

## Исследование морфологии агломератов при механической активации порошковой смеси титана и никеля

*Л.В. Резникова<sup>1,2</sup>, О.А. Шкода<sup>1,\*</sup>*

<sup>1</sup>*Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Томский государственный университет, Томск, Россия*

*\*caryll@yandex.ru*

**Аннотация.** В работе изучено влияние предварительной механической активации на характеристические температуры последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в низкоэнергетической порошковой системе титан – никель. С помощью растровой электронной и оптической микроскопии изучена эволюция внешней и внутренней структуры слоистых агломератов, сформированных во время механической активации. Обнаружено, что на протяжении всего времени механической активации происходит формирование агломератов, которые имеют слоистую структуру. Образование агломератов состоит из процессов налипания и разрушения порошковых частиц. Размер агломератов неравномерно изменяется на протяжении всего процесса механической активации. До 4 мин МА происходит увеличение средних размеров от 6 до 250 мкм, с 4 до 6 мин МА снижение до 58 мкм. Изменения происходят как во внешней, так и во внутренней структуре слоистых агломератов. Вычислен средний размер агломератов и обнаружено, что его увеличение в интервале от 2 до 5 минут механической активации приводит к скачкообразным изменениям и немонотонному снижению таких температурных характеристик как максимальной и критической температурах горения последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва.

**Ключевые слова:** механическая активация, синтез, тепловой взрыв, слоистый агломерат, структура, титан, никель.

### 1. Введение

Механическая активация (МА) – один из методов интенсификации химических процессов с участием твердых веществ. Структура порошковой смеси, образующаяся в процессе МА, оказывает существенное влияние на последующий процесс синтеза и получаемый продукт. Во время МА происходит множество процессов, которые участвуют в образовании порошковой смеси. Это не только уменьшение размера частиц вещества, но и глубокие физико-химические превращения: нарушения исходной структуры вплоть до достижения рентгеноаморфного состояния; формирование качественно новой поверхности частиц, возникновение пластических деформаций и точечных дефектов, а также разрыв химических связей и появление свободных радикалов, что в конечном итоге приводит к повышению реакционной способности твердых веществ [1–3].

Активация веществ механическими силами, это многоступенчатый процесс, на каждой ступени которого меняется характер изменения энергетических параметров вещества и количество аккумулированной энергии. Первая ступень активации предшествует разрушению. Под действием сил, не превышающих предела прочности данного тела, формируются зоны остаточных напряжений, обусловленные статическим сдвигом атомов из своих «нормальных» позиций: кристаллическая решётка нарушается, изменяются межмолекулярные, межатомные расстояния и углы их взаимной ориентации в структуре. Вторая ступень активации – образование новой поверхности. Разрушение, или развитие трещины, представляет интерес как процесс изменения энергетического состояния вещества, как процесс трансформации механической энергии измельчающего аппарата в поверхностную энергию измельчаемого материала, как процесс, сопровождающийся рядом химических и физических явлений. Третья ступень активации – тонкое измельчение. Образование новой поверхности и сгущение энергии в поверхностном слое на границе раздела фаз изменяет термодинамические функции вещества и его химические свойства.

Увеличение свободной поверхности, уменьшение размера частиц и радиуса кривизны их поверхности влекут за собой изменение свободной энергии. Четвёртая ступень активации – сверхтонкое измельчение. На этой стадии исходный материал перестаёт существовать как таковой, превращаясь в совершенно новое вещество с другим строением, свойствами даже элементным составом.

Механоактивацию часто используют как этап перед проведением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод СВС основан на использовании внутренней энергии исходных реагентов. Если теплота реакции горения мала, то волна горения не способна распространяться. Тогда используют различные приёмы, стимулирующие горение – подогрев шихты, ввод в зону горения дополнительной энергии, химически активных добавок и механическую активацию.

Одним из вариантов проведения СВС является нагрев с заданной скоростью, приводящий к тепловому взрыву. Основная особенность этого способа синтеза заключается в том, что инициирование проводится не только с поверхности, но и за счёт прогрева всего объёма реагирующего вещества [4–7].

Впервые Е. Gaffet в 1995 предложил применять предварительную МА для процесса СВС. Совместно с F. Bernard и сотрудниками был разработан процесс механически активированного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МАСВС) и синтезированы соединения Fe-Al, Fe-Si, Mo-Si, Nb-Al систем [8, 9]. При реализации СВС с использованием МА есть возможность осуществить твердофазный режим горения, расширить концентрационные пределы для СВС в области твердых растворов [10, 11].

