

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 539.12.043

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.03.006

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ СОСТАВА Ti+Al В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**Валерий Юрьевич Филимонов^{1†}, Марина Владимировна Логинова²,
Алексей Викторович Собачкин³, Александр Андреевич Ситников⁴,
Владимир Иванович Яковлев⁵, Андрей Юрьевич Мясников⁶, Александр Андреевич Розный⁷**¹ Институт водных и экологических проблем СО РАН, ул. Молодежная, 1, 656038, Барнаул, Россия^{2, 3, 4, 5, 6, 7} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина, 46, 656038, Барнаул, Россия¹ vyfilimonov@rambler.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-0229-7058>² logi_m@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6518-3598>³ sobalvi@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9159-1122>⁴ sitalan@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4023-0869>⁵ yak1961@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5635-5981>⁶ myasnikov-andre@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3289-9087>⁷ alex.rozny@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-8603-5874>

Аннотация. В представленной работе проведено изучение эволюции структуры механически активированной порошковой смеси состава Ti+Al при продолжительности процесса активации 3, 10, 17 мин. В качестве активатора использовалась планетарная шаровая мельница АГО-2 с двумя цилиндрами. Объем каждого цилиндра составлял 160 см³, диаметр шаров 8 мм, масса порошка в каждом цилиндре 10 г, масса шаров 200 г. Центробежное ускорение цилиндров составляло 400 мс⁻² (40 g). Исследования микроструктуры активированных смесей проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа SEM S-3400N Hitachi Science Systems Ltd на основе модуля HyperMAP оригинального программного обеспечения. Анализ активированных смесей проводился на дифрактометре ДРОН-6, с CuK-излучением ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Шаг сканирования составлял 0,05°, время экспозиции – 3 с. В процессе анализа микроструктур выявлено, что активированная смесь характеризуется элементом структуры, представляющим собой пластичную матрицу алюминия с внедренными частицами титана (механокомпозит). Для каждого интервала времени механической активации проводился дисперсный анализ активированной порошковой смеси с целью построения гистограмм распределения как по размерам частиц механокомпозита, так и по размерам частиц титана, распределенных в объеме матрицы. Установлено, что на первой стадии активации наблюдается рост размеров механокомпозитов, на второй стадии доминирует процесс измельчения, что связано с конкуренцией процессов разрушения и агломерации. Размер частиц титана в матрице при этом монотонно уменьшается. Анализ дифрактограмм процесса позволил установить, что основные изменения структуры кристаллической решетки компонентов размола происходят на ранних стадиях процесса механической активации, при этом соединений на основе титана и алюминия не обнаружено для всех времен активации.

Ключевые слова: механическая активация, планетарная мельница, механокомпозит, микроструктура, дисперсный анализ, рентгенофазный анализ.

Благодарности: Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (FZMM-2023-0003).

Для цитирования: Филимонов В.Ю., Логинова М.В., Собачкин А.В., Ситников А.А., Яковлев В.И., Мясников А.Ю., Розный А.А. Эволюция структуры порошковой смеси состава Ti+Al в процессе механической активации // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2023. Т. 20, № 3. С. 338–343. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.03.006.

Original article

EVOLUTION OF THE STRUCTURE OF Ti+Al POWDER MIXTURE DURING MECHANICAL ACTIVATION

Valeriy Yu. Filimonov^{1†}, Marina V. Loginova², Alexey V. Sobachkin³, Alexander A. Sitnikov⁴, Vladimir I. Yakovlev⁵, Andrey Yu. Myasnikov⁶, Alexander A. Rozny⁷¹ Institute for Water and Environment Problems, Molodezhnaya Str., 1, Barnaul, 656038, Russia^{2, 3, 4, 5, 6, 7} I.I. Polzunov Altai State Technical University, Lenin Pr., 46, Barnaul, 656038, Russia¹ vyfilimonov@rambler.ru[†], <https://orcid.org/0000-0003-0229-7058>² logi_m@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6518-3598>³ sobalvi@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9159-1122>⁴ sitalan@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4023-0869>⁵ yak1961@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5635-5981>⁶ myasnikov-andre@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3289-9087>⁷ alex.rozny@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-8603-5874>

