

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Бусурина Мария Леонидовна

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Al-Me (Me = Co, Fe и Cu)

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.т.н. Сычёв А.Е.

Черноголовка – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Краткая характеристика интерметаллидных сплавов	12
1.1.1 История открытия, свойства и применение	12
1.1.2 Методы получения интерметаллидов	14
1.2 Современные СВС-процессы и их классификация	20
1.3 Интерметаллиды системы Ti-Al	25
1.3.1 Интерметаллиды на основе двойной системы Ti-Al	25
1.3.2 Легирование сплавов на основе системы Ti-Al и тройные интерметаллидные системы Ti-Al-Me	27
1.3.3 Тройная система Co-Ti-Al	29
1.3.4 Тройная система Fe-Ti-Al	31
1.3.5 Тройная система Cu-Ti-Al	33
1.4 Свойства и применение сплавов Гейслера	34
1.4.1 Получение сплавов Гейслера методом СВС	40
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА	41
2.1 Исходные реагенты и приготовление смесей и образцов	41
2.2 Гранулометрический контроль исходных реагентов	42
2.3 Термодинамический анализ по программе «Thermo»	43
2.4 Методика проведения СВС-экспериментов	43
2.4.1 Синтез материалов методом СВС-прессования	45
2.4.2 Температурные измерения в процессах горения	47
2.4.3 Механоактивационная обработка реакционных смесей	47
2.4.4 Проведение термообработки (ТО)	48
2.5 Методы анализа синтезированных материалов	48
2.5.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)	48

2.5.2	Метод динамической рентгенографии	49
2.5.3	Время-пролётная масс-спектрометрия (TOF-SIMS)	50
2.5.4	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	51
2.5.5	Измерение удельного электросопротивления	51
2.5.6	Измерения магнитных характеристик	52
2.5.7	Дифференциально-термический анализ (ДТА)	53
2.5.8	Оптическая металлография и измерение микротвердости	53
ГЛАВА 3. СВС в системе Co-Ti-Al		54
3.1	СВС в системе Co-Ti-Al	54
3.1.1	СВС в системе 2Co-Ti-Al, термограммы горения и исследование микроструктуры синтезированных образцов	56
3.1.2	Времяпролётная масс-спектрометрия синтезированных образцов	60
3.1.3	Эволюция фазового состава в системе 2Co-Ti-Al в процессе СВС	61
3.1.4	Магнитные и электрофизические свойства Co_2TiAl	65
3.2	СВС-прессование в системе 2Co-Ti-Al	68
3.3	Механоактивация в системе Co-Ti-Al	73
Выводы по Главе 3		83
ГЛАВА 4. СВС в системе 2Fe-Ti-Al		84
4.1	Предварительный термодинамический анализ	84
4.2	СВС в системе 2Fe-Ti-Al	86
4.3	Физические свойства сплава на основе Fe_2TiAl	95
4.4	Механизм структурообразование в системе 2Fe-Ti-Al в процессе СВС	96
4.5	Электрофизические свойства сплава на основе Fe_2TiAl	100
4.6	Магнитные свойства сплава на основе Fe_2TiAl	102
4.7	Механоактивация в системе 2Fe-Ti-Al	103
Выводы по Главе 4		105
ГЛАВА 5. СВС в системе 2Cu-Ti-Al		106
5.1	СВС, термограмма горения, исследования микроструктуры синтезированных образцов в системе 2Cu-Ti-Al	106
5.2	Электрофизические свойства сплава на основе Cu_2TiAl	110

5.3	Высокотемпературный РФА при ступенчатом нагреве	112
5.4	Магнитные свойства сплава на основе Cu_2TiAl	116
5.5	Механоактивация в системе 2Cu-Ti-Al	117
	Выводы по Главе 5	119
	ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	121
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	124
	ПРИЛОЖЕНИЕ	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертационного исследования

Разработка и создание новых материалов с уникальными свойствами является одной из приоритетных задач материаловедения. Создание конструкционных материалов на основе бинарной системы Ti-Al с улучшенными характеристиками может быть достигнуто при помощи легирования, в том числе металлами (Me). Соединения на основе системы Ti-Al-Me обладают уникальной комбинацией свойств: низкой плотностью, высокой прочностью, жаростойкостью, устойчивостью к окислению, а также биологической совместимостью с живыми тканями, что способствует их активному применению в медицине, аэрокосмической промышленности и приборостроении [1].

Исследование свойств соединений на основе тройных интерметаллидных систем расширяет возможности применения интерметаллидов не только как конструкционных сплавов, но и в качестве перспективных материалов для электроники. Использование таких материалов для создания электронных компонент с учетом их высоких прочностных характеристик отвечает требованиям современных технологий. Спрос на материалы, обладающих специальными свойствами, неуклонно растет. Процессы получения новых перспективных материалов находятся в прямой взаимосвязи с разработкой актуальных методов их исследования. Ярким подтверждением этому являются сплавы Гейслера. Открытые еще в 1903 году Фрицем Гейслером, они вновь стали объектом исследований в последние десятилетия благодаря целому спектру обнаруженных новых уникальных свойств [2]. Данные материалы относятся к интерметаллидным соединениям с общей формулой X_2YZ , где X, Y – переходные металлы, Z – элементы III-IV групп. Исследования показали, что различные составы сплавов Гейслера обладают эффектом сверхупругости и памяти формы, проявляют магнитооптические и магнитокалорические свойства, а также способны изменять ключевые свойства при воздействии управляющего магнитного поля [3]. Благодаря этим факторам материалы данной группы особенно востребованы для задач электроники. Соединение состава Cu_2TiAl

обладает перспективами применения в спинтронике (одной из современных областей микроэлектроники) в качестве проводящего слоя в псевдо-спиновых клапанах [4]. Сплавы Co_2TiAl , Co_2MnSi , Fe_2TiAl могут быть использованы в микроэлектронике в качестве материалов для устройств хранения информации [5, 6]. В этой связи возникает интерес к развитию технологий получения интерметаллидов на основе сплавов Гейслера, как новых перспективных материалов для электроники и электротехники.

