

## КРИТЕРИИ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Ni—Al ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Д. Ю. Ковалёв, Н. А. Кочетов, В. И. Пономарёв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
kovalev@ism.ac.ru

Проведено исследование влияния механической активации на структурное состояние и реакционную способность порошковой смеси Ni—Al. Показано, что механическая активация смеси Ni—Al характеризуется индукционным периодом, в течение которого происходит накопление деформационных дефектов кристаллической структуры компонентов и не регистрируется фаза продукта реакции NiAl. Выявлена частичная аморфизация Al при обработке, приводящая к повышению реакционной способности системы. На основе результатов дифракционного анализа предложен количественный критерий состояния компонентов в процессе активации — величина напряжений второго рода. Система становится нестабильной и автогенерирует прохождение реакции синтеза после накопления в исходном материале микронапряжений, равных пределу текучести соответствующего вещества.

Ключевые слова: механоактивация, напряжения второго рода, область когерентного рассеяния, интерметаллид NiAl, аморфизация.

### ВВЕДЕНИЕ

Механическая активация (МА) является эффективным физическим методом воздействия на реакционную способность твердых веществ, при которой происходят процессы диспергирования и пластической деформации материала [1]. Существует несколько вариантов применения МА для ускорения химических реакций. Один из них связан с осуществлением синтеза непосредственно в момент механического воздействия — механохимическая реакция. Во втором варианте МА является предварительной стадией перед печным или самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС), позволяющим проводить процесс в режиме распространения волны горения или теплового взрыва за счет экзотермической химической реакции между исходными реагентами смеси [2]. Предварительная механическая активация СВС-составов существенно влияет на характеристики процесса: увеличивается скорость распространения волны горения, инициирование взаимодействия происходит при более низких температурах, становится возможным проведение синтеза в режиме горения соединений с низкой теплотой образования [3].

Известно, что основной вклад в повышение реакционной способности материала при МА вносит образование дефектов в кристал-

литах. Процессы накопления деформационных дефектов в реагентах важны как с точки зрения понимания механизмов механохимических взаимодействий, так и с практической стороны — для выработки критериев степени достижения системой критического неравновесного состояния, после которого образуется целевой продукт.

В настоящей работе проведены рентгенографические исследования МА интерметаллидной системы Ni—Al с целью количественной оценки изменения состояния материала в процессе его активации.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовали отсеянные порошки Al марки АСД-4 (сферическая форма, дисперсность 40 мкм, чистота 99.1 %) и Ni марки ПНЭ-1 (дисперсность 40 мкм, чистота 99.8 %). Массовый состав смеси (Ni — 31.5 % Al) соответствовал эквимолярному для получения стехиометрического соединения NiAl.

Активацию смеси осуществляли в планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением. Отношение массы стальных шаров (диаметр 8 мм) к массе смеси составляло 20 : 1. Обработка велась при ускорении 90g. Для предотвращения влияния внешней среды перед активацией из шаровой мельницы откачивали воз-

дух и заполняли ее аргоном при небольшом избыточном давлении. Максимальное время обработки не превышало 9 мин. В процессе МА мельницу останавливали с целью извлечения небольшого количества смеси для проведения рентгенофазового анализа. Перед последующей активацией мельницу вновь заполняли аргоном.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходной смеси и отобранных проб выполнялся на дифрактометре АДР-2 в схеме фокусировки по Брэггу — Брентано. Использовалась трубка с медным анодом. Порошок наносился на стандартную кювету из плавленого кварца.

Для определения фазового состава пробы, извлеченной из мельницы, и установления момента появления продукта реакции регистрация дифракционной картины проводилась в интервале углов  $20 \div 55^\circ$ . В анализируемую пробу в качестве внутреннего эталона добавляли порошок Si в количестве 10 % (по массе). Эталон использовали для устранения систематических ошибок и оценки возможного смещения дифракционных линий материала в активированном состоянии.

Для прецизионного расчета геометрических параметров формы линии, определения полуширины пиков и фоновой составляющей съемка рентгенограмм велась в интервалах углов  $36 \div 41^\circ$ ,  $50 \div 55^\circ$ ,  $80 \div 85^\circ$ ,  $120 \div 125^\circ$  по шкале  $2\theta$  со скоростью  $1/4$  град/мин. Интервалы соответствовали угловому положению линий исходных компонентов смеси (111) Al, (200) Ni, (222) Al и (400) Ni.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и величину микронапряжений рассчитывали на основе профильного анализа рентгеновских пиков в специализированном программном пакете, использующем для аппроксимации профиля дублетную функцию псевдо-Фойгта.

