

УДК 621.762.04:536.46

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ $Ti + Al$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

М. В. Логинова¹, А. В. Собачкин¹, А. А. Ситников¹, В. И. Яковлев¹,
А. Ю. Мясников^{1,2}, В. Ю. Филимонов^{1,3}

¹ Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038 Барнаул, anicpt@rambler.ru

² Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630090 Новосибирск

³ Институт водных и экологических проблем СО РАН, 656038 Барнаул

Проведены модельные эксперименты по ударно-волновому синтезу в механокомпозитах состава 64 % $Ti + 36$ % Al в разработанном проточном реакторе импульсного действия. Экстремальному термическому воздействию подвергались композиты после 3, 5 и 7 мин механоактивации, разделенные на четыре фракции. Для активации смеси применялась планетарная шаровая мельница «Активатор-2SL». Экспериментально установлено, что разное время механоактивационного воздействия и разная гранулометрия порошков не влияют на качественный фазовый состав продуктов синтеза. В состав продуктов реакции входят аморфизированный Al , недореагировавший Ti , интерметаллические соединения $TiAl$, $TiAl_3$ и Ti_3Al , а также зародыши метастабильных фаз или твердых растворов на основе Ti , находящихся в неравновесном слабоупорядоченном состоянии. Выявлено, что при варьировании времени механоактивации и гранулометрического состава меняется количественное содержание фазового состава конечных продуктов синтеза. Микроструктуры полученных образцов подтверждают формирование многофазного продукта с частично упорядоченной структурой, имеющего аморфную и кристаллическую составляющие.

Ключевые слова: порошковая смесь, механоактивация, механокомпозиты, гранулометрический состав, ударно-волновой синтез, экстремальное термическое воздействие, рентгеновская дифрактометрия, фазовый состав.

DOI 10.15372/FGV2023.9323
EDN OLSBBY

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач современного материаловедения является получение композиционных порошков сложного состава, обладающих комплексом взаимодополняющих свойств, для их применения в области газотермических методов нанесения защитных покрытий, получения конструкционных материалов, газопоглотителей, изготовления имплантатов в медицине и т. д. В последнее время всё большее внимание исследователей привлекают материалы с аморфно-кристаллической структурой, с разной степенью содержания кристаллической составляющей, которые синтезируются в неравновесных условиях быстрого нагрева-охлаждения. Эффективным способом получения бинарных и многокомпонентных

соединений в виде порошков является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Следует заметить, что в последние десятилетия для изучения процессов высокотемпературного синтеза применяются методы быстрого нагрева смеси. К числу таких методов следует отнести электротепловой взрыв [1, 2], метод электроискрового спекания [3], электротермографический метод [4]. Синтез с применением указанных методов происходит со скоростью нагрева порядка сотен кельвинов в секунду, что позволяет провести реакцию в неравновесных адиабатических условиях и значительно сократить период индукции.

Известно, что сверхбыстрое охлаждение жидких металлов и сплавов приводит к тому, что процессы кристаллизации соединений и твердых растворов, которые реализуются при сравнительно медленном охлаждении, подавляются, и распределение атомов в охлажденном продукте является неупорядочен-

ным [5–7]. Сформированная таким образом аморфная структура приводит к таким изменениям магнитных, механических и химических свойств, которые не наблюдаются в кристаллическом материале [8]. Наиболее часто для получения аморфных сплавов используют методы закалки из жидкого состояния [9] и из газовой фазы (ионно-плазменное распыление, термическое испарение) [10], методы электролитического и химического осаждения [11], а также лазерного глазурирования [12]. Однако следует заметить, что в этих технологиях исходная структура (жидкая смесь) и конечный продукт (твердая аморфная фаза) находятся в гомогенном состоянии и процесс не подразумевает химическую реакцию между компонентами. Характерные скорости охлаждения в рассматриваемых процессах составляют $10^2 \div 10^4$ К/с. Между тем нагрев гетерогенных систем со сверхвысокими скоростями (10^4 К/с и выше) до высоких температур с последующим быстрым охлаждением может привести к формированию сложных неравновесных структур, которые могут содержать в себе аморфную фазу, интерметаллические соединения, твердые растворы и квазикристаллы в различном сочетании.

Для осуществления процесса, в котором гетерогенный синтез сочетается со сверхбыстрым нагревом, за основу взят метод детонационно-газового напыления [13, 14]. Хотя основной задачей этого метода является получение защитных покрытий из порошковых материалов [15, 16], хорошо известно, что в процессе детонационно-газового напыления скорость частиц достигает $300 \div 400$ м/с, а температура газовой струи — 1700 К и выше [17, 18]. В этой ситуации скорости нагрева частиц при попадании в ствол установки могут составлять $10^4 \div 10^6$ К/с, что значительно превосходит максимально возможные скорости нагрева, которые используются в процессах высокотемпературного синтеза. В связи с этим за основу экспериментального комплекса взята установка детонационно-газового напыления «Катунь-М», которая была модернизирована в целях использования в качестве проточного СВС-реактора для экстремального термического воздействия на порошковые системы.

Как известно, в качестве прекурсоров для высокотемпературного синтеза применяются порошковые смеси, предварительно подвергну-

тые механоактивационной обработке [19–21]. Результатом являются отдельные частицы-механокомпозиты, имеющие матричную структуру и содержащие в себе оба реагента (для бинарных смесей). Установлено, что такие структуры обладают повышенной реакционной способностью. Полученные механокомпозиты можно рассматривать в качестве элементарных реакторов, в объеме которых могут происходить экзотермические гетерогенные реакции [22, 23]. Установлено, что одним из наиболее значимых факторов при проведении СВС в механически активированных системах являются скорости нагрева и охлаждения смеси порошков, от величины которых во многом зависят структура и фазовый состав синтезированного продукта. В настоящее время наибольшая скорость нагрева, которую можно реализовать методами электротеплового воздействия на порошковую смесь, составляет сотни кельвинов в секунду. Однако при попадании отдельной частицы в среду с температурой выше 1700 К скорости нагрева и охлаждения могут возрасти на три-четыре порядка, что может способствовать формированию новых материалов с аморфно-кристаллической структурой сложного строения. Ударно-волновой нагрев позволяет проводить синтез в существенно неравновесных условиях за счет высокого давления, сверхбыстрых скоростей нагрева и охлаждения в режиме детонирующих газовых смесей. В связи с этим использование механически активированной смеси порошков (в модельных экспериментах использовались порошки технологически значимой системы Ti—Al) в процессах высокотемпературного синтеза в проточном реакторе экстремального термического воздействия является актуальной задачей как с точки зрения научной новизны, так и с точки зрения практической значимости, поскольку в данном случае появляется возможность создания материалов нового класса. Полученные в условиях экстремального воздействия порошковые материалы с аморфно-кристаллической структурой могут быть применены для дальнейших исследований при консолидации материалов, например, в областях спекания и формирования покрытий с уникальным набором физико-химических свойств.

