

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе 2Co-Ti-Al

М.Л. Бусурина, А.Е. Сычев, И.Д. Ковалев, А.В. Карпов, Н.В. Сачкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, 142432 Черноголовка

*busurina@ism.ac.ru

Одним из подходов в создании новых конструкционных материалов на основе системы Ti-Al является легирование различными добавками, в том числе металлами. Исследование свойств соединений на основе тройных интерметаллидных систем Ti-Al-Me расширило возможности использования таких интерметаллидов не только в качестве конструкционных материалов, но и перспективных материалов для электроники. Одними из таких материалов являются сплавы Гейслера - тройные интерметаллические соединения общей формулы X_2YZ , где X, Y – переходные металлы, Z – элементы III-IV групп. Сплавы Гейслера проявляют свойства памяти формы, сверхупругости, магнитооптические и магнитокалорические свойства, а также имеется возможность управления этими эффектами с помощью магнитного поля [1]. Соединение Co_2TiAl на основе тройной интерметаллидной системы Co-Ti-Al относится к сплавам Гейслера [1].

В настоящее время единственным способом получения фазы Гейслера Co_2TiAl является прямое сплавление металлических компонентов в дуговых печах в атмосфере аргона. В качестве альтернативы такому весьма длительному, трудо- и энергоемкому процессу в настоящей работе рассмотрен процесс синтеза Co_2TiAl методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), изучены особенности формирования, структура и свойства полученного продукта, а также приведено сравнение электрофизических характеристик фазы Гейслера, синтезированной методом СВС с литературными данными.

В работе использовались порошки Co (размером ~ 20 мкм), Ti (ПТМ, размером ~ 11 мкм) и Al (АСД-4, размером ~ 6 мкм). Исходные порошки смешивались до получения однородной смеси состава (2Co+Ti+Al), из которой прессовались образцы прямоугольного сечения размером 15x10x3 мм массой 5 г. Спрессованные образцы помещались в печь, где осуществлялся нагрев со скоростью ~100 °С/мин до момента инициирования СВС-реакции. Температура регистрировалась термопарой ВР5/20. Синтез проводился как в вакууме при давлении $13,3 \cdot 10^{-2}$ Па, так и в атмосфере аргона ~ 10^5 Па. Как показали эксперименты, синтез продукта в системе 2Co-Ti-Al происходит

в режиме теплового взрыва. Реакция одновременно протекает во всем объеме образца, при этом максимальная скорость подъема температуры достигала 3500 °C/сек. Температура начала СВС-реакции в вакууме (Рис.1) составляет 565 °C, что почти на 100°C ниже температуры плавления Al и свидетельствует о начале твердофазного протекания реакции. Максимальная температура образца в условиях теплового взрыва в вакууме составляет 1470 °C.

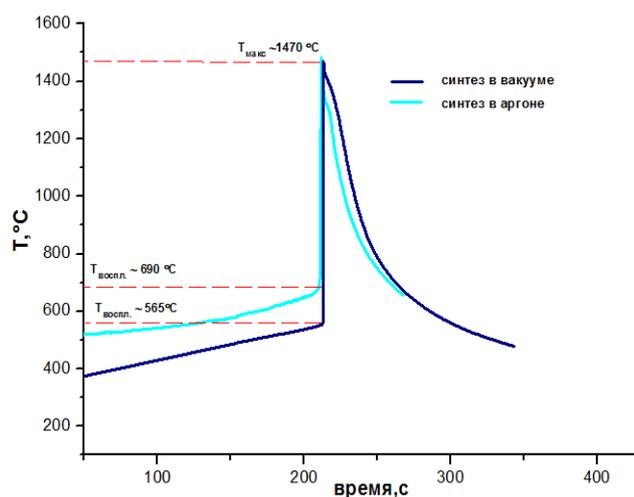


Рис.1. Термограммы процесса горения образцов состава (2Co+Ti+Al) в вакууме и аргоне.

При горении в атмосфере аргона ($\sim 10^5$ Па) температура инициирования реакции выше и составляет 690 °C. Скорость охлаждения образцов в среде аргона также выше, чем в вакууме, что объясняется более высоким теплоотводом. Максимальная температура горения в среде аргона - 1476 °C, что близко к температуре плавления Co (1494 °C).

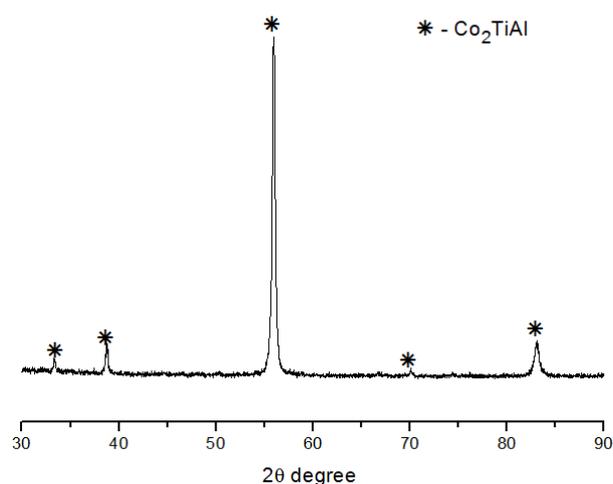


Рис.2 Дифрактограмма продуктов горения системы 2Co-Ti-Al.

