

МИНИСТЕРСТВО ЭНЕРГЕТИКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН»
Филиал «Институт атомной энергии»
(Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК)

УДК 621.762.4

Уркунбай Азамат Серикказыулы

**ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕКОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Nb ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ**

Работа, представленная на XIX конференцию-конкурс НИОКР
молодых ученых и специалистов
Национального ядерного центра Республики Казахстан
(прикладные исследования)

Руководитель: Кожаметов Ернат Абылхаирович
научный сотрудник лаборатории
радиационного материаловедения
Филиал Институт Атомной энергии НЯЦ РК

г. Курчатов 2020 г.

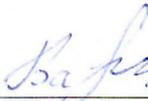
АВТОР

Уркунбай Азамат Серикказыулы

инженер лаборатории радиационного материаловедения,
Филиала «Институт Атомной Энергии» РГП НЯЦ РК
1994 года рождения,
образование высшее (окончил КУПС в 2018 г.)
специальность – «Автоматизация и управление»,
квалификация по диплому – бакалавр «техники и технологий»
работает в филиале ИАЭ РГП НЯЦ РК с октября 2018 г.,
общий стаж работы 1,5 года

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный сотрудник лаборатории радиационного материаловедения _____  10.04.2020 Кожаметов Е. А.
подпись, дата

Мл. научный сотрудник лаборатории радиационного материаловедения _____  10.04.2020 Мухаммедова Н. М.
подпись, дата

Инженер лаборатории радиационного материаловедения _____  10.04.2020 Уркунбай А. С.
подпись, дата

РЕФЕРАТ

Конкурсная работа содержит: с. 12, рис. 4, табл. 2, 12 источников.

Объектом исследования является порошковая смесь на основе системы Ti-Al-Nb полученная при различных параметрах механоактивации, предназначенная для последующего искроплазменного спекания.

Целью данной работы является проведение изучения зависимости формирования структуры и распределения композиционных частиц в порошковой смеси системы Ti-Al-Nb после МА;

Актуальность: Комбинация методов механоактивации (МА) с последующим искроплазменным спеканием (ИПС) позволяет создавать различные комбинации структур разного характерного масштаба в сплавах, следовательно, управлять свойствами конечного материала. Большое значение при комбинации процессов МА и ИПС имеет предварительная подготовка, исходной порошковой композиции методом МА. В настоящее время накоплен значительный экспериментальный опыт по процессам МА, однако мало внимания уделено процессам формирования МА сплавов на основе интерметаллидов системы Ti-Al-Nb.

Исследования, направленные на изучение процессов получения механоактивированных многофазных порошковых композиций на основе системы Ti-Al-Nb, являются актуальными и отвечают приоритетному направлению развития науки и техники РК «Развитие водородной энергетики и технологий в Республике Казахстан», соответствуют перечню критических технологий РК «Разработка новых технологий и методов получения многофункциональных сплавов и материалов на основе металлов, производимых в Казахстане»

Научная новизна:

- установлены особенности процессов формообразования композиционных частиц в порошковой смеси системы Ti-Al-Nb при МА;
- получены зависимости формирования структуры и распределения композиционных частиц в порошковой смеси от условий МА;

Практическая значимость работы состоит в том, что ее результаты позволяют развить представления о процессах получения исходных механоактивированных порошков в целом и в особенности порошков на основе системы Ti-Al-Nb.

Полученные высоконерасовесные порошки на основе системы Ti-Al-Nb будут в последующем использованы для получения интерметаллических соединений методом искроплазменного спекания, которые в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные материалы для транспортировки и хранения водорода.

Личный вклад автора: Личный вклад автора заключается в постановке задач исследований, участие в организации и проведении экспериментальных и исследовательских работ, интерпретации и обобщении полученных результатов.

Степень завершенности: Завершен этап предварительной подготовки порошковой смеси к последующему искроплазменному спеканию.

