

УДК 536.74,621.762.2

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ В СИСТЕМЕ Co—Ti—Al

С. Г. Вадченко, М. Л. Бусурина, Е. В. Суворова, Н. И. Мухина,
И. Д. Ковалёв, А. Е. Сычёв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН
142432 Черногловка, chernegam@mail.ru

Изучено горение механоактивированных смесей состава 2Co—Ti—Al и $\text{Co—}2\text{Ti—Al}$ и синтезированы сплавы на их основе в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Проведены микроструктурные, рентгенографические и дифференциально-термические исследования. Методом механоактивации впервые получен сплав на основе фазы Гейслера Co_2TiAl . Экспериментально подобраны условия механоактивации реакционной порошковой смеси для формирования однофазного материала.

Ключевые слова: механоактивация, интерметаллиды, система Co—Ti—Al, СВС, тепловой взрыв, сплав Гейслера.

DOI 10.15372/FGV20210106

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения, в особенности алюминиды металлов, являются перспективными конструкционными материалами для высокотемпературного применения [1]. Исследование соединений тройных интерметаллидных систем Ti—Al—Me (Me = Co, Fe, Ni, Nb) расширяет возможности использования сплавов на их основе в различных отраслях промышленности, от машиностроения до медицины и электроники. Традиционная технология получения интерметаллидных материалов включает в себя плавку, литье, измельчение, горячее прессование [2]. Недостатком этих методов является высокое энергопотребление, а также ограничение применимости методов для получения сплавов, состоящих из элементов, имеющих сильно различающиеся температуры плавления.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) давно является альтернативным методом получения интерметаллидов [3], а использование предварительно механоактивированных смесей позволяет достигать более устойчивого горения образцов на их основе и получать гомогенные продукты в результате создания лучшей контактной поверхности между исходными реагентами [4–8]. Механоактивация может также приводить к об-

разованию новых фаз вследствие пластической деформации, увеличения дефектности решетки, образования твердых растворов и механического сплавления реагентов [9–13].

В системе Co—Ti—Al возможно получение сплавов на основе соединений Гейслера Co_2TiAl и инверсной фазы Ti_2CoAl , являющихся перспективными материалами для спинполяризационных устройств [14–16]. В настоящей работе исследовался СВС-метод получения сплавов Гейслера Co_2TiAl и Ti_2CoAl из механоактивированных реакционных смесей порошков Co, Ti и Al с молярным соотношением 2Co—Ti—Al и $\text{Co—}2\text{Ti—Al}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовались порошки кобальта (ПК дисперсности ≈ 30 мкм), титана (ПТМ-1, ≈ 40 мкм) и алюминия (АСД-4, ≈ 6 мкм). Исходные порошки смешивали в заданном молярном соотношении в фарфоровой ступке до образования однородной смеси (в настоящей работе это смеси составов $2\text{Ti} + \text{Co} + \text{Al}$ и $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$). Полученные смеси подвергали механоактивации (МА) в механоактиваторе АГО-2. Скорость вращения барабанов составляла 2220 об/мин. При проведении МА в барабан механоактиватора помещалось 12 г смеси и 200 г стальных шаров диаметром $3 \div 10$ мм. Общее время МА составляло 15 мин. После 1, 2,5, 3,5 и 5 мин МА из барабанов отби-

рали по 0.5 г смеси и по одному шару для рентгенофазового анализа (на дифрактометре ДРОН-3) и исследования структуры образующихся композитных порошков. Отобранные размольные шары с наклепанным слоем механоактивированного продукта разрезали пополам и изготавливали шлиф, который исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP с системой энергодисперсионного анализа (ЭДА) INCA 300.

Из порошковых смесей прессовали таблетки диаметром 3.0 мм и высотой 1.5 мм до относительной плотности 0.6. Образцы помещали в тигли из нитрида бора, нагреваемые графитовой лентой, через которую пропускали электрический ток. Нагрев образцов с различными скоростями проводили в потоке аргона при атмосферном давлении до момента инициирования реакции. После начала реакции нагрев отключали. Температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20, прокатанной до толщины 20 мкм и расположенной на нижнем основании образца. Термограммы процесса записывали на компьютер с частотой 1 кГц.