Целью данного экспериментального исследования являлось получение порошковых материалов интерметаллидного класса, имеющих аморфную и кристаллическую составляющие,

из механокомпозитов системы Ti—Al при проведении синтеза в среде продуктов детонации газовой смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

В качестве объектов исследования в модельных экспериментах использовалась смесь состава 64 % Ti + 36 % Al, полученная из порошка титана ПТХ-7-2 со средним размером частиц 80 мкм (химический состав: Ti — основа, Fe — 0.9 %, Cl — 0.09 %, N — 0.08 %, H — 0.5 %) и порошка алюминия АСД-1 со средним размером 20 мкм (химический состав: Al — основа, Fe — 0.11 %, Si — 0.11 %). Для получения прекурсоров применялась планетарная шаровая мельница «Активатор-2SL». Отношение массы исходной порошковой смеси к массе мелющих тел составляло 1 : 20, время механической активации (МА) — 3, 5 и 7 мин [24, 25].

Модельные эксперименты по ударно-волновому синтезу проводили на разработанном в лаборатории ПНИЛ СВС им. В. В. Евстигнеева АлтГТУ (г. Барнаул) экспериментально-диагностическом комплексе [26], основным блоком которого является детонационная камера со стволом и порошковой ловушкой.

Комплекс изображен на рис. 1 и состоит из детонационной камеры 1, оснащенной запорным механизмом 2, краном для подачи пропан-бутана 3, краном для кислорода 4 и стволом 5 с загрузочным отверстием 6. Детонационная камера оснащена свечой зажигания 7. Порошковая ловушка 8 состоит из корпуса 9 с крышкой 10. В ловушку вкручен кран 11 для подачи аргона в корпус. В корпусе установлена отражающая пластина 12.

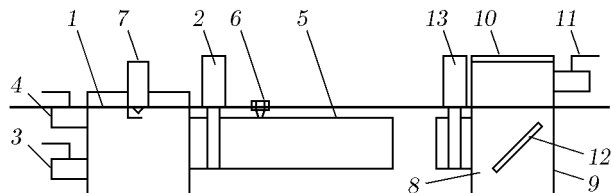


Рис. 1. Экспериментальный комплекс для ударно-волнового синтеза:

1 — детонационная камера, 2, 13 — запорный механизм, 3 — кран для подачи пропан-бутана, 4 — кран для кислорода, 5 — ствол, 6 — загрузочное отверстие, 7 — свеча зажигания, 8 — порошковая ловушка, 9 — корпус ловушки, 10 — крышка, 11 — кран для подачи аргона, 12 — отражающая пластина

жающая пластина 12. Корпус ловушки оснащен запорным краном 13.

Комплекс для ударно-волнового синтеза использует продукты взрывного горения, образующиеся в детонационной камере при поджиге кислородной смеси с пропан-бутаном. Последовательность элементов рабочего цикла следующая.

1. Детонационная камера установки 1 запирается механизмом 2, управляемым электроникой в процессе заполнения камеры газами. В ствол через загрузочное отверстие 6 загружается порошковая смесь (0.1 г). В последующем (при поджиге детонационной смеси) детонационная камера открывается электронным запорным механизмом 2.

2. Через кран для пропан-бутана 3 и кран для кислорода 4 в детонационную камеру 1 закачивается мерное количество рабочих газов (пропан-бутана и кислорода) в соотношении 0.75 : 1.

3. Порошковая ловушка 8, закрытая запорным механизмом 13, непрерывно заполняется аргоном через кран 11. Аргон подается перед каждым циклом детонации, что позволяет уменьшить влияние окислительных процессов в ловушке. В последующем (при поджиге детонационной смеси) запорный механизм 13 открывается.

4. Газовую смесь, закачанную в детонационную камеру 1, поджигали электроискровым разрядом от свечи зажигания. После перехода горения в стационарную детонацию продукты горения образуют высокоскоростной гетерогенный поток. Частицы дисперсной фазы подвергаются ударно-волновому нагреву и перемещаются по стволу 5 в сторону порошковой ловушки 8, где ударяются об отражающую пластину 12 и попадают на дно порошковой ловушки 8, которая постоянно продувается аргоном через кран 11. Порошковая ловушка 8 через 0.3 с после выстрела закрывается запорным механизмом 13.

5. Из порошковой ловушки 8 проводится отбор частиц для анализа.

Выход продукта составляет 30 ÷ 40 % от исходной массы порошковой смеси. Часть порошка оседает на внутренних поверхностях ствола 5 и порошковой ловушки 8, часть обратной волной переносится в детонационную камеру 1.

Измерение давления проводилось с помощью датчика ПД100-ДИ6,0-111-0,5. Для фикса-

ции сигнала с датчика использовался цифровой запоминающий осциллограф Rigol MSO1104Z. Установлено, что при ударно-волновом нагреве давление в камере высокого давления соответствует 5.51 МПа. Распределение температуры и скоростей для разных гранулометрических составов различное. Можно предполагать, что разброс скоростей варьируется от 400 до 800 м/с. Вероятно, что при использовании пропан-бутановой смеси температура воздействия на порошковую смесь составляет 3000 К. Для точного определения скорости и температуры планируется проведение высокоскоростной съемки.

Фазовый анализ продуктов реакции выполнялся на дифрактометре ДРОН-6 с $\text{Cu } K_\alpha$ -излучением ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Шаг сканирования — 0.05° , время экспозиции — 3 с. Обработка экспериментальных данных осуществлялась пакетом программ PDWin. Для идентификации дифракционных максимумов применялась картотека PDF-2 Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Микроструктуры продуктов реакции получены на сканирующем электронном микроскопе SEM S-3400N Hitachi.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе были получены механокомпозиты порошковой смеси состава 64 % Ti + 36 % Al с временем механической обработки 3, 5 и 7 мин.