Уровень конкурентоспособности: Подана заявка на изобретение Кожухметов Е.А., Батырбеков Э.Г., Скаков М.К., Курбанбеков Ш.Р., Мухамеджанова Р.М., Мухамедова Н.М., Патент «Способ получения водородаккумулирующих перезаряжаемых ИМС», № 2019/0795.1 от 25.10. 2019

Публикации:

1. Е.А. Кожухметов, М.К. Скаков, Ш.Р. Курбанбеков, Н.М. Мухамедова, Водородаккумулирующие перезаряжаемые интерметаллические соединения на основе системы Ti-Al-Nb (Обзорная статья), ВЕСТНИК КазННТУ, № 4 (134), 2019, С. 455-459
2. Н.М. Мухамедова, Е.А. Кожухметов, М.К. Скаков, Ш.Р. Курбанбеков, Р.М. Мухамеджанова, Влияние механоактивации на образование орторомбической фазы в системе Ti-Al-Nb, ВЕСТНИК КазННТУ, № 5 (135), 2019, С. 115-120

3. Ye. Kozhakhmetov, M. Skakov, W Wieleba, Sh. Kurbanbekov, N. Mukhamedova, Evolution of intermetallic compounds in Ti-Al-Nb system by the action of mechanoactivation and spark plasma sintering, *AIMS Materials Science* (в печати)
4. Ye. Kozhakhmetov, M. Skakov, W Wieleba, Sh. Kurbanbekov, N. Mukhamedova, Changes in structural-phase state of Ti-Al-Nb-based alloys depending on the temperature of spark plasma sintering, *Materials Testing* (в печати)

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. Объект и методика исследования.....	7
1.1. Объект исследования.....	7
1.2. Методика исследований.....	7
2. Результаты и обсуждение.....	7
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	11
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	12

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время широко рассматривается вопрос применение водорода в качестве альтернативного источника энергии. Основными сложностями в его применении являются вопросы связанные с обеспечением хранения, которые напрямую связаны с химическими и физическими свойствами водорода [1,2].

На сегодняшний день активно ведутся работы по изучению интерметаллидов на основе алюминидов титана с высоким содержанием ниобия поскольку данные соединения обладают широкой областью гомогенности, что позволяет материалы различного химического состава, а также способны поглощать водород в больших количествах и являются вполне подходящими кандидатами для решения задачи хранения водорода [3,4].

Низкая плотность, безопасность и широкое распространение данных элементов делает их особенно привлекательными. Однако, одним из основных проблем развития данного направления является отсутствие надежной технологии изготовления ИМС, которая могла бы обеспечить необходимые свойства в зависимости от предназначения. Исследования показали, что структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства ИМС на основе системы Ti-Al-Nb можно контролировать непосредственно технологией получения [5,6].

Применение методов МА на стадии получения порошковой смеси позволяет создавать активные состояния в твёрдом теле, открывая определённую перспективу для последующего проведения и ускорения химических реакций между твёрдыми телами и получения материалов в высоконеравновесном состоянии. Активирование твердых веществ при их механической обработке посредством измельчения в ударном, ударно-истирающем или истирающем режимах, как известно, приводит к накоплению структурных дефектов, увеличению кривизны и площади поверхности, фазовым превращениям и даже аморфизации кристаллов, таким образом, влияя на их химическую активность [7-9].

С учетом вышеизложенного комбинация методов МА с последующим SPS спеканием даст новое перспективное направление консолидации сплавов системы Ti-Al-Nb. На наш взгляд, данное направление является малоизученным и требует проведения экспериментально-исследовательских работ по учету влиянию режимов механоактивации и последующего спекания на структуру, фазовое состояние и физико-механические свойства сплавов системы Ti-Al-Nb.