После охлаждения синтезированный материал исследовался методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на термоанализаторе Perkin Elmer (STA8000).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система 2Ti—Co—Al

На рис. 1 представлены дифрактограммы порошковых реакционных смесей исходной ($t_{\text{МА}} = 0$) смеси и механоактивированных в течение 1, 3.5, 5 и 15 мин. При таких временах МА образование новых фаз не происходит. Наблюдается заметное уширение пиков вследствие увеличения дефектности и деформации исходных реагентов. С ростом времени МА линии пиков исходных компонентов становятся сильно уширенными, линия алюминия практически размыта, что говорит об аморфизации порошка. Исчезает линия кобальта гексагонального и появляется линия кобальта кубического.

Результаты экспериментов показали, что при нагреве смесей 2Ti + Co + Al вблизи температуры плавления алюминия происходит резкое ускорение реакции — тепловой взрыв

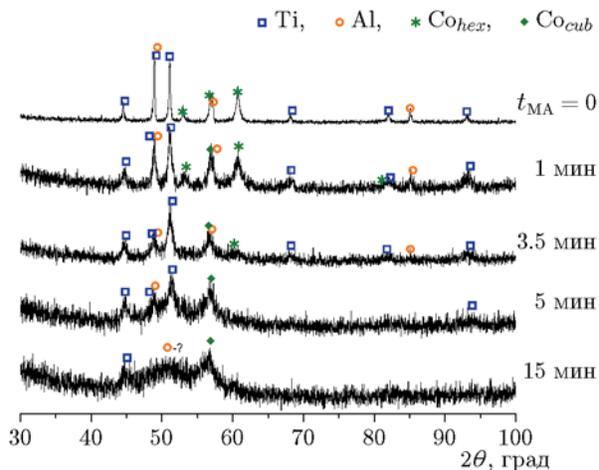


Рис. 1. РФА порошковых реакционных смесей при различных временах МА

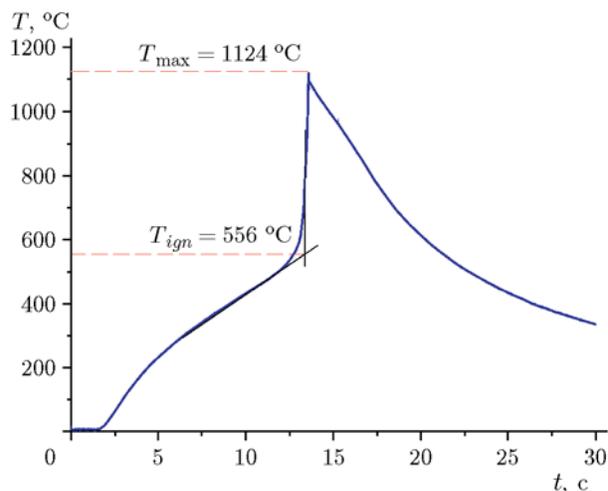


Рис. 2. Термограмма нагрева образца, прессованного из механоактивированной в течение 2.5 мин смеси 2Ti + Co + Al

(рис. 2). При этом температура воспламенения почти на 100 °С ниже температуры плавления алюминия, что может свидетельствовать о твердофазном начале протекания реакции. Известно, что в механически активированных смесях температура воспламенения, как правило, ниже температур плавления исходных элементов или эвтектик. Так, в системах, содержащих алюминий, температура воспламенения может понижаться более чем на 300 °С [17–19]. В системах, содержащих углерод, снижение температуры инициирования может достигать 1060 °С [20].