Для уточнения фазового состава механоактивированной порошковой смеси проведены рентгенофазовые исследования. На рис. 2 пред-

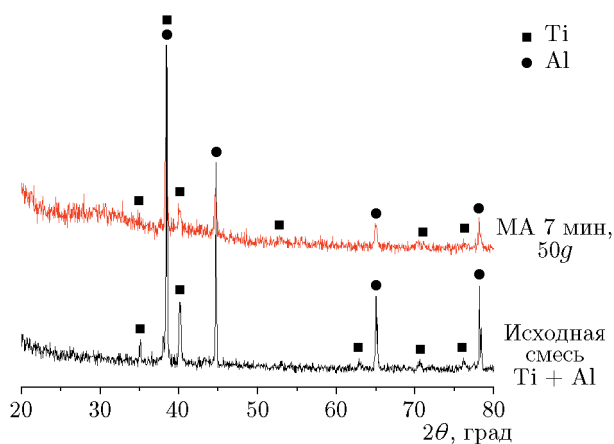


Рис. 2. Дифрактограммы образцов порошковой смеси состава 64 % Ti + 36 % Al

ставлены дифрактограммы исходной порошковой смеси и механокомпозита 64 % Ti + 36 % Al, прошедшего МА в течение 7 мин.

По данным рентгеновской дифрактометрии фазовый состав порошковой смеси после МА не отличается от исходного. Наблюдается повышение диффузного фона и уменьшение интенсивности дифракционных отражений обоих компонентов смеси. Уширение пиков качественно свидетельствует о наличии неравновесных дефектов в продуктах размола и об уменьшении размеров кристаллитов.

На следующем этапе было проведено экспериментальное исследование экстремального термического воздействия на прекурсоры. Для уточнения влияния гранулометрического состава механокомпозитов на фазовый состав продуктов синтеза каждая партия механокомпозитов (МА 3, 5 и 7 мин) была разделена на четыре фракции: <50 мкм, 50 ÷ 100 мкм, 100 ÷ 160 мкм и >160 мкм. Ударно-волновой синтез в проточном реакторе осуществлялся в идентичных условиях для каждой партии.

На рис. 3,а представлены дифрактограммы продуктов, синтезированных из прекурсоров с временем МА 3 мин разного гранулометрического состава. Для более наглядного представления идентификации фазового состава также приведены штрих-диаграммы предполагаемых фаз в соответствии с базой данных PDF-2 (ICDD).

При ударно-волновом воздействии на механокомпозиты (МА 3 мин, фракция менее 50 мкм) продукт реакции имеет многофазный состав. Фиксируются интерметаллические соединения Ti_3Al , TiAl_3 , TiAl и непрогоревший Ti. Пиков Al не наблюдается. Диффузное гало, фиксируемое при малых углах θ , может свидетельствовать об аморфной составляющей.

Конечный продукт ударно-волнового синтеза в механокомпозитах фракции 50 ÷ 100 мкм с временем МА 3 мин имеет многофазный состав, присутствуют основные соединения (Ti_3Al , TiAl_3 , TiAl), а также большое количество непрогоревшего Ti (фиксируется большее количество пиков Ti по сравнению с фракцией <50 мкм). Диффузное гало при малых углах θ получено, вероятно, отражением от аморфной матрицы. Пиков Al не наблюдается.

При использовании фракции прекурсоров 100 ÷ 160 мкм с временем МА 3 мин на дифрактограмме продуктов синтеза наблюдаются диффузное гало при малых углах θ и оста-

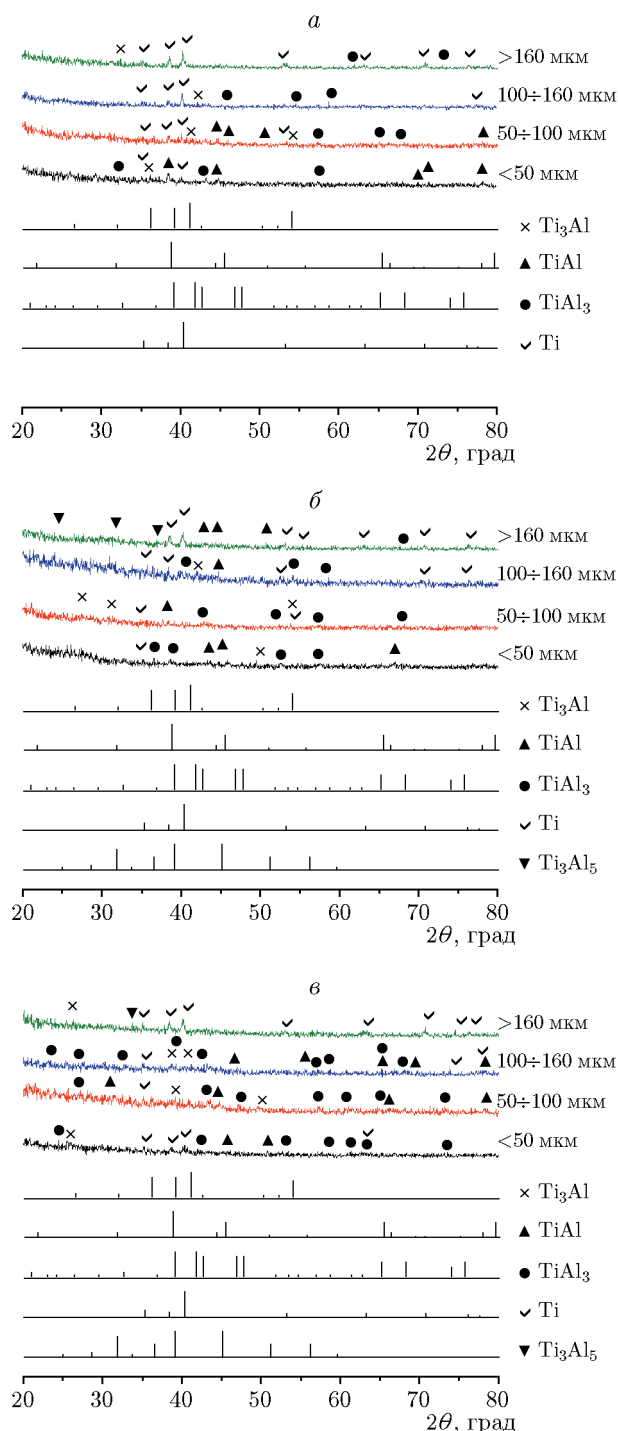


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов, синтезированных в проточном реакторе импульсного действия из порошковой смеси всех исследуемых фракций после МА 3 мин (а), 5 мин (б), 7 мин (в)

точный Ti, фиксируется зарождение фаз TiAl_3 и Ti_3Al . Вероятно, временного интервала не хватило для прохождения реакции в указанных прекурсорах, сверхбыстрое охлаждение заморозило выкристаллизовавшиеся фазы в начале реакции.