Механическая активация шихты низкоэнергетических систем, к которым относится и система титан-никель, обращена на создание запаса энергии, снижение кинетического запрета на перенос массы. Благодаря приобретенной при механической активации энергии, при последующей передаче энергии термической активации становится возможным осуществление СВС. МА позволяет осуществлять СВС в таких низкоэкзотермических системах, как Si-C, Nb-Si которые в неактивированном состоянии не способны поддерживать самораспространяющуюся реакцию [11–13].

Сплавы Ti-Ni используются в авиационной и биомедицинской областях, где активно применяются из-за своих физических, механических и химических свойств. Это эффект памяти формы, сверхупругость, хорошая пластичность, биосовместимость и коррозионная стойкость в агрессивных средах. В автомобильной промышленности и военно-морском строительстве применение связано с их низкой плотностью и высоким удельным сопротивлением [14–16]. Отдельные фазы Ti (Ni) широко используется в области телекоммуникаций, электроники, робототехники, медицины и оптики.

Практически все экспериментальные исследования имеют разный начальный набор условий экспериментов, что затрудняет проведение сравнительного анализа и прогнозирования полученных результатов. В работах [3, 17] в макроскопическом приближении разработана математическая модель синтеза в предварительно механоактивированной системе Ti-Ni.

Из литературных данных известно, что изменение размеров агломерированных частиц и внутренних слоев меняется постоянно на протяжении всего периода МА. Во многом изменения, которые претерпевает порошковая смесь зависит от условий МА. Эти изменения оказывают влияние на характеристики последующего СВС, качество и свойства синтезированного продукта. Изменяя условия МА можно изменять параметры порошковой смеси, и, следовательно, оказывать влияние по последующий процесс синтеза. В данной работе была поставлена цель детально выяснить, как изменения структуры порошковой

смеси, а именно сформированных слоистых агломератов могут влиять на температурные характеристики последующего СВС в режиме теплового взрыва.

## 2. Условия эксперимента

В данной работе были использованы порошки титана (PTS) и никеля (PNCL7) с содержанием Ti – Ni 55.06 мас.%. МА проводили в планетарной мельнице (60 г, воздушная среда, время проведения МА от 0.5 до 10 мин, Мп:Мб = 5:1). После проведения МА проводили тепловой взрыв и регистрировали такие температурные характеристики горения как критическая и максимальная температуры. Морфологию и фазовый состав исследовали с помощью системы Quanta 200 3D (FEI Company, США), дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония) и микроскопа Axiovert 200 MAT/M (Carl Zeiss, Германия).

## 3. Результаты

На Рис. 1 показан внешний вид исходных порошков никеля и титана. Никель, в отличие от частиц титана, имеет угловатую форму, мелкие частицы находятся на поверхности других, более крупных.



Рис. 1. РЭМ фото исходных порошков никеля (а) и титана (б).

После первых минут МА частицы исходных порошков теряют свою начальную форму и визуально отличить их становится невозможно. На Рис. 2 показана внешняя структура порошковой смеси после различного времени МА. Порошковая смесь состоит из агломерированных частиц различного размера.

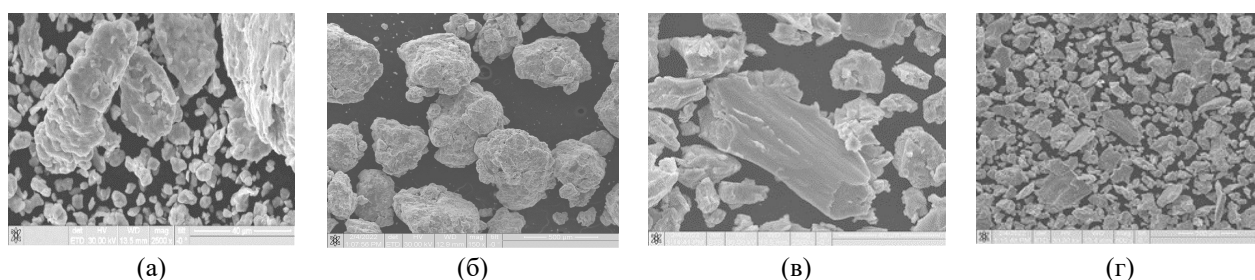


Рис. 2. РЭМ порошковой смеси титана и никеля после 1 мин МА (а), 3.5 мин МА (б), 4 мин МА (в) 10 мин МА (г).

Внутренняя структура агломерата состоит из слоев титана и никеля, размеры которых также меняются с течением времени. На Рис. 3 показаны внешняя и внутренняя структуры агломератов после 0.5 и 4 мин МА. Наблюдается взаимосвязь между внешней, внутренней структурой и временем МА. После 0.5 мин МА внешняя форма еще содержит очертания исходных компонентов (Рис. 3а), и в сечении видны крупные однородные фрагменты никеля (светлый) фрагменты (Рис. 3б). После 4 мин МА внешний вид порошковой смеси

представлен почти однородными агломератами (Рис. 3в) и внутренняя структура представляет тонкие чередующиеся слои титана и никеля (Рис. 3г).