В настоящее время основным способом получения сплавов Гейслера является прямое сплавление металлических компонентов в дуговых печах в атмосфере аргона. В качестве альтернативы такому весьма длительному, трудозатратному и энергоемкому процессу может быть предложен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). С учетом того, что в практике создания интерметаллидов как бинарных, так и тройных систем, СВС, как метод получения интерметаллидных материалов, довольно широко изучен, применение его для сплавов Гейслера представляется актуальной задачей [7]. Вместе с тем, разработка простых и производительных технологий получения высококачественных порошков интерметаллических соединений на основе сплавов Гейслера в системах Co-Ti-Al , Fe-Ti-Al и Cu-Ti-Al является актуальной научно-технической проблемой, а использование для ее решения прогрессивного метода СВС, успешно применяемого для получения самых разных классов неорганических материалов, включая интерметаллиды, является вполне закономерным [8]. Синтезированные сплавы могут использоваться как прямой продукт синтеза, так и как материалы для дальнейшего передела, например в виде мишеней для магнетронного напыления, прокатных лент и порошка.

Несмотря на то, что СВС является эффективным способом получения интерметаллидов, его использование для синтеза сплавов Гейслера мало изучено. Известно лишь несколько работ по применению СВС для создания термоэлектрических материалов на основе сплавов Гейслера [9-12], получение же спин-поляризационных соединений на основе системы Ti-Al методом СВС практически не изучено. Также отсутствуют системные исследования механизмов

фазо- и структурообразования сплавов Гейслера в процессе СВС. В связи с этим изучение механизмов фазообразования, структуры и свойств сплавов Гейслера, полученных методом СВС, является актуальной материаловедческой задачей.

Актуальность темы исследований подтверждается её выполнением по Государственному заданию ИСМАН 0091-2019-0018 «Фундаментальные исследования фазо- и структурообразования неорганических соединений в процессе СВС и синтез материалов с заданными свойствами», а также по Государственному заданию «Фундаментальные исследования фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе и создание химико-технологических основ получения новых материалов для решения прикладных проблемно-ориентированных задач».

Цели и задачи работы

Целью работы являлось получение методом СВС тройных интерметаллидных сплавов Гейслера на основе систем Ti-Al-Me (Me = Co, Fe, Cu), исследование особенностей их фазо- и структурообразования, а также комплексное изучение свойств синтезированных материалов.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

1. Проведение термодинамического анализа химических реакций и фазовых превращений для двойных Ti-Al, Fe-Al, Ti-Fe и тройных металлических систем Ti-Al-Me (Me = Co, Fe, Cu), при получении сплавов Гейслера методом СВС по схемам прямого синтеза из элементов для оценки вероятностных адиабатических температур горения данных реакционных составов.
2. Экспериментальное исследование процесса горения (СВС) в системах Ti-Al-Me (Me = Co, Fe, Cu), включая многокомпонентные порошковые смеси (Ti+Al+2Me) и системы типа «сэндвич» со слоями различных реакционных составов.
3. Исследование механизма фазообразования и особенностей формирования микроструктуры тройных интерметаллидов Ti-Al-Me (Me = Co, Fe, Cu) в процессе СВС.

4. Изучение влияния механической активации (МА), комбинации МА и термообработки (ТО) на горение и структурообразование в тройных интерметаллидных системах.

5. Измерение электросопротивления и магнитных характеристик (намагниченности насыщения, остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и точки Кюри) синтезированных материалов и их температурной зависимости в широком диапазоне температур ($2\div 1200$ К), исследование физических характеристик материалов (плотности, пористости, микротвердости), сравнение полученных характеристик со свойствами сплавов Гейслера, полученных другими способами.

Научная новизна

1. Впервые методом СВС получены сплавы на основе тройных интерметаллидных соединений Co_2TiAl , Fe_2TiAl , Cu_2TiAl . Исследован их фазовый состав и микроструктура.

2. Впервые методами электронной микроскопии, динамической рентгенографии и проведением модельных экспериментов на слоевых образцах типа «сэндвич» изучены механизмы фазо- и структурообразования сплавов Гейслера Co_2TiAl , Fe_2TiAl , Cu_2TiAl в процессе СВС.

3. Измерены электрофизические и магнитные характеристики сплавов Гейслера Co_2TiAl , Fe_2TiAl , Cu_2TiAl полученных методом СВС. Показано, что характеристики синтезированных материалов сравнимы со свойствами аналогичных материалов, полученных другими методами. Исследованы физические характеристики материалов (плотность, пористость, микротвердость).

Практическая значимость работы

1. Продемонстрирована возможность синтеза тройных интерметаллидных сплавов на основе фазы Гейслера Me_2TiAl ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$) с помощью метода СВС.

2. Показана возможность синтеза плотного интерметаллидного сплава Co_2TiAl методом СВС-прессования с пористостью менее 3 %.

