрева проводилось через определенные промежутки времени, что позволяло исследовать микроструктуру и фазовый состав продукта после охлаждения на разных этапах процесса структурообразования.



Рисунок 4.2 – Характерные термограммы синтеза в активированной порошковой смеси Ti + Al (отключение источника производилось через одинаковые промежутки времени)

Очевидно, установившаяся температура (около 1400 °C) выше температуры горения смеси. На участке 0–1 происходят быстропротекающие процессы твердофазного синтеза, и система в состоянии 1 будет находиться в неравновесном состоянии. При переходе из состояния 1 в состояние 4 фазовый состав охлажденного продукта будет непрерывно меняться. Таким образом, фазовый состав и микроструктура охлажденного продукта синтеза будут зависеть от сочетания двух времен:

- Т время механической активации,
- τ время отжига.

4.1.2 Фазовый состав продуктов синтеза

На рисунке 4.3 представлены дифрактограммы продуктов синтеза, соответствующие разным временам отжига т и разным временам предварительной механической активации Т.

Из проведенного рентгенофазового анализа следует, что при отключении системы сразу после завершения химической реакции ($\tau = 0$ мин.) результатом синтеза в активированных смесях Ti + Al является многофазный продукт. Однако в обоих случаях основным продуктом реакции является соединение TiAl₃. В исследованиях [9–11] показано, что независимо от состава смеси именно это соединение является первой кристаллизующейся фазой, как в случае присутствия расплава, так и в случае твердофазной реакции.



Рисунок 4.3 – Дифрактограммы продуктов синтеза для различных времен отжига т после реализации теплового взрыва: а) время активации 4 мин.; б) время активации 7 мин.

В работе [11] предложена равновесная модель последовательности образования фаз в рассматриваемой системе. Однако вполне оче-

видно, что система находится в неравновесном состоянии. Наличие микронапряжений в кристаллических ячейках качественно определяется малыми значениями интенсивностей, высоким диффузным фоном и уширенными дифракционными отражениями фаз. С увеличением времени отжига система стабилизируется. До 2 мин. отжига рост интенсивности пиков сопровождается их сужением, что свидетельствует о переходе системы в стабильное состояние. На дифрактограммах преобладают отражения TiAl, и определяется небольшое количество метастабильной фазы Ti₃Al₅. Однако с ростом времени отжига происходит трансформация дифрактограмм. Наблюдается распад основной γ-фазы (TiAl), идентифицируются уширенные, с малой интенсивностью, отражения Ti₃Al₅, TiAl₃, TiAl, α-Ti. Появление рентгеноаморфного гало на малых углах свидетельствует о возможном формировании неравновесного аморфно-кристаллического состояния фаз интерметаллидов. При дальнейшем увеличении времени отжига перестройка метастабильных фаз продолжается, интенсивность рентгеноаморфного гало и его угловой диапазон увеличиваются. Это качественно может свидетельствовать об уменьшении размеров кристаллитов фаз до наноразмерного уровня, роста микронапряжений и перехода системы к аморфному состоянию.

Однако следует проанализировать и различия представленных дифрактограмм. В работе [12] показано, что состав продукта синтеза существенным образом зависит от времени предварительной активации. Так, строго монофазное соединение TiAl₃ было синтезировано лишь начиная с определенного времени механоактивации. В нашем случае, при времени активации 7 мин. диффузионный фон дифрактограмм гораздо меньше, чем в случае с 4 мин. МА. При этом количество сформировавшихся фаз различается. Особое внимание следует обратить на время отжига 2 мин. В режиме синтеза (7 мин. МА, 2 мин. отжиг) продукт является практически монофазным, с узкими дифракционными пиками, тогда как при времени МА 4 мин. дифрактограмма характеризуется широкими пиками, значительным диффузионным фоном и малоугловым гало. При отжиге 15 мин. структуры дифрактограмм существенным образом отличаются.

Расчет структурных параметров кристаллических ячеек синтезированных продуктов со временем отжига 2 мин. при 4 мин. и 7 мин. предварительной механоактивации при энергонапряженности мельницы 40 g показал, что в результате реализации теплового взрыва в смеси, механоактивированной в течение 7 мин. с энергонапряженностью 40 g, и временем отжига 2 мин., параметры ячейки синтезированного TiAl близки к эталонному (таблица 5.1). В расчетах эталонное значение для TiAl брали по Trans. Am. Inst. Min. Eng., Ogden et. al., 191, 1150, 1951 (База данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0).

Параметры ячейки	Структурные параметры TiAl				
	4 мин. MA 40 g,	7 мин. MA 40 g,	Эталон TiAl Sys:		
	отжиг 2 мин.	отжиг 2 мин.	Tetragonal		
а, нм	39,9	39,8	39,8		
с, нм	40,2	40,5	40,5		
V, нм ³	6414	6402	6401		

Таблица 4.1 – Структурные параметры кристаллической ячейки синтезированного интерметаллида TiAl при изменении времени отжига

Таким образом, с ростом времени отжига происходит сложное изменение фазового состава продукта, в основе которого лежат процессы диффузионной перекристаллизации неравновесных фаз.

В таблице 4.2 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза для разных режимов Т-т при энергонапряженности 40 g.

Как следует из таблицы 4.2, в режимах $\tau = 0$ мин. состав продукта мало зависит от времени механообработки Т. Однако различия проявляются уже при $\tau = 1$ мин. Количество синтезированных фаз минимально при $\tau = 2$ мин. для любых времен активации. Однако фазовый состав является наиболее упорядоченным при времени механической активации 7 мин. (рисунок 5.5) Начиная с трех минут отжига, наблюдается зарождение других соединений, причем наиболее явно это проявляется для наименьшего времени МА. Начиная с трех минут МА, происходят процессы образования, распада и перекристаллизации соединений, находящихся в равновесии с γ (TiAl) на фазовой диаграмме (рисунок 3.1).

Время	Идентифицированные фазы после СВ-синтеза при времени выдержки τ, мин.								
МА, МИН.	0	1	2	3	4	5	6	7	15
1	TiAl₃ TiAl Ti	TiAl₃ Ti	TiAl₃ Ti	TiAl TiAl ₃ Ti ₃ Al ₅ Ti ₃ Al TiAl ₂ Ti	TiAl TiAl2 Ti	TiAl TiAl₃ Ti	TiAl TiAl₃ Ti	TiAl Ti₃Al₅ Ti	TiAl TiAl ₂ TiAl ₃ Ti ₃ Al ₅ Al Ti
4	TiAl3 TiAl Ti	TiAl TiAl3 Ti3Al5	TiAl Ti₃Al₅ Ti	TiAl TiAl ₃ Ti	TiAl TiAl ₃ Ti ₃ Al ₅ Ti	TiAl TiAl ₃ Ti ₃ Al ₅ Ti	TiAl Ti ₃ Al Ti ₃ Al ₅ Ti ₉ Al ₂₃	TiAl TiAl₃ Ti	TiAl TiAl2 TiAl3 Ti3Al5 Ti3Al Al Ti
7	TiAl3 TiAl Ti3Al	TiAl TiAl3 Ti3Al Ti	TiAl Ti3Al5	TiAl Ti ₃ Al5 Ti	TiAl TiAl3 Ti3Al5 Ti	TiAl TiAl3 Ti3Al5 Ti	TiAl TiAl ₃ Ti	TiAl TiAl₃ Ti	TiAl TiAl3 Ti3Al5 Ti

Таблица 4.2 – Фазовый состав продукта при различных режимах синтеза Т-т.

4.1.3 Микроструктура продуктов синтеза

На рисунке 4.4 представлен характерный элемент структуры для режима синтеза $\tau = 0$ мин., T = 7 мин. Четко наблюдаются границы раздела фаз, при этом содержание компонентов меняется в широком диапазоне. Однако элементы структуры, содержащие области чистого титана, отсутствуют. Таким образом, происходит процесс растворения титановых частиц в объеме алюминиевой матрицы, с образованием фаз продукта, который не завершается полностью к моменту достижения системой максимальной температуры (рисунок 4.2) и последующего охлаждения.



Рисунок 4.4 – Типичная картина распределения компонентов в объеме продукта синтеза для режима τ = 0 мин., T = 7 мин. (соответствует дифрактограмме на рисунке 4.3, а): светлые области – зоны, обогащенные Ti, темные области – Al

На рисунке 4.5 представлено распределение компонентов после двух минут отжига.



Рисунок 4.5 – Типичная картина распределения компонентов в объеме продукта синтеза для режима τ = 2 мин., T = 7 мин. (соответствует дифрактограмме на рисунке 4.3, б)

В данном случае распределение реагентов в объеме композита является более равномерным. Границы раздела фаз наблюдаются лишь по краям композита. Как следует из диаграммы состояния (рисунок 3.1), состав элемента структуры близок к эквиатомному, что соответствует стехиометрии соединения TiAl (рисунок 4.3, б). Таким образом, высокотемпературный отжиг в течение двух минут приводит к более равномерному распределению атомов реагентов по объему композита.

Анализ особенностей протекания процессов высокотемпературного синтеза в активированных смесях, с последующим высокотемпературным отжигом, позволяет сделать вывод о стадийности процессов фазообразования, которая, в свою очередь, определяется временами МА и высокотемпературного отжига. На первом этапе реализуется высокотемпературный синтез, результатом которого является формирование неравновесного, многофазного продукта. На втором этапе происходят процессы структурной релаксации, результатом которой является формирование практически монофазного продукта, близкого к интерметаллидному соединению TiAl. На третьем этапе происходит переход к установлению термодинамического равновесия, который сопровождается кристаллизацией фаз, находящихся в равновесии друг с другом при температуре отжига. Таким образом, возникает прямая возможность управления процессами фазообразования путем варьирования временами размола и отжига.

4.2 Высокотемпературный синтез в гамма-облученных механокомпозитах системы Ti-Al

На рисунке 4.6 представлена характерная термограмма теплового взрыва в порошковой смеси Ti + Al, предварительно механоактивированной в течение 7 мин. при энергонапряженности мельницы 40 g, а затем облученной γ -квантами с мощностью дозы 1 Гр/с при D $\gamma = 2 \cdot 10^4$ Гр.

Проанализировав весь массив экспериментальных данных, полученных в процессе синтезирования предварительно механоактивированных облученных реагентов, установлено, что качественного различия между термограммами синтеза не обнаружено. Выяснено, что, как и при синтезировании механоактивированных образцов, не подвергнутых γ-облучению, инициирование теплового взрыва происходит в твердой фазе, температура воспламенения механоактивированной смеси ниже температуры плавления легкоплавкого компонента и составляет $T_{ig} = 530 \pm 10 \ ^\circ C$ (рисунок 4.6). Максимальная температура синтеза $T_{max} = 1100 \pm 20 \ ^\circ C$. После достижения максимальных температур

нагрев системы продолжался для варьирования временами изотермического отжига.





4.2.1 Фазовые и структурные характеристики продуктов синтеза

На рисунках 4.7 приведены характерные дифрактограммы продуктов, полученные при высокотемпературном синтезе предварительно механоактивированной в течение 4 и 7 мин. порошковой смеси Ti + Al при энергонапряженности мельницы 40 g, а затем облученной γквантами до дозы D $\gamma = 2 \cdot 10^4$ Гр и D $\gamma = 5 \cdot 10^4$ Гр. Дифрактограммы представлены для времени изотермического отжига $\tau = 0$ мин., $\tau = 2$ мин. и $\tau = 7$ мин. Температура отжига составляла 1350 °C. Из сравнительного анализа дифрактограмм следует, что при 0 мин. отжига продуктом синтеза на всех представленных дифрактограммах является многофазный продукт. Уширенные пики, высокий уровень диффузного фона и появление рентгеноаморфного гало на малых углах качественно свидетельствуют о формировании неравновесного состояния фаз интерметаллидов.



Рисунок 4.7 – Дифрактограммы синтезированных продуктов при реализации СВС в порошковой смеси Ti + Al: а) предварительная механоактивация 4 мин., облучение Dγ = 2·10⁴ Гр, б) предварительная механоактивация 4 мин., облучение Dγ = 5·10⁴ Гр, в) предварительная механоактивация 7 мин., облучение Dγ = 2·10⁴ Гр, г) предварительная механоактивация 7 мин., облучение Dγ = 5·10⁴ Гр, с)

При двухминутном изотермическом отжиге продуктом синтеза является монофазный интерметаллид TiAl, наблюдается стабилизация системы, выражающаяся в уменьшении уровня диффузного фона. Следует отметить, что при увеличении времени отжига до 7 мин. распада фазы TiAl не происходит, как это наблюдалось при синтезе механоактивированных смесей Ti + Al без воздействия γ -облучения. Таким образом, при увеличении времени отжига до 7 мин. сохраняется монофазный продукт состава TiAl, более того, на дифрактограммах наблюдаются увеличение интенсивности отражений фазы, пики сужаются, уменьшается уровень диффузного фона, что свидетельствует о стабилизации TiAl.

Из сравнительного анализа дифрактограмм следует, что при $\tau = 0$ мин. отжига продуктом синтеза на всех представленных дифрактограммах является многофазный продукт. Уширенные пики, высокий уровень диффузного фона и появление рентгеноаморфного гало на малых углах качественно свидетельствуют о формировании неравновесного состояния фаз интерметаллидов. При двухминутном изотермическом отжиге продуктом синтеза является монофазный интерметаллид TiAl, наблюдается стабилизация системы, выражающаяся в уменьшении уровня диффузного фона. Следует отметить, что при увеличении времени отжига до 7 мин. распада фазы TiAl не происходит, как это наблюдалось при синтезе механоактивированных смесей Ti + Al без воздействия γ-облучения. Таким образом, при увеличении времени отжига до 7 мин. сохраняется монофазный продукт состава TiAl, более того, на дифрактограммах наблюдаются увеличение интенсивности отражений фазы, пики сужаются, уменьшается уровень диффузного фона, что свидетельствует о стабилизации TiAl.

В таблице 4.3 представлены структурные параметры кристаллических ячеек синтезированных продуктов при реализации CBC (со временем отжига 7 мин.) в порошковой смеси Ti + Al, предварительно механоактивированной в течение 4; 7 мин. при энергонапряженности мельницы 40 g и облученной до дозы D $\gamma = 2 \cdot 10^4 \Gamma p$ и D $\gamma = 5 \cdot 10^4 \Gamma p$. В расчетах эталонное значение для TiAl брали по Trans. Am. Inst. Min. Eng., Ogden et al., 191, 1150, 1951 (База данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0). Параметры ячеек синтезированных TiAl близки к эталонному.

Парамет-	Структурные параметры TiAl					
ры ячей- ки	MA 4 π 2·10 ⁴ Γ	мин. 40 g, Dү = p, отжиг 7 мин.	МА 7 мин. 40 g, Dγ = 5·10 ⁴ Гр, отжиг 7 мин.	Эталон TiAl Sys: Tetragonal		
а, нм		39,8	39,8	39,8		
с, нм		40,6	40,5	40,5		

Таблица 4.3 – Структурные параметры кристаллической ячейки синтезированного интерметаллида TiAl при изменении времени отжига

В таблице 4.4 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза для разных режимов Т-т (время предварительной активации 1, 4, 7 мин., энергонапряженность мельницы 40 g), облученных с разными дозами.

