

УДК 541.128:541.412 + 546.07:536.46

Влияние механической активации на высокотемпературный синтез и фазообразование низкокалорийных интерметаллических соединений

Ю. С. НАЙБОРОДЕНКО, Н. Г. КАСАЦКИЙ, Е. Г. СЕРГЕЕВА, О. К. ЛЕПАНОВА

*Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 10/3, Томск 634021 (Россия)**E-mail: maks@fisman.tomsk.su*

Аннотация

Исследовано влияние механической активации на высокотемпературный синтез в режиме теплового взрыва в системах Fe–Ti, Fe–Al. Показано, что предварительная механическая активация металлических систем обеспечивает снижение температуры, при которой реализуется режим теплового взрыва. Уровень снижения критической температуры зависит от состава смеси и времени активации. Показано, что механическое сплавление, сопровождаемое фазообразованием, способствует контактному плавлению при синтезе, приводящему к появлению эвтектической жидкой фазы. Исследованы фазовый состав и структура синтезированных продуктов.

ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) интерметаллических соединений, характеризующихся низкой теплотой образования, в большинстве случаев требует дополнительного подвода энергии, который обычно реализуется в виде подогрева системы [1]. Обширные исследования процессов механической активации (МА) металлических систем показали значительное повышение их реакционной способности после МА, позволяющее осуществлять СВС в волновом режиме в обычных условиях [2]. Такой процесс СВС с предварительной МА получил за рубежом название механически активированного СВС (МАСВС) [3, 4].

Однако высокотемпературный синтез неорганических соединений может также осуществляться и в режиме теплового взрыва, когда повышение температуры происходит во всем объеме реакционной системы от внешнего источника, что приводит к самоподогреву и – при достижении критической температуры – к тепловому взрыву. Такой

режим синтеза, как показано в работах [5, 6], имеет некоторые преимущества, так как характеризуется более однородным температурным полем, способствующим получению более однородной макро- и микроструктуры продуктов, и дает возможность синтезировать соединения из низкоэнергетических смесей.

Исследование закономерностей тепловыделения в гетерогенных металлических системах в условиях динамического теплового взрыва [7] показало, что термографический метод является одним из наиболее подходящих для изучения макрокинетики высокотемпературных процессов, так как позволяет исследовать основные макрокинетические стадии неизотермических процессов СВС.

В настоящей работе исследовано влияние предварительной МА на высокотемпературный синтез низкокалорийных интерметаллических соединений в режиме теплового взрыва, поскольку химическое взаимодействие в активированных смесях в неизотермических условиях может существенно отличаться от взаимодействия в обычных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались порошки титана ПТМ (дисперсностью <50 мкм), железа карбонильного ос. ч. (дисперсностью <50 мкм) и радиотехнического (р.т.) (марки Р-10), алюминия АСД-4. Смеси порошков стехиометрического состава Fe+Ti (массовая доля Ti 46.17 %), 3Fe+Al (массовая доля Al 13.87 %) и 2 Fe+5Al (массовая доля Al 54.71 %) подвергались механической активации в шаровой планетарной мельнице МЗ с ускорением 45g. В стальные цилиндрические барабаны объемом 1000 см³ помещали стальные шары диаметром 5–7 мм, массой 300 г и смеси порошков массой 30 г. Затем барабан заполняли аргоном. Время активации менялось от 30 с до 10 мин. После активации из смесей прессовались образцы диаметром 15 мм и высотой 20 мм с начальной пористостью 45–50 %.

Синтез продуктов всех составов проводили на установке постоянного объема ($V = 5$ л) в среде аргона в режиме теплового взрыва. Нагрев образцов осуществляли с помощью печи сопротивления с измерением температуры в центре образца хромель-алюмелевой термопарой Φ 100 мкм. Кривая зависимости температуры от времени записывалась на диаграммной ленте самописца КСП-4.