Abstract. In the work presented, the evolution of the structure of a mechanically activated powder mixture of Ti + Al composition was studied for the duration of the activation process of 3, 10, 17 min. The AGO-2 planetary ball mill with two vials was used as an activator. The volume of each vial was 160 cm³, the diameter of the balls was 8 mm, the mass of the powder in each cylinder was 10 g, and the mass of the balls was 200 g. The centrifugal acceleration of the cylinders was 400 ms⁻² (40 g). Studies of the microstructure of activated mixtures were carried out using a scanning electron microscope SEM S-3400N Hitachi Science Systems Ltd based on the HyperMAP module of the original software. The activated mixtures were analyzed on DRON-6 diffractometer with CuK radiation ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). The scanning step was 0.05°, the exposure time was 3 s. During the analysis of microstructures, it was revealed that the activated mixture is characterized by a structural element representing a plastic matrix of aluminum with embedded titanium particles (mechanocomposite). For each time interval of mechanical activation, a dispersion analysis of the activated powder mixture was carried out in order to construct distribution histograms both in terms of the particle size of the mechanocomposite and in terms of the size of titanium particles distributed in the volume of the matrix. It was established that at the first stage of activation, an increase in the size of mechanocomposites is observed, at the second stage, the grinding process dominates, which is associated with the competition between the processes of destruction and agglomeration. The size of titanium particles in the matrix decreases monotonically in this case. An analysis of the diffraction patterns of the process made it possible to establish that the main changes in the structure of the crystal lattice of the grinding components occur at the early stages of the mechanical activation process, while compounds based on titanium and aluminum were not found for all activation times.

Keywords: mechanical activation, planetary mill, mechanocomposite, microstructure, dispersion analysis, X-ray diffraction analysis.

Acknowledgements: The study was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FZMM-2023-0003).

For citation: Filimonov, V. Yu., Loginova, M. V., Sobachkin, A. V., Sitnikov, A. A., Yakovlev, V. I., Myasnikov, A. Yu. & Rozny, A. A. (2023). Evolution of the structure of Ti+Al powder mixture during mechanical activation. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(3), 338–343. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.03.006.

Введение

В последние десятилетия, благодаря активному развитию механохимии, интенсивно развивается направление, позволяющее создавать наноразмерные порошковые композиты с использованием специализированных шаровых мельниц [1-3]. Данный процесс носит название механической активации (МА) [2]. Основным преимуществом процесса МА, является формирование практически идеального контакта реа-

гентов в твердой фазе. Однако МА приводит и к другим важным результатам: в процессе активации поверхности реагентов очищаются от окислов и примесей; в процессе механического воздействия на смесь происходит формирование неравновесных дефектов структуры, что приводит к интенсификации диффузионных процессов и повышению реакционной способности компонентов в твердой фазе [2].

Вполне очевидно, что для понимания сложных процессов самоорганизации структур в

процессе МА, необходимо иметь представление об эволюции формирования таких структур на разных этапах механической активации. В частности установлено, что в зависимости от природы компонентов, в бинарных смесях существует две наиболее характерных ситуации, определяющие характер контакта реагентов: пластичный-пластичный, хрупкий-пластичный [4]. Вполне очевидно, что в этой ситуации возникает два характерных масштаба гетерогенности. Первый определяется размером механокомпозита, второй, размером частиц хрупкого компонента в объеме пластичного. При использовании механокомпозитов в качестве прекурсоров для термической активации процесса высокотемпературного синтеза (процесс МАСВС) [2] важно иметь подробную информацию о структуре и размерах механокомпозитов, полученных в результате активационного воздействия. Не менее значимым в этом отношении является размер частиц хрупкого компонента, внедренного в пластичную матрицу, поскольку именно он определяет элементарную ячейку гетерогенной реакции. Таким образом, размер механокомпозита и размер частиц хрупкого реагента могут в значительной степени определять тепловой режим синтеза и, следовательно, состав и свойства продукта реакции горения. Следует заметить, что в технологически значимой системе Ti–Al (в отличие от системы Ni–Al) эти вопросы мало изучены.