На рисунке 4.8 представлена характерная картина распределения компонентов в объеме механокомпозита для режима: T = 7 мин. МА при энергонапряженности мельницы 40 g, $D\gamma = 5 \cdot 10^4 \, \Gamma p$, $\tau = 7$ мин.

Brong MA Muy y room of the point Der Fr	Идентифицированные фазы после СВ-синтеза при времени выдержки т, мин				
время МА, мин. и доза облучения D7, 1 р	0	2	7		
1 мин., 1·10 ³ Гр	TiAl ₃ , Ti	TiAl ₃ , TiAl ₂	TiAl ₂ , TiAl ₃ , Ti		
1 мин., 5·10 ³ Гр	TiAl ₃ , Ti	TiAl, Ti9Al23, Ti3Al5	TiAl, TiAl3, Ti3Al5, Ti9Al23		
1 мин., 2·10 ⁴ Гр	TiAl, TiAl ₃ , Ti, Ti ₃ Al ₅	TiAl, Ti	TiAl, Ti ₉ Al ₂₃ , Ti ₃ Al ₅		
1 мин., 5·10 ⁴ Гр	TiAl, TiAl ₃ , Ti	TiAl ₃ , TiAl ₂ , Ti ₉ Al ₂₃	TiAl, TiAl3, Ti3Al5, Ti9Al23		
4 мин., 1·10 ³ Гр	TiAl, TiAl3, Ti3Al5, Ti	TiAl, Ti, Ti ₃ Al ₅	TiAl, TiAl2, TiAl3, Ti3Al5, Ti3Al		
4 мин., 5·10 ³ Гр	TiAl, TiAl ₃ , Ti ₃ Al ₅	TiAl, TiAl ₃ , Ti ₃ Al ₅ , Ti	TiAl, Ti		
4 мин., 2·10 ⁴ Гр	TiAl, TiAl ₃ , Ti ₃ Al ₅	TiAl	TiAl		
4 мин., 5·10 ⁴ Гр	TiAl, TiAl ₃ , Ti	TiAl	TiAl		
7 мин., 1·10 ³ Гр	TiAl ₃ , Ti	TiAl, TiAl3, Ti3Al5, Ti9Al23	TiAl, Ti9Al23, Ti3Al5		
7 мин., 5·10 ³ Гр	TiAl3, Ti3Al5	TiAl, TiAl ₃ , Ti ₃ Al ₅	TiAl, TiAl3, Ti3Al5, Ti9Al23		
7 мин., 2·10 ⁴ Гр	TiAl, TiAl ₃ , Ti ₃ Al ₅	TiAl	TiAl		
7 мин., 5·10 ⁴ Гр	TiA ₃ , TiAl, Ti	TiAl	TiAl		

Таблица 4.4 – Фазовый состав продукта при различных режимах синтеза (Т-т)



Рисунок 4.8 – Картина распределения компонентов в объеме продукта синтеза для режима T = 7 мин. МА 40 g, $D\gamma = 5 \cdot 10^4 \, \Gamma p$, $\tau = 7$ мин.

Как следует из рисунка 4.8, система характеризуется высокой степенью однородности распределения компонентов в объеме механокомпозита, в соответствии со стехиометрией соединения TiAl. Изменения состава составляют 50 \pm 3 ат. % Ti, что находится в интервале области гомогенности фазы TiAl. Таким образом, после воздействия уоблучения на механоактивированную смесь удалось синтезировать строго монофазный продукт γ (TiAl).

Можно сделать вывод, что ү-облучение механоактивированных смесей приводит к интенсификации процессов взаимной диффузии, формированию твердых растворов на межфазных границах, и, возможно, к расширению области гомогенности синтезируемой фазы.

Анализ особенностей протекания процессов высокотемпературного синтеза в активированных смесях, с последующим высокотемпературным отжигом, при воздействии γ-излучения на исходную смесь, позволяет сделать вывод о том, что при определенных дозах, интенсивностях облучения, временах МА и временах высокотемпературного отжига формируется строго монофазный продукт состава TiAl с высокой степенью однородности распределения компонентов в объеме механокомпозита. Чрезвычайно важным является тот факт, что длительный высокотемпературный отжиг не приводит к распаду соединения и формированию набора интерметаллидных равновесных фаз (как указано выше) при температуре отжига. Напротив, увеличение времени отжига способствует стабилизации соединения. Таким образом, влияние γ-облучения на исходную смесь, при определенных условиях, приводит к получению структурно однородных образцов (продуктов) состава TiAl.

4.3 Список использованных источников

1. **Filimonov, V. Yu.** Thermal explosion in closed systems: criteria and critical conditions / V. Yu. Filimonov, K. B. Koshelev // Combustion, Explosion and Shock Waves. -2017. - Vol. 53, No 5. - P. 538-547.

2. **Filimonov, V. Yu.** Thermal modes of heterogeneous exothermic reactions. Solid-phase interaction / V. Yu. Filimonov, K. B. Koshelev, A. A. Sytnikov // Combustion and Flame. – 2017. – Vol. 185. – P. 93–104.

3. **Filimonov, V. Yu.** Critical ignition conditions in exothermically reacting systems: first-order reactions / V. Yu. Filimonov // Proceedings of the Royal Society A. – 2017. – Vol. 473. – P. 1–12.

4. **Yi, H. C.** Effect of heating rate on the combustion synthesis of Ti-Al intermetallic compounds / H. C. Yi, A. Petric, J. J. Moore // Journal of Material Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 6797–6806.

5. **Merzhanov, A. G.** Thermal explosion of explosives and propellants. A review / A. G. Merzhanov, V. G. Abramov // Propellants and Explosives. $-1981. - N \odot 6. - P. 130-148.$

6. White, J. D. E. Thermal explosion in Al-Ni system: Influence of mechanical activation / J. D. E. White, R. V. Reeves, S. F. Son, A. S. Mukasyan // Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 113. – P. 13541–13547.

7. **Mukasyan, A. S.** Mechanical activation and gasless explosion: Nanostructural aspects / A. S. Mukasyan, B. B. Khina, R. V. Reeves, S. F. Son // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 174. – P. 677–686.

8. **Rogachev, A. S.** Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture / A. S. Rogachev, N. F. Shkodich, S. G. Vadchenko, F. Baras, D. Yu. Kovalev, S. Rouvimov, A. A. Nepapushev, A. S. Mukasyan // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 577. – P. 600–605.

9. **Wang, T.** Thermoanalytical and metallographical investigations on the synthesis of TiAl₃ from elementary powders / T. Wang, J. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Vol. 99. – P. 20–25.

10. **Che, H. Q.** Microstructural evolution during the ignition/quenching of pre-heated Ti/3Al powders / H. Q. Che, Q.C. Fan // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 475. – P. 184–190.

11. Xu, L. Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples / L. Xu, Y.Y. Cui, Y.L. Hao, R. Yang // Materials Science and Engineering A. – 2006. – Vol. 435-436. – P. 638–647.

12. **Medda, E.** Combination of mechanochemical activation and selfpropagating behavior for the synthesis of Ti aluminides / E. Medda, F. Delogu, G. Cao // Materials Science and Engineering A. – 2003. – Vol. 361. – P. 23–28.

ГЛАВА 5. IN SITU ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ СВС В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

5.1 Метод динамической дифрактометрии высокого пространственного и временного разрешения в пучках синхротронного излучения

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 [1–4].

Многие экспериментаторы используют метод СИ «дифракционное кино» – последовательную съемку серии дифрактограмм, которая позволяет наблюдать структурные превращения в веществе в процессах деформации, плавления, кристаллизации, синтеза и т.д. [3, 5–7]. 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.

Принцип метода динамической дифрактометрии в пучках синхротронного излучения основывается на излучении электромагнитных волн заряженными частицами, движущимися с релятивистскими скоростями в однородном магнитном поле [1, 8–12]. Синхротронное излучение обусловлено ускорением, связанным с искривлением траекторий частиц в магнитном поле. При приближении скорости движения заряженных частиц к релятивистскому пределу излучение в области наиболее интенсивных высоких гармоник обладает практически непрерывным спектром и сосредоточено в направлении мгновенной скорости в узком конусе с углом раствора

$$Y \approx \frac{mc^2}{E},\tag{5.1}$$

где m и E – масса и энергия частицы, с – скорость света в вакууме.

Полная мощность излучения частицы с энергией E >> mc² равна:

$$-\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{2e^4}{3m^4c^7} H_{\perp}^2 = 0.98 \cdot 10^{-3} H_{\perp}^2 \cdot \left(\frac{E}{mc^2}\right)^2, \, \Im B/c$$
(5.2)

где е – заряд частицы, H₁ – составляющая магнитного поля, перпендикулярная скорости частицы, m – масса частицы, с – скорость света.

Сильная зависимость излучаемой мощности от массы частицы делает СИ наиболее существенным для лёгких частиц – электронов и позитронов [1, 8, 9, 11, 13–14].

Впервые синхротронное излучение наблюдалось в циклических ускорителях электронов – синхротронах. Из инжектора (линейный ускоритель) предварительно ускоренные электроны с релятивистскими скоростями (предел энергии равен примерно 300 МэВ) попадают на круговую орбиту ускорителя. На круговой орбите электроны удерживаются магнитным полем поворотных магнитов. Излучение заключено в конусе с углом раствора 1/Ү и направлено по касательной к траектории в точке излучения. От камеры циклического ускорителя строится вакуумный канал (10...15 метров длиной), по которому излучение приходит к потребителю (на экспериментальные станции). Временная структура СИ связана с типом машины. На синхротроне цикл ускорения, как правило, повторяется с частотой 50 Гц, и с такой же частотой повторяются пакеты импульсов СИ, промодулированные внутри пакетов с частотой обращения электронов на орбите

 $W_0 = \frac{c}{2\pi R}$ (5.3)

(5.4)

Длина сгустка электронов на орбите определяет длительность этого минимального импульса, которая достигает сотен пикосекунд. Если на орбите несколько сгустков, то частота повторения будет кратной частоте обращения

 $W = NW_0$,

где N – число сгустков.

В накопителях электроны живут на орбите часами. Здесь важно учесть длину сгустка, достигающую нескольких сантиметров (длительность до 100 пс), число сгустков на орбите и частоту обращения электрона. Постепенно интенсивность импульсов СИ снижается из-за потери частиц с орбиты.

Накопитель имеет серьезные преимущества перед синхротронами как источник СИ, благодаря возможности длительного использования излучения моноэнергетических электронов. На синхротроне, в отличие от накопителя, в каждом цикле ускорения необходимо при помощи прерывателя (механического модулятора) выделять временной участок (при 50 Гц порядка 5 мс), на котором электроны можно считать моноэнергетическими (вершина синусоиды). Это существенно снижает эффективность использования синхротрона в качестве источника. Есть и другие важные преимущества у накопителей как источников СИ, связанные с меньшим сечением пучка электронов, возможностью накопления большого числа частиц на орбите, более высоким вакуумом, более низким радиационным фоном вокруг накопителя, что позволяет располагать аппаратуру в непосредственной близости от источника СИ. Именно на основе накопителей созданы и разрабатываются специализированные источники СИ.

Схема структуры накопителя электронов представлена на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1 – Схема структуры накопителя электронов: ПМ – поворотные магниты; В – магнитное поле; Р – вектор поляризации фотонов, излучаемых в плоскости орбиты электронов; Щ – щель канала вывода, ограничивающая ширину пучка СИ по горизонтали.

Синхротронный излучатель используется для получения интенсивных пучков поляризованного электромагнитного излучения в ультрафиолетовой области спектра и в области «мягкого» рентгеновского излучения; пучки рентгеновского синхротронного излучения применяются, в частности, в структурном рентгеновском анализе. В настоящее время методы in situ дифрактометрии синхротронного излучения используются во многих областях современной науки, где рассматривается взаимодействие излучения с веществом. Работы с синхротронным излучением признаны приоритетным направлением в наборе фундаментальных и прикладных исследований [15–17]. Наиболее важны для практических применений следующие свойства СИ:

- высокая коллимация пучка,

- широкий, непрерывный, легко перестраиваемый спектр, перекрывающий практически весь рентгеновский диапазон и область ультрафиолетового излучения (0,1...100 нм),

- очень высокая интенсивность,

- естественная поляризация.

Высокая светосила синхротронных источников представляет широкие возможности для исследования in situ различных физических явлений и их кинетики, например, твердофазные превращения в различных условиях. При этом характерное время измерений может быть порядка миллисекунд [18-20]. Перечисленные выше уникальные свойства синхротронного излучения позволяют применять его при анализе быстропротекающих процессов структуро- и фазообразования в механически активированных слоистых композиционных структурах при реализации высокотемпературного синтеза [21–23]. Понимание сути этих процессов обеспечивается исследованиями влияния структурного состояния предварительно обработанных порошковых смесей и режимов высокотемпературного синтеза на динамику структурных и фазовых превращений, происходящих в процессе твердофазной химической реакции и на состав конечного продукта. Это требует получения достоверной информации о фазовом составе промежуточных продуктов и последовательности стадий, через которые идет образование конечного продукта. Решение этих задач возможно с помощью методов in situ дифрактометрии СИ.

В России существует два центра, деятельность которых связана с созданием, использованием и применением ускорителей, накопителей и синхротронного излучения. Это НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва) и Институт ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск).

5.2 Экспериментальный комплекс для изучения динамики фазообразования в процессе СВС в режиме реального времени в порошковых нанокристаллических материалах

фазообразования в процессе СБС в режиме реального времени в порошковых нанокристаллических материалах Исследования по изучению динамики процессов структуро- и фазообразования в структурно измененных нанокристаллических порошковых смесях в системе Ti–Al в условиях высокотемпературного синтеза в режиме реального времени проводились в Институте ядерной физики СО РАН им. Г.Н. Будкера, г. Новосибирск. Использовалось излучение от накопителя электронов ВЭПП-3 в лаборатории «Методы синхротронного излучения» на станции 5b «Дифракционное кино» (рисунок 5.2).

Длина волны СИ в проводимом эксперименте составляла 1,505 Å. Ее значение соизмеримо с расстоянием между атомами, находящимся в узлах кристаллической решетки, поэтому такое излучение дифрагирует на кристаллической решетке исследуемого материала, и из формулы Брэгга-Вульфа можно рассчитать межплоскостное расстояние.



Рисунок 5.2 – Структурная схема накопителя электронов ВЭПП-3

Реализация процесса СВС в режиме теплового взрыва возможна различными способами. Прогрев шихты может осуществляться в атмосфере инертного газа или в специализированном реакторе. Температура окружающей среды является либо постоянной (статический тепловой взрыв), либо изменяется по определенному закону, как правило, линейному (динамический тепловой взрыв) со скоростями нагрева 0,5...2000 град/мин [24–30]. В этом случае используют электрические или индукционные печи.

Для регистрации динамики фазообразования в процессе CBC был разработан и создан экспериментальный комплекс на базе высокочастотного электромагнитного нагревателя 6А, позволяющего генерировать электромагнитную энергию в широком диапазоне мощности (рисунок 5.3). Преимущества индукционного нагрева относительно классических методов (муфельные печи, электрическая спираль) заключается в возможности быстрого нагрева порошковой смеси, что особенно

важно для механоактивированных систем с большим содержанием неравновесных дефектов структуры [31].