Механоактивация и условия нагрева образцов влияют на параметры теплового взрыва

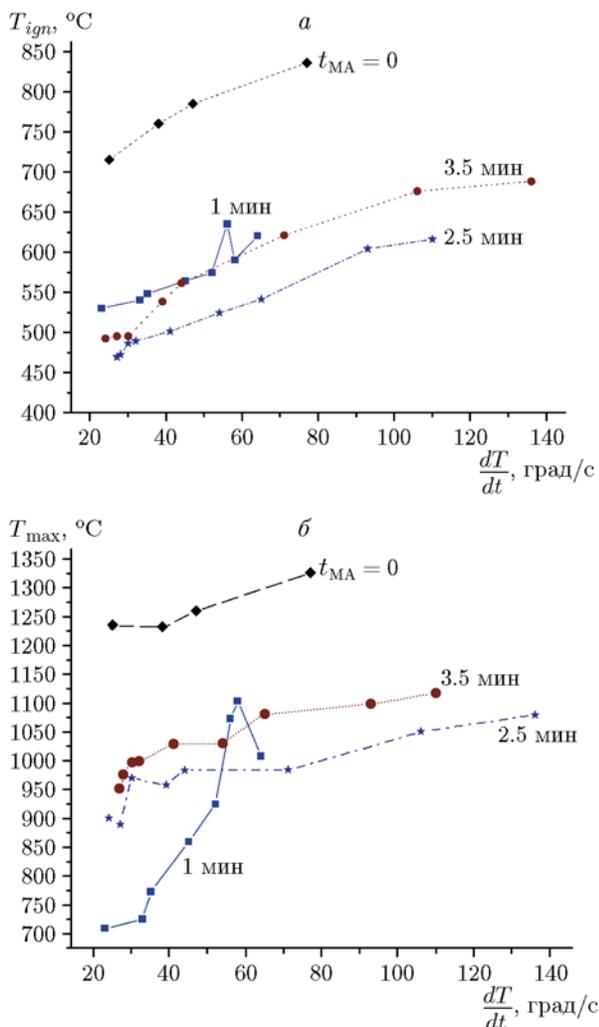


Рис. 3. Зависимости температуры воспламенения (а) и максимальной температуры горения (б) образцов состава 2Ti + Co + Al от скорости нагрева при различных временах МА смесей

ва. Как видно из рис. 3, температура воспламенения T_{ign} и максимальная температура T_{max} образцов, прессованных из МА-смесей, понижаются в сравнении с образцами из исходной смеси. Это связано с улучшением контакта между металлами за счет образования ламинатной структуры смеси, с разрушением оксидных пленок, накоплением дефектов в кристаллических решетках металлов и их частичной аморфизацией. Вместе с тем эти же процессы приводят при МА к началу образования продуктов. В результате до определенного времени активации реакционная способность смеси возрастает, а затем падает, и при достаточной продолжительности МА образуется конечный про-

дукт. Колебания температуры воспламенения и скорости горения от времени активации наблюдали в работах [19, 21, 22].

С увеличением скорости нагрева возрастают как температура воспламенения T_{ign} , так и максимальная температура реакции T_{max} (см. рис. 3).

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов СВС из механоактивированной (в течение 1 мин) смеси 2Ti + Co + Al (рис. 4) показал формирование продуктов, имеющих в своем составе как двойные, так и тройные интерметаллидные фазы. При скорости нагрева образцов менее 60 °C/c в продуктах остаются непрореагировавшие металлы исходных компонентов смеси (кобальт и титан) и образуются двойные интерметаллидные фазы $CoAl_x$ и $TiAl_y$ (рис. 4, а). При увеличении скорости нагрева выше 60 °C/c начинают формироваться тройные фазы, а линии исходных компонентов исчезают (рис. 4, б). Тройная фаза Гейслера Ti_2CoAl в данных условиях не образуется.

Дифференциально-термический анализ спрессованных образцов показал наличие выраженного экзотермического пика, соответствующего СВС-реакции в исходной смеси (рис. 5). Механоактивация приводит к размытию пиков и смещению их в сторону более низких температур. Данные ДТА находятся в согласии с результатами измерения температур воспламенения и максимальных температур, достигаемых при тепловом взрыве. Для исходных смесей наблюдаются

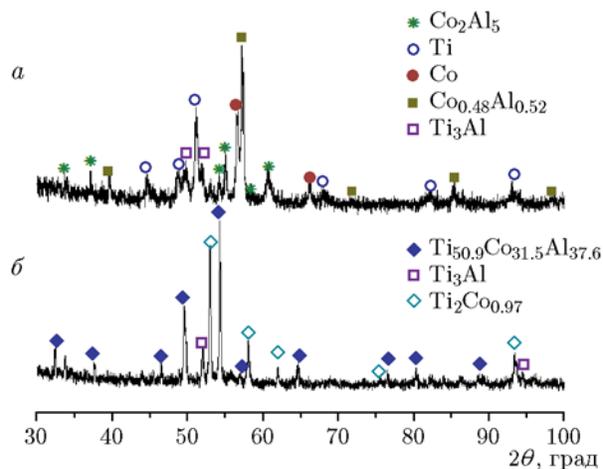


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов СВС механоактивированной в течение 1 мин смеси состава 2Ti + Co + Al при скорости нагрева менее 60 °C/c (а) и более 60 °C/c (б)