1. Объект и методика исследования

1.1. Объект исследования

Изучаемые в данной работе порошковая смесь на основе системы Ti-25Al-25Nb (at. %) полученные при различных параметрах механоактивации, предназначенные для последующего искроплазменного спекания. В качестве исходных материалов использовали порошки титана с размером частиц 45 – 60 мкм, ниобия с размером частиц 40 – 63 мкм, а также алюминия с размером частиц в достаточно широком интервале значений (алюминиевый нанопорошок; алюминиевый порошок (50 – 60 мкм); алюминиевая стружка (100 – 150 мкм)).

Смешивание порошков с последующей МА проводили с использованием планетарной мельницы P100CM при соотношении масс млеющих тел диаметром 10 мм к обрабатываемому материалу как 23:1. Подробные параметры процесса МА приведены в таблице 1.

Таблица 1 – параметры процесса МА

Наименование материала	Длительность, мин.	Скорость вращения, об / мин	Время интервала, мин	Среда испытаний
Смешивание				
Смесь Ti-Al-Nb	35	250	-	Аргон
Механоактивация				
Смесь Ti-Al-Nb (МА-1Sh, shavings)	20	650	-	Аргон
Смесь Ti-Al-Nb (МА-1P, powder)				
Смесь Ti-Al-Nb (МА-1Np, nanopowder)				
Смесь Ti-Al-Nb (МА-2Sh, shavings)	180	350	10 через каждые 30	

1.2. Методика исследований

Морфология, элементный состав механически активированных порошков, были исследованы в режиме топографического и композиционного контраста с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 с приставкой энергодисперсионного спектрального анализа. Работы по определению распределения частиц по размерам после процесса МА были проведены с использованием программного комплекса «Altami studio». Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых материалов был выполнен на рентгеновском дифрактометре Empyrean в Cu - K α излучении. Обработку дифрактограмм проводили посредством программы для обработки и поиска «HighScore».

2. Результаты и обсуждение

Механоактивация.

Анализ полученных рентгенограмм порошковой смеси после механоактивации выявил ряд сложностей в определении фазового состава, связанных с наложениями большинства сильных линий определяемых фаз. Однако, вместе с этим, при длительности МА 20 мин. для всех порошковых смесей с различными размерами частиц алюминия наблюдались основные пики отдельных элементов: Ti, Al, Nb. Данное обстоятельство

указывает на присутствие в смеси частиц, которые не провзаимодействовали между собой в процессе МА.

По результатам анализа дифрактограмм общими фазами для состава образцов всех порошковых смесей являются α -Ti с гексагональной кристаллической решеткой пространственной группы $R\bar{6}3/mmc$, Nb с объемноцентрированной кубической решеткой (ОЦК) пространственной группы $Im\bar{3}m$, Al с кубической решеткой, пространственная группа $Fm\bar{3}m$. Вид наложения дифрактограмм порошковой смеси системы Ti-Al-Nb представлен на рисунке 1.