Под микронапряжениями (напряжения второго рода) понимают напряжения, которые уравниваются в объеме отдельных кристаллитов или частей кристаллитов (мозаичных блоков).

В результате были получены значения углового положения ( $2\theta$ ), интегральной интенсивности ( $I$ ) и полуширины рефлексов ( $B$ ) на линии  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ). Учет вклада инструментального фактора ( $b$ ) в размытие ли-

нии и выделение физического уширения ( $\beta$ ) рефлекса осуществляли на основе аппроксимирующей функции Коши, дающей простую зависимость  $B = b + \beta$ , которая с достаточной степенью приближения описывает профиль линии для металлов с кубической структурой. Инструментальное уширение линии  $b$  принимали равным уширению дифракционных рефлексов для исходных порошков Al и Ni.

Задачу разделения вкладов в физическое уширение линий, вносимых микроискажением кристаллитов и измельчением ОКР, также решали методом аппроксимаций. При использовании функции Коши, описывающей профиль дифракционной линии, имеем  $\beta = n + m$ , где  $n$  и  $m$  — вклады в размытие рефлексов, вносимые микроискажениями и дисперсностью соответственно. Принимая во внимание известные зависимости величин  $n$  и  $m$  от угла дифракции  $\theta$  [4]:

$$n = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \text{tg } \theta, \quad m = \frac{K\lambda}{D \cos \theta},$$

где  $D$  — средний размер ОКР,  $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle$  — микроискажения решетки,  $K$  — фактор формы (принимался равным 1), получили

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \sin \theta.$$

Далее строили зависимость  $\beta \cos \theta = \varphi(\sin \theta)$  для отражений (111), (222) Al и (200), (400) Ni. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение  $\frac{\lambda}{D}$ , а наклон —  $4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle$ . Микронапряжения  $\sigma$  рассчитывали в предположении линейного напряженного состояния и без учета анизотропии модуля упругости  $E$ :

$$\sigma = E \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle.$$

Модули упругости принимали при этом равными  $E_{\text{Ni}} = 200 \text{ ГПа}$ ,  $E_{\text{Al}} = 70 \text{ ГПа}$  [5].

Метод аппроксимаций не дает точных абсолютных значений размеров ОКР и величин микроискажений решетки, однако позволяет проследить характер изменения этих величин в процессе обработки материала.

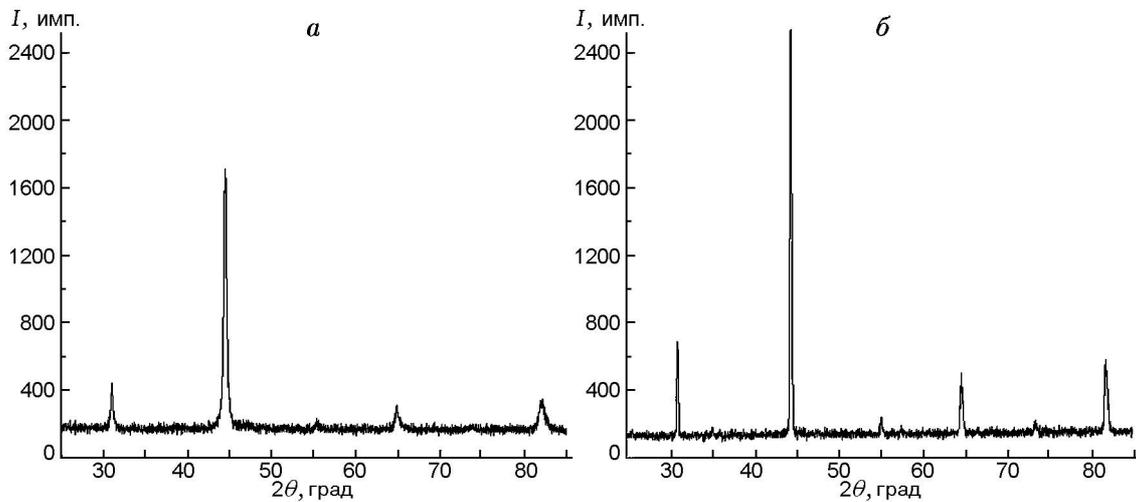


Рис. 1. Рентгенограммы продукта взаимодействия в порошковой смеси Ni—Al: *a* — синтез в активаторе, время активации 500 с, *б* — синтез в режиме теплового взрыва вне мельницы активированного порошка