3. Определены возможности применимости метода механоактивации для синтеза сплавов Гейслера в системах 2Me-Ti-Al ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$). Показано, что при определённых условиях получение сплава Co_2TiAl возможно после 5 мин механоактивационной обработки исходной реакционной смеси.
4. Определены оптимальные параметры СВС для получения сплавов Гейслера Co_2TiAl , Fe_2TiAl , Cu_2TiAl .
5. Получены магнитные и электрофизические характеристики сплавов Гейслера Me_2TiAl ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$), синтезированных методом СВС.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Способ получения сплавов Гейслера методом СВС в системах Ti-Al-Co , Ti-Al-Fe в режиме теплового взрыва с максимальными температурами горения 1750 и 1409 К соответственно, а для системы Ti-Al-Cu – в режиме фронтального горения с максимальной температурой 1255 К.
2. Анализ особенностей микроструктуры и фазового состава продуктов синтеза в системах Ti-Al-Co , Ti-Al-Fe и Ti-Al-Cu , формирующихся в процессе СВС.
3. Результаты исследования механизмов фазообразования в системе 2Me-Ti-Al ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$), полученные с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, динамической рентгенографии, высокотемпературной дифрактометрии.
4. Механоактивационный синтез соединения Гейслера Co_2TiAl из порошковой реакционной смеси ($2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al}$).
5. Результаты определения электросопротивления и магнитных характеристик (остаточная намагниченность, точка Кюри и т.д.) сплавов Гейслера Me_2TiAl ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$), синтезированных методом СВС, особенностей их температурной зависимости и сравнение с характеристиками сплавов Гейслера, полученных другими способами, а также физических характеристик материалов (плотности, пористости, микротвердости).

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 11-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка», 10 - 12 апреля 2019 года, Минск, Республика Беларусь; XV International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 16 - 20 September 2019, Moscow, Russia; Юбилейная международная научная конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», им. академика А. М. Самарина, 25 - 28 ноября 2019 года, ИМЕТ РАН, Москва, Россия (присвоена грамота за лучший доклад); XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, 29 ноября - 4 декабря 2020 года, Москва, Россия; V Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современной науки», 23 июня 2021 года, Пенза, Россия; 4th International Conference “Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science” IMS 2021, 20-21 September, Georgia.

Результаты, полученные в ходе выполнения работы, неоднократно обсуждались на научных семинарах ИСМАН, а также на ежегодных научных конференциях ИСМАН.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 5 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 7 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, получено положительное решение о выдаче патента РФ на изобретение.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы и обоснованность выводов подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других исследователей.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором был выполнен анализ имеющихся литературных данных, поставлены задачи, проведены все экспериментальные исследования по синтезу, а также проведена количественная и аналитическая обработка полученных результатов. По результатам исследований написаны статьи и представлены доклады на конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы, список литературы и одно приложение. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, включая 9 таблиц и 78 рисунков. Список литературы включает 179 наименований.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Краткая характеристика интерметаллидных сплавов

1.1.1. История открытия, свойства и применение

Интерметаллиды - химические соединения двух или нескольких металлов, были известны человечеству в виде бронзы и латуни еще с доисторических времен. Однако активное изучение интерметаллидов началось в конце 19-го века [1, 13-15]. По своим физическим и химическим свойствам интерметаллиды заданного состава отличаются не только от образующих их металлов, но и от интерметаллидов того же элементного состава, но с иным соотношением компонентов [16-18]. Изменение концентрации более тугоплавкого компонента приводит к изменению температуры плавления всей системы в соответствии с диаграммой состояния. Варьирование химического состава позволяет получать интерметаллиды, используемые для создания новых материалов с высокой твердостью и значительной химической стойкостью [18, 20]). По типу химической связи интерметаллиды занимают промежуточное положение между металлами и керамикой, так как им присущи как металлические, так и ковалентные формы межатомного взаимодействия. Данное явление обуславливает широкое разнообразие интерметаллических соединений. В кристаллической решётке интерметаллида атомы каждого из металлов занимают строго определённое положение, создавая несколько условно вставленных одна в другую подрешёток. В таких подрешётках может быть значительное количество незанятых узлов (вакансий) или узлов, занятых атомами другого металла. Поэтому интерметаллиды, как правило, существуют в определённой области концентраций компонентов (области гомогенности). Состав интерметаллида может не отвечать формальной валентности компонентов. Для определения области существования в определенном температурном интервале конкретного интерметаллида в известной системе пользуются диаграммами фазового равновесия (двойными, тройными и т.п.) или, иначе, диаграммами состояния, построенной для изучаемой химической системы. Такая диаграмма «состав -

свойство (температура)» в области гомогенности может иметь сингулярную точку, соответствующую постоянному, обычно целочисленному, соотношению атомов компонентов (дальтонида), или не иметь её (бертоллиды) [20].