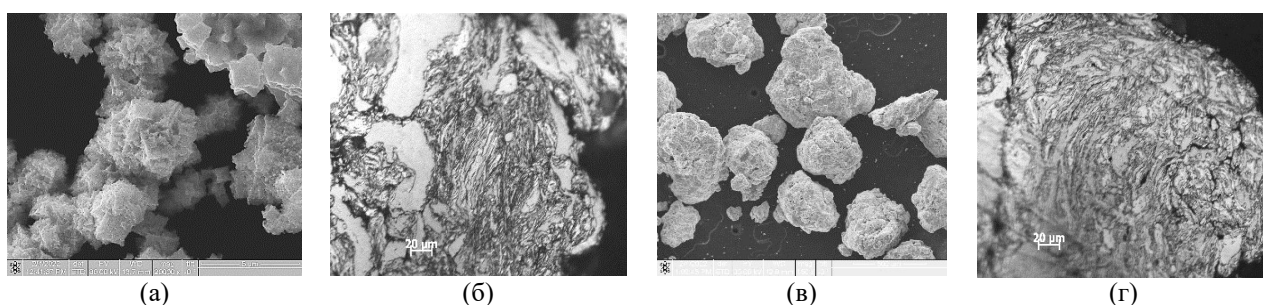


Рис. 3. Внешний вид порошковой смеси титана и никеля и сечения агломератов после 0.5 мин МА (а, б), 4 мин МА (в, г)

Размер агломератов постоянно меняется на протяжении всего процесса МА, во время которого происходят два основных и противоположных процесса: измельчение и агломерация. Они влияют на образование и размер агломератов. Полученные значения среднего размера агломератов от времени МА показан на Рис. 4а. Изменения размеров носит немонотонный характер. До 4 мин МА происходит увеличение среднего размера, после 4 мин МА – резкое уменьшение, и далее, до 10 мин. МА, значения не претерпевают видимых скачков. На Рис. 4б показаны зависимости критических и максимальных температур теплового взрыва от времени предварительной МА. Замечено, что некоторые скачки изменений температур происходят в том же временной интервале МА, в котором происходят изменения среднего размера агломератов.

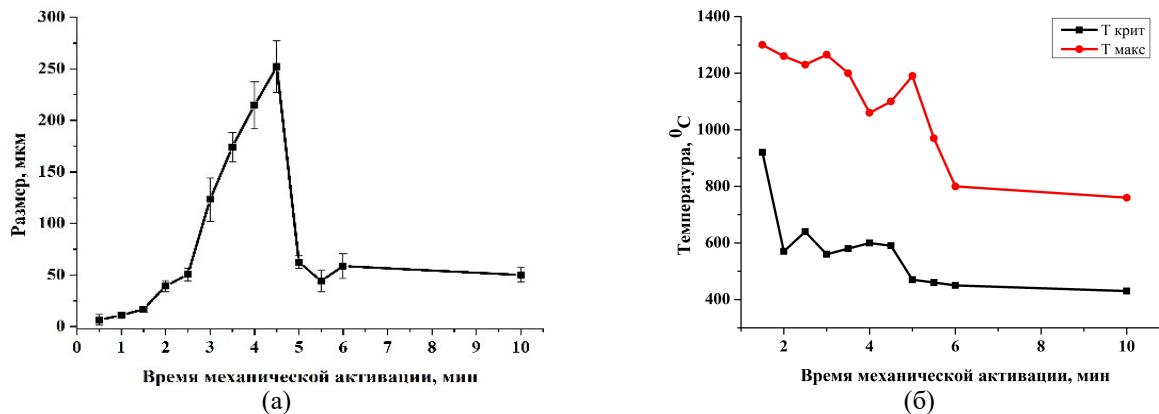


Рис. 4. Зависимости среднего размера агломератов (а) и характеристических температур (б) от времени механической активации.

Изменение размеров агломератов влияет на максимальную температуру горения. В интервале максимальных размеров агломератов фиксируются скачкообразные изменения максимальных температур. При увеличении времени МА максимальная температура снижается от 1300 °С после 1.5 мин МА до 760 °С после 10 мин. МА. Учитывая температуру легкоплавкой эвтектики 942 °С, можно сделать вывод о прохождении реакций в твердой фазе.

#### 4. Заключение

Механическая активация порошковой смеси титана и никеля происходит с образованием агломератов, которые имеют слоистую структуру.