Фазовый состав активированных смесей и синтезированных продуктов определяли на дифрактометре ДРОН-УМ 1 с использованием Со-излучения. Микро- и макроструктуру исследуемых образцов изучали металлографическим методом (МИМ-8, Unimet) и методом микрорентгеноспектрального анализа (Сameбах).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система железо – титан

Термодинамический анализ системы Fe–Ti показал, что адиабатическая температура горения состава FeTi составляет 1110 К (830 °С), а температура плавления – 1500 °С. Для проведения синтеза в волновом режиме необходим подогрев \gg 700 °С. Для сравнения, в системе Ni–Ti адиабатическая температура образования соединения NiTi составляет 1280 °С, плавления – 1310 °С, а для осуще-

ствления волнового режима СВС необходим подогрев всего \sim 30 °С. Такой незначительный подогрев, как показано в [2], успешно может быть заменен МА в течение нескольких минут. Однако для системы Fe–Ti наиболее предпочтителен высокотемпературный синтез в режиме теплового взрыва.

На рис. 1 представлены результаты термографических исследований различных смесей Fe+Ti с железом радиотехническим (см. рис. 1, а) и железом карбонильным ос.ч. (см. рис. 1, б). Особенностью системы Fe–Ti является то, что температуры плавления соединений FeTi и Fe₂Ti (1500 и 1480 °С соответственно) оказываются ниже таковых для исходных железа (1539 °С) и титана (1665 °С). В системе также возможно образование трех эвтектик. Самая низкотемпературная из них образуется при 1100 °С между Ti и FeTi.

Анализ термограмм исходных смесей (без предварительной МА) (см. кривые 2 на рис. 1) показал, что температура начала реакции T_1 , фиксируемая как плавное отклонение от линии нагрева печи (кривая 1), соответствует значениям 800 °С (железо радиотехническое, см. рис. 1, а) и 890 °С (железо ос.ч., см. рис. 1, б). Дальнейшее плавное увеличение температуры реагирующей в твердом состоянии смеси сопровождается резким температурным скачком, приводящим к излому на кривой при $T_k = 1020$ °С и подъему температуры до 1220 °С ($dT \sim 200$ °С) для железа радиотехнического (см. рис. 1, а, кривая 2) и при 990 °С с подъемом температуры до 1150 °С для железа ос.ч. (см. рис. 1, б, кривая 2).

Такой характер изменения температуры может быть связан с резким изменением реакционных свойств титана и железа, которое имеет место при контактном плавлении этих элементов, сопровождаемом образованием эвтектики (1100 °С). Контактное плавление в исходных смесях, приводящее к перегреву на температурной зависимости, свидетельствует о возможной реализации режима Стефана [8], когда взаимодействие определяется максимальной температурой.

Дальнейшие термографические исследования проводились с использованием смесей, подвергнутых предварительной МА. Механическая активация смесей в течение 2.5 мин (железо радиотехническое, см. рис. 1, а, кри-