При ударно-волновом нагреве прекурсоров фракции более 160 мкм, механоактивированных в течение 3 мин, на фоне диффузного гало наблюдаются уширенные асимметричные пики непрореагировавшего Ti (интенсивностью $I_{\text{max}}(\text{Ti}(101)) = 28$ усл. ед.). Также фиксируются уширенные, малой интенсивности одиночные пики зародышей интерметаллических соединений TiAl_3 и Ti_3Al , находящихся в неравновесном состоянии. Вероятно, с одной стороны, малого времени МА (3 мин) недостаточно для полного объемного перемешивания реагентов с формированием идеального контакта поверхностей, способствующих повышению реакционной способности смеси [27]. С другой стороны, при синтезе крупных механокомпозиов (фракции свыше 160 мкм) малый временной интервал нахождения частиц в реакторе и сверхбыстрое охлаждение способствуют тому, что частицы Ti не успевают расплавиться, и реализация синтеза подавляется.

Следует отметить, что на дифрактограммах не удалось идентифицировать некоторые единичные пики по причине отсутствия соответствующих значений межплоскостных расстояний в карточках картотеки PDF-2 (ICDD), используемой для расшифровки фазового состава. Это могут быть отражения твердых растворов, которые начали формироваться в процессе реакции и были «заморожены» в условиях сверхбыстрого охлаждения.

На рис. 3,б представлены дифрактограммы продуктов, синтезированных при ударно-волновом нагреве механокомпозиов разного гранулометрического состава с временем МА 5 мин. При использовании механокомпозиов фракции менее 50 мкм на дифрактограммах при малых углах θ наблюдается диффузное гало с $I_{\text{max}} = 38$ усл. ед. Также фиксируются уширенные, с малой интенсивностью пики интерметаллических соединений TiAl , TiAl_3 и Ti_3Al , которые находятся в разупорядоченном состоянии, и одиночный пик с малой интенсивностью (практически на уровне фона) остаточного Ti.

При ударно-волновом синтезе механокомпозиов фракции $50 \div 100$ мкм с временем

МА 5 мин в струе реактора формируется продукт с частично упорядоченной структурой, содержащий Al в рентгеноаморфном состоянии и небольшое количество интерметаллидных фаз, находящихся в разупорядоченном состоянии, что качественно подтверждается диффузным гало ($I_{max} = 30$ усл. ед.) при малых углах θ и высоким уровнем диффузного фона. Также на дифрактограмме фиксируются уширенные, с низкой интенсивностью (практически на уровне фона) рефлексy, соответствующие основным интерметаллидным соединениям Ti_3Al , $TiAl_3$ и $TiAl$. Наблюдается небольшое количество остаточного непрогоревшего Ti.

При ударно-волновом синтезе в механокомпозитах фракции $100 \div 160$ мкм на дифрактограмме появляется ярко выраженное диффузное гало ($I_{max} = 50$ усл. ед.) со значениями выше, чем гало на дифрактограммах при использовании механокомпозитов меньших фракций. На диффузном фоне фиксируются пики непрореагировавшего Ti. Также присутствуют отражения интерметаллических соединений Ti_3Al , $TiAl_3$ и $TiAl$ с неравновесной разупорядоченной структурой.

При ударно-волновом синтезе из прекурсоров после 5 мин МА фракции свыше 160 мкм конечный продукт на фоне рентгеноаморфной составляющей (диффузное гало $I_{max} = 30$ усл. ед.) включает в себя большое количество непрореагировавшего Ti, находящегося в неравновесном состоянии, зародыши интерметаллических фаз $TiAl$, $TiAl_3$ и метастабильного Ti_3Al_5 , имеющих разупорядоченное состояние.

На рис. 3,6 представлены дифрактограммы продуктов, синтезированных из прекурсоров разного гранулометрического состава с временем МА 7 мин. При использовании самой мелкой фракции (менее 50 мкм) на дифрактограммах при малых углах θ наблюдается диффузное гало с $I_{max} = 20$ усл. ед. Пики Al отсутствуют. Также в обоих случаях фиксируются уширенные, с малой интенсивностью пики интерметаллических соединений $TiAl$, $TiAl_3$ и Ti_3Al , находящихся в разупорядоченном состоянии, и недореагировавший Ti.

При проведении ударно-волнового синтеза в механокомпозитах основных фракций ($50 \div 100$ мкм и $100 \div 160$ мкм) на обеих дифрактограммах наблюдается диффузное гало. Причем для фракции $50 \div 100$ мкм его интенсив-

ность составляет $I_{max} = 47$ усл. ед., а при увеличении фракции до $100 \div 160$ мкм интенсивность снижается до $I_{max} = 27$ усл. ед. Фиксируемые отражения в обоих случаях соответствуют интерметаллическим соединениям $TiAl$, $TiAl_3$ и Ti_3Al . Также присутствует недореагировавший Ti. Указанные соединения находятся в неравновесном состоянии, о чем качественно свидетельствуют уширенные пики с низкой интенсивностью. Во всех случаях основными фазами являются $TiAl_3$ и $TiAl$, преобладает фаза $TiAl_3$. Следует отметить, что по количеству пиков образовавшихся фаз качественно можно судить о том, что их содержание в конечном продукте больше, чем при синтезе прекурсоров после 3 и 5 мин МА. Вероятно, этому способствовала матричная структура механокомпозитов [28], сформировавшаяся при 7-минутной активации, обеспечивающая практически идеальный контакт реагентов в твердой фазе, что может служить ускорению процессов химических превращений при прохождении реакции [24].

В случае ударно-волнового нагрева механокомпозитов самой крупной фракции (>160 мкм) с временем МА 7 мин на дифрактограмме на фоне диффузного гало наблюдаются уширенные асимметричные пики непрореагировавшего Ti. Идентифицируются одиночные уширенные пики Ti_3Al и метастабильной фазы Ti_3Al_5 , интенсивность которых находится практически на уровне фона. Вероятно, как и при использовании прекурсоров после 3 и 5 мин МА, при ударно-волновом нагреве более крупных механокомпозитов (>160 мкм) частицы Ti не успевают полностью расплавиться из-за малого времени нахождения частиц в реакторе. Сверхбыстрое охлаждение способствует подавлению химических реакций и реализации синтеза, в результате конечный продукт имеет аморфную составляющую, остаточный Ti и зародыши интерметаллических соединений.