Размер агломератов неравномерно изменяется на протяжении всего процесса МА. До 4 мин МА происходит увеличение средних размеров от 6 до 250 мкм, с 4 до 6 мин МА снижение до 58 мкм.

Изменения происходят как во внешней, так и во внутренней структуре слоистых агломератов.

Вычислен средний размер агломератов и обнаружено, что его увеличение в интервале от 2 до 5 минут МА приводит к скачкообразным изменениям и немонокотонному снижению максимальной и критической температур горения последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва.

### Благодарность

Работа выполнена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ.

### 5. Список литературы

- [1] М.А. Korchagin, T.F. Grigorieva, A.P. Baranova, and N.Z. Lyakhov, The affect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes, *Int.J of SHS*, vol. **9**, 307, 2000.
- [2] O.A. Shkoda, L.G. Raskolenko, Thermal Explosion in Machanically Activated Ti-Ni Powders. Relationship between Process Parameters and Product Composition, *Int. J. of SHS*, vol. **19**, 128, 2010; doi: 10.3103/S1061386210020081
- [3] O.A. Shkoda, O.V. Lapshin, Effect of the stages of the mechanochemical synthesis of titanium nickelide on the final product characteristics: Experiment and mathematical model, *Materials Today: Proceedings*, vol. **25**(3), 405, 2020; doi: 10.1016/j.matpr.2019.12.123
- [4] А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская, Способ получения тугоплавких неорганических соединений., *а.с. № 255221 (СССР)*, Оpubл. В Б. И., № **10**, 1971.
- [5] Е.Н. Жирнов, Современные измельчающие аппараты, основанные на принципе планетарного движения, и их классификация. В кн.: *Физико-химические исследования механически активированных веществ*, Новосибирск, 12, 1975
- [6] Г.А. Либенсон, *Основы порошковой металлургии*, М.: Металлургия, 208, 1987.
- [7] A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, Combustion of heterogeneous nanostructural systems (Review), *Combust., Explos. Shock Waves*, vol. **46**, 243, 2010; doi: 10.1007/s10573-010-0036-2
- [8] F. Bernard, S. Paris, and E. Gaffet, Mechanical Activation as a New method for SHS, *Advances in Science and Technology*, vol. **45**, 979, 2006; <http://www.scientific.netID:86.204.130.245-31/10/07,14:09:37>
- [9] S. Paris, E. Gaffet, and F. Bernard, Control of FeAl Composition Produced by SPS Reactive Sintering from Mechanically Activated Powder Mixture, *Journal of Nanomaterials*, vol. **11**, 150297, 2013; doi: 10.1155/2013/150297
- [10] М.А. Korchagin, T.F. Grigorieva, A.P. Baranova, et al, The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS process, *Int. Journal of SHS*, vol. **9**(3), 307, 2000; doi: 10.1023/A:1022145201911
- [11] O.A. Shkoda, O.G. Terekhova, SHS in the Nb–Si System: Influence of Mechanical Alloying, *International Journal of Self-Propagating high-Temperature Synthesis*, vol. **25**, 14, 2016; doi: 10.3103/S106138621601012X
- [12] A.S. Mukasyan, Combustion Synthesis of Silicon Carbide, in *Properties and Applications of Silicon Carbide*, Edited by R. Gerhardt. InTech, Janeza Trdine, 389, 2011; doi: 10.5772/15620, <https://www.intechopen.com/chapters/15099>

- [13] O.A. Shkoda, Thermal Explosion in Nb–Si Mixtures: Influence of Mechanical Activation, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. **27**, 60, 2018; doi: 10.3103/S1061386218010089
- [14] X. Zhang, Y. Zhang, Recent advances in research and development of porous NiTi shape memory alloys. *Chin. J. Mater. Res.*, vol. **21**(6), 561, 2007.
- [15] A. Tuissi, G. Rondelli, and P. Bassani, Plasma Arc Melting (PAM) and Corrosion Resistance of Pure NiTi Shape Memory Alloys, *Shape Memory and Superelasticity*, vol. **1**, 50, 2015; doi: 10.1007/s40830-015-0011-6
- [16] J. Witkowska, J. Kaminski, and T. Plocinski, Corrosion resistance of NiTi shape memory alloy after hybrid surface treatment using low-temperature plasma, *Vacuum*, vol. **137**, 92, 2017; doi: 10.1016/j.vacuum.2016.12.034
- [17] O.A. Shkoda, Influence of Preliminary Mechanical Activation Conditions on Thermal Explosion Characteristics of the Titanium–Nickel Powder System, *Inorganic Materials: Applied Research*, vol. **7**, 429, 2016; doi: 10.1134/S2075113316030187