Рисунок 5.3 – Схема установки экспериментального комплекса высокочастотного индукционного нагрева: 1 – порошковая смесь; 2 – графитовый тигель; 3 – индукционная спираль;

4 – вольфрам-рениевые термопары; 5 – вакуумный колпак

Механоактивированную смесь засыпают в графитовый тигель, представляющий собой цилиндр с открытым верхним торцом, затем ее уплотняют. После тигель изолируется асбестовой прокладкой. Сигнал с термопары подается на аналого-цифровой преобразователь, затем на компьютер. Система находится под вакуумным колпаком, из-под которого откачивается воздух и вводится аргон. Графитовый тигель разогревается высокочастотным электромагнитным полем до высоких температур [32, 33]. Такая система дает возможность нагрева порошковой смеси до 1500 °С и выше.

Созданный экспериментальный комплекс был адаптирован к методу динамической дифрактометрии в пучках СИ для проведения in situ исследований по высокотемпературному синтезу в режиме теплового взрыва механоактивированной и механоактивированной, а затем облученной порошковой смеси Ті + Аl. На рисунке 5.4 представлена рабочая станция 5b «Дифракционное кино» накопителя ВЭПП-3 со

смонтированной на ней экспериментальной установкой на базе индукционного нагревателя.



Рисунок 5.4 – Рабочая станция 5b «Дифракционное кино» накопителя ВЭПП-3 со смонтированной на ней вакуумируемой камерой комплекса: 1 – канал СИ, 2 – детектор ОД-3, 3 – гониометр, 4 – вакуумируемая камера комплекса

Особенностью метода динамической дифрактометрии является то, что для его использования необходима открытая поверхность исследуемого материала, на который будет падать пучок СИ. Ширина пучка СИ составляет 2 мм. При попадании пучка СИ на открытую поверхность реагирующих компонентов при нагреве шихты возникает большой теплоотвод с открытой поверхности, что в свою очередь может привести к неравномерности прогрева компонентов шихты по всему объему, и, как следствие, к различию фазового состава и неравномерности синтезируемых соединений. Еще одной особенностью при проведении экспериментальных исследований стало объемное расширение компонентов шихты при нагревании вследствие ее дегазации, выпучивание и смещение поверхности реагентов, на которую попадает пучок СИ.

Для решения этих проблем был разработан контейнер, представляющий собой полый цилиндр (рисунок 5.5).

Отличительная особенность контейнера – наличие частично открытой поверхности реагирующих компонентов для проникновения и отражения от нее пучка СИ. Это достигнуто с помощью металлической пластины толщиной 1 мм, имеющей прорезь шириной 3 мм и длиной 30 мм. Этого достаточно для падения пучка СИ на поверхность шихты и отражения от нее под углом в 35...40 градусов. Использование металлической пластины дополнительно позволяет производить фиксацию поверхности реагирующих компонентов на одном уровне (препятствуя ее выпучиванию и смещению) в процессе нагревания и в момент протекания активных химических реакций. Смещение поверхности в ходе проведения всего эксперимента составляло не более 0,5 мм, что позволило обеспечить более достоверный результат.



Рисунок 5.5 – Схема специализированного контейнера, адаптированного для проведения исследования с использованием синхротронного излучения

Созданный специализированный контейнер обладает следующими достоинствами:

1) простота изготовления,

2) низкая стоимость,

3) малые габариты и масса,

4) высокая надежность во время проведения эксперимента,

5) фиксация уровня верхней поверхности шихты,

6) контроль температуры внутри реактора,

7) частично открытая верхняя поверхность компонентов шихты (адаптация к источнику СИ).

Для того чтобы в процессе нагрева компонентов состава Ti + Al титан не начал взаимодействовать с кислородом, синтез производился в герметичной вакуумируемой камере. Экспериментально установлено, что для существенного замедления процесса окисления титана достаточно создать разряжение порядка 0,1 атм. При таком разряжении

на конечном продукте CBC реакции не обнаруживается оксидов титана. Вакуумируемая камера состоит из двух частей: основания и крышки с бериллиевыми окнами (входное и выходное окно для пучка СИ), герметично закрывающей камеру. Конструкция позволяют пучку синхротронного излучения проникать на поверхность реагирующих компонентов шихты во время объемного теплового взрыва. Индуктор находится в замкнутом объеме внутри камеры и нагрев камеры от индуктора может повредить резиновые уплотнители камеры, обеспечивающие ее герметичность. Для снижения температуры стенок вакуумируемой камеры применялась вода, которая циркулирует в пристеночных каналах камеры, производя отвод тепла от них. Таким образом, производилось поддержание постоянной температуры стенок камеры на достаточно низком уровне.

Для проведения эксперимента на СИ подверженную энергетическим воздействиям порошковую смесь состава Ti + Al засыпали в графитовый тигель. Затем смесь уплотняли вместе с термопарой под давлением на лабораторном прессе. Затем тигель с прессованным порошком и термопарой помещался в индуктор, а затем в контейнер, находящийся в вакуумной камере, из которой откачивался воздух. Далее экспериментальный комплекс монтировался в блок установки станции СИ 5b накопителя ВЭПП-3 (рисунок 5.6).



Рисунок 5.6 – Схема экспериментального комплекса для проведения регистрации динамики фазообразования алюминидов титана в процессе индукционного нагрева в режиме теплового взрыва

Процесс высокотемпературного синтеза инициировался увеличением мощности индуктора путем нагрева смеси в быстропеременных электромагнитных полях. Регистрация температуры синтеза производилась при помощи автоматизированного комплекса измерения температуры. Комплекс состоял из термопары типа BP-5/20, компенсационного спая и многоканальной платы аналого-цифрового преобразования LA2 USB, входящей в состав совместимого компьютера. Текущая измеряемая температура в реальном времени отображалась на экране монитора компьютера. Одновременно с началом инициирования синтеза включалась автоматическая регистрация «дифракционного кино». Излучатель генерирует поток СИ, который попадает на поверхность реагирующей шихты, находящейся в индукционной установке через бериллиевое окно. Отраженный пучок попадает в детектор. Установка оснащена системой охлаждения. Приведенная выше установка для формирования пучка синхротронного излучения является уникальной.

Использование созданного экспериментального комплекса возможно не только для проведения исследований по регистрации динамики фазообразования порошковых СВС систем Ti–Al в режиме объемного теплового взрыва, но и для проведения объемного теплового взрыва в любой СВС системе, т.к. температуры нагрева порошковой смеси от индуктора могут достигать 1500 °С и выше, что достаточно для возникновения СВС в большинстве систем.

Непрерывная съемка дифрактограмм проводилась на монохроматическом излучении с длиной волны $\lambda = 1,505$ А, в диапазоне углов сканирования 36°...68°. Частота кадров для механоактивированной порошковой смеси составляла 1 кадр/с, для механоактивированной с последующим гамма-облучением смеси для более детального исследования была взята частота 0,3 кадр/с. Высокотемпературный синтез проводился в идентичных условиях для каждого объекта исследований.

5.3 Исследование динамики структуро- и фазообразования в прекурсорах системы Ti-Al в условиях СВС методом синхротронного излучения

Для проведения in situ исследований использовались прекурсоры, полученные на оптимальных режимах механообработки и гаммаоблучения, приводящие к формированию монофазного продукта состава TiAl. Указанное соединение синтезируется, лишь начиная с определенных доз, интенсивностей облучения, времен размола и времен высокотемпературного отжига. Наиболее оптимальными являются режимы: время механической активации 7 мин., энергонапряженность шаровой мельницы 40 g, мощность дозы облучения 1 Гр/с, накопленная доза составляет $D\gamma = 5 \cdot 10^4$ Гр. При проведении in situ высокотемпературного синтеза на установке синхротронного излучения в качестве объектов использовались порошковые смеси, состоящие из порошка титана ПТХ и порошка алюминия ACД-1:

1) порошковая смесь состава Al 36 масс.% + Ti (MA 7 мин., энергонапряженность 40 g) (рисунок 5.7).



Рисунок 5.7 – Дифрактограмма порошковой смеси состава Al 36 мас. % + Ті, механоактивированной в течение 7 минут при энергонапряженности 40 g

После механоактивационного воздействия на порошковую смесь на дифрактограмме идентифицируются уширенные дифракционные отражения Ті (ГПУ-решетка) и Al (ОЦК-решетка) с малой интенсивностью (I_{max} = 77 усл. ед.) и повышенный диффузный фон, что свидетельствует о наличии неравновесных дефектов в продукте размола и малых размерах кристаллитов. Дополнительные соединения после механоактивации не образуются.

2) порошковая смесь состава Al 36 масс. % + Ti (MA 7 мин., энергонапряженность 40 g) после гамма-облучения с $D\gamma = 5 \cdot 10^4 \, \Gamma p$ (рисунок 5.8).



Рисунок 5.8 – Дифрактограмма порошковой смеси состава Al 36 масс. % + Ті, механоактивированной в течение 7 минут при энергонапряженности 40 g после воздействия гамма-облучения с Dγ = 5 · 10⁴ Гр

После воздействия γ -облучения на дифрактограмме наблюдается увеличение интенсивности рефлексов (I_{max} = 91 усл. ед.), свидетельствующее о повышении кристалличности структуры компонентов смеси. Уширенные пики косвенно свидетельствуют о сохранении наноструктурного состояния кристаллитов и о возможности наличия остаточных микродеформаций.

На рисунке 5.9 представлены характерные термограммы синтеза для необлученных механокомпозитов и облученных механоактивированных прекурсоров с дозой 5·10⁴ Гр. На термограмме in situ процесса высокотемпературного синтеза можно выделить 4 участка:

а) стадия разогрева порошковой смеси: участок до точки а / а',

б) стадия реализации теплового взрыва: участок а-b / а'-b',

в) стадия выдержки системы: участок b-с / b'-с',

г) стадия охлаждения системы: участок с – d / с'–d'.



Рисунок 5.9 – Характерные термограммы синтеза для необлученных механокомпозитов (красная кривая) и гамма-облученных механокомпозитов (синяя кривая) дозой 5·10⁴ Гр

На термограммах отмечены характерные точки. В точках 1 и 2 производилось отключение источника нагрева.

5.3.1 In situ исследование динамики фазообразования при СВС в необлученных механокомпозитах системы Ti-Al

На рисунке 5.10 представлена проекция «дифракционного кино», снятая с участка (до точки «а») нагрева порошковой смеси (рисунок 5.9).

С начала съемки в основной пик на данном участке «дифракционного кино» входят отражения Ti (002) и Al (111). С увеличением температуры нагрева происходит расщепление основного пика, в нем фиксируется TiAl₂ (311). Начинают формироваться интерметаллидные соединения TiAl и TiAl₃ с неравновесным структурным состоянием.

Проследить на данном участке структурные изменения компонентов затруднительно, так как вклад в уширенные пики вносят сразу несколько фаз, либо фаза в одиночном пике сохраняется по времени 1...2 с.

На рисунке 5.11 приведена дифрактограмма, соответствующая кадру дифракционного кино, снятого в точке «а» на рисунке 5.9. Температуре нагрева системы в этой точке составляет T = 554,8 °C, при этом время с начала нагрева смеси t = 76 с. Характерная точка излома, характеризующая начало стадии реализации теплового взрыва, зафиксирована при T = 516 °C (время с начала нагрева смеси t = 82 c). На участке разогрева порошковой смеси зарегистрировано in situ 7 кадров «дифракционного кино» с частотой 1 кадр/с. «Дифракционное кино» снято в угловом диапазоне 2Theta = $36^\circ...68^\circ$.



Рисунок 5.10 – Проекции «дифракционного кино» на участке нагрева порошковой смеси при реализации высокотемпературного синтеза (стрелкой указано направление протекания реакции)

На дифрактограмме, наряду с исходными компонентами смеси Ti и Al, наблюдается начало формирования интерметаллидных соединений TiAl₃ и TiAl. Их уширенные с малой интенсивностью пики качественно свидетельствуют о нестабильности структурного состояния кристаллических ячеек (высокий уровень микронапряжений, малые размеры кристаллитов). Вклад в максимальный пик с интенсивностью І_{max} = 145 усл. ед. вносят Ti (002) и Al (111). Таким образом, начало формирования соединений наблюдается уже в твердой фазе.

На рисунке 5.12 представлена проекция «дифракционного кино», соответствующая участку (а–b) теплового взрыва (рисунок 5.9). С увеличением темпа нагрева происходит трансформация дифракционного поля, в том числе, в области максимального отражения. В результате в момент реализации теплового взрыва максимальному отражению соответствует интерметаллическое соединение TiAl (111). Также присутствуют отражения от Ti и TiAl₃.


Рисунок 5.11 – Первый кадр дифракционного кино, соответствующий точке «а» (рисунок 5.9)



Рисунок 5.12 – Проекции «дифракционного кино» на этапе теплового взрыва при реализации высокотемпературного синтеза (стрелкой указано направление протекания реакции)

Для анализа in situ изменения межплоскостных расстояний основных фаз на этапе теплового взрыва были использованы одиночные пики TiAl (002), TiAl₃ (004), зарегистрированные на участке (a–b) с T = 586,9 °C, t = 81 с (рисунки 5.13, 5.14).

С увеличением температуры и скорости реакции наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния TiAl (111). При T =

756,5 °C, t = 84 с межплоскостное расстояние d = 2,3266 Å, при T = 756,5 °C, t=84 с межплоскостное расстояние d = 2,3160 Å. Эталонные значения межплоскостного расстояния для TiAl (111) составляют d = 2,31 Å в соответствии с Card 5-678 J. Met., Duwez, Taylor, 4, 70, 1952, Международная база данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0.



Рисунок 5.13 – Изменение in situ межплоскостных расстояний ячеек TiAl (200) (a) и TiAl₃ (202) (б) от температуры в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (a–b) термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ



Рисунок 5.14 – Изменение in situ межплоскостных расстояний ячеек TiAl (200) (a) и TiAl₃ (202) (б) от времени в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (a–b) термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ

Межплоскостное расстояние TiAl₃ (202) увеличивается при прохождении реакции с межплоскостного расстояния d = 1,7546 Å (при T = 756,5 °C, t = 84 c) до межплоскостного расстояния d = 1,7596 Å (при T = 1286,5 °C, t = 86 c). Эталонные значения межплоскостного расстояния для TiAl₃ (202) составляют d = 1,75 Å в соответствии с Card 2-1121 Z. Anorg. Chem., Brauer., 242, 4, 1939, Международная база данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0. Далее происходит немонотонное снижение величины межплоскостного расстояния.

На рисунках 5.15–5.16 представлены зависимости in situ изменения интенсивности дифракционных максимумов основных фаз TiAl и TiAl₃ на участке (a–b) от температуры и времени. В качестве информационных отражений приняты отражения, соответствующие TiAl (111), TiAl₃ (202).



Рисунок 5.15 – Изменение in situ интенсивности основных отражений TiAl (111) и TiAl₃ (202) от времени в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (a–b) термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ





(участок (а-b) термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ

На участке (a-b) с увеличением темпа нагрева и выходом на тепловой взрыв происходит рост величины интенсивности TiAl (111), ко-

торая при T = 1286...1292 °C и t = 86...87 с достигает I_{max} = 520 усл. ед., что указывает на стабилизацию структуры интерметаллидного соединении TiAl. Интенсивность TiAl₃ (202) имеет малую величину (I_{cped} TiAl₃ (202) = 50 усл. ед.) и остается постоянной на всем участке (a–b).