РФА материала (Рис.2), синтезированного в вакууме, показал наличие фазы Co_2AlTi - фазы Гейслера, массовое содержание которой составило 99 масс.%. Общее

содержание примесных фаз Co_3Ti , Co_2Ti не превышает 1% масс. Параметр элементарной ячейки Co_2TiAl составил $a=5.8433\pm 0.0002$, что сопоставимо с результатами других авторов [2-4]. Соединение имеет гранцентрированную кубическую решетку ($Fm\bar{3}m$), структурный прототип AlCu_2Mn .

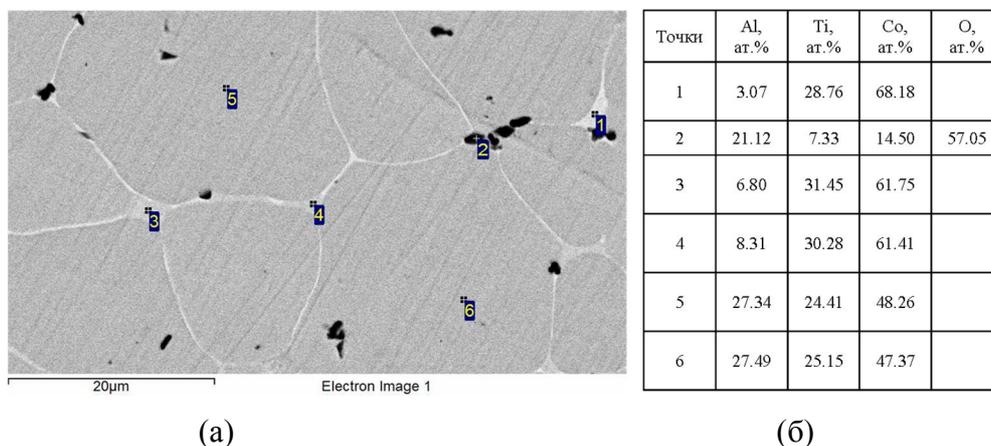


Рис.3 Микроструктура и данные энерго-дисперсионного анализа продуктов горения смеси 2Co-Ti-Al .

Материал имеет однородную микроструктуру (Рис.3(а)) состоящую из округлых зерен тройной фазы Co_2TiAl со средним размером 20 мкм. Результаты энерго-дисперсионного анализа подтвердили химический состав основной фазы Co_2TiAl (точки 5,6 Рис. 3(б)). По границам зерен имеется тонкая прослойка (менее 1 мкм) на основе интерметаллида переменного состава TiCo_x (точки 1,3,4 Рис. 3(б)). В микроструктуре образца заметно наличие пор, которые преимущественно располагаются по границам зерен. Плотность материала составила 5.9 г/см^3 , что ниже теоретической плотности 6.4 г/см^3 и обусловлено пористостью образца.

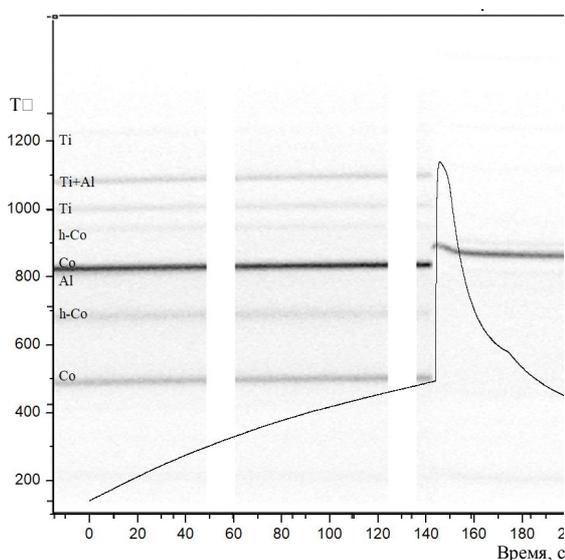


Рис.4. Дифракционная картина фазовых превращений при синтезе в режиме теплового взрыва в системе 2Co-Ti-Al.