Приборы и материалы

Порошки титана (99,9 %) со средним размером 60 мкм и порошки алюминия (чистота 99 %) со средним размером 20 мкм смешивались в эквимолярном соотношении 1:1 (36 мас. % Al). Механическую активацию проводили в шаровой планетарной мельнице

АГО-2 с двумя цилиндрами. Объем цилиндра 160 см³, диаметр шаров 8 мм, масса порошка в каждом цилиндре 10 г, масса шаров 200 г. Центробежное ускорение цилиндров 400 мс⁻² (40 g). Для предотвращения окисления цилиндры откачивали до давления 0,1 атм., а затем заполняли аргоном до давления 0,3 МПа. После механического измельчения порошки выгружали из цилиндров в специализированный бокс в атмосфере аргона. Продолжительность процессов измельчения составляла 3, 10 и 17 мин. Исследования микроструктуры активированных смесей проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа SEM S-3400N Hitachi Science Systems Ltd на основе модуля HyperMAP оригинального программного обеспечения. Фазовый анализ продуктов реакции проводился на дифрактометре ДРОН-6, с CuK α -излучением ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

Результаты и обсуждения

Для анализа эволюции структуры механокомпозитов и частиц титана, использовались массивы данных из 49 элементов. Гистограммы распределения по размерам строились на 7 интервалах.

На рис.1. представлены элементы структуры, полученные после трех минут МА, и соответствующая гистограмма распределения механокомпозитов по размерам. Как следует из рисунка, на первом этапе МА формируются первичные структуры механокомпозитов. Средний размер частиц составляет 35,3 мкм, при этом наблюдается разброс по размерам в широком диапазоне (20,1 мкм). Доля крупных частиц (в диапазоне 74-88 мкм) является значительной.

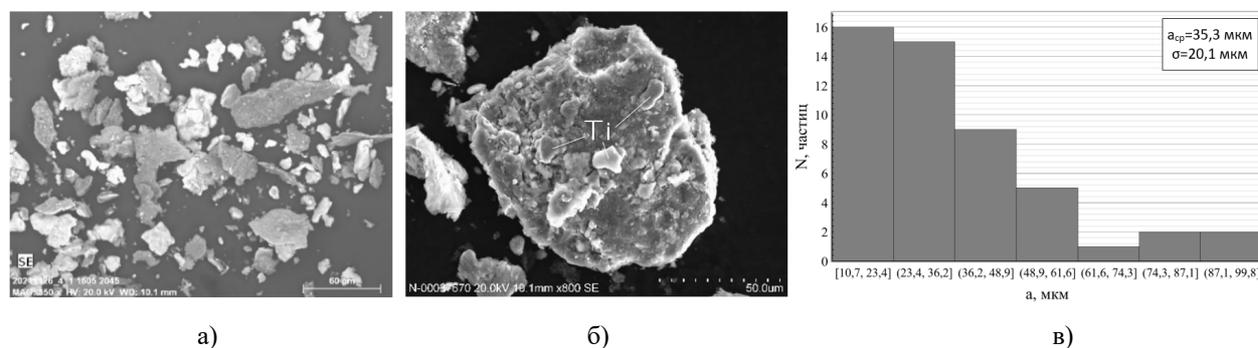


Рис.1. Изображение элементов структуры после трех минут МА: (а) общий вид смеси; (б) строение механокомпозита; (в) гистограмма распределения по размерам механокомпозитов

Fig.1. Image of the structural elements after three minutes of MA: (a) general view of the mixture; (b) the structure of the mechanocomposite; (c) the histogram of the size distribution of mechanocomposites

На рис.2 представлены элементы структуры, полученные после 10 минут МА. На данном этапе отчетливо наблюдаются частицы-агломераты с матричной структурой. Механокомпозиты приобретают более округлую форму, большая часть частиц титана вовлечена в процесс формирования структур. Распределение частиц титана в матрице становится более

равномерным, при этом доля титанового компонента в объеме механокомпозита возрастает. Максимум функции распределения заметно сдвигается в область более крупных частиц, средний размер механокомпозита также возрастает. Сравнительный анализ с рис.1 позволяет сделать вывод, что в данном случае возрастает и доля крупных образований в смеси.