Представленные на рисунках 5.17–5.18 зависимости in situ изменения ПШПВ (полуширина пиков) дифракционных максимумов основных фаз TiAl (111) и TiAl₃ (202) на участке (a–b) от температуры и времени свидетельствуют о том, что к моменту реализации теплового взрыва происходит уменьшение полуширины TiAl (111) со значения $0,217^{\circ}$ к моменту выхода на тепловой взрыв до $0,169^{\circ}$ к концу его завершения.



Рисунок 5.17 – Изменение in situ ПШПВ основных отражений TiAl (111) и TiAl₃ (202) от температуры в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (a–b) термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ



Рисунок 5.18 – Изменение in situ ПШПВ основных отражений TiAl (111) и TiAl₃ (202) от времени в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (a–b) термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ

Это подтверждает структурную стабилизацию фазы TiAl. У TiAl₃ (202) величина полуширины пика в два раза больше чем у TiAl (111) (от $0,46^{\circ}$ на момент выхода на тепловой взрыв до $0,37^{\circ}$ к его завершению).

На участке (b–c) (рисунок 5.9) после завершения реализации теплового взрыва производилась выдержка системы с T = 1335 °C время с начала нагрева системы t = 89 с. Выдержка проводилась в течение времени t = 83 с. На участке выдержки системы зафиксировано in situ 83 кадра «дифракционного кино» с интервалом 1 с. На рисунке 5.19 представлена проекция «дифракционного кино» на данном участке.



Рисунок 5.19 – Проекции «дифракционного кино» на участке выдержки порошковой смеси при реализации высокотемпературного синтеза (стрелкой показано направление протекания реакции)

На этапе выдержки, после реализации теплового взрыва, in situ продолжается фазовая перестройка. Изменяются как доминирующие фазы, так и их структурное состояние. Эти состояния подтверждаются изменением вида дифракционных отражений (изменение профиля линий, уменьшение/увеличение интенсивности, смещение и расщепление пиков), что качественно характеризует переход из неравновесного состояния в состояния стабилизации кристаллических ячеек интерметаллидных соединений и наоборот.

На рисунке 5.20 представлена проекция «дифракционного кино», снятая на этапе (c-d) отключения системы. Как следует из дифракционной картины, несмотря на то, что in situ меняется интенсивность

дифракционных пиков на всем этапе после отключения источника разогрева, на дифрактограммах фиксируются уширенные отражения TiAl и TiAl₃, сохраняющиеся до конца съемки. Высокий диффузный фон, уширенные с малой интенсивностью дифракционные максимумы качественно указывают на неравновесное структурное состояние обоих соединений.



Рисунок 5.20 – Проекции «дифракционного кино» на участке отключения порошковой смеси при реализации высокотемпературного синтеза (стрелкой показано направление протекания реакции)

На рисунке 5.21 представлена общая картина динамики изменения углов отражения основных дифракционных пиков в процессе теплового взрыва с последующим высокотемпературным отжигом.



Рисунок 5.21 – Динамика изменения основных углов дифракционных пиков (а) и соответствующих интенсивностей (б) в процессе высокотемпературного синтеза с момента начала съемки (точка «а»): 1 – Ті, Al, TiAl, TiAl₂; 2 – TiAl, Al; 3 – TiAl₃, TiAl

В процессе теплового взрыва (участок а–b) происходит резкое смещение углов отражений (рисунок 5.21, а). Анализ тонкой структуры пиков соответствующих дифрактограмм позволяет сделать вывод, что дрейф указанных углов определяет тенденцию к уменьшению содержания алюминия, титана, соединения TiAl₂ и росту содержания γфазы (TiAl). На участке теплового взрыва можно видеть резкий рост интенсивностей основных пиков. По окончанию процесса теплового взрыва основным продуктом синтеза является фаза TiAl с небольшим содержанием остаточного титана и соединения TiAl₃ (рисунок 5.21, б). Таким образом, в процессе теплового взрыва происходит перераспределение содержания соединений, которое сопровождается перекристаллизацией фаз и формированием соединения TiAl. В соответствии с исследованиями [34, 35] наиболее вероятным процессом на этой стадии является твердофазная диффузия алюминия в объем формирующихся фаз, результатом которой является рост содержания фазы TiAl.

На рисунке 5.22 представлены дифрактограммы синтеза в характерных точках термограммы (рисунок 5.21, а).



Рисунок 5.22 – Дифрактограммы синтеза в характерных точках (рисунок 5.9)

На участке b-с (после исчезновения свободного алюминия) происходит снижение интенсивностей основных пиков, которое сопровождается медленным ростом температуры. Можно предположить, что сразу после исчезновения свободного алюминия, на участке происходят следующие процессы:

1) перераспределение атомов алюминия (обладающих высокой подвижностью при данной температуре) в решетках соединений;

2) релаксация градиентных структур, увеличение однородности зеренной структуры (вторичная рекристаллизация);

3) уменьшение свободной энергии системы, сопровождающееся тепловыделением.

Другими словами, происходят процессы структурной релаксации, результатом которых является повышение степени структурной однородности системы, которые сопровождаются уменьшением свободной энергии [36].

Наиболее существенные изменения состава наблюдаются на участке медленного охлаждения с-d. Как следует из рисунка 5.21, на этом участке наблюдаются значительный дрейф углов основных дифракционных пиков и колебания их интенсивности с растущей амплитудой. Последнее может быть связано с растущими крупномасштабными флуктуациями структуры при приближении к критической точке распада соединения TiAl₃ [37]. При охлаждении до температуры около 1340 °С (момент времени t \approx 145 с) происходит резкий рост интенсивности пика 3, что очевидно, определяется началом равновесной кристаллизации соединения TiAl₃ в соответствии с диаграммой состояния. При этом, в процессе роста интенсивности пика 3 (рисунок 5.21, б), наблюдается резкое снижение интенсивности пика 1 при незначительном снижении интенсивности пика 2. Анализ тонкой структуры дифрактограмм позволил установить, что дрейф углов пиков определяет тенденцию к частичной перекристаллизации фазы TiAl в TiAl₃. Однако начиная с момента времени t ≈ 155 с, наблюдается рост интенсивности пиков 2 и 3. Можно предположить, что в процессе синтеза наблюдается взаимная перекристаллизация фаз, происходящая по схеме TiAl₃ → TiAl, которую можно объяснить высокой подвижностью атомов алюминия при рассматриваемых температурах. После отключения источника нагрева (точка «d») какие-либо изменения в системе прекращаются, и дифрактограмма синтеза имеет вид, представленный на рисун-ке 5.22, г) вплоть до охлаждения системы до комнатных температур. Низкая интенсивность пиков может свидетельствовать о высокой степени несовершенства кристаллической структуры образца, отсутствии дальнего порядка, наличии малых зерен кристаллитов и т.д. Таким образом, можно говорить о несовершенной (искаженной) кристаллической структуре образца.

Однако отключение источника нагрева в точке 1 (рисунок 5.9), с последующим быстрым охлаждением, обуславливает формирование более совершенной структуры охлажденного продукта (рисунок 5.23).



2Theta, degree

Рисунок 5.23 – Дифрактограмма охлажденного продукта синтеза, после отключения источника нагрева в точке 1 (рисунок 5.9)

5.3.2 In situ исследование динамики фазообразования при СВС в гамма-облученных механокомпозитах системы Ti-Al

На рисунке 5.24 представлена проекция «дифракционного кино», снятая на участке нагрева порошковой смеси до точки а', указанной на термограмме на рисунке 5.9 (п. 5.3).

Максимальный пик на всем участке «дифракционного кино» соответствует отражению (112) интерметаллидной фазы TiAl₃. С увеличением времени нагрева происходят колебания положения углового пика TiAl₃ (112) в сторону меньших и больших углов 2Theta. Однако из анализа общей динамики на данном участке следует, что преобладает смещение TiAl₃ (112) в область меньших углов.

На рисунке 5.25 представлена дифрактограмма, соответствующая кадру дифракционного кино для облученных прекурсоров, соответствующему точке «а'» (рисунок 5.9, п. 5.3). На дифрактограмме, снятой

в угловом диапазоне 2Theta = $36^{\circ}...68^{\circ}$, при T = $558,5^{\circ}$ C, t = 86,9 с наблюдаются высокий диффузный фон и уширенные с расщеплением и низкой интенсивностью дифракционные максимумы. Вклад в такие пики вносят сразу несколько фаз. Наряду с исходными компонентами смеси Ti и Al идентифицируются отражения интерметаллидных соединений: TiAl₃, TiAl, TiAl₂, а также метастабильное соединение Ti₃Al₅. Основной фазой, зафиксированной при T = $558,5^{\circ}$ C, является TiAl₃. Максимальный пик с интенсивностью I_{max} = 105 усл. ед. соответствует TiAl₃ (112).



Рисунок 5.24 – Проекции «дифракционного кино» на участке нагрева порошковой смеси при реализации высокотемпературного синтеза (стрелкой показано направление протекания реакции)



Рисунок 5.25 – Дифрактограмма, соответствующая первому кадру дифракционного кино для облученной смеси (точка «а'», рисунок 5.9)

Сравнительный анализ с дифрактограммой необлученной смеси позволяет обнаружить существенные как качественные, так и количественные различия. Наличие дифракционных пиков продуктов синтеза со значительной интенсивностью позволяет сделать вывод о большем количестве синтезированных соединений. Предположительно, последнее связано с формированием протяженной переходной зоны в области контакта реагентов (рисунок 3.24). Рост температуры приводит к формированию и росту зародышей соединений.

На рисунках 5.26, б) и 5.27, б) представлены зависимости межплоскостных расстояний элементарной ячейки TiAl₃ (112) от температуры и времени. С ростом температуры и времени происходит увеличение межплоскостных расстояний TiAl₃.



Рисунок 5.26 – Изменение in situ межплоскостных расстояний ячеек TiAl (200) (a) и TiAl₃ (112) (б) от температуры в процессе высокотемпературного синтеза на стадии разогрева (участок термограммы до точки «a'») по данным «дифракционного кино» СИ



Рисунок 5.27 – Изменение in situ межплоскостных расстояний ячеек TiAl (200) (a) и TiAl₃ (112) (б) от времени в процессе высокотемпературного синтеза на стадии разогрева (участок термограммы до точки «a'») по данным «дифракционного кино» СИ

Так, в момент начала съемки при T = 558,5 °C для TiAl₃ (112) межплоскостное расстояние d = 2,3023 Å, а на последнем кадре на участке нагрева (участок термограммы до точки «а'») при T = 618 °C межплоскостное расстояние d = 2,3093 Å. Эталонные значения межплоскостного расстояния для TiAl₃(112) составляют d = 2,29 Å в соответствии с Card 2-1121 Z. Anorg. Chem., Brauer., 242, 4, 1939, Международная база данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0.

Такие же изменения углового положения происходят и со вторым по интенсивности отражением, соответствующим TiAl (200), зафиксированным на «дифракционном кино». С ростом времени и температуры происходит увеличение межплоскостных расстояний элементарной ячейки TiAl (200) (рисунок 5.26, а); рисунок 5.27, а). В момент начала съемки при T = 558,5 °C для TiAl (200) межплоскостное расстояние d = 1,9974 Å, а на последнем кадре на участке нагрева (участок термограммы до точки «a'») при T = 618 °C межплоскостное расстояние d = 1,9995 Å. Эталонные значения межплоскостного расстояния для TiAl (200) составляют d = 1,99 Å в соответствии с Card 5-678 J. Met., Duwez, Taylor, 4, 70, 1952, Международная база данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0. Таким образом, периоды элементарных ячеек зафиксированных основных соединений TiAl и TiAl₃ на этапе нагрева порошковой смеси (участок термограммы до точки «a'») не постоянны.

На рисунках 5.28–5.29 представлены в динамике зависимости изменения интенсивности дифракционных максимумов основных фаз TiAl (200) и TiAl₃ (112) на участке термограммы до точки «а'» от температуры и времени. В качестве информационных отражений приняты наиболее интенсивные отражения на дифрактограммах, соответствующие TiAl (200), TiAl₃ (112). Анализировать изменения интенсивности остальных фаз не представляется возможным, так как вклад в уширенные пики вносят сразу несколько фаз.

Из анализа зависимостей следует, что интенсивность наиболее сильных линий TiAl (200) и TiAl₃ (112) на всем этапе нагрева смеси изменяется незначительно. Так, для TiAl (200) величина интенсивности изменяется в диапазоне от $I_{min} = 51$ усл. ед. до $I_{max} = 80$ усл. ед.; для TiAl₃ (112) от $I_{min} = 93$ усл. ед. до $I_{max} = 126$ усл. ед. Также следует отметить, что полуширина анализируемых отражений на данном участке составляет $0.25^{\circ}(\pm 0.055^{\circ})$. Вышеизложенное качественно подтверждает, что по данным «дифракционного кино» основной фазой, сформировавшейся на участке нагрева смеси (участок термограммы до точки «а'»), является интерметаллидное соединение TiAl₃. Следует отметить, что все сформировавшиеся на рассматриваемом участке фазы имеют неравновесную структуру, с нестабильными периодами кристалличе-

ских ячеек, что имеет качественное подтверждение в малой интенсивности дифракционных пиков, их расщеплении, смещении в динамики в области малых и больших углов, наличии высокого диффузного фона.



Рисунок 5.28 – Изменение in situ интенсивности основных отражений TiAl (200) и TiAl₃ (112) от температуры в процессе высокотемпературного синтеза на стадии разогрева (участок термограммы до точки «а'») по данным «дифракционного кино» СИ



Рисунок 5.29 – Изменение in situ интенсивности основных отражений TiAl (200) и TiAl₃ (112) от времени в процессе высокотемпературного синтеза на стадии разогрева (участок термограммы до точки «a'») по данным «дифракционного кино» СИ

На рисунке 5.30 представлена проекция «дифракционного кино», соответствующая участку (a'-b') теплового взрыва (рисунок 5.9, п. 5.3) В начале выхода на тепловой взрыв наблюдается максимальный пик, уширенный за счет расщепления на два пика TiAl (111) и TiAl₃ (112). І_{тах} главного пика 137 усл. ед. С увеличением темпа нагрева происходит трансформация дифракционного поля, в том числе, в области сильного отражения. В результате в момент реализации теплового

взрыва максимальному отражению соответствует интерметаллическое соединение TiAl (111).



Рисунок 5.30 – Проекции «дифракционного кино» на этапе теплового взрыва при реализации высокотемпературного синтеза (стрелкой показано направление протекания реакции)

In situ можно проследить изменение межплоскостных расстояний основных фаз на участке теплового взрыва для отражений TiAl (111), TiAl₃ (004) (рисунки 5.31–5.32). Для анализа были выбраны наиболее сильные отражения этих фаз, зафиксированных на данном участке.

С увеличением температуры и скорости реакции происходит немонотонное изменение межплоскостных расстояний для TiAl (111) и TiAl₃ (004). Межплоскостное расстояние для TiAl₃ (112) на данном температурном интервале увеличивается с d = 2,14 Å при T = 1063,8 °C до d = 2,14 Å при T = 1190,2 °C. Эталонные значения межплоскостного расстояния для TiAl₃ (004) составляют d = 2,29 Å в соответствии с Card 2-1121 Z. Anorg. Chem., Brauer., 242, 4, 1939, Международная база данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0.