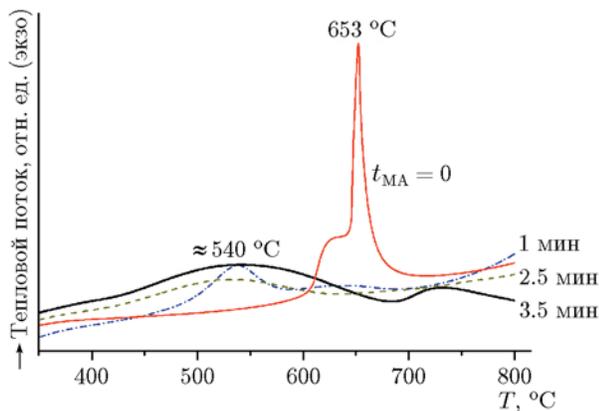


Рис. 5. ДТА образцов состава $2\text{Ti} + \text{Co} + \text{Al}$ при различных временах МА

максимальный тепловой эффект, соответствующая ему температура (см. рис. 5) и максимальная температура горения и температура воспламенения (см. рис. 3). Для МА-смесей тепловой эффект и максимальная температура теплового взрыва уменьшаются, так же как уменьшаются температуры, соответствующие максимумам тепловых эффектов и температуры воспламенения (см. рис. 3, 5).

Система $2\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}$

На рис. 6 представлены дифрактограммы смесей $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$, подвергнутых МА в течение 0, 2,5, 3,5 и 5 мин. После 5 мин МА смеси образуется практически однофазный про-

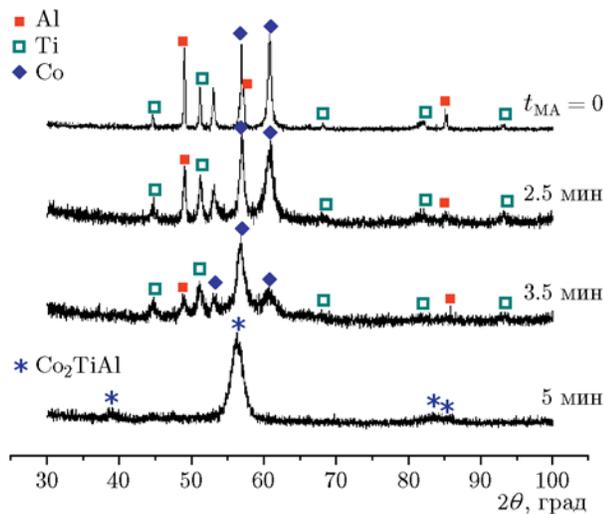


Рис. 6. Изменение фазового состава смеси $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$ в зависимости от времени МА

дукт — соединение на основе фазы Гейслера Co_2TiAl . Получение материалов на основе тройных интерметаллидных сплавов различного состава в результате МА продемонстрировано в работах [9, 10, 23, 24].

Вид термограмм нагрева смесей $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$ аналогичен термограммам нагрева смесей $2\text{Ti} + \text{Co} + \text{Al}$ (см. рис. 2). Вблизи температуры плавления алюминия наблюдается тепловой взрыв. Так же как и для смеси состава $2\text{Ti} + \text{Co} + \text{Al}$, температура воспламенения T_{ign} и максимальная температура горения T_{max} образцов из механоактивированных смесей состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$ понижаются по сравнению с образцами из исходной смеси того же