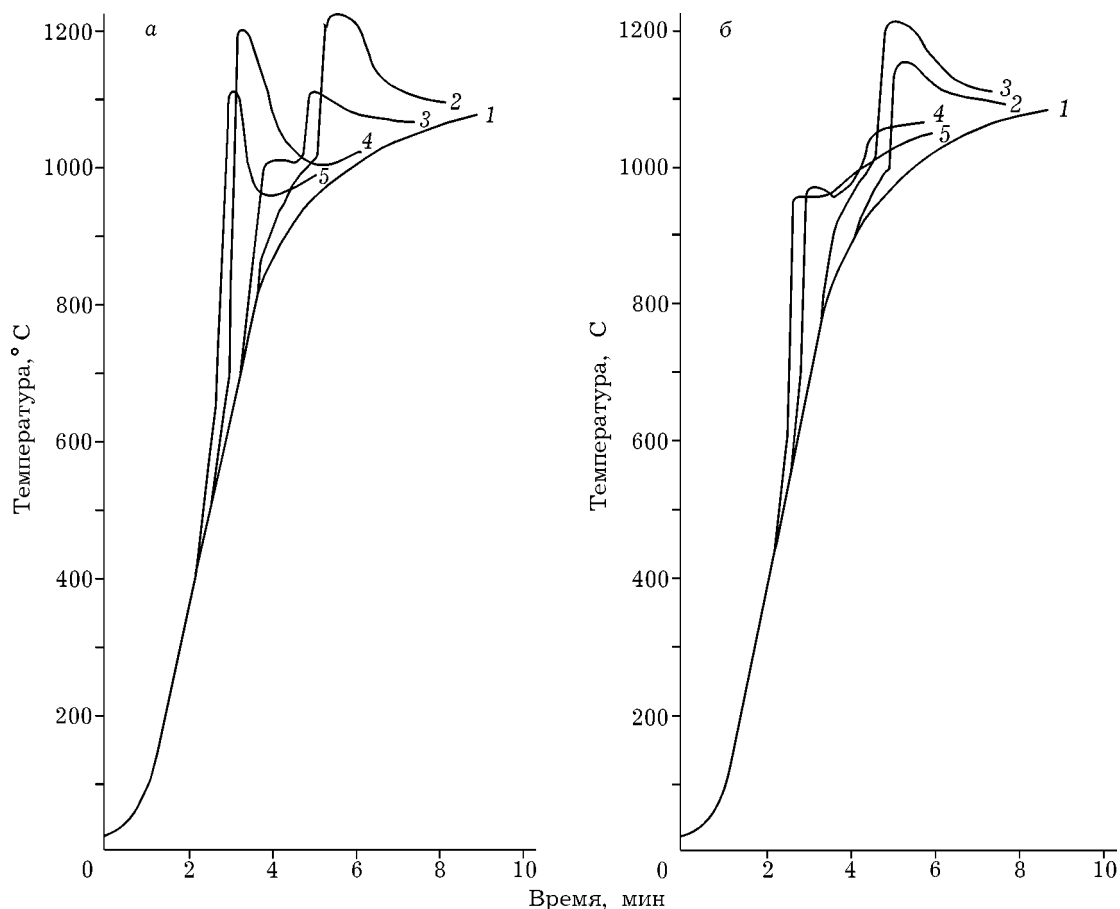


Рис. 1. Термограммы образцов FeTi, содержащих Fe (р.т.) (а) и Fe ос.ч. (б), с массовой долей Ti 46.17 %: 1 – нагрев печи; 2 – исходная смесь; 3–5 – активированная смесь, $t_{МА}$ = 2.5 (3), 5 (4) и 10 мин (5).

вая 3) и 5–10 мин (Fe ос.ч., см. рис. 1, б, кривые 4, 5) показала, что изменения температуры в процессе взаимодействия в активированных смесях существенно отличаются по сравнению с исходными. Первое отличие заключается в том, что начало твердофазного реагирования в активированных смесях, определяемое по температуре отклонения T_1 ,

снизилось до 700 °C (Fe р.т.) и до 780 °C ($t = 2.5$ мин, Fe ос. ч.) (табл. 1).

Второе отличие состоит в том, что на зависимости температуры от времени появляется область постоянного значения температуры, свидетельствующая о фазовом переходе, который происходит при 1000 °C (Fe р.т., см. рис.1, а, кривая 3) и 950 °C (Fe ос. ч.,

ТАБЛИЦА 1

Термографический анализ системы Fe+Ti с МА

Время МА, мин	Fe(р.т.) + Ti				Fe(ос.ч.) + Ti			
	T_1 , °C	T_R , °C	T_M , °C	$T_{фп}$, °C	T_1 , °C	T_R , °C	T_M , °C	$T_{фп}$, °C
0	800	1000	1240		890	980	1150	
1.0	750	1000	1250		840	1000	1150	
2.5	700	1020	1100	1010	780	1000	1200	
5.0	500	700	1200		550	700	1050	970
10.0	400	640	1100		420	600	950	950

Примечание. T_1 , T_R , T_M и $T_{фп}$ – температуры начала реакции, критическая, максимальная и фазового перехода соответственно.