С температуры T = 1063,8 °С для TiAl (111) межплоскостное расстояние стабилизируется на уровне d = 2,3109 Å и сохраняется до конца реализации взрыва при T = 1190,2 °С. Эталонные значения межплоскостного расстояния для TiAl (111) составляют d = 2,31 Å в соответствии с Card 5-678 J. Met., Duwez, Taylor., 4, 70, 1952, Международная база данных порошковой дифрактометрии PDWin 3.0.



Рисунок 5.31 – Изменение in situ межплоскостных расстояний ячеек TiAl (111) (a) и TiAl₃ (004) (б) от температуры в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (a'-b') термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ



Рисунок 5.32 – Изменение in situ межплоскостных расстояний ячеек TiAl (111) (a) и TiAl₃ (004) (б) от времени в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (a'-b') термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ

На рисунках 5.33–5.34 представлены зависимости in situ изменения интенсивности дифракционных максимумов основных фаз TiAl и TiAl₃ на участке (a'-b') от температуры и времени. В качестве информационных отражений приняты наиболее интенсивные отражения на дифрактограммах, соответствующие TiAl (111) и TiAl₃ (004).

Из анализа зависимостей (рисунки 5.33–5.34) следует, что интенсивность второй фазы TiAl₃ (004) имеет малую величину (I_{max} = 22...28 усл. ед.) и остается постоянной на всем участке (a'-b'). Для TiAl (111) с увеличением темпа нагрева и выходом на тепловой взрыв величина интенсивности стремительно возрастает с I_{max} = 100 усл. ед. при Т = 1025 °C, t = 103,4 с до I_{max} = 950 усл. ед. при T = 1172 °C, t = 105,2 с. Вышеизложенное качественно подтверждает стабилизацию кристаллической структуры интерметаллидного соединении TiAl.



Рисунок 5.33 – Изменение in situ интенсивности основных отражений TiAl (111) и TiAl₃ (004) от времени в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (a'-b') термо-граммы) по данным «дифракционного кино» СИ



Рисунок 5.34 – Изменение in situ интенсивности основных отражений TiAl (111) и TiAl₃ (004) от температуры в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (a'-b') термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ

На рисунках 5.35–5.36 представлены зависимости in situ изменения ПШПВ (полуширина пиков) дифракционных максимумов основных фаз TiAl (111) и TiAl₃ (004) на участке (a'-b') от температуры и времени. К моменту завершения теплового взрыва полуширина TiAl (111) резко уменьшается (с 0,15° до 0,024°), что подтверждает динамику процесса структурной стабилизации фазы TiAl. У TiAl₃ (004), наоборот, происходит разупорядочение структуры: величина полуширины увеличивается с 0,36° до 0,53°.



Рисунок 5.35 – Изменение in situ ПШПВ основных отражений TiAl (111) и TiAl₃ (004) от температуры в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (а'-b') термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ



Рисунок 5.36 – Изменение in situ ПШПВ основных отражений TiAl (111) и TiAl₃ (004) от времени в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (a'-b') термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ

На участке (b'-c') (рисунок 5.9, п. 5.3) после завершения химической реакции производилась выдержка системы. На этом этапе в системе происходят экзотермические процессы, так как температура смеси превышает температуру стенок тигля. Выдержка проводилась в течение времени t = $55,5 \pm 0,3$ c. На участке (b'-c') зафиксировано in situ 104 кадра «дифракционного кино» с частотой 0,3 кадр/с. На рисунке 5.37 представлена проекция «дифракционного кино», снятая на этапе выдержки системы (b'-c').



Рисунок 5.37 – Проекции «дифракционного кино» на участке выдержки порошковой смеси при реализации высокотемпературного синтеза (стрелкой указано направление протекания реакции)

В начале процесса выдержки, наряду с сохранением высокого содержания TiAl ($I_{max} = 540$ усл. ед.), у основания главного пика появляется дополнительное отражение TiAl₃ (112) с очень малой интенсивностью I = 22 усл. ед., также регистрируется отражение Ti₃Al (201). Далее диффузный фон увеличивается, интенсивность дифракционных максимумов уменьшается, происходит распад основных соединений с образованием новых фаз. Идентифицируются TiAl₃, TiAl, Ti₃Al, TiAl₂. Далее трансформация дифракционного поля выражается в дальнейшем увеличении диффузного фона, уширении и уменьшении интенсивностей пиков. В расщепленных уширенных пиках регистрируются по несколько отражений, в том числе, появляются метастабильные соединения Ti₃Al₅ и Ti₉Al₂₃. Изложенное качественно подтверждает, что система перешла в нестабильное неравновесное состояние.

Затем в результате дальнейшей трансформации фаз на дифрактограммах наблюдается уменьшение количества пиков, фиксируются только отражения от двух соединений TiAl и TiAl₃. Они находятся в нестабильном неравновесном состоянии, о чем свидетельствует малая интенсивность уширенных пиков и наличие высокого уровня диффузного рассеяния. Такая дифракционная картина сохраняется до конца выдержки. Наблюдаемая перестройка трансформации дифракционного поля отражает сложный процесс фазовых переходов при высокотемпературном синтезе предварительно механоактивированной и гаммаоблученной порошковой смеси Ti + Al.

На рисунках 5.38–5.39 представлены зависимости изменения интенсивности дифракционных максимумов основных фаз TiAl и TiAl₃ на участке (b'-c') от температуры и времени. В качестве информационных отражений приняты TiAl (200) и TiAl₃ (004), которые зарегистрированы на всем участке (b'-c') выдержки системы. Анализировать изменения интенсивности остальных фаз не представляется возможным, так как вклад в уширенные пики вносят сразу несколько фаз.



Рисунок 5.38 – Изменение in situ интенсивности основных отражений TiAl (200) и TiAl₃ (004) от температуры в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (b'-c') термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ: а) до момента по-

нижения температуры, б) с момента понижения температуры



Рисунок 5.39 – Изменение in situ интенсивности основных отражений TiAl (200) и TiAl₃ (004) от времени в процессе высокотемпературного синтеза на стадии химических превращений (участок (b'-c') термограммы) по данным «дифракционного кино» СИ

На представленных зависимостях наблюдается немонотонное изменение интенсивностей основных отражений от температуры и времени обоих компонентов. I_{max}TiAl (200) = 109 усл. ед., I_{min}TiAl (200) = 34 усл. ед.; $I_{max}TiAl_3$ (004) = 54 усл. ед., $I_{min}TiAl_3$ (004) = 23 усл. ед. Однако величина интенсивности TiAl (200) на всем участке остается выше интенсивности TiAl_3 (004) (рисунки 5.38–5.39). Из анализа зависимостей следует, что доминирующей фазой на данной участке является TiAl. Уширенные пики с малой интенсивностью и высокий уровень диффузного фона качественно свидетельствуют о формировании неравновесного состояния фаз интерметаллидов.

На рисунке 5.40 представлена проекция «дифракционного кино», соответствующая этапу (c'-d') отключения системы (рисунок 5.9, п. 5.3).



Рисунок 5.40 – Проекции «дифракционного кино» на этапе теплового взрыва при реализации высокотемпературного синтеза (стрелкой указано направление протекания реакции)

Как следует из дифракционной картины, после отключения источника разогрева на дифрактограммах изменений не наблюдается. После отключения источника нагрева in situ фиксируются два отражения TiAl и TiAl₃, сохраняющиеся до конца съемки.

Низкая интенсивность (рисунок 5.41), уширенные пики и высокий диффузный фон свидетельствует о неравновесной структуре TiAl и TiAl₃, которая сохраняется на всем этапе охлаждения.

На рисунке 5.42 представлена динамика изменения углов отражения основных дифракционных пиков для облученной смеси в процессе теплового взрыва с последующим высокотемпературным отжигом. Как следует из рисунка, маршрут реакции в данном случае существенно отличается от такового для необлученной смеси.



Рисунок 5.41 – Изменение in situ интенсивности основных отражений TiAl (111) и TiAl₃ (004) от температуры в процессе высокотемпературного синтеза на этапе охлаждения по данным «дифракционного кино» СИ



Рисунок 5.42 – Динамика изменения основных углов дифракционных пиков (а) и соответствующих интенсивностей (б) в процессе теплового взрыва с последующим высокотемпературным отжигом для облученной смеси (доза 5·10⁴ Гр): 1 – Ti, Al, TiAl, TiAl₂; 2 – TiAl, Al; 3 – TiAl₃, TiAl

На рисунке 5.43 представлены дифрактограммы синтеза в характерных точках термограммы (рисунок 5.42, а).

Как следует из рисунков 5.42–5.43 маршрут реакции в данном случае существенно отличается от такового для необлученной смеси. Очевидно, что на участке теплового взрыва (участок a'-b') происходит синтез моноалюминида титана с распадом фаз Ti₃Al и Ti₃Al₅. В точке b' синтезируется практически строго монофазное соединение TiAl (с небольшим содержанием соединения TiAl₃) с высокой степенью струк-

турной упорядоченности. Однако на этапе структурной релаксации (участок b'-c') происходит процесс разупорядочивания, нарушения дальнего порядка и перераспределения атомов, изменения зёренной структуры, что определяется снижением интенсивностей дифракционных пиков. Далее система переходит в состояние термодинамического равновесия.



Рисунок 5.43 – Дифрактограммы синтеза облученной смеси в характерных точках (рисунок 5.42, а)

Как уже указывалось, на этапе структурной релаксации производилось отключение источника (точка «2», рисунок 5.9). На рисунке 5.44 приведена соответствующая дифрактограмма охлажденного продукта синтеза. Как следует из рисунка, состав продукта синтеза близок к монофазному.

На рисунках 5.45–5.46 представлена количественная картина относительного содержания in situ зафиксированных фаз. Проведение фазового анализа полученных in situ дифрактограмм осуществлялось с помощью программы dqv2, разработанной в ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск). Массовые доли наблюдаемых фаз рассчитаны с момента начала съемки до завершения реализации теплового взрыва. Расчет зафиксированных фаз производился полуколичественным методом по соотношению максимальных пиков на дифрактограммах без учета массовых коэффициентов поглощения фаз (погрешность определения 1...3%) [38–40].



Рисунок 5.44 – Дифрактограмма продукта синтеза после отключения источника в точке «2» (рисунок 5.9)

Относительное содержание наблюдаемых фаз рассчитаны с момента начала съемки до завершения реализации теплового взрыва. Образование продуктов в обоих случаях начинается уже на этапе разогрева смеси, исходные компоненты Ti и Al также присутствуют. На этапе разогрева у механоактивированной облученной порошковой смеси (рисунок 5.45) доминирующей фазой является TiAl₃ (32...40 %), содержание TiAl с повышением температуры увеличивается с 14 до 25 %. Содержание остальных фаз менее 20 %. Исходные компоненты Ti и Al исчезают при выходе системы на тепловой взрыв. Содержание Al на момент начала съемки составляло около 21 %, Ti около 25 %. Содержание метастабильных соединений менее 5 %.

На участке выхода системы на тепловой взрыв, при резком увеличении температуры, стремительно увеличивается содержание TiAl и в момент достижения системой максимальной температуры содержание TiAl максимально (92 %). Остальное занимает TiAl₃.

У механоактивированной смеси на этапе разогрева (рисунок 5.46), в отличие от предыдущего эксперимента (рисунок 5.45), на начальном участке разогрева содержание исходных компонентов превосходило содержание образовавшихся соединений: Ті порядка 27...28 %, Al около 26 %. Содержание TiAl на этапе разогрева составляет около 20 %, TiAl₃ – 25 %. При выходе системы на тепловой взрыв

резко увеличивается содержание TiAl, на момент окончания теплового взрыва содержание TiAl достигает 72 %. При этом остается фаза TiAl₃ (26 %) и остаточный Ti (2 %).



Рисунок 5.45 – Зависимости относительного содержания in situ зафиксированных фаз от времени и температуры с этапа нагрева смеси до окончания реализации теплового взрыва (состав Al 36 мас.% + Ti, MA 7 мин., γ-облучение с Dγ = 5·10⁴ Гр)



Рисунок 5.46 – Зависимости относительного содержания in situ зафиксированных фаз от времени и температуры с этапа нагрева смеси до окончания реализации теплового взрыва (состав Al 36 мас. % + Ti, MA 7 мин.)

Из полученных экспериментальных данных следует, что перестройки полученных in situ дифракционных картин механоактивированной в течение 7 мин. смеси состава Al 36 мас.% + Тi и механоактивированной в течение 7 мин, а затем подвергнутой гамма-облучению с дозой D $\gamma = 5 \cdot 10^4$ Гр смеси идентичного состава на всех этапах высокотемпературного синтеза отражают сложный процесс структурнофазовых трансформаций. Причем, механизмы химических превращений при синтезе необлученных и облученных механокомпозитов, различны.

На рисунке 5.47 представлена схема, иллюстрирующая маршруты химических реакций для необлученной и облученной смеси.



Рисунок 5.47 – Маршруты реакций для необлученной и облученной смесей

Схема составлена на основе количественного анализа дифрактограмм. Как следует из рисунка, маршруты реакций для облученной и необлученной смесей существенно различаются. В необлученной смеси на интервале теплового взрыва происходит исчезновение свободного алюминия, при этом формируются две фазы TiAl и TiAl₃. В процессе синтеза происходит уменьшение содержания свободного титана. По окончанию реакции в точке «b» содержание соединения TiAl доминирует, при этом остается незначительное количество фазы TiAl₃ и непрореагировавший титан. Длительный отжиг приводит к образованию неупорядоченных фаз TiAl и TiAl₃, содержание которых периодически меняется.

Для облученной смеси порядок формирования фаз иной. Наряду с фазами TiAl и TiAl₃ на начальном этапе формируется α_2 фаза Ti₃Al. В процессе саморазогрева, вместе с исчезновением свободного алюминия, исчезает α_2 фаза, при этом уменьшается содержание свободного титана и соединения TiAl₃. По окончанию химической реакции доминирующим является наличие структурно упорядоченной фазы TiAl. Длительная выдержка при высоких температурах приводит к тому же результату, который был получен для необлученной смеси, т.е. к образованию неупорядоченных фаз TiAl и TiAl₃, содержание которых периодически меняется.

Ранее было установлено [41], что предварительное гаммаоблучение с $D\gamma = 5 \cdot 10^4 \, \Gamma p$ механоактивированных смесей состава Ti + Аl приводит к частичному отжигу дефектов, при этом наноразмерный масштаб областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов сохраняется. Предположительно, радиационно-стимулированная диффузия приводит к интенсификации диффузионных процессов, формированию переходных зон на границе контакта реагентов и тем самым создаются благоприятные условия для взаимной твердофазной диффузии на межфазных границах. За счет этого уже на этапе нагрева смеси происходят процессы химических превращений с образованием соединений. Скорость реализации теплового взрыва и его максимальные температуры уменьшаются, продуктом реакции является практически монофазный интерметаллид TiAl. Узкие дифракционные максимумы TiAl на дифрактограммах механоактивированной, а затем гаммаоблученной смеси указывают на достижение гомогенизации состава, несмотря на сложность реакции. Контролируя сложные процессы при синтезе порошковой смеси состава Ti + Al, существует возможность управлять процессом формирования конечного продукта с заданными свойствами.