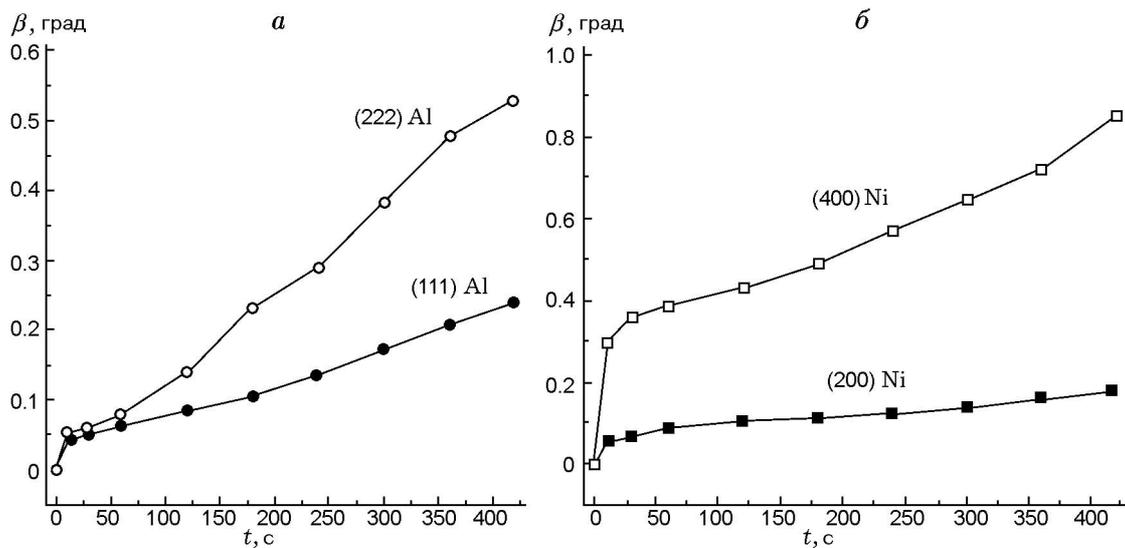


Рис. 2. Зависимость физического уширения линий Al (*a*) и Ni (*б*) от времени активации

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данные рентгенофазового анализа позволили выявить следующие закономерности при механоактивации порошковой смеси Al—Ni.

1. Механическая активация системы характеризуется индукционным периодом, в течение которого не регистрируется наличие конечного продукта реакции NiAl. Время индукционного периода обработки при данных условиях активации (ускорение 90*g*) составляет около 8 мин. Далее происходит резкий разогрев порошка, связанный с протеканием ре-

акции синтеза интерметаллида. Состав продукта после активации свыше 8 мин является монофазным — регистрируются только линии NiAl. Неожиданным оказалось существенное различие рентгенограмм продуктов, полученных механохимическим синтезом в активаторе (рис. 1,*a*), и продукта, синтезированного из механоактивированного порошка в режиме теплового взрыва вне мельницы (рис. 1,*б*). На рентгенограмме (рис. 1,*a*) четко фиксируются повышенный фон и уширение дифракционных рефлексов NiAl. В данном случае время нахождения синтезированного материала в актива-

торе после прохождения реакции не превышало 20 с.

2. Анализ линий рентгенограмм активируемой смеси Al—Ni показал, что в течение индукционного периода до 8 мин происходит существенное изменение дифракционных линий Al и Ni. Результаты обработки профилей рефлексов с выделением физического уширения линии, представленные на рис. 2, свидетельствуют о различном росте ширины линий Al и Ni при обработке порошковой смеси. Результаты расчета размера ОКР и величины микронапряжений в зависимости от времени механической активации представлены на рис. 3.