рис. 1, б, кривые 4, 5) и соответствует области контактного плавления с образованием эвтектики. Только температура образования эвтектики в активированных смесях оказывается несколько ниже $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ по равновесной диаграмме состояния. Наличие на температурной кривой площадки фазового перехода ($T = \text{const}$) свидетельствует о том, что взаимодействие в данном случае может протекать по модели с фазовыми превращениями, когда процесс будет определяться температурой фазового перехода ($T_{\text{фп}}$) [8].

Дальнейшая активация смеси с железом радиотехническим в течение 5 и 10 мин, как видно из рис. 1, а (кривые 4, 5), существенно меняет характер изменения температуры, а значит, и процесс взаимодействия. Наблюдается существенное снижение температуры, при которой начинается взаимодействие ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ мин), фактически при этой температуре достигаются критические условия и в системе осуществляется тепловой взрыв. Это значит, что в данном случае взаимодействие определяется максимальной температурой, а не температурой фазового перехода (температурой эвтектики).

Таким образом, процессы неизотермического взаимодействия в активированных системах протекают по режимам, отличающим их от обычных смесей.

Анализ продуктов синтеза в системе Fe–Ti показал, что синтезированные с использованием железа различных марок (Fe р.т. и ос.ч.) материалы содержат три фазы (рис. 2). В микроструктуре продукта, полученного из радиотехнического железа, четко идентифицированы три фазы (см. рис. 2, а): 1 – светлые полосчатые кристаллы фазы FeTi; 2 – светлые округлые кристаллы Fe₂Ti; 3 – мелкие кристаллы серого цвета, имеющие состав, отвечающий формуле FeTi₂. По данным микроанализа имеются также небольшие области с повышенным содержанием титана (до 92 %).

В микроструктуре продукта, полученного из карбонильного железа ос.ч. (см. рис. 2, б), фаза Fe₂Ti имеет вид не отдельных зерен, как в случае радиотехнического железа, а сплошных областей. Фаза FeTi также имеет полосчатое строение. В конечном продукте обнаружена и фаза Ti₂Fe, но количество ее незначительно.

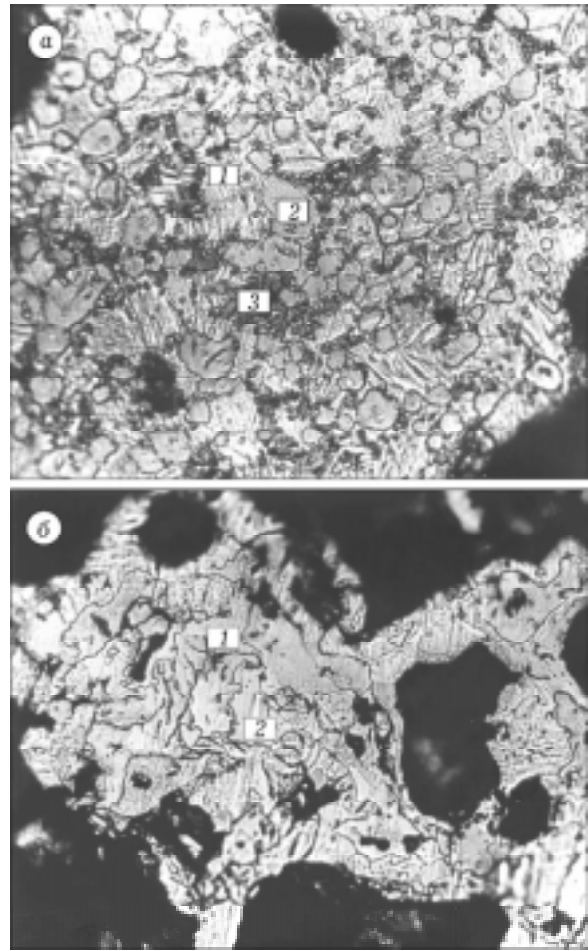


Рис. 2. Микроструктура продуктов синтеза в системе Fe + Ti с массовой долей Ti 46.17 %: а – Fe (р.т.)–Ti; б – Fe (ос.ч.)–Ti; 1 – FeTi, 2 – Fe₂Ti, 3 – FeTi₂. Ув. 400.