5.4 Список использованных источников

1. **Болдырев, В. В.** Дифрактометрия с использованием синхротронного излучения / В. В. Болдырев, Н. З. Ляхов, Б. П. Толочко, А. А. Вазина, Н. А. Мезенцев, В. Ф. Пиндюрин, М. А. Шеромов, А. Г. Хабакпашев. – Новосибирск : Наука, 1989. – 145 с.

2. **Gauthier, V.** In-situ time resolved X-ray diffraction study of the formation of the nanocrystalline NbAl₃ phase by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis reaction / V. Gauthier, F. Ber-

nard, E. Gaffet, C. Josse, J. P. Larpin // Materials Science and Engineering: A. – 1999. – Vol. 272, № 2. – P. 334–341.

3. **Bokhonov, B. B.** In situ X-ray investigation of the formation of metallic silver phases during the thermal decomposition of silver behenate and thermal development of photothermographic films / B. B. Bokhonov, M. R. Sharafutdinov, B. P. Tolochko, L. P. Burleva, D. R. Whitcomb // Journal of Imaging Science and Technology. – 2007. – Vol. 51, № 4. – P. 386–390.

4. Сибирский Центр Синхротронного и Терагерцового Излучения (СЦСТИ) [Электронный ресурс]. – URL: https://ssrc.biouml.org/#!main (дата обращения 08.11.2022).

5. **Sharafutdinov, M. R.** Phases transformations in the Ni-Al system investigation by synchrotron radiation diffraction / M. R. Sharafutdinov, M. A. Korchagin, N. F. Shkodich, B. P. Tolochko, P. A. Tsygankov, I. Yu. Yagubova // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2007. – Vol. 575. – P. 149–151.

6. **Blanton, T. N.** An in situ high-temperature diffraction study of phase transformations in silver behenate / T. N. Blanton, S. Zdzieszynski, M. Nicholas, S. Misture // Powder diffraction. – 2005. – Vol. 20, № 2. – P. 94–96.

7. **Ильин, А. П.** Изучение зарождения, роста и формирования AlN при горении в воздухе нанопорошка алюминия с использованием синхротронного излучения / А. П. Ильин, Н. А. Тимченко, А. В. Мостовщиков, Л. О. Роот, Е. С. Звягинцева, Р. М. Галимов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – № 11/3. – С. 307–312.

8. **Михайлин, В. В.** Синхротронное излучение / В. В. Михайлин, И. М. Тернов. – Москва : Энергоатомиздат, 1988. – 256 с.

9. **Тернов, И. М.** Синхротронное излучение. Теория и эксперимент / И. М. Тернов, В. В. Михайлин. – Москва : Энергоатомиздат, 1986. – 296 с.

10. **Bordovitsyn, V. A.** Synchrotron radiation theory and its development: in memory of I. M. Ternov / Ed. by V. A. Bordovitsyn. – World Scientific Publishing Company, 1999. – 448 p.

11. **Кунц, К.** Синхротронное излучение, свойства и применение / под ред. К. Кунца. – М. : Мир, 1981. – 528 с.

12. **Кулипанов, Г. Н.** Использование синхротронного излучения: состояние и перспективы / Г. Н. Кулипанов, А. Н. Скринский // Успехи физических наук. – 1977. – Т. 122. – С. 369–418.

13. Багров, В. Г. Теория излучения релятивистских частиц / В. Г. Багров, Г. С. Бисноватый-Коган, В. А. Бордовицын, А. В. Борисов,

О. Ф. Дорофеев, В. Ч. Жуковский, Ю. Л. Пивоваров, О. В. Шорохов, В. Я. Эпп. – Москва : Физматлит, 2002. – 576 с.

14. Савицкий, А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / А. П. Савицкий. – Новосибирск : Наука, 1991. – 184 с.

15. **Фетисов, Γ. В.** Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Γ. В. Фетисов. – Москва : Физматлит, 2007. – 672 с.

16. Шмаков, А. Н. Станция «Прецизионная дифрактометрия II» на канале СИ № 6 накопителя электронов ВЭПП-3 / А. Н. Шмаков, Б. П. Толочко, И. Л. Жогин, Н. Г. Гаврилов, М. А. Шеромов // Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-, био-, инфо-, когнитивные технологии : тезисы докладов VII национальной конференции. – Москва, 2009. – С. 559.

17. **Bokhonov, B. B.** Thermal and mechanochemical initiated phase transformations in silver carboxylates / B. B. Bokhonov, A. A. Sidelnikov, M. R. Sharafutdinov, B. P. Tolochko, L. P. Burleva, D. R. Whitcomb // Journal of Imaging Science and Technology. -2003. -Vol. 47, $N_{2} 2$. -P. 89–99.

18. **Winick, H.** Synchrotron radiation sources: a primer / H. Winick. – Singapore : World Scientific, 1994. – 509 p.

19. Синхротронный источник ОИЯИ: перспективы исследований : материалы Международного рабочего совещания. – Дубна : ОИЯИ, 1999. – 189 с.

20. Liss, K. D. In situ synchrotron high-energy X-ray diffraction analysis on phase transformations in Ti-Al alloys processed by equalchannel angular pressing / K. D. Liss, R. E. Whitfield, W. Xu, T. Buslaps, L. A. Yeoh, X. Wu, D. Zhang, K. Xia // Journal of Synchrotron Radiation. – 2009. – Vol. 16, N_{0} 6. – P. 825–834.

21. **Popova, A. A.** Dynamic diffractometry of phase transformations during high temperature synthesis in mechanically activated powder systems in the thermal explosion mode / A. A. Popova, A. V. Sobachkin, I. V. Nazarov, V. I. Yakovlev, M. V. Loginova, A. A. Sitnikov, M. R. Sharafutdinov, N. Z. Lyakhov //Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2013. – Vol. 77. – P. 120–122.

22. **Ponomarev, V. I.** Time-resolved X-ray diffraction during combustion in the Ti-C-B system / V. I. Ponomarev, D. Yu. Kovalev // International Journal of Self-Propagation High-Temperature Synthesis. -2005. -Vol. 14, No 2. - P. 111–117.

23. **Mukasyan, A. S.** Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al-Ni system: Influence of mechanical activation / A. S. Mukasyan, J. D. E. White, D. Kovalev, N. Kochetov, V. Ponomarev, S. F. Son // Physica B: Condensed Matter. -2010. - Vol. 405, No 2. - P. 778–784.

24. Carr, A. J. Carbides, Nitrides and Borides / A. J. Carr, P. Korgul, K. H. Jack // Eds. Z. Gowacki. – Polska Akad. Nauk. –1984. – P. 10.

25. **Philpot, K. A.** An investigation of synthesis of nickel aluminides through gasless combustion / K. A. Philpot, Z. A. Munir, J. B. Holt // Journal of Materials Science. -1987. - Vol. 22, No 1. - P. 159-169.

26. **Wang, L. L.** The combustion synthesis of cooper aluminides / L. L. Wang, Z. A. Munir, J. B. Holt // Metallurgical Transactions B. – 1990. – Vol. 21. – P. 567–577.

27. **Yi, H. C.** Combustion synthesis of TiNi intermetallic compounds. / H. C. Yi, J. J. Moore // Journal of Materials Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 5067–5072.

28. **Yi, H. C.** Effect of heating rate on the combustion synthesis of Ti-Al intermetallic compounds / H. C. Yi, A. Petric, J. J. Moore // Journal of Materials Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 6797–6806.

29. Clark, D. E. Microwave ignition and combustion synthesis of composites / D. E. Clark, I. Ahmad, R. C. Dalton // Materials Science and Engineering: A. – 1991. – Vol. 144, N 1. – P. 91–97.

30. **Итин, В. И.** Использование горения и теплового взрыва для синтеза интерметаллических соединений и лигатур на их основе / В. И. Итин, А. Д. Братчиков, Л. Н. Постникова // Порошковая металлургия. – 1980. – № 5. – С. 24–28.

31. **Mukasyan, A. S.** Mechanical activation and gasless explosion: Nanostructural aspects / A. S. Mukasyan, B. B. Khina, R. V. Reeves, S. F. Son // Chemical Engineering Journal. -2011. - Vol. 174, No 2. - P. 677-686.

32. Loginova, M. V. Analysis of the Influence of High Temperature Synthesis Parameters on the Structure Formation in the Mechanically Activated 3Ti+Al Powder Mixture / M. V. Loginova, V. Yu. Filimonov, V. I. Yakovlev, A. A. Sytnikov, A. Z. Negodyaev, D. V. Shreifer // Applied Mechanics and Materials. –2015. – Vol. 788. – P. 117–122.

33. **Filimonov, V. Yu.** The Features of Structure Formation in Mechanically Activated Powder Mixture 3Ti+Al in the Thermal Explosion Mode / V. Yu. Filimonov, A. A. Sytnikov, V. I. Yakovlev, M. V. Loginova, A. V. Afanasyev, A. Z. Negodyaev // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 621. – P. 71–76. 34. **Mirjalili, M.** On the kinetics of $TiAl_3$ intermetallic layer formation in the titanium and aluminum diffusion couple. Intermetallics / M. Mirjalili, M. Soltanieh, K. Matsuura, M. Ohno // Materials Science, Medicine. – 2013. – Vol. 32 – P. 297–302.

35. **Thiyaneshwaran, N.** Nucleation and growth of $TiAl_3$ intermetallic phase in diffusion bonded Ti/Al Metal Intermetallic Laminate / N. Thiyaneshwaran, K. Sivaprasad, B. Ravisankar // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – P. 16797.

36. **Martin, J.** Stability of Microstructure in Metallic Systems: 2nd ed. / J. Martin, R. Doherty, B. Cantor. – Great Britain : Cambridge University Press, Cambridge, 2009. – 444 p.

37. **Ivanchenko, Yu. M.** Physics of Critical Fluctuations. / Yu. M. Ivanchenko, A. A. Lisyansky. – New-York : Springer-Verlag, 1995. – 390 p.

38. **Кульков, С. Н.** Современные методы анализа в материаловедении: учебное пособие / С. Н. Кульков, С. П. Буякова. – Томск : Изд-во ТПУ, 2010. – 89 с.

39. Гинье, А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье. – Москва : Физматлит, 1961. – 604 с.

40. Горелик, С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложения / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – Москва : Металлургия, 1970. – 366 с.

41. Фундаментальные основы синтеза механоактивированных материалов с аморфной, нанокристаллической, интерметаллидной структурой под воздействием концентрированных источников энергии : отчет о НИР (промежуточ.) : Задание № 11.1085.2017/ПЧ / Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова ; рук. Ситников А. А. – Барнаул, 2018. – 199 с. – Исполн.: Яковлев В. И., Собачкин А. В., Логинова М. В., Филимонов В. Ю., Мясников А. Ю., Свиридов А. П., Иванов С. Г., Уваров Н. И., Грибов Ю. Е., Кошелев К. Б., Камышов Ю. Н., Негодяев А. З., Тютерева А. П. – Библиогр.: с. 101 – 110. – № ГР АААА-Б18-218031390004-9.

ГЛАВА 6. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

6.1 Построение теоретической модели квазиравновесного синтеза в системе Ti-Al

Целью настоящего раздела является построение теоретической модели квазиравновесного синтеза в системе Ti–Al и сравнения полученных результатов с результатами экспериментальных исследований. Для построения математической модели процессов фазообразования в системе Ti + Al предполагается, что последовательность процессов определяется диаграммой состояния системы (рисунок 6.1). Расчет проведен для составов Ti +Al и Ti + 3Al.



Рисунок 6.1 – Диаграмма состояния системы Ti-Al

Система представляет собой порошковую смесь частиц титана и алюминия, имеющих сферическую форму. Предполагается, что скорость реакции в фазах лимитируется диффузией. Схема элементарной ячейки представлена на рисунке 6.2.



Рисунок 6.2 - Схематическое представление элементарной ячейки

При моделировании границы областей гомогенности фаз аппроксимировались отрезками.

Стехиометрический радиус ячейки [1]:

$$R_c = r_{Ti} \left(1 + \frac{\mu_{Al} \vartheta_{Al} \rho_{Ti}}{\mu_{Ti} \vartheta_{Ti} \rho_{Al}} \right)^{1/3}$$
(6.1)

где r_{Ti} – радиус частицы титана, μ_{Al} , μ_{Ti} – атомные массы алюминия и титана, ϑ_{Al} , ϑ_{Ti} – стехиометрические коэффициенты, ρ_{Ti} , ρ_{Al} – плотности.

Уравнение теплового баланса для порошковой системы с жидким алюминием:

$$c_V \frac{dT}{dt} = nW^+ - \frac{\alpha S}{V}(T - T_0); \quad t = 0, \ T = T_0$$
(6.2)

где c_V – теплоемкость единицы объема смеси, n – число ячеек в единице объема, W^+ – скорость тепловыделения, определяемая скоростью образования фаз и скоростью растворения.

Полная скорость тепловыделения:

$$W^{+} = Q_{1}\rho_{Al}\frac{dI_{1}}{dt} + Q_{2}\rho_{Al}\frac{dI_{2}}{dt} + Q_{3}\rho_{Al}\frac{dI_{3}}{dt} - 4\pi r_{1}^{2}\left(C_{l}\frac{dr_{1}}{dt} - -D_{l}\frac{\partial c}{\partial r}|_{r_{1+0}}\right)Q_{1}\rho_{Al}$$
(6.3)

где Q_1, Q_2, Q_3 – тепловые эффекты образования фаз TiAl₃, TiAl, Ti₃Al соответственно (на единицу массы алюминия), $r_1(t)$ – текущий радиус твердой частицы в процессе фазообразования, C_l – концентрация алюминия, определяемая ликвидусной линией (рисунок 6.1), $D_l = D_{0l} exp \left(\frac{-E_l}{RT} \right)$ – коэффициент диффузии в жидкой фазе (D_{0l} - пред-

экспонент, E_l- энергия активации), Q₁ – тепловой эффект растворения, I_i – количество алюминия в фазах: $I_{1} = 4\pi \int_{r_{2}}^{r_{1}} \mathcal{C}(r) r^{2} dr, I_{2} = 4\pi \int_{r_{3}}^{r_{2}} \mathcal{C}(r) r^{2} dr, I_{3} = 4\pi \int_{r_{3}}^{r_{3}} \mathcal{C}(r) r^{2} dr \quad (6.4)$ Система уравнений диффузии в областях имеет вид (рисунок 6.1): Расплав: $r_1 < r < R_c: \frac{\partial C}{\partial t} = D_l(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C}{\partial r}; r = r_{1+0}, C = C_l, r = C_l$ R_c , $\frac{\partial C}{\partial r} = 0$ (6.5)Область TiAl₃: $r_2 < r < r_1: \frac{\partial C}{\partial t} = D_1(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C}{\partial r}; \quad r = r_{1-0}, \ C = C_l, \quad r = C_l$ $r_{2+0}, \quad C = C_2$ (6.6)Область TiAl: $r_3 < r < r_2$: $\frac{\partial C}{\partial t} = D_2(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C}{\partial r}; \quad r = r_{2-0}, \ C = C_3, \quad r = r_2$ $r_{3+0}, C = C_4$ (6.7)Область Ti₃Al: $r_4 < r < r_3: \frac{\partial c}{\partial t} = D_3(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}; \quad r = r_{3-0}, \ C = C_5, \quad r = 0$ $r_{4+0}, C = C_6$ (6.8)Твердый раствор: $0 < r < r: \frac{\partial C}{\partial t} = D_4(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C}{\partial r}; \quad r = r_{4-0}, \quad C = C_7, \quad r = 0$ $0, \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0$ (6.9)Начальные условия для уравнений диффузии задаются линейным

Начальные условия для уравнений диффузии задаются линейным распределением концентраций в областях гомогенности фаз, при этом начальная толщина диффузионной зоны задается возможно малой величиной (около 1% радиуса ячейки).