Обращает на себя внимание значительное различие фаз Al и Ni при механоактивации. Доминирующий вклад в размытие дифракционных линий Ni вносят напряжения второго рода, следовательно, размер ОКР для него превышает несколько микрометров и не является причиной уширения пиков. Величина микронапряжений Ni растет со временем МА и достигает предельного значения  $\sigma \approx 500$  МПа. В случае Al процесс обработки имеет явный стадийный характер. На первом этапе наблюдается резкое уменьшение размера ОКР до 150 нм уже в течение первых 10 с активации. Дальнейшая обработка не приводит к изменению ОКР. На второй стадии, начиная с 60 с МА, рост ширины линий Al связан с увеличением микронапряжений, достигающих значения  $\sigma \approx 150$  МПа.

3. Ожидаемым результатом МА оказалось существенное падение интенсивности линий Al по мере увеличения времени активации

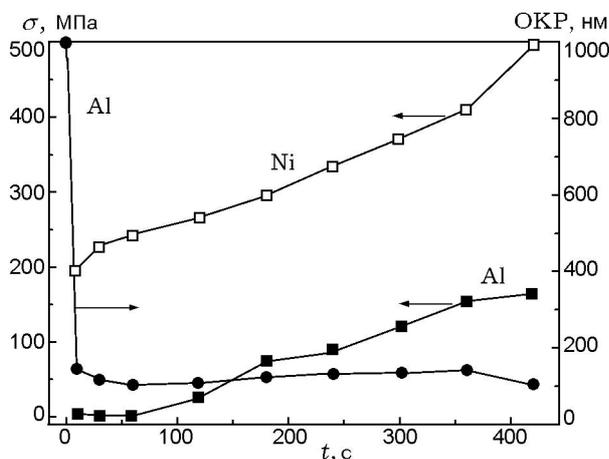


Рис. 3. Влияние времени активации на размер ОКР и величину микронапряжений

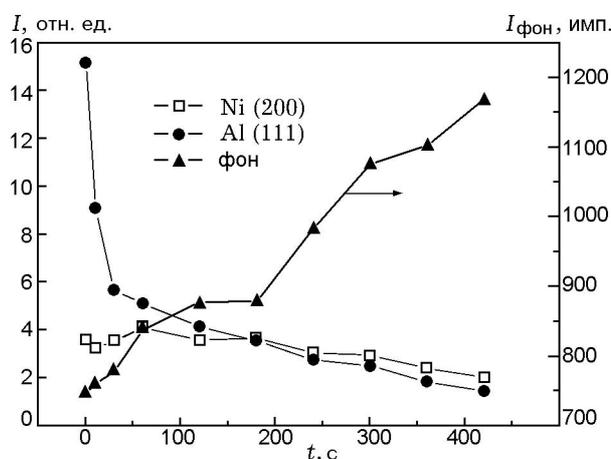


Рис. 4. Зависимость относительных интенсивностей линий Al (111) и Ni (200) от времени активации

(рис. 4). В качестве относительной интенсивности при построении рис. 4 использовалось отношение интегральной интенсивности соответствующей линии к уровню фона. В отличие от Ni, для которого это отношение практически не меняется, относительная интенсивность линий Al в течение активации уменьшается почти на порядок. Одновременно наблюдается рост уровня фона (см. рис. 4), наиболее заметный на дальних углах дифракции.

4. Введение при съемке рентгенограмм в активируемую смесь добавки Si позволило рассчитать параметры элементарных ячеек Al и Ni в активированном состоянии. Оказалось, что МА не приводит к изменению межплоскостных расстояний исследуемых фаз и параметры ячейки соответствуют стандартным значениям  $a_{Al} = 0.4049$  нм,  $a_{Ni} = 0.3523$  нм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные показывают, что МА приводит к существенному изменению микроструктуры исходного материала. В результате совместной деформации порошковая смесь металлов приобретает слоистое строение, а размер композитных частиц достигает 100 мкм (рис. 5). Подобное поведение металлических систем хорошо известно [1]. Диспергирование материала не происходит вследствие высокой пластичности исследуемых материалов. Вместе с тем, образуются протяженные поверхности раздела между кристаллическими компонентами смеси в пределах композитной частицы. Характер деформа-