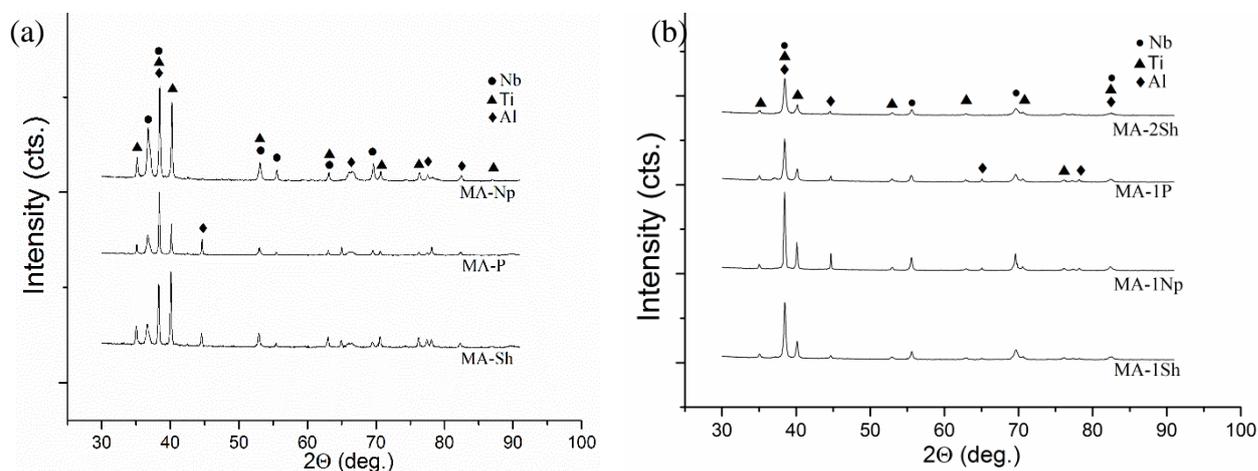


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошковой смеси Ti-Al-Nb до и после процесса МА различного режима

При детальном изучении дифрактограмм была установлена зависимость линии интенсивности и ширины пиков от длительности процесса МА и от размеров частиц алюминиевой составляющей. Максимальная интенсивность пиков алюминиевой фазы после МА наблюдается на дифрактограммах смеси MA-1Np, тогда как для порошковой смеси MA-1P наблюдается обратный эффект: дифракционные пики Ti, Al и Nb уменьшались по интенсивности и расширялись по ширине. Подобная картина характерна и для порошковой смеси MA-2Sh, после 180 минут МА. Согласно результатам работы [10] это связано с процессом синтеза метастабильных пересыщенных твердых растворов путем смешивания элементарных порошков при МА порошковой смеси системы Ti-Al-Nb. Поэтому после МА, как в случае смеси MA-1P с длительностью 20 мин. так и в случае MA-2Sh в течение 180 мин., большая часть Al растворилась в решетках Ti и Nb путем взаимопроникновения с образованием твердых растворов (Ti, Al) и (Nb, Al). Кроме того, как показано в работе [11], в процессе пробоподготовки путем МА также образовывается орторомбическая фаза Ti_2AlNb . С увеличением длительности МА содержание данной фазы также увеличивается [12].

Сканирующая электронная микроскопия механически активированных порошковых смесей в режиме топографического и композиционного контраста показала, что в результате многократных эффектов «холодной сварки» Al, Ti, Nb и разрушения формируются слоистые композиционные частицы. Однако в случае смеси MA-1Np с использованием алюминиевого нанопорошка после обработки в течении 20 мин (рис. 2а) происходит «налипание» алюминия на титановые и ниобиевые частицы, без образования твердого раствора, чем и объясняется максимальная интенсивность пиков алюминиевой фазы после МА на полученных дифрактограммах.