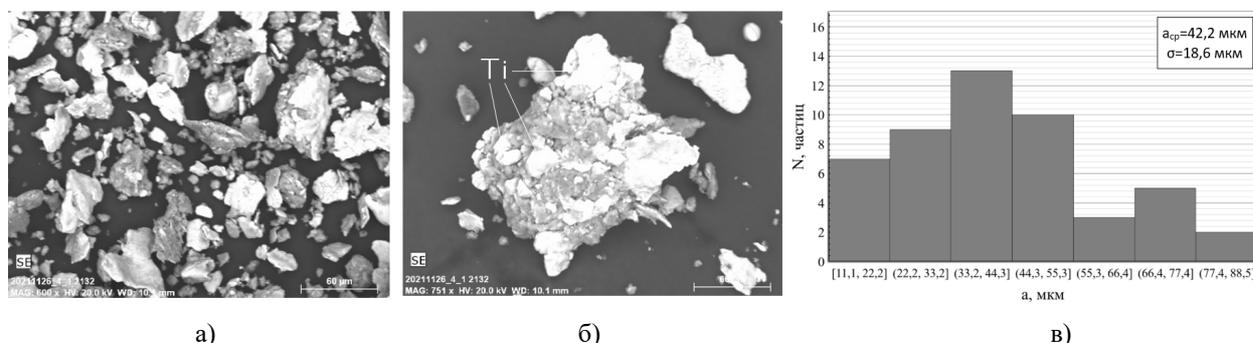


Рис.2. Изображение элементов структуры после десяти минут МА: (а) общий вид смеси; (б) строение механокомпозита; (в) гистограмма распределения по размерам механокомпозитов

Fig.2. Image of the structural elements after ten minutes of MA: (a) general view of the mixture; (b) the structure of the mechano-composite; (c) the histogram of the size distribution of mechano-composites

На рис.3. представлены элементы структуры, полученные после семнадцати минут МА. В данном случае наблюдается отчетливая тенденция к уменьшению размеров частиц механокомпозитов. Уменьшается как разброс по размерам, так и доля крупных частиц.

денция к уменьшению размеров частиц механокомпозитов. Уменьшается как разброс по размерам, так и доля крупных частиц.

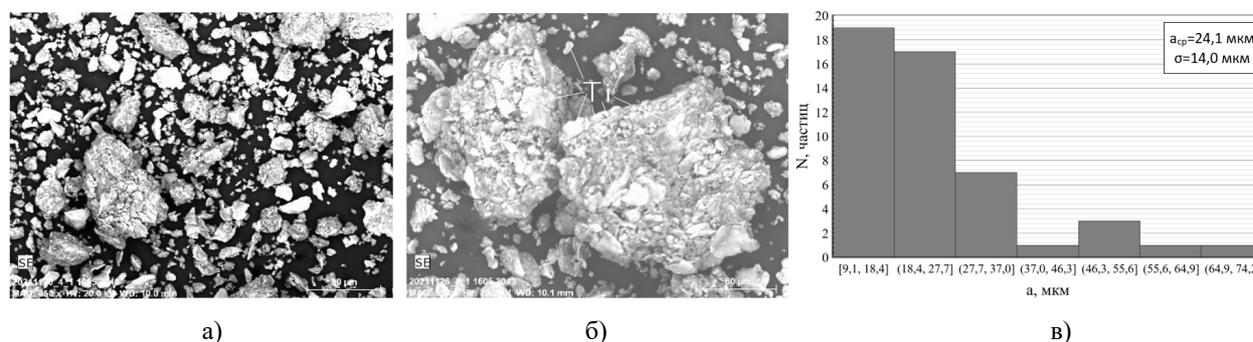


Рис.3. Изображение элементов структуры после семнадцати минут МА: (а) общий вид смеси; (б) строение механокомпозита; (в) гистограмма распределения по размерам механокомпозитов

Fig.3. Image of the structural elements after seventeen minutes of MA: (a) general view of the mixture; (b) the structure of the mechano-composite; (c) the histogram of the size distribution of mechano-composites

Частицы агломерируются в структуры более равноосной формы. В таблице 1 приведены параметры распределения размеров частиц титана для разных времен МА.