Зависимость всех коэффициентов диффузии от температуры определяется выражением:

$$D_{i}(T) = D_{0i} exp \left(\frac{-E_{i}}{RT}\right)$$
(6.10)
Система уравнений движения границ фаз:
 $(C_{l} - C_{1}) \frac{dr_{1}}{dt} = D_{2}(T) \frac{\partial C}{\partial r}|_{r_{1-0}} - D_{l}(T) \frac{\partial C}{\partial r}|_{r_{1+0}}$
 $(C_{2} - C_{3}) \frac{dr_{2}}{dt} = D_{3}(T) \frac{\partial C}{\partial r}|_{r_{2-0}} - D_{2}(T) \frac{\partial C}{\partial r}|_{r_{2+0}}$
 (6.11)
 $(C_{4} - C_{5}) \frac{dr_{3}}{dt} = D_{4}(T) \frac{\partial C}{\partial r}|_{r_{3-0}} - D_{3}(T) \frac{\partial C}{\partial r}|_{r_{3+0}}$
 $(C_{6} - C_{7}) \frac{dr_{4}}{dt} = D_{S}(T) \frac{\partial C}{\partial r}|_{r_{4-0}} - D_{4}(T) \frac{\partial C}{\partial r}|_{r_{4+0}}$

Расчет проводился для трех значений размеров частиц титана: $r_0 = 180; 130; 80$ мкм. Представленная модель во многом аналогична исследованию [1], однако в представленной модели отражены специфические особенности системы Ti–Al. В расчетах приняты следующие значения параметров. Данные по теплотам образования элементов и параметрам диффузии взяты из [2–7].

Расплав:

 $Q_l = 8,1 \cdot 10^3$ кДж /кг, $D_{0l} = 8,3 \cdot 10^{-8}$ м²/с, $E_l = 25$ кДж/моль Фаза TiAl₃:

- $Q_1 = 7,2 \cdot 10^3$ кДж /кг, $D_{01} = 2 \cdot 10^{-7}$ м²/с, $E_1 = 105$ кДж/моль Фаза TiAl:
- $Q_2 = 5,6 \cdot 10^3$ кДж /кг, $D_{02} = 8,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $E_2 = 220$ кДж/моль Фаза Ті₃Аl:
- $Q_3 = 98.5 \ \kappa Дж / \kappa \Gamma, D_{03} = 2,4 \cdot 10^{-5} \ m^2/c, E_3 = 230 \ \kappa Дж / моль Твердый раствор:$

$$D_S = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}, E_S = 99,3 \text{ кДж/моль}$$

Тепловыделение в процессе образования твердого раствора и теплота перекристаллизации α₂-фазы не учитывалась.

По результатам расчета системы (6.2)...(6.11) можно сделать следующие выводы. В системе Ti + 3Al последовательность процессов фазообразования практически не зависит от условий теплоотвода или размера частиц. Конечный продукт является монофазным соединением состава TiAl₃. В системе Ti + Al состав конечного продукта существенным образом зависит от условий синтеза. На рисунке 6.3 представлено распределение фаз по размеру ячейки в конечном продукте в зависимости от коэффициента теплоотдачи $\alpha^* = \frac{\alpha S}{\alpha}$.

Как следует из рисунка 6.3, рост коэффициента теплоотдачи способствует формированию многофазного продукта синтеза даже при наличии непрореагировавших исходных компонентов. Однако при малых значениях коэффициента теплоотдачи, возможно формирование строго монофазного продукта, состава TiAl.

На рисунках 6.4–6.6 представлены термограммы синтеза и соответствующие диаграммы процессов фазообразования для частиц титана радиусом 180 мкм, 130 мкм и 80 мкм. Коэффициент теплоотдачи выбирался наиболее близким к условиям эксперимента: α* = 4 Вт/м³К. Проведенные на диаграммах демаркационные линии определяют меняющиеся со временем границы фаз по радиусу ячейки.



Рисунок 6.3 – Распределение фаз по размеру ячейки в конечном продукте синтеза, соответствующей стехиометрии TiAl в зависимости от коэффициента теплоотдачи $\alpha^* = \frac{\alpha S}{V}$ при начальной температуре синтеза T₀ = 665 °C. Размер частиц титана r₀ = 80 мкм



Рисунок 6.4 – Расчетная термограмма синтеза (а) и диаграмма процессов фазообразования (б) в системе Ti + Al для частиц титана радиусом $r_0 = 180$ мкм, $\alpha^* = 4$ Bt/m³K



Рисунок 6.5 – Расчетная термограмма синтеза (а) и диаграмма процессов фазообразования (б) в системе Ti + Al для частиц титана радиусом $r_0 = 130$ мкм, $\alpha^* = 4$ Bt/m³K



Рисунок 6.6 – Расчетная термограмма синтеза (а) и диаграмма процессов фазообразования (б) в системе Ti + Al для частиц титана радиусом $r_0 = 80$ мкм, $\alpha^* = 4$ BT/M³K

Как следует из рисунков и диаграммы, представленной на рисунке 6.1, в системе происходят следующие процессы. Ввиду сравнительно меньшего значения энергии активации диффузии (большего значения коэффициента диффузии) начало процесса определяется быстрым ростом содержания фазы TiAl₃, при этом происходит диффузия расплава в объем фазы и движение границы r_1 вправо (в направлении границы ячейки, рисунок 6.2). Границы r_1 -г4 перемещаются влево, что приводит к уменьшению содержания α -твердого раствора. Ввиду малых значений коэффициента диффузии в областях 3 и 4 роста содержания этих фаз практически не происходит. Тепловой взрыв завершается исчерпанием расплава при достижении границей r_1 границы ячейки ($r_1 = R_c$). Концентрация c_1 уменьшается до значения c_2 и происходит
перераспределение атомов алюминия в объеме ячейки с одновременным распадом фазы TiAl₃. Последнее сопровождается медленным ростом содержания фазы TiAl (по причине малой величины коэффициента диффузии), движением границы r_2 вправо к границе ячейки и диффузионной перекристаллизацией фазы TiAl₃ в TiAl с одновременной перекристаллизацией фазы TiAl, а также движением границ r_3 , r_4 к центру ячейки с последующим их исчезновением. Все это иллюстрируется рисунками 6.4–6.6.

С изменением размеров частиц титана диаграммы фазообразования являются подобными и каких-либо качественных изменений не происходит. С уменьшением размеров частиц уменьшаются характерные времена формирования фаз. Однако независимо от размеров частиц титана, к моменту окончания теплового взрыва остается одна и та же доля титана (около 40 % радиуса ячейки). Следует иметь в виду, что полученные результаты могут иметь только качественную интерпретацию.

Как уже указывалось, при быстром охлаждении (большой коэффициент теплоотдачи, либо когда охлаждение происходит в среду с низкой температурой), продукт синтеза может быть многофазным (рисунок 6.7). Полученные результаты качественно хорошо согласуются с рядом экспериментальных исследований. Указанная последовательность образования фаз подтверждается многочисленными исследованиями синтеза на диффузионных парах [8–12].



Рисунок 6.7 – Диаграмма процессов фазообразования при быстром охлаждении смеси, при $\alpha^* = 50 \text{ Br/m}^3/\text{K}$

В работе [13] анализировалась последовательность образования фаз при тепловом взрыве в порошковой смеси состава Ti + Al методом синхротронного излучения. Установлено, что тепловой взрыв определяется реакцией синтеза соединения TiAl₃. В процессе теплового взрыва происходит исчезновение свободного алюминия. По окончанию реакции в системе остается свободный титан (рисунки 6.4–6.6), и начинается формирование соединения TiAl и соединения Ti₃Al на стадии вторичного структурообразования, что в точности соответствует результатам расчета модели. В работе [14] установлено, что в системе Ti + Al при быстром охлаждении смеси в продуктах синтеза доминирует соединение TiAl при незначительном содержании фаз TiAl₃, Ti₃Al и непрореагировавшем титане (рисунки 6.4–6.6). Аналогичная ситуация наблюдалась в исследовании [15] при быстром охлаждении образца после лазерного нагрева. В работе [16] также наблюдались указанные соединения в продуктах синтеза, однако при отсутствии доминирующей фазы.

Проведем сравнительный анализ последовательности образования фаз для облученного образца, полученного в эксперименте, и результатами расчета модели (рисунок 6.8). Как следует из рисунка, последовательность процессов фазообразования совершенно не соответствует модели и результатам экспериментальных данных по традиционному синтезу в системе Ti + Al. Основным отличием здесь является то, что тепловой взрыв обусловлен ростом фазы TiAl, а не TiAl₃.

Причина такого различия может заключаться в следующем. В расчетной модели предполагалось, что начальные условия определяются сколь угодно малой толщиной диффузионной зоны. В эксперименте, в результате механической активации и последующего уоблучения, к началу воспламенения формируется довольно широкая диффузионная зона (рисунок 6.8) за счет твердофазной диффузии, со значительным содержанием продуктов синтеза. Состав сформированного продукта соответствует диаграмме состояния, следовательно, при медленном нагреве до температуры воспламенения (около 640 °C), происходят равновесные процессы фазообразования.

Как следует из рисунка 6.8, содержание свободного алюминия здесь уже незначительно, что может привести к следующему. Первый этап, рассмотренный в модели (формирование фазы TiAl₃с исчезновением расплава), является кратковременным и не сопровождается сколько-нибудь заметным тепловыделением. Активное тепловыделение (тепловой взрыв) начинается с момента исчезновения алюминия и началом распада фазы TiAl₃. Далее происходят процессы, полностью аналогичные представленной модели (рисунок 6.8, рисунки 6.4–6.6): 1. Рост содержания фазы TiAl.

2. Уменьшение содержания фазы TiAl₃.

- 3. Уменьшение содержания фазы Ti₃Al.
- 4. Уменьшение содержания свободного титана.



Рисунок 6.8 – Зависимости массовых долей in situ зафиксированных фаз от времени и температуры на этапе нагрева смеси до окончания реализации теплового взрыва

Таким образом, процессы, происходящие в необлученной смеси (модель) на участке вторичного структурообразования, в облученной смеси происходят на участке первичного структурообразования. Возможность быстрого роста содержания фазы TiAl (тепловой взрыв) по сравнению с необлученной смесью может быть обусловлена значительной величиной коэффициента диффузии. Действительно, энергия активации диффузии составляет около 50 кДж/моль, в то время как для необлученной смеси она составляет 220 кДж/моль. Последнее и является причиной медленной перекристаллизации TiAl₃ в TiAl для необлученной смеси и быстрым ростом фазы TiAl в облученной смеси.

6.2 Прогнозная модель процессов структурообразования при СВС в режиме теплового взрыва

При построении моделей твердофазных реакций наиболее часто используемым методом является метод, основанный на выборе кинетической функции, определяющей кинетику роста содержания кристаллизующейся фазы. Метод чаще всего базируется на экспериментальных данных, полученных методами динамической дифрактометрии высокого разрешения. Несмотря на значительный потенциал метода, он не дает возможности определения значений граничных концентраций в быстропротекающих процессах, которые можно использовать при математическом моделировании. Теоретически применять равновесную диаграмму к неравновесным процессам некорректно (тем более, для предварительно активированных и/или облученных смесей). Метод кинетических функций не требует знания граничных концентраций и многочисленных кинетических констант. В данном случае достаточно знать кинетику роста содержания кристаллизующейся фазы, которую и дает метод динамической дифрактометрии. В данном случае кинетическая функция определяется из большого набора имеющихся зависимостей глубины превращения от времени на основании критерия наиболее точного соответствия экспериментальным данным. Структура соответствующей кинетической функции, в свою очередь, и определяет физико-химические особенности формирования продукта реакции.

Определение энергии активации синтеза

Для расчета эффективной энергии активации синтеза Е использовался метод Киссенжера [17, 18]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\rm m}^2}\right) = A - \frac{E}{RT_{\rm m}},\tag{6.12}$$

где β – скорость нагрева системы внешним источником, A – величина, слабо зависящая от глубины превращения, T_m – температура воспламенения.

На рисунке 6.9 приведены характерные термограммы синтеза при различных скоростях нагрева внешним источником мощности. Как следует из рисунка, температуры, соответствующие максимальной скорости реакции, хорошо наблюдаются в виде характерных изломов на термограммах [18], при этом участки предварительного разогрева близки к линейным. Соответствующие зависимости (6.12), позволяющие оценить эффективную энергию активации методом Киссенжера, представлены на рисунке 6.10. Из анализа рисунка можно получить оценку величины эффективной энергии активации: $E \approx 49.8$ кДж/моль.



Рисунок 6.9 – Термограммы синтеза, полученные при разных скоростях (1, 2, 3) нагрева для активированной смеси (7 мин. МА, 40 g)



Рисунок 6.10 – Зависимости (6.12), позволяющие произвести оценку энергии активации методом Киссенжера [19]

Определение кинетической функции

Для определения кинетической функции, в соответствии с [20], анализировалась зависимость:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Aexp(-E/RT)f(\alpha)$$
(6.13)

(6.14)

где α – глубина превращения реакции, f(α) – неизвестная кинетическая функция, A – константа.

Для определения кинетической функции анализировалась зависимость (6.13), представленная в виде:

 $y(\alpha) = Af(\alpha) = (d\alpha/dt)exp(E/RT)$

На рисунке 6.11 представлены зависимости $\alpha(t)$ и d α /dt для смеси Ti + Al, подверженных механической активации в течение 7 мин.



Рисунок 6.11 – Зависимость глубины α(t) и скорости dα/dt превращения от времени при синтезе моноалюминида титана (7 мин. MA, 40 g)

Значения da/dt были получены численным дифференцированием зависимости $\alpha(t)$. Поиск прогнозных моделей, наиболее адекватно соответствующих результатам эксперимента, осуществлялся в соответствии с рекомендациями, изложенными в [20]. Поиск осуществлялся в широком классе моделей (анализировалось 8 моделей) на основе критерия:

 $RSS = \sum (y_{exp} - y_{calc})^2 \rightarrow \min, \qquad (6.15)$ где y_{exp} – экспериментальные значения величины, y_{calc} – ее расчетные

значения. Как показывает расчет, наиболее адекватно удовлетворяющей результатам эксперимента является функция, определяемая моделью Шестак-Берген:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$$
 (6.16)
при значении параметров m = 1,414; n = 3,807.

Зависимость (6.16) представлена на рисунке 6.12. Кинетическая функция является кривой с несимметричным максимумом. Быстрый рост зависимости сменяется этапом медленного торможения.