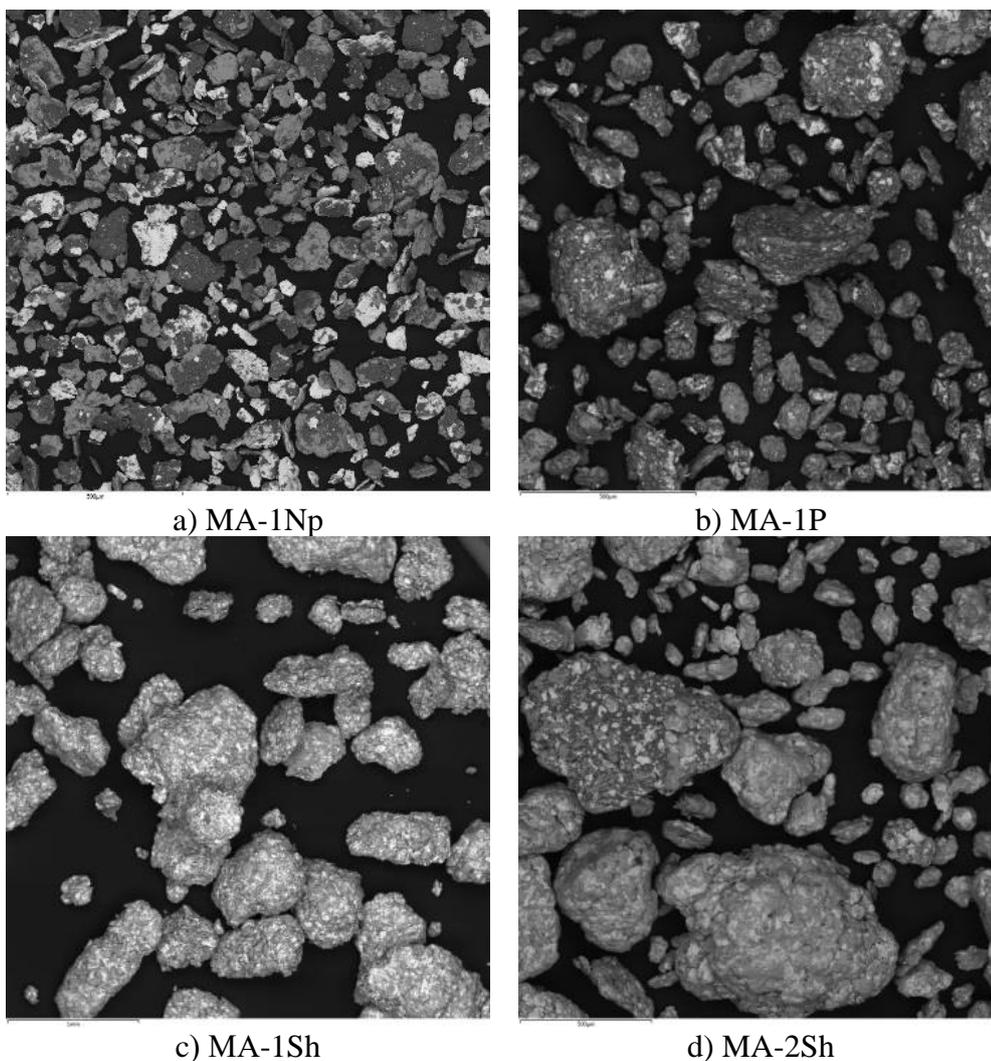


Рисунок 2 – СЭМ - изображение в режиме композиционного контраста смесей порошков после МА

Обнаружено, что после МА частицы порошков неоднородны и имеют многогранную форму. С увеличением времени МА происходит постепенная трансформация формы частиц в сферическую, которые характерны, в основном, частицам малых размеров. Результаты ЭДС- анализа локальных областей частиц после эффекта холодной сварки представлены на рисунке 3 и в таблице 2. Как видно из рисунка, области с темно-серым оттенком характерны участкам с повышенным содержанием титана, тогда как участки светло-серого оттенка характерны участкам с повышенным содержанием ниобия. По результатам ЭДС - анализа локальных точек можно сказать, что фракции порошковых смесей неоднородны в пределах каждой отдельной частицы и состоят из участков, обогащенных или обедненных содержанием титана и ниобия. При этом Al практически полностью растворяется, не считая отдельных, локальных участков. При этом содержание как основного преобладающего, так и второстепенных исходных составляющих на каждом отдельном участке варьируется в широком интервале значений.