Для исследования динамики фазового превращения в системе 2Co-Ti-Al в процессе СВС использовался метод время разрешающей динамической рентгенографии [5]. Результаты показали, что фазообразование проходит несколько последовательных стадий (Рис.4). На дифракционном поле при нагреве от комнатной температуры до температуры воспламенения наблюдаются только линии исходных реагентов Ti, Al и Co кубической и гексагональной модификации. При экзотермической реакции, которая инициировалась при температуре близкой к температуре плавления Al, линии исходных реагентов исчезают за время, не превышающее 1 секунды. После исчезновения линий исходных компонентов смеси на дифракционном поле возникают линии 200 и 220 фазы Co_2TiAl . Далее наблюдается резкое смещение этих линий в область больших углов вследствие охлаждения образца после протекания реакции за счет интенсивного теплоотвода в среде гелия в отсутствие внешнего подвода тепла. Через 9 секунд после воспламенения на дифракционном поле появляются слабые дифракционные линии, идентифицируемые как линии 111 и 114 интерметаллидов Co_3Ti и Co_2Ti соответственно. РФА поверхности синтезированного продукта после охлаждения показал, что основной фазой является фаза Co_2TiAl , содержание которой составило 72 масс.%. Содержание вторичных фаз - интерметаллидов Co_3Ti , Co_2Ti и Al_2O_3 составило 2, 10 и 16 масс.% соответственно.

Данные время разрешающей рентгеновской дифракции и характер термограмм процесса показывают, что образование фазы Co_2AlTi протекает в течение 1 сек. Известно [6], что максимальная температура теплового взрыва в системе Ti+Al составляла 1450 °С. Можно сделать вывод, что ведущей реакцией при взаимодействии в системе 2Co-Ti-Al является реакция (Ti+Al). На первом этапе взаимодействия происходит плавление Al при температуре 650 °С и зарождение зерен интерметаллида TiAl_3 путем диффузии атомов Al из расплава в решетку частиц Ti. Коэффициент диффузии Al в α -Ti составляет примерно $5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$, а в β -Ti — $3 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, поэтому, можно сделать вывод о ведущем механизме СВС-реакции за счет диффузии Al в β -Ti. Введение в реакционный состав кобальта приводит к понижению температуры перехода $\alpha \rightarrow \beta$ титана с 885 °С до 758-806 °С [7]. Растворимость Co в Al при эвтектической температуре не превышает 0,009 ат.%. Растворимость Al в ϵ -Co также практически равна нулю. Растворимость Co в интерметаллидах AlTi_x достаточно высокая и составляет 2,3-9,6 ат.%. Растворимость Al в интерметаллидах TiCo_x , а также

в Co и Ti составляет 6,8-13,7 ат.%. Растворимость Co в Ti составляет 10,3 ат.%, а Ti в Co – 8,5 ат.% [7]. Можно предположить, что образование Co_2AlTi протекает за счет растворения атомов Co в расплаве Ti-Al.

Результаты измерений намагниченности синтезированного материала показали наличие петель ферромагнитного гистерезиса. Максимальная величина удельной намагниченности насыщения при комнатной температуре составила 1,64 А м²/кг. Результаты измерений электросопротивления при комнатной температуре показывают величину 1,35 мΩм, что коррелирует с результатами работы [8, 9]

Литература

1. Graf T., Felser C., Parkin S. Simple rules for understanding of Heusler compounds, *Progress in Solid State Chemistry*. 2011. V. 39. P. 1-50.
2. Carbonari A.W., Saxena R.N., Pendl Jr. W., Filho J.M., Attili R.N., M. Olzon-Dionysio, S.D. de Souza, *Hyperfine Interact.* 1996. V. 163. P. 313-321.
3. Hofer G., Stadelmaier H.H., *Monatsch. Chem.* 1967. V. 98. P.408-411.
4. Yin M., Chen S., Nash P. Enthalpies of formation of selected Co_2YZ Heusler compounds, *Journal of alloys and compounds*. 2013. V. 577. P. 46-56
5. Kovalev D.Yu., and Ponomarev V.I. Time-Resolved X-Ray Diffraction in SHS Research and Related Areas: An Overview, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2019. V. 28, №2 (in press).
6. Pismenskaya E.B., Rogachev A.S., Ponomarev V.I., Khomenko I.O. Evolution of the phases during gasless thermal explosion in the systems Ni-Al and Ti-Al, *International Journal of SHS*. 1997. V. 6. P. 47.
7. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т., М.: Машиностроение. 1996. Т. 3(1).
8. Zhang W., Qian Z., Sui Y., Liu Y., Huang X., Su W., Zhang M., Liu Z., Liu G., Wu G., Transport properties and structural phase transition of the Heusler alloy synthesized by melt-spinning technique, *Physica B*, 367(2005), P.205-209
9. Перевозчикова Ю.А., Коуров Н.И., Емельянова С.М. и др. Электрические свойства полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера Co_2YZ (Y=Cr,Ti,V; Z=Al,Ga), *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2016. Т. 3, С. 539-542.