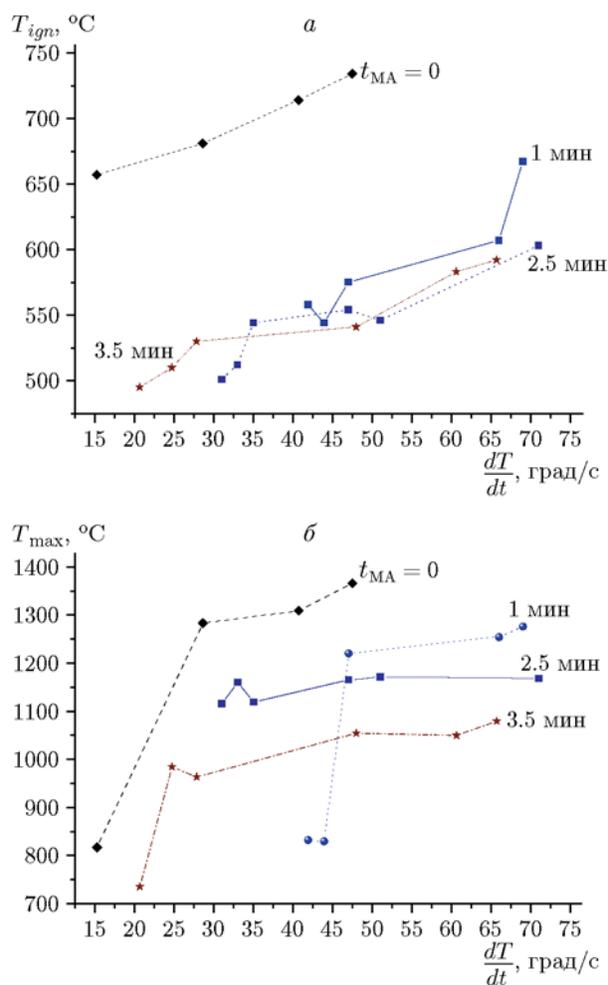


Рис. 7. Зависимость температуры воспламенения (а) и максимальной температуры горения (б) образцов состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$ от скорости нагрева при различных временах МА смесей

состава. С увеличением скорости нагрева возрастают как температура воспламенения T_{ign} смесей, так и максимальная температура реакции T_{max} (рис. 7).

Данные ДТА смеси состава 2Co + Ti + Al (рис. 8) находятся в соответствии с результатами измерения температур воспламенения и максимальных температур, достигаемых при тепловом взрыве. ДТА образца, пресованного из исходной смеси 2Co + Ti + Al, показал наличие экзотермического пика при 680 °С и начало его подъема при 655 °С, т. е. при температуре плавления алюминия. Эндотермический пик, соответствующий плавлению алюминия, скорее всего, поглощен более мощным экзотермическим пиком, соответствующим СВС-реакции. При увеличении времени МА происходит смещение экзотермического пика в сторону более низких температур, а также его сглаживание. Так, образец из механоактивированной в течение 5 мин смеси 2Co + Ti + Al демонстрирует экзотермический пик в области 594 °С. Тем не менее даже после 15 мин МА наблюдается экзотермическая реакция, что, по всей видимости, свидетельствует о не полностью прошедшей реакции механического сплавления. Можно сделать вывод, что МА снижает температуру начала экзотермической реакции взаимодействия в смеси состава 2Co + Ti + Al, понижая при этом максимальную температуру реакции.

Для гомогенизации состава был проведен отжиг механоактивированной смеси в аргоне в течение 2 ч при температуре 900 °С. На рис. 9 показаны дифрактограммы смеси состава 2Co + Ti + Al после 5 мин МА и после отжи-