Как следует из таблицы, существенное уменьшение размеров частиц титана наблюдается уже на ранней стадии размола, т.е. на 3-х минутах МА. Именно, средний размер уменьшается от 63 мкм. до 18,6 мкм. В отличие от механокомпозитов, с ростом времени МА размер частиц титана монотонно уменьшается от 18,6 до 2 мкм. При этом коэффициент вариации

незначительно растет. Как показывают результаты эксперимента, дальнейший рост времени МА не приводит к каким-либо значимым изменениям в отношении среднего размера частиц титана.

На рис.4 представлены дифрактограммы продуктов МА для различной продолжительности процесса. Как следует из рисунка, каких-либо соединений на основе алюминия и титана не наблюдается. Рост времени механоактивационной обработки сопровождается снижением интенсивности дифракционных пиков и их

уширением, что, как известно, определяется уменьшением размеров зерен и ростом концентрации неравновесных дефектов структуры [5]. Основные изменения в структуре дифрактограмм наблюдаются до трех минут МА. Анало-

гичная ситуация наблюдалась в [5]. Можно предположить, что в данном режиме размол, после трех минут МА, достигается устойчивое состояние решеток компонентов, которое не меняется вплоть до 17 мин. МА.

Таблица 1. Параметры распределения для частиц титана для разных времен МА

Table 1. Distribution parameters for titanium particles for different MA times

Время МА	0	3	10	17
d_{cp} (мкм)	63	18,6	6,1	2,2
σ (мкм)	29,9	9,5	3,7	1,7
σ / d_{cp}	0,47	0,51	0,6	0,77

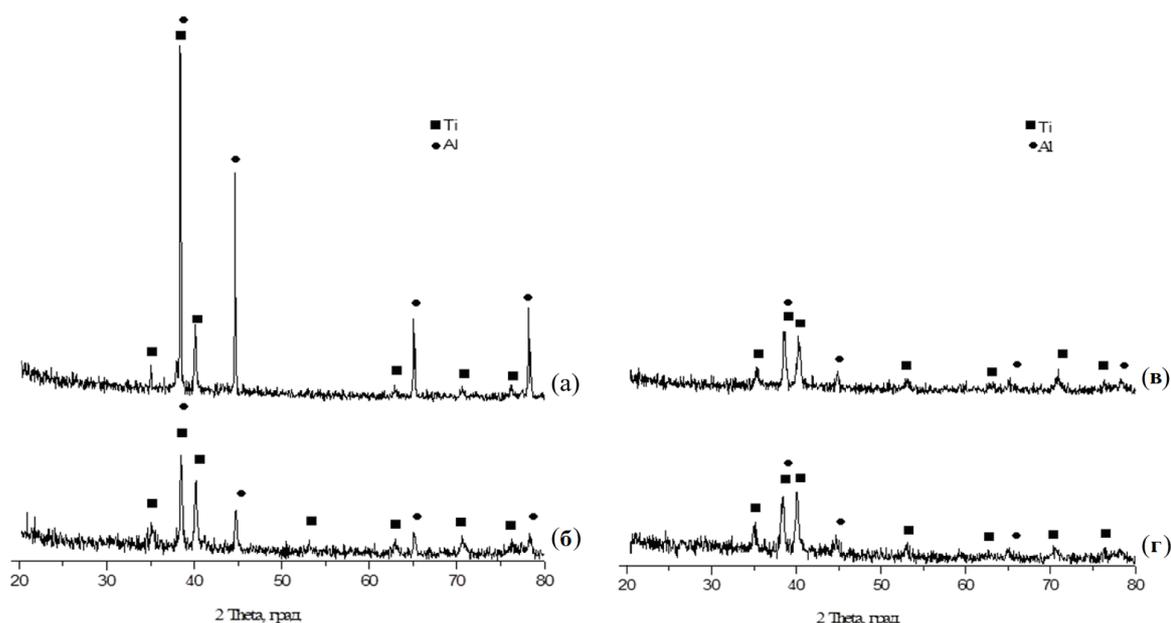


Рис.4. Дифрактограммы продуктов МА для различных времен обработки: (а) исходная смесь; (б) 3 мин. МА; (в) 10 мин. МА; (г) 17 мин. МА