Состав и структура интерметаллидов обусловлены положением входящих в них компонентов в периодической системе, их атомными радиусами, электроотрицательностью по Поулингу, ионизационным потенциалом. Наиболее обширный класс интерметаллидов в двойных системах составляют фазы Лавеса – соединения со структурой $MgCu_2$, $MgZn_2$ [15]. Интерметаллические соединения по сравнению с обычными металлическими сплавами часто обладают повышенной хрупкостью, что сильно ограничивает их использование. Когда вместо обычных металлических сплавов используют интерметаллические соединения, это диктуется строгими условиями, которым обычные сплавы не удовлетворяют. Высокая хрупкость интерметаллидов может быть вызвана сегрегацией примесей на границах зерен. Вместе с тем хрупкость некоторых поликристаллических и даже монокристаллических интерметаллидов (например, $TiAl$) является их природным свойством. Природная хрупкость интерметаллидов обусловлена большим вкладом сильной ковалентной связи в общую связь. В определенных направлениях это приводит к глубоким барьерам Пайерлса-Набарро [21]. Механизм возникновения таких барьеров реализуется путем блокировки сверхдислокаций в кристаллической структуре материала, что ведет к их превращению из плоских скользящих конфигураций в объемные статичные дефекты. Данные процессы накапливают внутренние напряжения в кристаллической решетке, и при невозможности релаксации напряжений формируются области зарождения трещин, что способствует хрупкому разрушению.

Интерметаллиды используют в качестве упрочняющих легирующих добавок для различных сплавов [22], а износостойкие покрытия на основе алюминидов титана и никеля позволяют значительно увеличить срок службы режущего инструмента [23]. Некоторые интерметаллиды используют в качестве магнитных материалов ($SmCo_5$, Fe_3Ni , Cu_2MnAl и др.), сверхпроводников (Nb_3Sn и др.),

водородных ловушек (Ti_2AlNb , $LaNi_5$, $CeMg_{12}$). Также материалы этого типа входят в состав жаропрочных сплавов, высокопрочных конструкционных материалов, защитных покрытий из тугоплавких металлов (Ni_3Al , Ni_3Nb , Ti_3Al и др.) [24, 25]. Соединения, образующиеся в системе $Ni-Ti$, обладают «памятью формы» и используются для изготовления термочувствительных элементов и преобразователей тепловой энергии в механическую [26].

В последнее время активно исследуются трехкомпонентные (тройные) интерметаллиды, относящиеся к типу так называемых «металлических полупроводников». Такие соединения представляют интерес ввиду их уникальных физических свойств, таких как гигантское магнитосопротивление (ГМС) [27], эффект Холла, спиновая поляризация [28-33] ферро-, антиферро- и ферримагнетизм, термоэлектрические свойства и др. [3]. Электрофизические свойства, присущие данным материалам являются весьма перспективными для создания элементов электронных устройств с рекордными параметрами [33].

В настоящее время среди практически значимых для создания промышленных сплавов (авиа- и машиностроительных, медицинских и т.д.) особое место занимают интерметаллиды на основе системы $Ti-Al$ [1, 33, 34].

1.1.2. Методы получения интерметаллидов

Существует ряд методов получения интерметаллидов, среди которых следует выделить основные: сплавление, литейное производство, спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [35], электроспекание [36], механохимический синтез [37-39], горячее прессование [40], которые относятся к методам порошковой металлургии [41]. Более подробная информация о каждом методе приведена в последующих разделах работы.

Сплавление

Самым распространенным способом получения интерметаллидов и, в частности, сплавов Гейслера является прямое сплавление металлических компонентов (слитков, стружки, прутков и др.) в дуговых или индукционных печах [42, 43].

При дуговой плавке достигаются высокие температуры, реакция протекает достаточно быстро, но для гомогенизации состава необходимо переплавлять исходную заготовку несколько раз. Главным ограничением применения этого метода является летучесть компонентов при температурах выше температуры плавления.

При индукционной плавке нагрев осуществляют токами, циркулирующими под воздействием внешнего переменного магнитного поля. Плавление проводят либо в вакууме, либо в атмосфере инертного газа (обычно аргона) в водоохлаждаемом тигле.

Метод литья

Метод получения интерметаллидов литьем [44] заключается в нагреве компонентов до температур плавления и растворении их друг в друге в жидком состоянии. Полученный таким образом расплав разливают в изложницы. Данным методом можно получать практически беспористые изделия, к тому же он осуществляется по сравнительно простой технологической схеме. Метод обладает существенными недостатками, связанными с трудностью контролирования заданного фазового состава и сложностью формования расплава в изложницах. К тому же изделия из интерметаллидов, полученные этим методом, обладают довольно высокой хрупкостью по сравнению с интерметаллидами, полученными другими методами.

Методы спекания

В этом методе исходные компоненты смешиваются в необходимом соотношении, формуются, если это необходимо, в заготовки и отжигаются длительное время при высоких температурах в печах [36]. Технология спекания порошковых материалов делится на два класса: спекание без давления и спекание с приложением давления. Наибольшее распространение в промышленности, в силу простоты реализации, получили технологии атмосферного (свободного) спекания и горячего (в том числе изостатического) прессования. Свободное спекание является самой простой технологией спекания, заключающейся в нагреве

порошкового материала (или предварительно спрессованного брикета) в муфельных печах. Недостатком данной технологии является отсутствие возможности приложения давления в процессе.

Три основные стадии спекания с участием жидкой фазы включают в себя:

а) Процесс перегруппировки. Появившаяся жидкая фаза заполняет зазоры между твердыми частицами.

б) Растворение–осаждение (химическая перегруппировка), поскольку растворимость твердого вещества в жидкости увеличивается с увеличением кривизны (с уменьшением размера частиц), мелкие частицы растворяются и исчезают, в то время как крупные растут, принимая более правильную форму.

в) Твердофазное спекание [45] (на этой стадии существенно возрастает количество твердых частиц, не разделенных жидкой прослойкой, которые взаимно припекаются, в какой-то момент жидкая фаза исчезает из-за обогащения тугоплавким компонентом).