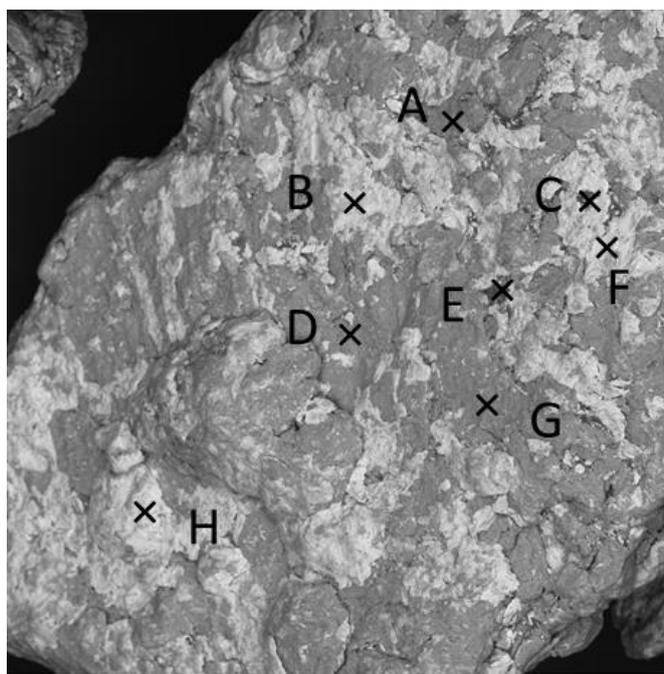


Рисунок 3 – СЭМ - изображение и локальный элементный анализ частицы порошковой смеси МА-2Sh после МА в течение 180 минут

Таблица 2 – Результаты локального элементного анализа частицы порошковой смеси МА-2Sh в массовых долях

Наименование	Al	Ti	Nb	Наименование	Al	Ti	Nb
A	13.06	71.20	15.75	E	76.14	7.20	16.66
B	6.37	4.30	89.33	F	6.22	11.82	81.96
C	70.11	9.16	20.73	G	11.05	81.02	7.93
D	6.65	88.53	4.82	H	16.58	28.26	55.16

Анализ размеров частиц показал, что их распределение неравномерно во всем объеме смеси (рис. 4). Такое распределение обусловлено многократной пластической деформацией частиц, их циклическими конгломерациями, и разрушением, вследствие чего после МА увеличивается доля как мелкой, так и крупной фракции. Как видно из рисунка 3, наиболее подвержены к конгломерации частицы порошковой смеси с алюминиевой стружкой МА-1Sh и МА-2Sh с размером частиц более 100 мкм. При этом для смеси с применением алюминиевого порошка и нанопорошка фракции с размером частиц более 300 мкм не обнаружены. Видно, что конгломерация частиц зависит от длительности процесса МА, так как с увеличением времени МА растет, и активация поверхности частиц, что в свою очередь приводит к «холодной сварке» этих частиц.

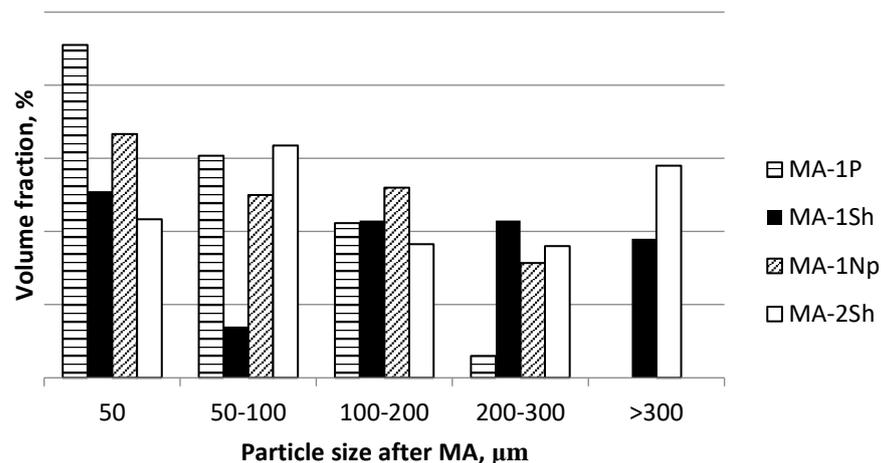


Рисунок 4 – Распределение частиц по размерам после МА

Заключение

Таким образом, по результатам проведенных экспериментально-исследовательских работ по изучению эволюции структуры частиц металлической порошковой смеси на основе системы Ti-Al-Nb при механоактиваций можно сделать следующие выводы:

- установлено, что уже на процессе МА исходных порошковых смесей образуются интерметаллидные фазы путем взаимопроникновения Al в решетки Ti и Nb с образованием твердых растворов (Ti, Al) и (Nb, Al), в том числе фаза Ti₂AlNb;
- обнаружено, что в процессе МА в течении 20 минут происходит постоянное активация поверхности частиц, которая приводит к «холодной сварке» компонентов порошковой смеси и увеличению содержания крупноразмерных композиционных частиц;
- экспериментально доказано изменение концентрационной неоднородности распределения легирующих элементов и химического состава механически активированной смеси в процессе механоактивации и определены технологические параметры, влияющие на процесс формирования структуры композиционных частиц.