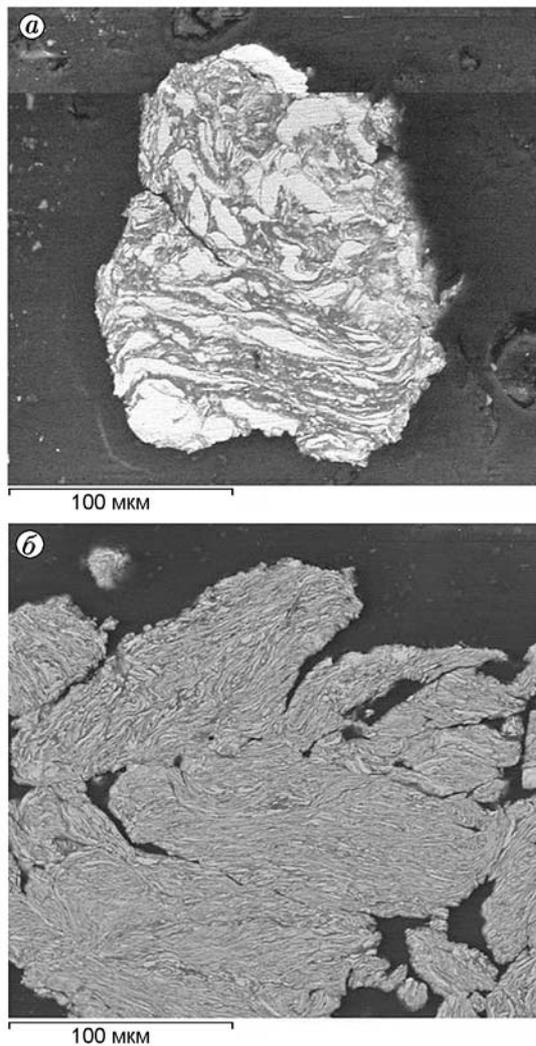


Рис. 5. Микроструктура композитной частицы Ni—Al:

*a* — время активации 1 мин, *б* — время активации 7 мин

ции Al и Ni различен. В случае алюминия процесс имеет двухстадийный характер. На первой стадии пластическая деформация приводит к формированию мозаичной структуры материала. Размер областей когерентного рассеяния Al падает до 150 нм уже в начальный период активации (см. рис. 3). Дальнейшая механическая обработка не вызывает уменьшения размера ОКР, т. е. достигается некоторое предельное состояние блочной структуры пластически деформированного Al. Наличие предельного размера ОКР, по-видимому, связано с существованием динамического равновесия между процессами рекристаллизации и образования

дефектов структуры — границ блоков мозаики. Накопление деформации на второй стадии обусловлено возникновением микроискажений в кристаллической структуре Al. Наблюдается постепенный рост микродеформаций, приводящий к достижению напряжений, близких к пределу текучести материала (см. рис. 3), который для Al находится на уровне  $100 \div 150$  МПа.

В случае Ni не наблюдается значимого диспергирования ОКР. Исходя из того, что уширение дифракционных линий Ni обусловлено только микродеформацией, можно утверждать, что размер ОКР превышает 1000 нм. Диссипация энергии МА в Ni происходит путем накопления микроискажений кристаллической структуры. На конечной стадии обработки, перед протеканием спонтанной реакции механохимического синтеза, величина микронапряжений в Ni достигает 500 МПа, что коррелирует с пределом текучести материала. Таким образом, как и в случае Al, максимальное значение накопленных микронапряжений близко к пределу текучести материала. Отсюда можно предложить критерий для оценки критического неравновесного состояния активируемой смеси — величину микронапряжений.

Использование рентгенографических критериев для оценки механоактивированного состояния не является новым. В работе [6] для характеристики степени механической активации, на примере систем Si—C и W—B, было использовано уширение рентгеновской линии. В настоящей работе, где применялись аналогичный подход и известные методы расчета размеров ОКР и микронапряжений [4], в качестве количественного критерия неравновесного состояния системы предлагается использовать величину напряжений второго рода.

Система становится нестабильной и автогенерирует прохождение твердофазной реакции синтеза после накопления в материале напряжений второго рода, равных пределу текучести соответствующего вещества. Показательно, что МА за 20 с успевает изменить продукт, синтезированный непосредственно в мельнице. Уширение дифракционных рефлексов и повышенный фон рентгенограммы NiAl (см. рис. 1, *a*) после механохимического синтеза по сравнению с NiAl, полученным из активированных порошков в режиме теплового взрыва (см. рис. 1, *б*), свидетельствуют о неравновесности его кристаллической структуры.