Горячее прессование

Горячее прессование – прессование металлического порошка или порошковой формовки при температуре, превышающей температуру рекристаллизации основного компонента [40]. Горячее прессование — это совмещение процесса прессования и спекания и проводится при $0,50 - 0,95 T_{пл}$ основы порошкового материала. Оно позволяет практически реализовать наблюдаемое при повышении температуры увеличение текучести вещества и получать фактически беспористые порошковые материалы и изделия, что особенно важно в случае хрупких материалов и соединений типа карбидов, боридов, силицидов и др.

Электроимпульсное или электроразрядное спекание

Данный метод является особым случаем горячего прессования интерметаллидов [46, 36]. Через порошковую среду с помощью электродов-пуансонов, к которым приложено требуемое для заданного материала давление, пропускают сильный электрический разряд. При этом наряду с движущими силами, характерными для обычного спекания и горячего прессования, действуют электромеханические

силы и проявляются эффекты, порождаемые электрическим током. В зависимости от контактного электросопротивления, массы прилегающего к контакту вещества, его теплоемкости и теплопроводности, а также силы тока проходящего через данный контакт, нагружаемое вещество может оставаться в твердом состоянии или частично расплавиться; также возможны процессы перехода его в газовую фазу или в плазму, в таком случае говорят об искровом-плазменном спекании (ИПС) [46] или, по терминологии принятой за рубежом, Spark Plasma Sintering (SPS) [47, 48].

Одной из разновидностей метода электрофизического воздействия получения интерметаллических соединений *p*- и *d*-металлов, является также метод воздействия плазмы высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда пониженного давления. Этот метод позволяет варьировать в широких пределах как температуру обработки 20-2000 °С. Достоинствами этого метода являются высокая чистота синтезируемых продуктов при относительно низких временных и энергетических затратах [49, 50].

Механохимический синтез

Позволяет синтезировать метастабильные фазы наряду с равновесными, получать пересыщенные твердые растворы, аморфные фазы, а также интерметаллиды из компонентов с очень высокими температурами плавления и кипения [37-39]. Для придания интерметаллидам особых свойств в бинарную систему можно вводить третий компонент. Недостатками метода являются длительность - механохимическая активация занимает несколько часов и, как следствие, высокая энергоемкость и себестоимость процесса.

Интересные результаты удается получать при совмещении механохимического синтеза и горячего прессования. В [51] методом механического сплавления (механохимический синтез) получен ряд композиционных частиц с наноразмерными составляющими на основе интерметаллидов системы Ni-Al, которые затем подвергались горячему изостатическому прессованию (ГИП).

Селективное лазерное спекание (СЛС)

Это метод аддитивного производства, заключающийся в непрерывном спекании механической смеси мелкодисперсных чистых порошков металлов с помощью лазерного излучения [52, 53]. Селективное лазерное спекание перспективно для изготовления изделий путем послойного добавления материалов. Использование данной технологии позволяет изготавливать сложнопрофильные изделия на основе данных компьютерной модели необходимой детали. СЛС интерметаллидов активно используется для создания имплантов, протезов, деталей двигателей автомобилей [53].

Магнитно-импульсный метод

Для компактирования нанокристаллических порошков авторами [54, 55] предложен магнитно-импульсный метод. В отличие от стационарных методов прессования импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Этот метод, основанный на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества.

Кристаллизация аморфных сплавов

Компактные интерметаллических соединения *p*- и *d*-металлов получают методом кристаллизации аморфных сплавов. Спиннингование, т.е. получение тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью быстрого (со скоростью $\geq 10^6$ К/с) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана, отработана достаточно хорошо. Далее аморфная лента отжигается при контролируемой температуре для кристаллизации. В [56] при изучении аморфного сплава на основе Ni обнаружено, что сначала образуются маленькие кристаллы метастабильного сильно пересыщенного твердого раствора фосфора в никеле Ni(P) и только после этого появляются кристаллы фосфидов никеля. В [57] методом спиннингования получена лента сплава Ni₆₅Al₃₅. Кристаллизация

аморфных сплавов особенно активно изучается в связи с возможностью создания нанокристаллических ферромагнитных сплавов систем Fe-Cu-Me-Si-B (Me = Nb, Ta, W, Mo, Zr), имеющих очень низкую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость, т.е. мягких магнитных материалов.

Гидридно-кальциевое восстановление

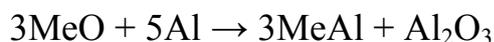
Этот сложный многоступенчатый процесс получения интерметаллидов [58, 59] включает в себя следующие стадии: гидрирование кальция, смешивание и размол исходных компонентов, восстановление гидридов кальция, гашение, выщелачивание, отмывку и сушку конечного продукта. Недостатками данного метода является сложное аппаратное оформление, многостадийность и высокая энергозатратность, а продукты содержат в своем составе примеси других элементов.

Все вышеперечисленные способы являются высокоэнергоемкими, кроме того, они характеризуются низкой производительностью, обусловленной длительностью и сложностью синтеза, дорогостоящим оборудованием, недостаточной чистотой продукта. Многие из этих недостатков можно устранить, используя методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) интерметаллидов и алюмотермия

Одним из перспективных методов получения интерметаллидов, как альтернативы стандартному печному синтезу является метод СВС [7, 60-62]. Метод основан на использовании высокой экзотермичности взаимодействия большинства элементов периодической системы с бором, углеродом, азотом, кремнием и другими металлоидами, связанной с большой теплотой образования продукта, и высоких значений энергии активации диффузии атомов металлоидов в металлах. Эти особенности процесса позволяют реализовать возможность протекания реакции взаимодействия в узкой зоне, перемещающейся по веществу за счет теплопередачи после локального (местного) инициирования реакции в смеси исходных компонентов.