Следует отметить, что рассчитать в продуктах реакции вклады кристаллической и аморфной составляющих очень трудно, это может привести к неоднозначным результатам и искажению данных о степени кристалличности структуры. Провести точный анализ количественного содержания продуктов реакции (например, методом Ритфелда) не представляется возможным, вследствие «зашумленности» дифрактограмм продуктов реакции, получен-

ных в экстремальных условиях (сверхвысокие скорости и температуры, сверхбыстрое охлаждение).

По данным рентгенофазового анализа на дифрактограммах продуктов реакции во всех случаях отсутствуют пики легкоплавкого компонента алюминия, что свидетельствует о его разупорядоченном состоянии. В проточном реакторе под воздействием сверхвысоких температур алюминий полностью переходит в жидкое состояние. В расплавленную матрицу алюминия диффундирует часть атомов титана, в результате чего начинают формироваться зародыши интерметаллидных соединений TiAl , TiAl_3 и Ti_3Al , а также твердые растворы, находящиеся в неравновесном состоянии. Последующее сверхбыстрое охлаждение замораживает процессы на этапе образования фаз. Недореагировавший алюминий остается в разупорядоченном структурном состоянии, что подтверждается рентгеноаморфным гало на дифрактограммах в области малых углов. Также в конечном продукте присутствует непрогоревший титан, пики которого имеются на дифрактограммах. При синтезе механокомпозитов крупной фракции (для всех времен предварительной активации), вследствие короткого времени нахождения частиц в реакторе, остается большее количество пиков непроореагировавшего титана, соответственно меняется и соотношение пиков сформировавшихся фаз. В связи с этим вызывает интерес влияние времени предварительной активационной обработки и гранулометрического состава механокомпозитов на количественное содержание поликристаллических фаз в продуктах реакции, полученных в условиях экстремального термического воздействия. Для наглядного представления изменения содержания поликристаллических фаз в продуктах реакции был использован полуколичественный метод. Метод полуколичественной оценки фазового состава, позволяет ориентировочно оценить относительное содержание фаз по соотношению интенсивностей максимальных пиков, без учета массовых коэффициентов поглощения [29, 30]. Расчет проводился по соотношению интенсивностей дифракционных максимумов определяемых фаз I_n от их содержания в образце X_n , без учета аморфной составляющей. В связи с тем, что однозначно выделить и вычестть вклады диффузного гало и фона из суммарной интенсивности очень сложно, количественное определение содержания за-

фиксированных фаз проводилось с неконтролируемой погрешностью [29–31]. Следует отметить, что определение относительного содержания продуктов на данном этапе носит оценочный характер.

На рис. 4,а представлена количественная картина относительного содержания фаз, зафиксированных в продуктах ударно-волнового синтеза из прекурсоров различного гранулометрического состава с временем активации 3 мин. Из рисунка следует, что при экстремальных условиях (сверхвысокие скорости, высокие температуры, сверхбыстрое охлаждение), созданных в процессе ударно-волнового синтеза из механокомпозитов с 3 мин МА, минимальное количество непроореагировавшего Ti ($\approx 25\%$) наблюдается при использовании самой мелкой фракции (< 50 мкм), примерно столько же ($\approx 25\%$) содержится TiAl_3 , а самое высокое содержание ($\approx 38\%$) получено для TiAl . Следует заметить, что образование TiAl происходит только в случае фракций до 100 мкм.

При увеличении размеров прекурсоров повышается количество непроореагировавшего Ti (для фракции $50 \div 100$ мкм — до 42 %, для $100 \div 160$ мкм — до 54 %). При использовании механокомпозитов фракции $100 \div 160$ мкм фиксируется максимальное содержание TiAl_3 ($\approx 40\%$).

Для самой крупной фракции прекурсоров (> 160 мкм) содержание непроореагировавшего Ti составляет $\approx 83\%$. Наблюдается формирование интерметаллида Ti_3Al ($\approx 11\%$): для данного случая это может быть твердый раствор на основе Ti , из которого впоследствии формируется Ti_3Al . Также происходит образование интерметаллида TiAl_3 ($\approx 5\%$).

На рис. 4,б представлена количественная картина относительного содержания зафиксированных фаз в продуктах ударно-волнового синтеза из прекурсоров различного гранулометрического состава с временем МА 5 мин. В этом случае (в отличие от 3 мин МА) при использовании фракции < 50 мкм основной фазой является TiAl_3 (содержание $\approx 47\%$) при минимальном количестве недореагировавшего Ti ($\approx 15\%$). Следует отметить, что содержание в продукте интерметаллида TiAl_3 является доминирующим для механокомпозитов с временем МА 5 мин во всех фракциях, кроме самой крупной (для фракции $50 \div 100$ мкм содержание составляет $\approx 34\%$, для фракции $100 \div 160$ мкм — примерно 25 %). Интерме-