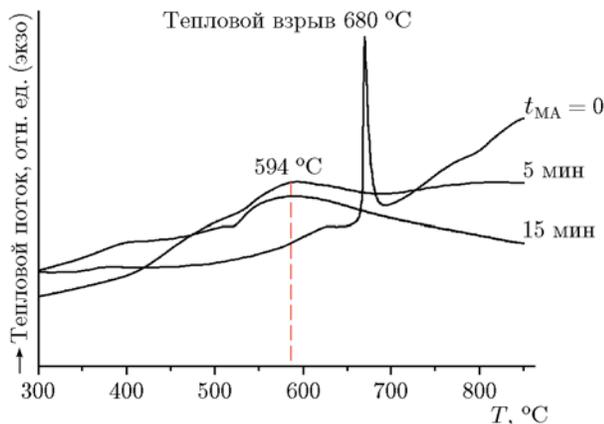


Рис. 8. ДТА образцов состава 2Co + Ti + Al при различных временах МА

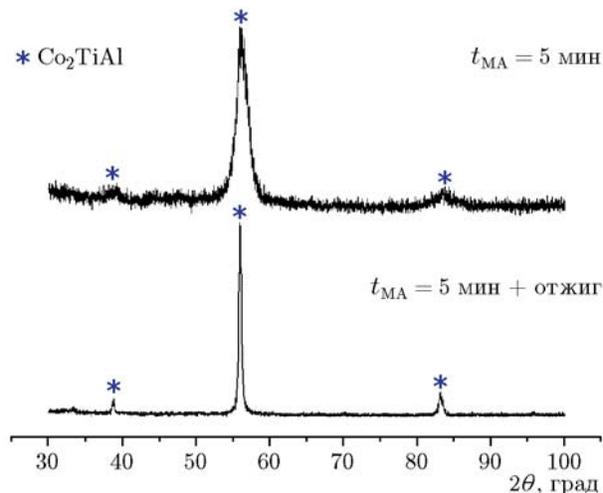


Рис. 9. Дифрактограммы смеси состава 2Co + Ti + Al после 5 мин МА и после отжига ($T = 900$ °С) этой смеси в течение 2 ч

га. Как видно из рисунка, после отжига пики Co_2TiAl стали значительно уже, период решетки изменился с 0.5849 до 0.5843 нм.

При времени МА более 1 мин вследствие пластической деформации и увеличения дефектности исходных компонентов начинают активное внедрение атомов титана и алюминия в решетку кобальта и образование твердого раствора замещения. Так как энергия диссоциации Co—Al практически в три раза выше энергии диссоциации Co—Ti, вероятнее всего, первыми встраиваются в решетку кобальта атомы алюминия, что отражается на дифрактограммах более заметным снижением интенсивностей пиков алюминия в сравнении с интенсивностями пиков титана (см. рис. 6). Образование твердого раствора косвенно подтверждается и изменением периода решетки Co_{cub} с 0.3545 до 0.3536 нм (период решетки фазы Гейслера Co_2TiAl равен 0.5838 нм). На дифрактограммах можно заметить исчезновение линий низкотемпературной гексагональной модификации кобальта и присутствие после МА только линий ГЦК-кобальта. В работах [24–26] высказывалось предположение, что высокоэнергетическая деформация при МА может вызывать полиморфное превращение в кобальте.

В микроструктуре также заметно влияние МА на фазовый состав смеси. Уже после 1 мин МА в микроструктуре наклепанного на размоленные шары слоя появляются области, соответствующие твердому раствору Co(Ti, Al) (рис. 10, точка 4), а при МА в течение 3.5 мин

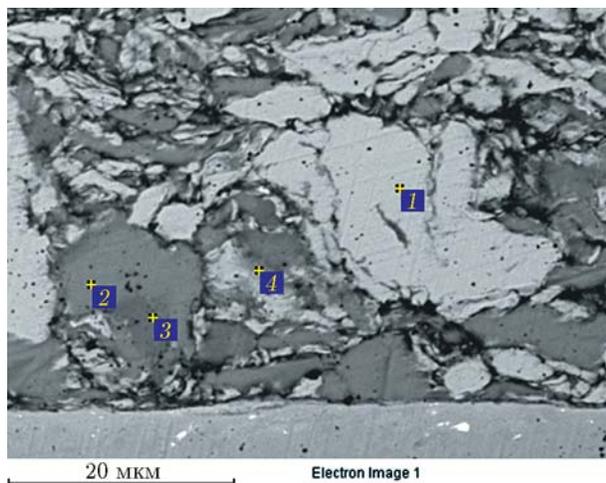


Рис. 10. Микроструктура налипшей в течение 1 мин на мелющий шар смеси состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$