Алюмотермия основана на реакциях, протекающих между оксидами металлов и алюминием, с образованием соответствующего свободного металла и оксида алюминия [63, 64]:



Созданное на основе алюмотермии направление СВС-металлургия основано на том, что в СВС-процессах температура горения выше температур плавления образующихся продуктов, то непосредственным продуктом синтеза является высокотемпературный расплав. Получение таких расплавов является одним из характерных возможностей и отличительных достоинств СВС-технологии [65, 66]. Недостатком этого метода является то, что он может применяться только для восстановления металлов, теплота образования оксидов которых меньше теплоты образования оксида алюминия (железа, хрома, марганца, титана и др.).

1.2. Современные СВС-процессы и их классификация

В данном разделе более подробно представлены сведения о СВС-технологии [67]. Среди многочисленных способов получения интерметаллидных материалов этот метод занимает особое место. СВС-метод был создан на основе открытого в 1967 году А. Г. Мержановым, И. П. Боровинской и В. М. Шкиро «Явления волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций» (в иностранной литературе применяются термины “self-propagating high-temperature synthesis” и “combustion synthesis” [68-71]). Сущность метода СВС состоит в том, что после локального инициирования реакции взаимодействия в тонком слое смеси исходных реагентов фронт горения самопроизвольно распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к ненагретым исходным веществам, в которых последовательно инициируется реакция. Фактически осуществляется процесс горения, в котором образование продуктов является и причиной, и следствием горения. Данный метод синтеза обладает рядом специфических черт, которые отличают его от существующих способов получения неорганических соединений. К ним следует отнести высокие температуры и малые времена синтеза, возможность управления процессом,

незначительные внешние энергетические затраты и простота оборудования, возможность синтеза больших количеств продукта и его чистота и др.

Для СВС характерны следующие основные параметры [67]:

- размер частиц реагентов, мкм	0,1 – 100
- относительная плотность шихты (насыпная)	0,6
- давление окружающего газа, атм	1 – 100 24
- температура инициирования, К	900 – 1500
- длительность инициирования, сек	0,5 – 3,0
- скорость распространения фронта, см/сек	0,1 – 10,0
- температура горения, °С	1200 – 3300
- скорость нагрева вещества в волне, °С/сек	$10^3 – 10^6$.

Исследования СВС процессов показали, что механизмы твердофазных реакций весьма сложны и включают много стадий, в том числе и стадию плавления реагентов в зоне прогрева [72, 73].

Результатом многолетних фундаментальных исследований в области СВС стала разработка ряда технологических направлений [8,72-74], различающихся структурой шихты и условиями горения: видами внешних воздействий, аппаратным оформлением, структурой конечных продуктов.

СВС-спекание

СВС-спекание порошков является одной из первых и самых продвинутых технологий, разработанной на основе СВС [75]. Здесь реализуется простейшая форма сжигания шихты (смеси исходных реагентов). Процесс проводится в герметических реакторах с заданной атмосферой или на открытом воздухе. Продукт горения представляет собой бесформенную массу, или спек, которая обычно подвергается дальнейшей переработке в порошки.

СВС-спекание позволяет реализовать спекание, как в волне горения, так и в еще не остывших продуктах горения [7, 75]. Из шихты изготавливают «сырое» изделие, обычно шликерным литьем или простым прессованием, после чего проводят СВС так, чтобы его форма и размеры изменялись незначительно. Этот

метод используют для получения пористых и малопористых изделий (фильтры, катализаторы и их высокотемпературные носители и др.).

СВС-процессы термитного типа

В отдельную категорию традиционно выделяют СВС-процессы термитного типа с восстановительной стадией [65], примером таких реакций является восстановление оксидов тугоплавких металлов при помощи алюминия, магния и кальция. Горение в таких системах имеет две принципиально различные стадии – восстановление элементов из оксидов и вслед за ним взаимодействие элементов между собой и с добавками. Типичными представителями таких систем могут служить тонкодисперсные сухие смеси ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$) и другие.

Такие процессы получили название СВС-металлургия и СВС-литьё. Особенность этих процессов заключается в значительно более высоких температурах горения, чем при взаимодействии металлов. Это приводит к образованию расплава конечного продукта, к которому могут быть применены классические металлургические технологии, а также специально разработанные методики центробежного литья [77], позволяющие получать стальные трубы с внутренним керамическим покрытием [78].

СВС-реакции в золь-гель системах

В последнее время особенное внимание исследователей привлекают СВС-реакции в золь-гель системах, так называемое «горение растворов» или «solution combustion» в иностранных источниках. В основе процесса – самоподдерживающаяся экзотермическая (то есть с выделением тепла, горение) реакция взаимодействия компонентов на основе систем, содержащих окислитель (нитрат металла) и восстановитель (растворимые в воде линейные и циклические органические амины, глицин, кислоты и аминокислоты) [79-82]. Химическая реакция интенсивно распространяется в растворе. По мере того, как она угасает, формируются конечные продукты. В растворах исходные реагенты смешаны на молекулярном уровне, а выделение большого количества газов при

взаимодействии реагентов в волне горения облегчает формирование нанопорошков.