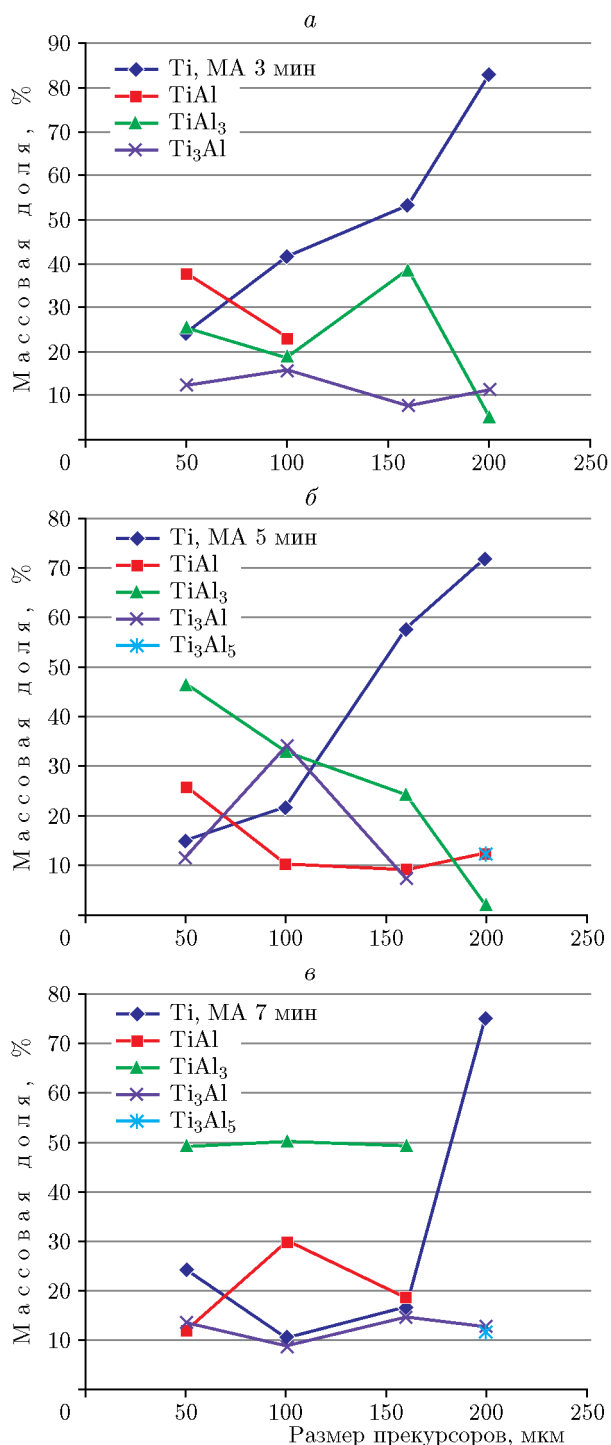


Рис. 4. Относительное содержание зафиксированных фаз в продуктах ударно-волнового синтеза в зависимости от гранулометрического состава прекурсоров, полученных в результате МА 3 мин (а), 5 мин (б), 7 мин (в)

таллид TiAl (в отличие от 3 мин МА) формируется при использовании механокомпозилов всех фракций. С увеличением размеров композилов растет содержание непрореагировавшего Ti в конечном продукте синтеза. Для фракции >160 мкм содержание Ti составляет около ≈73 %. При этом наблюдается только зарождение интерметаллидов TiAl (≈12 %), TiAl₃ (≈2.5 %) и метастабильного соединения Ti₃Al₅ либо твердого раствора на основе Ti (≈12 %).

На рис. 4,б представлена количественная картина относительного содержания зафиксированных фаз в продуктах ударно-волнового синтеза из прекурсоров различного гранулометрического состава с временем МА 7 мин. Самое малое содержание непрореагировавшего Ti (в отличие от 3 и 5 мин МА) фиксируется в продуктах средних фракций: для фракции 50 ÷ 100 мкм — примерно 11 %, для фракции 100 ÷ 160 мкм — около 17 %. Для фракции <50 мкм массовое содержание Ti составляет ≈24 %. Наибольшее содержание интерметаллидов в продуктах реакции наблюдается при использовании фракции 50 ÷ 100 мкм: примерно 50 % TiAl₃, 30 % TiAl, 11 % Ti₃Al. Для фракции >160 мкм фиксируются только зародыши интерметаллида Ti₃Al (с содержанием ≈13 %) и метастабильного Ti₃Al₅ (≈12 %). Возможно, это твердые растворы на основе Ti, из которых впоследствии формируются интерметаллидные соединения. Содержание непрореагировавшего Ti составляет ≈75 %.

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что разное время механоактивационного воздействия практически не влияет на качественный фазовый состав продуктов реакции, полученных при ударно-волновом синтезе в проточном реакторе импульсного действия. Во всех случаях продукты реакции имеют рентгеноаморфную составляющую, о чем свидетельствует присутствие диффузного гало при малых углах на дифрактограммах, наличие недореагировавшего Ti, интерметаллических соединений TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al, а также зародышей метастабильных фаз или твердых растворов на основе Ti, находящихся в неравновесном слабоупорядоченном состоянии.

Однако при варьировании времени механоактивационной обработки и гранулометрического состава прекурсоров меняется количественное содержание фазового состава конечных продуктов синтеза.

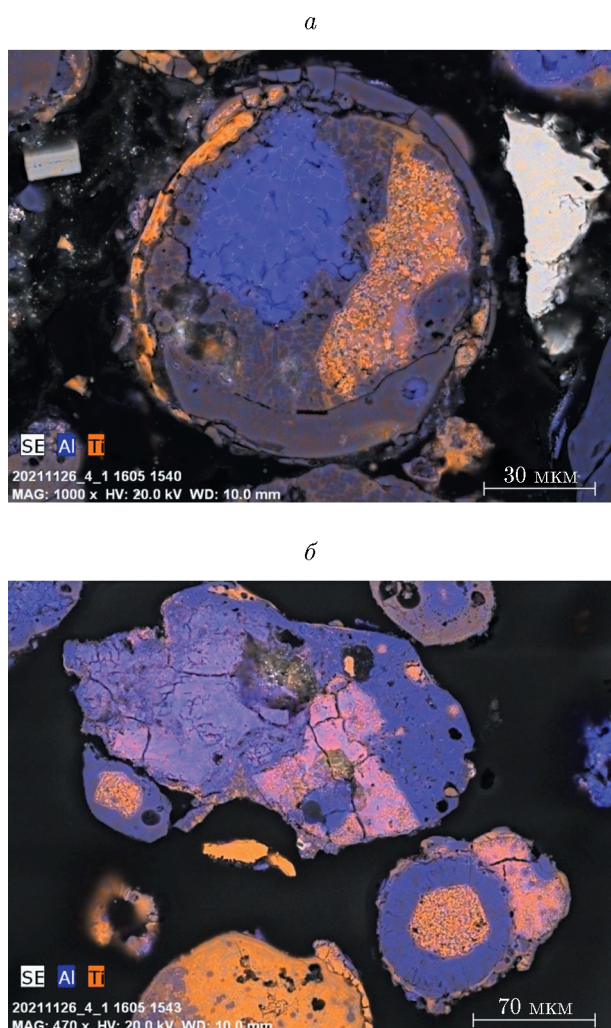


Рис. 5. Микроструктуры продуктов реакции, полученных в проточном реакторе импульсного действия из порошковой смеси (МА 7 мин) фракции $50 \div 100$ мкм (а) и фракции >160 мкм (б)

На рис. 5 представлены характерные микроструктуры продуктов ударно-волнового синтеза. Карта распределения химических элементов получена методом сканирования поверхности выбранного участка исследуемого образца пучком электронов электронного микроскопа с использованием детектора энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (XFlash 4010) и модуля HyperMAP оригинального программного обеспечения фирмы-производителя данного оборудования «Bruker ESPRIT».

В структурах образцов, полученных после ударно-волнового синтеза механокомпозита фракции $50 \div 100$ мкм, фиксируются харак-

терные частицы (рис. 9, а), в центре которых наблюдаются отдельные области алюминия с дислокационной структурой и области титана с мелкозернистой структурой. Также присутствуют смешанные области, предположительно состоящие из твердых растворов либо зародышей интерметаллидных соединений. По периметру частиц наблюдается оболочка, имеющая характерные трещины, частично состоящая из титана, а также из смешанных областей.