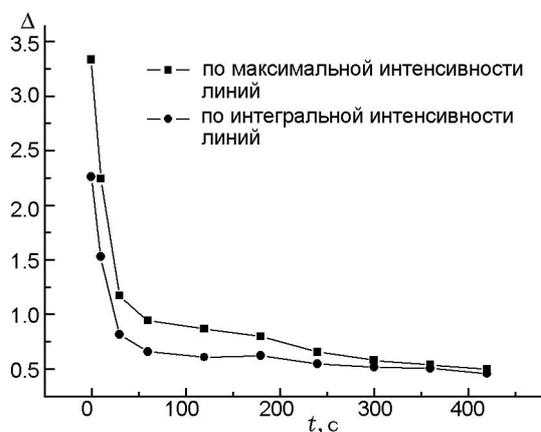


Рис. 6. Зависимость отношения интенсивностей линий Al (111)/Ni (200) от времени активации

Выполненный расчет микроискажений материала на основе данных по уширению дифракционных линий достаточно сложен. На практике критерием оценки состояния системы и времени начала реакции механохимического синтеза может служить отношение интенсивностей линий компонентов смеси  $\Delta = I_{111}(Al)/I_{200}(Ni)$  (рис. 6). При  $\Delta \approx 0.5$  система достигает порогового состояния, за которым становится вероятным прохождение экзотермической реакции образования интерметаллида. Таким образом, это простое отношение, фиксируемое по отдельным рентгенограммам, характеризует близость системы к критическому состоянию.

Для активируемой смеси Ni—Al характерно наличие длительного индукционного периода ( $\approx 8$  мин), на протяжении которого продукт реакции рентгенографически не обнаруживается. Полученные результаты не согласуются с данными, представленными в [7], где МА смеси Ni—Al эквимолярного состава в течение  $2.5 \div 3$  мин приводила к появлению фазы  $Ni_2Al_3$ . После  $5 \div 7$  мин активации содержание  $Ni_2Al_3$  уменьшалось и наблюдался рост линий NiAl с одновременным падением интенсивности рефлексов исходных Ni и Al. Продукт МА становился однофазным после  $25 \div 30$  мин активации — на рентгенограммах присутствовали только существенно уширенные линии NiAl. Можно предположить, что данное противоречие экспериментальных данных обусловлено различными режимами МА. В нашем слу-

чае процесс активации проводился с остановками мельницы для извлечения пробы на анализ. Время непрерывной механоактивации не превышало 1 мин, что предотвращало разогрев мельницы — температура шаров и порошковой навески после ее остановки была не выше  $40^\circ C$ . По-видимому, более длительная непрерывная активация приводит к разогреву смеси, вплоть до температур, когда возможно протекание процессов реакционной диффузии. Происходит «отравление» исходной смеси промежуточными и конечными продуктами. В результате фазообразование при МА протекает в несколько стадий без индукционного периода [7].

В используемом в работе режиме МА индукционный период диспергирования и накопления дефектов кристаллической структуры материала сменяется спонтанным разогревом системы в результате протекания экзотермической реакции  $Ni + Al \rightarrow NiAl$ . Согласно представлениям, развиваемым в [8], это связано с наличием различных лимитирующих стадий процесса. Синтез соединений из смеси порошков при МА рассматривается как двухстадийное превращение: первая стадия — перемешивание твердых компонентов на молекулярном или кластерном уровне, вторая — формирование фазы продукта. Перемешивание при низкой температуре является чисто деформационным процессом, а образование продукта из пересыщенной дефектами молекулярной заготовки происходит спонтанно, как механически активируемый процесс. В рассматриваемой системе при используемом режиме МА лимитирующей стадией является реакция синтеза новой фазы, формирующейся по достижении критического дефектного состояния исходных компонентов. Сам факт протекания самопроизвольной реакции в охлаждаемой водой мельнице свидетельствует о существенном изменении состояния системы при МА. Известно [9], что воспламенение порошковой смеси  $Ni + Al$  эквимолярного состава происходит только при нагреве системы до температуры  $640 \div 660^\circ C$ , т. е. близкой к температуре плавления Al. При низкой температуре, несмотря на смещение термодинамического равновесия в сторону интерметаллида, реакция синтеза невозможна из-за недостаточной подвижности атомов. Таким образом, механическая обработка приводит к снятию кинетического запрета на перенос массы.