Система железо – алюминий

Механической активации системы Fe–Al посвящено большое число работ [9–11]. Определен энергетический порог появления фаз в процессе механического сплавления. Однако исследовались составы, близкие к FeAl, а состав Fe₃Al, который, по литературным данным, обладает целым комплексом полезных свойств, не изучался. Поэтому мы исследовали влияние МА на высокотемпературный синтез соединений Fe₃Al и Fe₂Al₅. Термодинамический анализ системы Fe–Al [1] показал, что адиабатическая температура образования соединения Fe₂Al₅ составляет 1284 К (1011 °C), температура плавления – 1165 °C. Адиабатическая температура образования соединения 3Fe+Al оказывается всего ~600 °C, т. е.

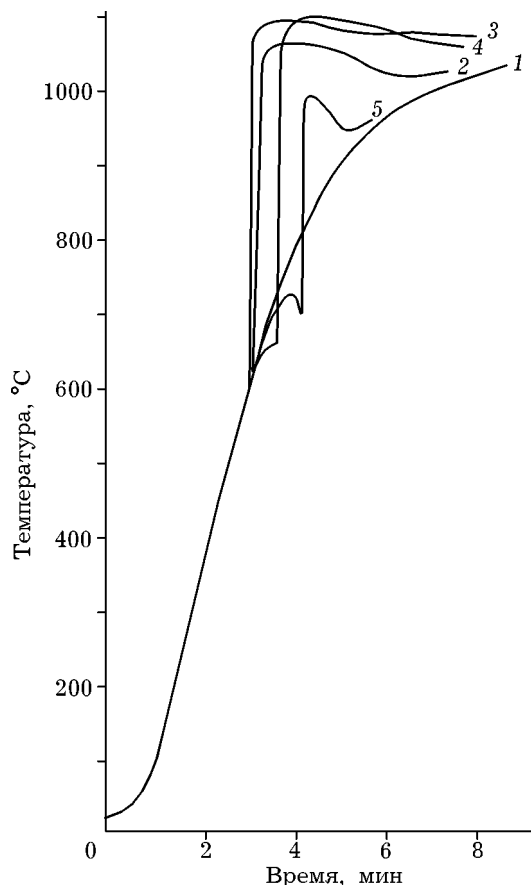


Рис. 3. Термограммы образцов состава Fe_2Al_5 с массовой долей Al 54.71 %: 1 – нагрев печи; 2 – исходная смесь; 3–5 – активированная смесь, $t_{\text{МА}} = 0.5$ (3), 1 (4), 5 мин (5).

для осуществления высокотемпературного синтеза нужен значительный подвод энергии (подогрев). Предварительные исследования влияния МА показали, что обычные режимы МА не обеспечивают возможность реализации волнового режима СВС, а синтез возможен только в режиме теплового взрыва [12].

На рис. 3 и 4 представлены результаты термографического исследования составов $2\text{Fe} + 5\text{Al}$ и $3\text{Fe} + \text{Al}$. Следует отметить, что в системе $\text{Fe}-\text{Al}$ существует эвтектика при массовой доле Al 98.2 % и температуре 655 °С, практически совпадающей с $T_{\text{пл}}$ Al (660 °С). Кривые изменения температуры в исходных смесях (см. кривые 2 на рис. 3 и 4) выглядят практически одинаково с незначительной разницей в температуре T_1 . Для состава $2\text{Fe} + 5\text{Al}$ она равна 610 °С, а для состава $3\text{Fe} + \text{Al}$ – 630 °С, что может быть связано с большим содержанием алюминия в $2\text{Fe} + 5\text{Al}$ и большей площадью реакционной поверхности исходных смесей, обеспечивающей твердофазное реагирование.