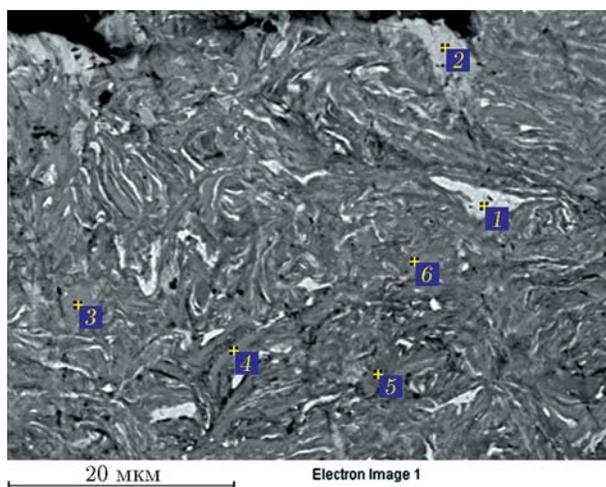


Рис. 11. Микроструктура налипшей в течение 3.5 мин на мелющий шар смеси состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$

в микроструктуре смеси становятся различные области, соответствующие по химическому составу тройной фазе Co_2TiAl (рис. 11, точка б). Кроме того, присутствуют непрореагировавшие частицы кобальта, титана, а по границе наклепанного слоя заметны частицы железа из-за использования для МА стальных размольных шаров. После 5 мин механоактивации смеси уже образуется продукт Co_2TiAl , наклепанный слой на размольных шарах и стенках барабана исчезает. На рис. 12 представлена микроструктура механоактивированного порошкового продукта. Наиболее близко по составу Co_2TiAl соответствуют точки 2 и 3.

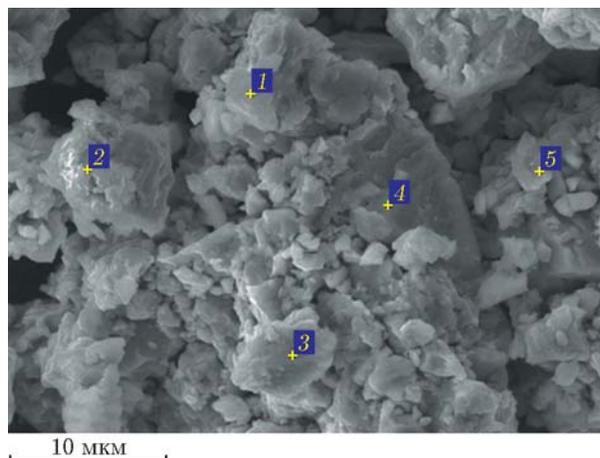


Рис. 12. Микроструктура механоактивированной в течение 5 мин смеси состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$

ВЫВОДЫ

В работе показано, что предварительная механоактивационная обработка порошковой реакционной смеси $\text{Ti} + \text{Co} + \text{Al}$ влияет на процессы горения и состав синтезированного продукта. Механоактивация смеси $2\text{Ti} + \text{Co} + \text{Al}$ не приводит к формированию тройной фазы и незначительно влияет на параметры горения механоактивированной смеси.

Впервые продемонстрирована возможность синтеза из порошковой смеси состава $2\text{Co} + \text{Ti} + \text{Al}$ методом механоактивации сплава на основе фазы Гейслера Co_2TiAl . Проведением механоактивации в течение 5 мин удается достичь однофазного продукта Co_2TiAl .

ЛИТЕРАТУРА

1. **Appel F.** Gamma-Titanium Aluminide Alloys: Alloy Design and Properties, Titanium and Titanium Alloys / F. Appel, M. Oehring (Eds). — Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
2. **Leyens C., Peters M.** Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications / Ch. Leyens, M. Peters (Eds). — 1st ed. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
3. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
4. **Gauthier V., Bernard F., Gaffet E., Vrel D., Gailhanou M., Larpin J. P.** Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl_3 via MASHS reaction // Intermetallics. — 2002. — V. 10, N 4. — P. 377–389.