На основе полученных результатов можно предположить следующие причины спонтанного воспламенения активированной смеси Ni—Al в процессе обработки. Во-первых, формируется значительная площадь контакта компонентов смеси в пределах каждой композитной частицы (см. рис. 5). Однако само по себе увеличение контактирующей поверхности Ni и Al не приводит к снятию термического барьера для прохождения реакции. Во-вторых, механическая обработка обуславливает частичную аморфизацию Al. Действительно, существенное падение (практически на порядок) интенсивности дифракционных линий Al (см. рис. 4) с увеличением продолжительности МА можно связать только с его переходом в рентгеноаморфное состояние. Дополнительным подтверждением этому выводу является рост уровня фона рентгенограмм смеси со временем активации. Возможность аморфизации при МА связана с увеличением свободной энергии дефектных кристаллических фаз по сравнению с аморфной фазой, что делает образование последней энергетически более выгодным [1]. Аморфизация структуры Al и возникновение пластичной «псевдожидкой» фазы приводят к значительному ускорению диффузионных процессов и снятию термического барьера для химического взаимодействия в системе. Полученные результаты согласуются с данными [10] по влиянию предварительной механической активации СВС-систем на увеличение реакционной способности компонентов смеси и снижение температуры начала химического взаимодействия реагентов. Возбуждение реакции механохимического синтеза NiAl непосредственно в процессе активации происходит, по-видимому, при локальном разогреве сформировавшейся композитной частицы.

Параметры кристаллической ячейки исследуемых материалов остаются постоянными в течение механической обработки, вплоть до химического взаимодействия реагентов. По-видимому, при активации не образуются кристаллические твердые растворы на основе компонентов смеси, иначе это неизбежно привело бы к изменению параметра элементарной ячейки Al и Ni.

Таким образом, в индукционный период происходят накопление деформационных дефектов в кристаллической структуре компонентов, упругое искажение решетки Ni и Al, а также аморфизация алюминия. В результа-

те предварительная активация системы, повышая реакционную способность смеси, влияет на макроскопические характеристики процесса СВС, что приводит к увеличению скорости распространения волны горения и иницированию взаимодействия при более низких температурах по сравнению с неактивированным материалом [3, 10].

## ВЫВОДЫ

Предложен количественный критерий оценки критического состояния системы — напряжения второго рода, при достижении которыми предела текучести материала происходят возбуждение химической реакции и спонтанное воспламенение смеси (горение или взрыв).

Показано, что активация системы характеризуется индукционным периодом, в течение которого не регистрируется конечный продукт реакции NiAl. В индукционный период накапливаются деформационные дефекты кристаллической структуры компонентов.

Деформационное поведение компонентов смеси различно. Активация Ni вызывает рост микронапряжений его кристаллической структуры, вплоть до достижения ими предела текучести материала. Механическая активация Al имеет двухстадийный характер: вначале происходит уменьшение размера ОКР до  $\approx 150$  нм, а затем накопление деформации связано с ростом микроискажений решетки. Активация ведет к частичной аморфизации фазы Al, что обуславливает повышение реакционной способности системы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий** / под ред. Е. Г. Аввакумова. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. — (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 19).
2. **Мержанов А. Г., Боровинская И. П.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 204. — С. 366–369.
3. **Шкодик Н. Ф., Кочетов Н. А., Рогачев А. С. и др.** О влиянии механической активации на СВС составы Ni—Al и Ti—Al // Цв. металлургия. — 2005. — № 6. — С. 44–50.
4. **Уманский Я. С.** Рентгенография металлов и полупроводников. — М.: Металлургия, 1969.

5. **Зиновьев В. Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. — М.: Металлургия, 1989.
6. **Постников А. Ю., Гаврилов П. И., Леваков Е. В. и др.** Механическая активация процессов горения в низкоэнергетических системах // Докл. АН. — 2002. — Т. 383, № 6. — С. 764–766.
7. **Grigorieva T. F., Korchagin M. A., Lyakhov N. Z.** Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // KONA. — 2002. — N 20. — P. 144–158.
8. **Аввакумов Е. Г.** Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986.
9. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
10. **Корчагин М. А., Ляхов Н. З.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.

*Поступила в редакцию 12/V 2009 г.,  
в окончательном варианте — 22/IX 2009 г.*

---