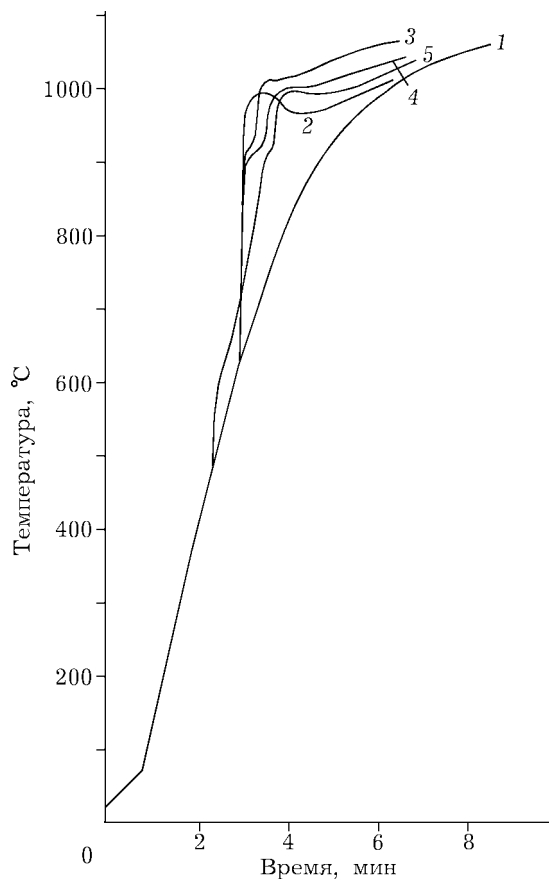


Рис. 4. Термограммы образцов состава Fe_3Al с массовой долей Al 13.87 %: 1 – нагрев печи; 2 – исходная смесь; 3–5 – активированная смесь, $t_{\text{МА}} = 1$ (3), 2.5 (4), 10 мин (5).

Общим для обоих составов является и дальнейшее поведение температурных кривых, которые претерпевают перегиб, достигая максимальных значений 1070 °С ($2\text{Fe} + 5\text{Al}$) и 980 °С ($3\text{Fe} + \text{Al}$).

МА состава $2\text{Fe} + 5\text{Al}$ в течение 0.5 мин (кривая 3 на рис. 3) практически не оказывает влияния на изменение температуры. На несколько градусов снижается T_1 , а дальше следует резкий подъем температуры до $T_{\text{max}} = 1120$ °С, аналогичный тепловому взрыву. Однако последующая активация в течение 1 и 5 мин (кривые 4, 5 на рис. 3) обнаруживает особенности реагирования активированной смеси. После достижения температуры ~ 610–620 °С вместо резкого подъема наблюдается ее снижение, т. е. отклонение от линии нагрева печи. Такое поведение может быть связано только с фазовым переходом, которым в данном случае будут контактное плавление и образование эвтектики. Особенно это проявляется

при активации в течение 5 мин. Причем в данном случае ввиду незначительного различия температур плавления эвтектики и алюминия идет в основном процесс плавления алюминия и затем последующее его реагирование с железом, приводящее к резкому подъему температуры (кривая 5 на рис. 3). Таким образом, активированная смесь в системе $2\text{Fe} + 5\text{Al}$, так же как и в системе $\text{Fe} + \text{Ti}$, может взаимодействовать в режиме фазового превращения, когда температура в волне горения будет определяться температурой фазового перехода, которая в данном случае будет близка к температуре плавления алюминия (660 °С).