В структурах образцов, полученных методом ударно-волнового синтеза в механокомпозитах крупного фракционного состава (>160 мкм), наблюдаются частицы, имеющие как участки с включениями титана в расплавленной алюминиевой матрице, так и участки с алюминием в титановой матрице. Области имеют четкие границы. Так же, как и в предыдущем случае, существуют смешанные области, предположительно состоящие из твердых растворов и зародышей нанокристаллических фаз, которые, вероятно, начали выкристаллизовываться из расплава и были заморожены в результате подавления начавшейся реакции сверхбыстрым охлаждением. Наблюдаются трещины, возникшие, вероятно, в результате сверхбыстрой закалки под воздействием растягивающих напряжений, которые могут создаваться при кристаллизации расплава. Анализируя микроструктуры образцов, следует отметить, что условия, созданные в проточном реакторе, позволили подавить процессы начавшейся кристаллизации соединений и твердых растворов, заморозив реакцию. Данные электронной микроскопии коррелируют с рентгенофазовым анализом, подтверждающим формирование многофазного продукта с частично упорядоченной структурой, имеющего аморфную и кристаллическую составляющие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Под действием высоких температур в проточном реакторе при использовании механокомпозитов состава $Ti + Al$ во всех случаях легкоплавкий компонент успевает расплавиться за малый промежуток времени. В результате разупорядочения фазы на дифрактограммах при малых углах фиксируется диффузное гало, свидетельствующее о рентгеноаморфной составляющей вещества. За короткое время пребывания в проточном реакторе часть атомов Ti

за счет сформировавшихся в результате механоактивации межфазных границ между поверхностями частиц компонентов успевает диффундировать в расплавленную матрицу Al.

Условия, создающиеся в проточном реакторе (сверхвысокие скорости, высокие температуры, сверхбыстрое охлаждение), подавляют дальнейшие реакции и процесс кристаллизации, распределение атомов остается неупорядоченным. В результате в продукте формируются наноразмерные интерметаллидные соединения TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al, а также наблюдается зарождение твердых растворов на основе Ti, находящихся в неравновесном слабоупорядоченном состоянии. Сформировавшийся конечный продукт можно рассматривать как многофазный с частично упорядоченной структурой, имеющий аморфную и кристаллическую (с разной степенью кристалличности) составляющие.

Изменять количественный фазовый составов в конечном продукте при проведении ударно-волнового синтеза в механокомпозитах можно путем варьирования времени механоактивационной обработки и гранулометрического состава прекурсоров. Указанные параметры влияют на количественное содержание фаз в кристаллической составляющей в продукте реакции.

Наименьшее содержание остаточного Ti в продуктах ударно-волнового синтеза фиксируется при использовании механокомпозитов фракции 50 ÷ 100 мкм после 7 мин МА (≈10 %), а самое большое его содержание (60 ÷ 80 %) наблюдается при реагировании механокомпозитов самых крупных фракций (>160 мкм) при всех временах механоактивации.

Наибольшее содержание TiAl₃ (до 50 %) фиксируется при использовании обработанных в течение 7 мин механокомпозитов всех фракций, кроме самой крупной (>160 мкм). Самое низкое содержание TiAl₃ обнаружено при использовании механокомпозитов после 3 мин МА практически всех фракций. Максимальное содержание TiAl (≈38 %) выявлено для фракции <50 мкм при 3 мин МА. Для фракций более 100 мкм с временем МА 3 мин формирование TiAl не обнаружено. Содержание Ti₃Al при всех временах МА и фракциях не превышает 15 %, кроме фракции 50 ÷ 100 мкм при времени МА 5 мин (содержание Ti₃Al около 35 %).

Таким образом, в результате проведенных модельных экспериментальных исследова-

ний установлено, что результатом ударно-волнового синтеза являются многофазные порошковые материалы интерметаллидного класса с частично упорядоченной структурой, имеющей аморфную и кристаллическую составляющие. Следует отметить, что данный способ синтеза новых материалов изучен недостаточно, в связи с этим влияние предварительной обработки порошковых материалов и режимов синтеза при детонации газовой смеси на строение, состав и свойства продуктов требуют дальнейших исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Алтайскому государственному техническому университету им. И. И. Ползунова FZMM-2023-0003 (номер госрегистрации 123030200105-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shteinberg A. S., Lin Y.-C., Son S. F., Mukasyan A. S. Kinetics of high temperature reaction in Ni–Al system: Influence of mechanical activation // *J. Phys. Chem. A.* — 2010. — V. 114, N 20. — P. 6111–6116. — DOI: 10.1021/jp1018586.
2. Шияев М. И., Борзых В. Э., Дорохов А. Р., Овчаренко В. Е. Электротепловой взрыв в процессе СВ-синтеза алюминидов никеля // *Физическое и математическое моделирование тепловых и гидродинамических процессов: межвуз. науч.-техн. сб. / под ред. М. И. Шияева.* — Томск: ТПИ им. С. М. Кирова, 1990. — С. 3–10.
3. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // *J. Mater. Sci.* — 2006. — V. 41. — P. 763–777. — DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2.
4. Nepapushev A. A., Kirakosyan K. G., Moskovskikh D. O., Kharatyan S. L., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Influence of high-energy ball milling on reaction kinetics in the Ni–Al system: An electrothermographic study // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2015. — V. 24. — P. 21–28. — DOI: 10.3103/S1061386215010082.