Fig.4. Diffractograms of MA products for different processing times: (a) initial mixture; (b) 3 min. MA; (c) 10 min. MA; (d) 17 min. MA

Заключение

На начальном этапе формирования механокомпозигов происходит процесс раскатывания частиц пластичного алюминия с дальнейшим внедрением в них частиц титана. Рост продолжительности процесса МА с 3-х до 10 мин. приводит к укрупнению механокомпозигов и росту доли крупных частиц в смеси. Однако дальнейший рост продолжительности МА до 17 мин. приводит к уменьшению среднего размера механокомпозигов, заметному сдвигу функции распределения в область малых размеров и уменьшению доли крупных образований. Что касается частиц титана, внедренных в матрицу, здесь наблюдается монотонное снижение размеров от 63 мкм до 2 мкм. Основные изменения структурных параметров кристалли-

ческой решетки компонентов обнаружены на начальной стадии активации до 3-х мин. МА.

Список литературы

1. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008. 168 с.
2. Ломовский О.И. Механокомпозигов – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. Новосибирск: СО РАН, 2010. 423 с.
3. Suryanarayana S. Mechanical alloying and milling // Progress in materials science. 2001. V. 46, Iss. 1–2. P. 1–184.

4. Bendjamin J.S., Volin T.E. The mechanism of mechanical alloying // *Metallurgical transactions*. 1974. V. 5, Iss. 8. P. 1929–1934.

5. Filimonov V.Yu., Korchagin M.A., Diitenberg I.A., Tyumentsev A.N., Lyakhov N.Z. High temperature synthesis of single-phase Ti₃Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture // *Powder Technology*. 2013. V. 235. P. 606–613.

Информация об авторах

В. Ю. Филимонов – доктор физико-математических наук, профессор Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

М. В. Логинова – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. В. Собачкин – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. А. Ситников – доктор технических наук, профессор, директор Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

В. И. Яковлев – кандидат технических наук, доцент Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. Ю. Мясников – заведующий лабораторией Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, младший научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

А. А. Розный – инженер-исследователь Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

References

1. Lyakhov, N. Z., Talako, T. L. & Grigorieva, T.F. (2008). Influence of mechanical activation on

the processes of phase and structure formation in self-propagating high-temperature synthesis. Novosibirsk: Parallel. P. 168. (In Russ.).

2. Lomovsky, O. I. (2010). Mechanocomposites – precursors for the creation of materials with new properties. Novosibirsk: SB RAS. P. 423. (In Russ.).

3. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 46 (1–2), 1–184.

4. Bendjamin, J. S. & Volin, T. E. (1974). The mechanism of mechanical alloying. *Metallurgical transactions*, 5(8), 1929–1934.

5. Filimonov, V. Yu., Korchagin, M. A., Diitenberg, I. A., Tyumentsev, A. N. & Lyakhov, N. Z. (2013). High temperature synthesis of single-phase Ti₃Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture. *Powder Technology*, 235, 606–613.

Information about the authors

V. Yu. Filimonov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

M. V. Loginova – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

A. V. Sobachkin – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

A. A. Sitnikov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Director, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

V. I. Yakovlev – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

A. Yu. Myasnikov – Head of the Laboratory, I.I. Polzunov Altai State Technical University; Junior Researcher, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS.

A. A. Rozny – Research Engineer, I.I. Polzunov Altai State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 01.07.2023; одобрена после рецензирования 17.07.2023; принята к публикации 01.08.2023.

The article was received by the editorial board on 01 July 23; approved after reviewing 17 July 23; accepted for publication 01 Aug. 23.