Такое влияние контактного плавления на химическое превращение отсутствует при МА состава $3\text{Fe} + \text{Al}$ ввиду очень малой массовой доли алюминия (13 %). Однако в данном случае на характер взаимодействия оказывает влияние стадийность реагирования в твердом состоянии. Так, активация в течение 1 мин (кривая 3 на рис. 4) приводит к перегibu на кривой изменения температуры при 900 °С. Увеличение времени активации до 2.5 мин (кривая 4) характер изменения температуры не меняет. T_1 соответствует 620 °С, а перегиб – твердофазной стадии при 900 °С. Активация этого состава в течение 10 мин, как видно из рис. 4 (кривая 5), приводит к значительному снижению температуры начала реагирования активированной смеси (480 вместо 630 °С).

Исследование фазового состава продуктов синтеза в системах $3\text{Fe} + \text{Al}$ и $2\text{Fe} + 5\text{Al}$ показало, что полученные в режиме теплового взрыва продукты представляют собой однофазные соединения Fe_3Al и Fe_2Al_5 . Более дисперсную структуру имеют материалы, полученные с использованием МА. Особенностью соединения Fe_3Al является наличие широкой области гомогенности, в которой атомная доля алюминия меняется в широких пределах – от 22.2 до 36.5 %, что хорошо согласуется с последними данными по диаграмме состояния этой системы [13].

ВЫВОДЫ

1. Механическая активация металлических систем интенсифицирует процесс твердофазного взаимодействия и приводит к самоускорению (тепловому взрыву) при более низких температурах.

2. Механическая активация металлических эвтектических систем в течение определенного времени обеспечивает условия для контактного плавления и образования эвтектик.

3. Синтез в режиме теплового взрыва приводит к получению однофазных соединений Fe_3Al и Fe_2Al_5 в системе $\text{Fe}-\text{Al}$.

4. Продукт синтеза соединения FeTi получается многофазным. Кроме основного соединения FeTi присутствуют фазы Fe_2Ti и Ti_2Fe .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко, *Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений*, Изд-во Том. ун-та, Томск, 1989.
- 2 М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, А. П. Барина, Н. З. Ляхов, *ДАН*, 372, 1 (2000) 40.
- 3 F. Charlot, F. Bernard, D. Klein *et al.*, IV Intern. Symp. on SHS: Book of Abstr., Toledo, Spain, 1997, p. 138.
- 4 C. Gras, E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce, *Mater. Sci. Eng. A. Struct. Mater.*, 264, 1/2 (1999) 94.
- 5 А. Г. Мержанов, Е. Б. Письменская, В. И. Пономарев, А. С. Рогачев, *ДАН*, 363, 2 (1998) 203.
- 6 Е. В. Pismenskaya, A. S. Rogachev, V. J. Ponomarev, N. V. Sachkova, V Intern. Symp. on SHS (SHS-99): Book of Abstr., Moscow, Russia, 1999, pp. 64–65.
- 7 А. Г. Гаспарян, А. С. Штейнберг, *Закономерности тепловыделения и тепловой взрыв в смесях порошков никеля и алюминия*, Препринт № 469, Черноголовка, 1986.
- 8 А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, *ДАН СССР*, 236, 5 (1977) 1133.
- 9 П. Ф. Релушко, И. В. Берестецкая, Л. И. Трусов и др., *Кинетика и катализ*, 30, 3 (1989) 624.
- 10 В. Е. Гринев, И. В. Берестецкая, Н. Н. Платонов, XI Всесоюз. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел: Тез. докл., Чернигов, 1990, т. 1.
- 11 F. Charlot, E. Gaffet, B. Zeghmatietal, *Mater. Sci. Eng. A. Struct. Mater.*, 262, 1–2 (1999) 279.
- 12 Е. Г. Сергеева, Е. Б. Пашко, А. А. Акименко и др., *Физическая мезомеханика материалов: III Всерос. конф. молодых ученых*, Томск, 2000, с. 133–134.
- 13 Диаграммы состояния двойных металлических систем, Под ред. Н. П. Лякишева, т. 1, Машиностроение, Москва, 1996, с. 144.