СВС с предварительной механоактивацией

Одно из современных направлений развития СВС процессов – это механическое активирование (МА) реакционных смесей порошков. МА представляет собой обработку СВС-составов в планетарных шаровых мельницах и вибромельницах, в которых они подвергаются сильному механическому воздействию [37, 83]. При этом пластичные компоненты смесей прокатываются до наноразмерных слоёв, образуя многослойные композитные частицы, хрупкие компоненты размалываются до более мелких фракций. Механоактивация приводит к очистке поверхности контакта реагентов от оксидных плёнок, увеличению площади контакта реагентов, к накоплению дефектов кристаллических решёток, что увеличивает химическую активность реакционной смеси. Важными параметрами МА являются так же скорость, ускорение, масса, время активации, размеры и форма мелющих тел (обычно применяют шары или цилиндры), соотношение массы мелющих тел к массе активируемой смеси [84], среда (воздух, инертный газ, жидкость). В большинстве случаев, МА приводит к снижению температуры воспламенения СВС-составов [85].

С помощью метода МА возможно также получение псевдосплавов [86], аморфных сплавов [87] и высокоэнтропийных сплавов. Одним из недостатков метода механоактивации является загрязнение активируемой смеси материалом мелющих тел, которое может достигать 10 масс. % при длительной обработке, а также малый выход продукта.

Силовое СВС-компактирование

Одним из перспективных направлений в развитии СВС-технологий является совмещение СВС-процесса с прессованием горячего продукта [76, 88, 89] или силовое СВС-компактирование. Преимущества данного метода заключаются в получении плотного интерметаллидного сплава при малых энергозатратах, высоких скоростях реакции. Этот метод позволяет получать практически

беспористые твердые сплавы Существенное снижение пористости достигается при механическом воздействии на горячие продукты синтеза. Для создания механических усилий используются гидравлические прессы, способные обеспечить удельное давление при прессовании 1000 кг/см^2 . Типичной продукцией этого метода являются твердосплавные валки, фильеры, пресс-оснастки, бронепластины, электроды, режущие пластины из твердого материала и т. д.

СВС-экструзия

Метод, позволяющий получать профилированные изделия (электроды, сверла, валки, высокотемпературные нагревательные стержни, камнеобрабатывающий и другой инструмент) из твердых сплавов и материалов на их основе. Процесс экструзии является разновидностью способа силового воздействия на конечный продукт синтеза и сочетает в себе горение экзотермической шихты и выдавливание горячих продуктов синтеза через профилированное отверстие [90, 91]. Разработан технологический процесс СВС-экструзии, сочетающий горение в режиме СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) со сдвиговым деформированием. Перспективность использования этого метода обусловлена возможностью за десятки секунд (вместо часов, как в порошковой металлургии) проводить синтез материала из порошков исходных компонентов и формовать изделие заданного размера и формы в одну технологическую стадию. Метод СВС-экструзии является наукоемким и открывает принципиально новый подход в организации технологического процесса получения длинномерных изделий из хрупких и трудно деформируемых порошков тугоплавких неорганических соединений.

Газотранспортное нанесение покрытий

В этом процессе используются шихтовые составы со специально введенными добавками, обеспечивающими протекание в ходе СВС газотранспортных реакций [92]. Благодаря этим добавкам, часть участвующих в процессе веществ переходит в газовую фазу и осаждается на поверхности помещенных в шихту деталей,

образуя прочное тонкое покрытие с толщиной, регулируемой в пределах 5-150 мкм. В настоящее время наиболее распространены два типа СВС-покрытий: хромкарбидные и хромборидные на стальные детали и нитридтитановые на твердые сплавы.

1.3 Интерметаллиды системы Ti-Al

1.3.1 Интерметаллиды на основе двойной системы Ti-Al

На рисунке 1.1 изображена диаграмма фазового равновесия двухкомпонентной системы Ti-Al [93].