Список литературы

1. Karakozov B.K., Skakov M.K., Kurbanbekov S.R., Baklanov V.V., Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Dudina D.V., Maly V.I. Structural and Phase Transformations in Alloys during Spark Plasma Sintering of Ti + 23.5 at % Al + 21 at % Nb Powder Mixtures *Inorganic Materials*. 2018. T. 54. № 1. С. 37-41.
2. Karakozov, B.K., Skakov, M.K., Kurbanbekov, S.R., Baklanov V.V., Sitnikov A.A., Dudina D.V., Maly, V.I., Yakovlev, V.I., Structural and Phase Transformations in Alloys during Spark Plasma Sintering of Ti + 23.5 at % Al + 21 at % Nb Powder Mixtures, *Inorganic Materials*, 2018, 54(1), P. 37-41 DOI: 10.7868/S0002337X18010074
3. H.Z. Niu, Y.F. Chen, D.L. Zhang, Y.S. Zhang, J.W. Lu, W. Zhang, P.X. Zhang, Fabrication of a powder metallurgy Ti₂AlNb-based alloy by spark plasma sintering and associated microstructure optimization, *Mater. Des.* 89 (2016) 823–829.
4. Appel F., Clemens H., Fischer F.D. Modeling concepts for intermetallic titanium aluminides // *Progress in Materials Science* – 2016 – №81 – P. 55-124
5. Ding X.F., et.al. Microstructural control of TiAl–Nb alloys by directional solidification // *Acta Materialia* – 2012 – №60 – P. 498-506
6. Niu H.Z., Chen Y.F., Zhang D.L., et.al. Fabrication of a powder metallurgy Ti₂AlNb-based alloy by spark plasma sintering and associated microstructure optimization // *Mater. Des.* – 2016 – №89 P.823–829
7. Maniere Ch., Lee G., Olevsky E.A., All-Materials-Inclusive Flash Spark Plasma Sintering // *Scientific Reports* – 2017 – Volume 7 – №15071 – P. 1-8
8. Claire R. Ashworth, Richard P. Matthews, Tom Welton and Patricia A. Hunt Doubly ionic hydrogen bond interactions within the choline chloride–urea deep eutectic solvent // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2016 – № 6 – P. 256-265
9. Ping Z., Xiping G. Y and Al modified silicide coatings on an Nb–Ti–Si based ultrahigh temperature alloy prepared by pack cementation process // *Surface and Coatings Technology* – 2011 – №206 – P.446-454
10. K-H. Sim, G. Wang, R-C. Son, S-L. Choe, Influence of mechanical alloying on the microstructure and mechanical properties of powder metallurgy Ti₂AlNb-based alloy, *Powder Technology* 317 (2017) 133–141
11. Мухамедова Н.М., Кожаметов Е.А., Скаков М.К., Мухамеджанова Р.М., Курбанбеков Ш.Р., Влияние механоактивации на образование орторомбической фазы в системе Ti-Al-Nb / *ВЕСТНИК КазНУТУ*, № 5 (135), 2019, С. 115-120.
12. C. Salvo, E. Chicardi, C. García-Garrido, J.A. Jiménez, C.Aguilar J.Usaba R.V. Mangalaraja, The influence of mechanical activation process on the microstructure and mechanical properties of bulk Ti₂AlN MAX phase obtained by reactive hot pressing / *Ceramics International*, Volume 45, Issue 14, 2019, P. 17793-17799, doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.350