Рисунок 6.12 – Структура кинетической функции (6.16) при значениях параметров m = 1,414; n = 3,807

Расчет коэффициента А по формуле (6.13) позволяет получить окончательное выражение для кинетической функции:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 334,45\exp(-E/RT)\alpha^{1,414}(1-\alpha)^{3,807}$$
(6.17)

Окончательные результаты по верификации модели представлены на рисунке 6.13. Как следует из рисунка, максимальное отклонение расчетной кривой от экспериментальной зависимости не превышает 15 %.

Для реализации синтеза в режиме теплового взрыва необходимо знать минимальную полезную мощность (точнее ее объемную плотность), подводимую к смеси, способную инициировать процесс быстрого объемного саморазогрева, т.е. критические условия воспламенения. Для реализации синтеза использовался графитовый тигель (рисунок 6.14). Процесс нагрева был организован таким образом, что подводимая мощность равномерно распределялась в объеме шихты. Для экспериментального определения критических условий поступали следующим образом. Путем изменения мощности источника был получен набор термограмм (рисунок 6.15) с разной скоростью нагрева смеси на начальной стадии.

Подробный анализ кинетики разогрева позволил установить, что между режимами нагрева 1,8...2,2 К/с наблюдаются неустойчивые режимы синтеза, которые могут как привести, так и не привести к воспламенению.



Рисунок 6.13 – Результаты расчета кинетики образования моноалюминида титана (пунктир) и результаты эксперимента (сплошная линия)



Рисунок 6.14 – Цилиндрический графитовый тигель: D = 16,4 мм; h = 16 мм; V = 3,34 см³



Рисунок 6.15 – Набор термограмм, соответствующий различной скорости нагрева реагирующей смеси: 1 – 2,22 К/с, 2 – 1,8 К/с, 3 – 1,4 К/с

Между тем, при скоростях нагрева, меньших 1,8 К/с, тепловой взрыв гарантированно не наблюдался. Таким образом, данную величину можно рассматривать как верхний предел низкотемпературных режимов разогрева, т.е. критический режим. Очевидно, что линейный участок роста температуры определяет разогрев системы на этапе, когда теплоотвод является крайне незначительным. Однако с ростом температуры скорость нагрева снижается, и на горизонтальном участке наблюдается баланс мощностей источника и теплоотвода. Для получения независимой от геометрических характеристик величины критической полезной мощности необходимо определить ее объемную плотность W (Вт/см³). Полезную мощность источника Р можно оценить с использованием соотношения:

$$C\frac{dT}{dt} = P, \tag{6.18}$$

где С – теплоемкость смеси, m – масса смеси, T – температура смеси, $\frac{dT}{dt}$ – скорость нагрева на линейном участке.

Теплоемкость смеси:

 $C = c_{T,i}m_{T,i} + c_{Al}m_{Al}, \qquad (6.19)$

где $c_{T,i}m_{T,i}$ – удельная теплоемкость титана и масса титана в смеси соответственно, $c_{Al}m_{Al}$ – удельная теплоемкость алюминия и масса алюминия.

С учетом того, что общая масса смеси составляет 5 г, в соответствии со стехиометрией смеси:

 $m_{Ti} = 3,2$ г,

m_{Al} = 1,8 г.

При значениях теплоемкостей $c_{Al} = 920 \, \text{Дж/кгK}, c_{Ti} = 530,8 \, \text{Дж/кгK}$ [21], величина теплоемкости смеси: С = 3,35 $\, \text{Дж/K}.$ С учетом формулы (6.18), критическая мощность: P_C = 6,03 Вт.

Тогда удельная критическая мощность равна

 $W_c = \frac{P}{v} = 1.8 Bm/cm^3.$

Однако для корректного определения критических условий необходимо оценить соответствующий коэффициент теплоотдачи. В предположении ньютоновского теплоотвода для установившейся температуры (рисунок 6.15) должен выполняться баланс инициирующей мощности и мощности теплоотвода:

 $P = \alpha S(T - T_0), \qquad (6.20)$

где α – эффективный коэффициент теплоотдачи, S – площадь поверхности теплоотдачи, T – установившаяся температура, T_0 – начальная температура.

Тогда:

 $\alpha S = P/(T - T_0) \approx 9.6 \cdot 10^{-3} Bm/K$ Соответствующая удельная величина: $\alpha S/V = 2.87 \cdot 10^{-3}$ Вт/см³К.

Таким образом, разработана прогнозная математическая модель кинетики процессов формирования моноалюминида титана с использованием расчета кинетической функции методом обратных задач. Проведена оценка энергии активации реакции методом Киссенжера, которая оказалась равной 49,8 кДж/моль. Установлено, что динамика роста содержания моноалюминида титана имеет автокаталитическую стадию. Определены параметры указанной функции. Определены критические условия воспламенения системы.

6.3 Список использованных источников

1. Лапшин, О. В. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля Ni₃Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов / О. В. Лапшин, В. Е. Овчаренко // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 68–76.

2. Баталин, Г. И. Теплоты растворения титана, циркония и бора в жидком алюминии / Г. И. Баталин, Е. А. Белобородова, В. В. Нерубащенко, А. И. Шлапак // Известия Академии Наук СССР. Металлы. – 1981. – № 1. – С. 69–71.

3. **Самсонов, Г. В.** Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов, И. М. Винницкий. – М. : Металлургия, 1976. – 560 с.

4. **Ершов, Г. С.** Диффузия элементов в расплавленном алюминии / Г. С. Ершов, В. И. Майборода, Т. В. Пермякова // Расплавы. – 1989. – № 2. – С. 74–76.

5. **Krai, J.** Formation of TiAl₃ layer on titanium alloys / J. Krai, M. Ferdinandy, D. Liska, P. Diko // Materials Science and Engineering. – 1991. – Vol. 140. – P. 479–485.

6. Levin, L. Determination of dffusivities in a growing multiphase layer / L. Levin, M. Wein // Z. Metallkde. – 1980. – Vol. 4. – № 71. – P. 223–226.

7. **Цвиккер, У.** Титан и его сплавы / У. Цвиккер. – М. : Металлургия, 1979. – 511 с.

8. **Van Loo, F. J. J.** Diffusion in the titanium-aluminum system – II. Interdiffusion in the composition range between 25 and 100 at.% Ti / F. J. J. Van Loo, G. D. Rieck // Acta Metallurgica. – 1973. – Vol. 21. – P. 73–84.

9. **Van Loo, F. J. J.** Diffusion in the titanium-aluminum system – I. Interdiffusion between solid Al and Ti or Ti-Al alloys / F. J. J. Van Loo, G. D. Rieck // Acta Metallurgica. – 1973. – Vol. 21. – P. 61–71.

10. **Xu, L.** Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti Al diffusion couples / L. Xu, Y. Y. Cui, Y. L. Hao, R. Yang // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – Vol. 435. – P. 638–647.

11. **Mirjalili, M.** On the kinetics of TiAl₃ intermetallic layer formation in the titanium and aluminum diffusion couple / M. Mirjalili, M. Soltanieh, K. Matsuura, M. Ohno // Intermetallics. – 2013. – Vol. 32. – P. 297–302.

12. **Thiyaneshwaran, N.** Nucleation and growth of $TiAl_3$ intermetallic phase in diffusion bonded Ti/Al metal intermetallic laminate / N. Thiyaneshwaran, K. Sivaprasad, B. Ravisankar // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – P. 16797.

13. **Vaucher, S.** Reactive synthesis of Ti–Al intermetallics during microwave heating in an E-field maximum / S. Vaucher, M. Stir, K. Ishiza-ki, J.-M. Catala-Civera, R. Nicula // Thermochimica Acta. – 2011. – Vol. 522. – P. 151–154.

14. **Yi, H. C.** Effect of heating rate on the combustion synthesis of Ti - AI intermetallic compounds / H. C. Yi, A. Petric // Journal of Material Science. – 1992. – Vol. 27. – P. 6797–6806.

15. **Bertolino, N.** Ignition mechanism in combustion synthesis of Ti– Al and Ti–Ni systems / N. Bertolino, M. Monagheddu, A. Tacca, P. Giuliani, C. Zanotti, U. Anselmi Tamburini // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 41–49.

16. Shi, Q. Synthesis, microstructure and properties of Ti–Al porous intermetallic compounds prepared by a thermal explosion reaction [Text] / Q. Shi, B. Qin, P. Feng, H. Ran, B. Song, J. Wang, Y. Ge // The Royal Society of Chemistry. -2015. Vol. 5. -P. 46339–46347.

17. **Kissinger, H. E.** Reaction kinetics in differential thermal analysis / H. E. Kissinger // Analytical Chemistry. – 1957. – Vol. 29. – № 11. – P. 1702–1706.

18. White, J. D. E. Thermal explosion in Al-Ni system: Influence of mechanical activation / J. D. E. White, R. V. Reeves, S. F. Son, A. S. Mukasyan // Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 113. – \mathbb{N} 48. – P. 13541–13547.

19. Егорычев, К. Н. Влияние механического активирования на взаимодействие в системе молибден-кремний / К. Н. Егорычев, В. В. Курбаткина, Е. Ю. Нестеренко // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 1996. – № 1. – С. 71–74.

20. **Vyazovkin, S.** ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli // Thermochimica Acta. – 2011. – Vol. 520. – P. 1–19.

21. Зиновьев, В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / В. Е. Зиновьев. – М. : Металлургия, 1989. – 384 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии обобщены экспериментальные исследования по получению порошковых материалов системы Ti-Al под воздействием концентрированных источников энергии и их применению в качестве прекурсоров для реализации процессов высокотемпературного синтеза. Подробно описаны исследования по влиянию предварительной механоактивационной обработки и гамма-облучения на структурнофазовое состояние прекурсоров и продуктов реакции, а также на термодинамические параметры СВС. Предложены прогнозные модели процессов структурообразования.

В монографии описаны методы и технологии, позволяющие исследовать структуру и фазовый состав прекурсоров, подверженных высокоэнергетическим воздействиям, а также синтезированных материалов.

Обобщая представленные в монографии результаты, можно выделить основные моменты.

Механоактивационное воздействие на порошковую смесь состава Ti + Al приводит к значительному изменению параметров кристаллических решеток компонентов. С ростом времени механоактивации увеличивается концентрация неравновесных дефектов структуры, при этом существуют предельные значения времен размола, начиная с которых реализуются процессы механохимического синтеза. В результате проведения механической активации формируется матричная структура (механокомпозит) с крупными включениями титанового компонента в объеме.

Влияние γ-облучения на механически активированную смесь приводит к несистематическому изменению параметров решеток компонентов. Изменения могут определяться процессами возврата, которые связаны с высокой скоростью восходящей диффузии радиационно-индуцированных точечных дефектов. Облучение γ-квантами механоактивированных смесей состава Ti + Al приводит к частичному отжигу дефектов, при этом наноразмерный масштаб ОКР кристаллитов сохраняется. Предположительно, радиационно-стимулированная диффузия приводит к интенсификации процессов растворения титанового компонента в матрице и, как следствие, способствует гомогенизации системы.

Анализ особенностей протекания процессов высокотемпературного синтеза в механокомпозитах без дополнительного воздействия гамма-облучения, с последующим высокотемпературным отжигом, позволяет сделать вывод о стадийности процессов фазообразования. Она определяется временами механоактивации и высокотемпературного отжига. На первом этапе реализуется высокотемпературный синтез, результатом которого является формирование неравновесного, многофазного продукта. На втором этапе происходят процессы структурной релаксации, результатом которой является формирование практически монофазного продукта, близкого к интерметаллидному соединению TiAl. На третьем этапе происходит переход к установлению термодинамического равновесия, который сопровождается кристаллизацией фаз, находящихся в равновесии друг с другом при температуре отжига. Таким образом, возникает прямая возможность управления процессами фазообразования путем варьирования временами механической активации и отжига.

Для γ-облученных механоактивированных прекурсоров при определенных дозах, интенсивностях облучения, временах механического воздействия и временах высокотемпературного отжига формируется строго монофазный продукт состава TiAl с высокой степенью однородности распределения компонентов в объеме механокомпозита. Чрезвычайно важным является тот факт, что длительный высокотемпературный отжиг не приводит к распаду соединения и формированию набора интерметаллидных равновесных фаз при температуре отжига. Напротив, увеличение времени отжига способствует стабилизации соединения. Следовательно, γ-облучение исходной смеси при определенных условиях приводит к получению однородных продуктов состава TiAl.

По результатам анализа микроструктур активированных смесей состава Ti + Al установлено, что в результате механической активации на поверхностях контакта разнородных элементов структуры образуются переходные зоны толщиной менее 1 мкм, содержащие атомы исходных компонентов, при этом наличие интерметаллидных фаз не обнаружено. По мере увеличения дозы поглощенного облучения ширина переходной зоны растет по причине радиационно-стимулированной объемной диффузии.

Установлено, что в необлученном образце на этапе предварительного разогрева наряду с исходными компонентами формируется значительное количество интерметаллидных фаз состава TiAl и TiAl₃. На этапе быстрого роста температуры происходит расходование свободного Al. По окончанию процесса быстрого разогрева в системе остаются TiAl (более 70%), а также TiAl₃ и остаточный Ti. На этапе вторичного структурообразования происходит периодическое изменение содержания фаз. Основное отличие при синтезе γ -облученного образца от необлученного заключается в формировании α_2 -фазы (Ti₃Al) на этапе предварительного разогрева. Причиной этому может являться факт формирования более протяженной диффузионной зоны в процессе облучения. Наличие границы раздела фаз Ti–Ti₃Al обуславливает процессы перекристаллизации Ti \rightarrow Ti₃Al с ростом температуры, что одновременно сопровождается ростом растворимости Al в фазе. Процесс перекристаллизации завершается почти одновременно с распадом фазы. Таким образом, в объеме образца формируется более однородный по составу продукт, содержащий более 90% TiAl.

Для разработки прогнозной математической модели кинетики процессов формирования моноалюминида титана был использован метод расчета кинетической функции методом обратных задач. Проведенная методом Киссенжера оценка энергии активации реакции, которая оказалась равной 49,8 кДж/моль. Установлено, что динамика роста содержания моноалюминида титана имеет автокаталитическую стадию. Определены критические условия воспламенения системы.

В результате моделирования и экспериментальных исследований процессов фазообразования установлено, что формирование соединений TiAl и Ti₃Al происходит на этапе вторичного структурообразования. По результатам расчета модели система чувствительна к условиям охлаждения. При быстром охлаждении продукт синтеза может быть многофазным. Установлено, что процесс синтеза с образованием фазы TiAl на этапе теплового взрыва (в режиме первичного структурообразования) возможен при накопленной дозе облучения $D\gamma = 5 \cdot 10^4$ Гр. В результате воздействия гамма-облучения формируется протяженная диффузионная зона, содержащая зародыши формирующихся фаз. Предполагаем, что они способствуют формированию соединений TiAl на этапе первичного структурообразования (таким образом, меняется «маршрут» химической реакции).

Исследования, обобщенные в данной монографии, проведены в рамках государственного Задания FZMM-2020-0002, что подтверждает актуальность и перспективность проведенных работ.

Научное издание

Ситников Александр Андреевич, Филимонов Валерий Юрьевич, Градобоев Александр Васильевич, Логинова Марина Владимировна, Яковлев Владимир Иванович, Собачкин Алексей Викторович, Шарафутдинов Марат Рашидович, Мясников Андрей Юрьевич

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА В АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ

Монография

Издано в авторской редакции

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46