5. **Duwez P., Willens R. H., Klement W., Jr.** Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys // *J. Appl. Phys.* — 1960. — V. 31, N 6. — P. 1136–1137. — DOI: 10.1063/1.1735777.
6. **Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К.** Аморфные металлы / под ред. Ц. Масумото: пер. с япон. — М.: Металлургия, 1987.
7. **Davidson M., Roberts S., Castro G., Dillon R. P., Kunz A., Kozachkov H., Demetriou M. D., Johnson W. L., Nutt S., Hofmann D. C.** Investigating amorphous metal composite architectures as spacecraft shielding // *Adv. Eng. Mater.* — 2013. — V. 15, N 1-2. — P. 27–33. — DOI: 10.1002/adem.201200313.
8. **Золотухин И. В.** Аморфные металлические материалы // *Сорос. образоват. журн.* — 1997. — № 4. — С. 73–78.
9. **Pineda E., Bruna P., Ruta B., González-Silveira M., Crespo D.** Relaxation of rapidly quenched metallic glasses: Effect of the relaxation state on the slow low temperature dynamics // *Acta Materialia.* — 2013. — V. 61, N 8. — P. 3002–3011. — DOI: 10.1016/j.actamat.2013.01.060.
10. **Kobayashi A., Yano S., Kimura H., Inoue A.** Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process // *Mater. Sci. Eng. B.* — 2008. — V. 148, N 1-3. — P. 110–113. — DOI: 10.1016/j.mseb.2007.09.035.
11. **Shekhar Kumar M., Nageswar S.** Electrodeposition of copper on Cu-Zr metallic glass substrates // *J. Appl. Electrochem.* — 1988. — V. 18. — P. 200–204. — DOI: 10.1007/BF01009263.
12. **Sun H., Flores K. M.** Laser deposition of a Cu-based metallic glass powder on a Zr-based glass substrate // *J. Mater. Res.* — 2008. — V. 23, N 10. — P. 2692–2703. — DOI: 10.1557/JMR.2008.0329.
13. **Cashon E. P.** Wear resistant coatings applied by the detonation gun // *Tribology Int.* — 1975. — V. 8, N 3. — P. 111–115. — DOI: 10.1016/0301-679X(75)90028-6.
14. **Wu Y. N., Ke P. L., Wang Q. M., Sun C., Wang F. H.** High temperature properties of thermal barrier coatings obtained by detonation spraying // *Corros. Sci.* — 2004. — V. 46, N 12. — P. 2925–2935. — DOI: 10.1016/j.corsci.2004.04.003.
15. **Dudina D. V., Korchagin M. A., Loblin S. B., Ulianitsky V. Yu., Lomovsky O. I., Bulina N. V., Bataev I. A., Bataev V. A.** Compositional variations in the coatings formed by detonation spraying of Ti_3Al at different O_2/C_2H_2 ratios // *Intermetallics.* — 2012. — V. 29. — P. 140–146. — DOI: 10.1016/j.intermet.2012.05.010.
16. **Собачкин А. В., Яковлев В. И., Ситников А. А., Логинова М. В., Иванов С. Г., Свиридов А. П.** Газодетонационные покрытия юбки поршня двигателя внутреннего сгорания на основе алюмоматричного углеродсодержащего композиционного материала // *Упрочняющие технологии и покрытия.* — 2016. — № 7 (139). — С. 34–38. — EDN: WHWXRД.
17. **Kadyrov E.** Gas-particle interaction in detonation spraying systems // *J. Therm. Spray Technol.* — 1996. — V. 5. — P. 185–195. — DOI: 10.1007/BF02646432.
18. **Долматов А. И., Жеманюк П. Д.** Численное моделирование динамики двухфазного потока в стволе детонационной установки // *Технол. системы.* — 2001. — № 4. — С. 12–16.
19. **Rogachev A. S., Mukasyan A. S.** Combustion for Material Synthesis. — CRC Press, 2015.
20. **Morsi K.** The diversity of combustion synthesis processing: a review // *J. Mater. Sci.* — 2011. — V. 47. — P. 68–92. — DOI: 10.1007/s10853-011-5926-5.
21. **Mukasyan A. S., Khina B. B., Reeves R. V., Son S. F.** Mechanical activation and gasless explosion: Nanostructural aspects // *Chem. Eng. J.* — 2011. — V. 174, N 2-3. — P. 677–686. — DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.028.
22. **Ляхов Н. З., Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф.** Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. — Новосибирск: Параллель, 2008.
23. **Manukyan K. V., Mason B. A., Groven L. J., Lin Y.-C., Cherukara M., Son S. F., Strachan A., Mukasyan A. S.** Tailored reactivity of Ni + Al nanocomposites: Microstructural correlations // *J. Phys. Chem. C.* — 2012. — V. 116, N 39. — P. 21027–21038. — DOI: 10.1021/jp303407e.
24. **Filimonov V. Yu., Loginova M. V., Ivanov S. G., Sitnikov A. A., Yakovlev V. I., Sobachkin A. V., Negodyaev A. Z., Myasnikov A. Yu., Tolochko B. P., Sharafutdinov M. R.** Dynamics of structure formation processes in mechanically activated powder mixture Ti + Al under conditions of continuous heating. High temperature stage // *Mater. Chem. Phys.* — 2020. — V. 243. — P. 122611. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122611.
25. **Филимонов В. Ю., Логинова М. В., Собачкин А. В., Иванов С. Г., Ситников А. А., Яковлев В. И., Негодяев А. З., Мясников А. Ю.** Особенности структурообразования в процессе высокотемпературного синтеза в активированной порошковой смеси Ti + Al // *Неорг. матер.* — 2019. — Т. 55, № 11. — С. 1162–1168. — DOI: 10.1134/S0002337X19110046. — EDN: FVDFLX.
26. **Пат. RU214008U1.** Установка для детонационно-газового напыления высокоокисляемых порошковых материалов в защитной ат-

- мосфере / Ситников А. А., Яковлев В. И., Собачкин А. В., Негодяев А. З., Потапов И. С. — Заявл. 21.02.2022, опубл. 07.10.2022.
27. **Логинова М. В., Собачкин А. В., Иванов С. Г., Яковлев В. И., Ситников А. А., Филимонов В. Ю., Мясников А. Ю., Негодяев А. З.** Структурное состояние порошковой смеси Ti–Al при различных режимах механоактивационной обработки // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. — 2019. — № 2. — С. 4–14. — DOI: 10.17073/1997-308X-2019-2-4-14. — EDN: PREPMP.
28. **Filimonov V. Yu., Loginova M. V., Ivanov S. G., Sitnikov A. A., Yakovlev V. I., Sobachkin A. V., Negodyaev A. Z., Myasnikov A. Yu.** Peculiarities of phase formation processes in activated Ti + Al powder mixture during transition from combustion synthesis to high-temperature annealing // Combust. Sci. Technol. — 2020. — V. 192, N 3. — P. 457–470. — DOI: 10.1080/00102202.2019.1571053.
29. **Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А.** Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложения. — М.: Металлургия, 1970.
30. **Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.** Рентгенографические методы изучения полимерных систем / под ред. Ю. Ю. Керча. — Киев: Наук. думка, 1982.
31. **Кацнельсон А. А.** Рентгенография. Спецпрактикум. — М.: Изд-во МГУ, 1986.

Поступила в редакцию 16.03.2023.

После доработки 24.10.2023.

Принята к публикации 08.11.2023.