5. **Bernard F., Gaffet E.** Mechanical alloying in SHS research // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2001. — V. 2. — P. 109–131.
6. **Levashov E. A., et al.** Mechanoactivation of SHS systems and processes // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2007. — V. 16, N. 1. — P. 46–50.
7. **Trevino R., Maguregui E., Perez F., Shafirovich E.** Mechanically activated SHS of Nb₅Si₃ and Nb₅Si₃/Nb composites // *J. Alloys Compd.* — 2020. — V. 826, N 15. — 154228.
8. **Ковалев И. Д., Кочетов Н. А.** Структурные изменения при высокоэнергетической механической обработке смеси порошков Ti + Ni // *Неорг. материалы.* — 2020. — Т. 56, № 2. — С. 141–144.
9. **Grigorieva T. F., Varinova A. P., Lyakhov N. Z.** Mechanoactivation of nanocomposites // *J. Nanoparticle Res.* — 2003. — V. 5, N 5-6. — P. 439–453.
10. **Григорьева Т. Ф., Баринова А. П., Ляхов Н. З.** Механохимический синтез интерметаллических соединений // *Успехи химии.* — 2001. — Т. 70, № 1. — С. 54–71.
11. **Mursalat M., Schoenitz M., Dreizin E.** Composite AlTi powders prepared by high-energy milling with different process controls agents // *Adv. Powder Technol.* — 2019. — V. 30, N 7. — P. 1319–1328.
12. **Yeh C. L., Yeh C. C.** Preparation of CoAl intermetallic compound by combustion synthesis in self-propagating mode // *J. Alloys Compd.* — 2005. — V. 288. — P. 241–249.
13. **Shi J., Zheng A., Lin Z., Chen R., Zheng J., Cao Z.** Effect of process control agent on alloying and mechanical behavior of L2₁ phase Ni—Ti—Al alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2019. — V. 740–741. — P. 130–136.
14. **Graf T., Fecher G., Barth J., Winterlink J., Felser C.** Electronic structure and transport properties of the Heusler compound Co₂TiAl // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2009. — V. 42. — P. 084003.
15. **Bayar E., Kervan N., Kervan S.** Half-metallic ferrimagnetism in the Ti₂CoAl Heusler compound // *J. Magn. Mater.* — 2011. — V. 323. — P. 2945–2948.
16. **Kandpal H., Fecher G., Felser C.** Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2007. — V. 40, N 6. — P. 1507–1523.
17. **Болдырев В. В.** Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии.* — 2006. — Т. 75, № 3. — С. 203–216.
18. **Vadchenko S. G., Boyarchenko O. D., Shkodich N. F., Rogachev A. S.** Thermal explosion in various Ni—Al systems: effect of mechanical activation // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2013. — V. 22, N 1. — P. 60–64.
19. **Rogachev A. S., Shkodich N. F., Vadchenko S. G., Baras F., Chassagnon R., Sachkova N. V., Boyarchenko O. D.** Reactivity of mechanically activated powder blends: Role of micro and nano structures // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2013. — V. 22, N 4. — P. 210–216.
20. **Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Афанасьев А. В., Ситников А. А., Яковлев В. И., Терехин С. В., Барышников И. В., Ляхов Н. З.** Критические режимы реализации объемного воспламенения механически активированных смесей Ti—C—Ni // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 36–42.
21. **Шкода О. А., Лапшин О. В.** Двухэтапный механохимический синтез в системе титан — никель // *Сб. тез. докл. школы-конференции «Химия и физика горения и дисперсных систем», посвященной 110-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР А. А. Ковальского, 19–20 сентября 2016 г., Новосибирск, Россия.* — С. 58.
22. **Kochetov N. A., Vadchenko S. G.** Influence of mechanical activation and sample geometry on burning velocity of Ti + 2B blends // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2014. — V. 23, N 2. — P. 89–91.
23. **Gaffet E., Abdellaoui M., Malhouroux-Gaffet N.** Nanostructural materials formation induced by mechanical processing // *Mater. Trans. JIM.* — 1995. — V. 36, N 2. — P. 198–209.
24. **Huang Y., Wu Y., Ye Q.** Allotropic transformation of cobalt induced by ball milling // *Acta Mater.* — 1996. — V. 44. — P. 1201–1209.
25. **Cardellini F., Mazzone G.** Thermal and structural study of the h.c.p.-to-f.c.c. transformation in cobalt // *Philosoph. Magaz. A.* — 1993. — V. 67, N 6. — P. 1289–1300.
26. **Sort N., Mateescu M., Nogués J., Suriñach S., Baró M.** Effect of the milling energy on the milling-induced hcp-fcc cobalt allotropic transformations // *J. Metastable Nanocrystal. Mater.* — 2002. — V. 12. — P. 126–133.

Поступила в редакцию 23.01.2020.

После доработки 15.06.2020.

Принята к публикации 25.06.2020.