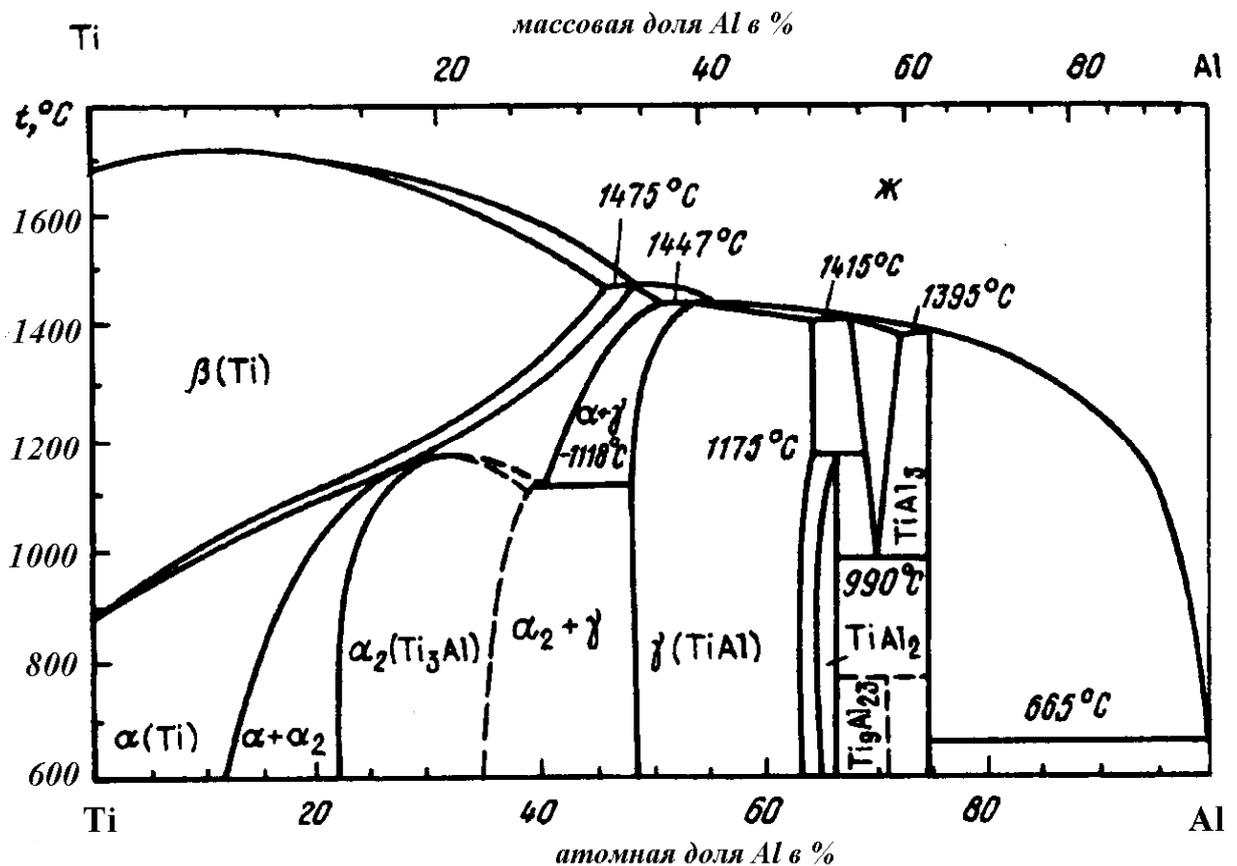


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Ti-Al [93]

Из промежуточных фаз, образующихся в системе Ti-Al, наиболее изученными и представляющими наибольший интерес являются алюминиды титана составов: Ti_3Al , TiAl и TiAl_3 . В богатой титаном области происходят два перитектических превращения: $\text{ж} + \beta \rightarrow \alpha$ (при 1475 °C) и $\text{ж} + \alpha \rightarrow \gamma$ (при 1447 °C); в результате второго превращения образуется интерметаллид TiAl (γ -фаза).

Область гомогенности этого интерметаллида, как видно из диаграммы, довольно велика. Фаза γ , область существования которой находится почти в центре диаграммы и занимает при комнатной температуре область составов от 49 ат. % Al до ~ 55 ат. % Al, обладает упорядоченной тетрагонально искаженной гранецентрированной структурой $L1_0$, аналогичной сверхструктуре CuAu, в которой плоскости $\{100\}$, заполненные атомами титана, чередуются с плоскостями, занятыми атомами алюминия. Периоды решетки γ -фазы: $a = 0,3984 - 0,3949$ нм; $c = 0,4065 - 0,4089$ нм. Интерметаллид TiAl относят к бертоллидам, то есть фазам на основе интерметаллидов, для которых на кривых состав-свойства нет сингулярных точек [94, 95]. На диаграммах состав – свойство бертоллидных фаз могут наблюдаться максимумы или минимумы свойств, но они не носят сингулярного характера и их положение зависит от температуры и давления. Бертоллиды представляют собой соединения в состоянии диссоциации или твердые растворы на основе мнимых интерметаллидов.

При более низкой температуре (1118 °C) наблюдается эвтектоидный распад α -фазы по схеме $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ и образуется интерметаллид Ti_3Al (α_2 -фаза), имеющий ГПУ кристаллическую структуру типа DO_{19} . Соединение Ti_3Al принадлежит к сверхструктурам Курнакова [20], то есть к таким соединениям, которые образуются в результате упорядочения атомов неупорядоченных твердых растворов при понижении температуры.

Эта структура схожа со структурой α -фазы (низкотемпературная модификация титана, существующая до 882,5 °C, периоды ГПУ решетки которой составляют: $a = 0,29503$ нм, $c = 0,46831$ нм), но отличается от нее упорядоченным расположением атомов титана и алюминия. Периоды решетки α_2 -фазы составляют: $a_{\alpha_2} = 2a_{\alpha}$; $c_{\alpha_2} = c_{\alpha}$ ($a_{\alpha} = 0,577$ нм; $c_{\alpha} = 0,462$ нм).

Интерметаллидная фаза $TiAl_3$ образуется в результате перитектического превращения при температуре 1395 °C и принадлежит к дальтонидам – фазам на основе интерметаллидов постоянного (определенного) химического, которым на кривых состав – свойство соответствует сингулярная, особая точка, положение которой не зависит от температуры измерения свойств. Он обладает

тетрагональной структурой типа DO_{22} (сверхструктура на основе структурного типа Cu) с периодами решетки: $a = 0,5425$ нм; $c = 0,8579$ нм и имеет плотность равную $3,31$ г/см³.

Высокая стойкость к воздействию окружающей среды сплавов на основе системы Ti-Al в широком интервале температур позволяет выделить их как уникальный класс материалов. Так, например, сплавы на основе Fe-Al подвержены воздействию окружающей среды даже при низких температурах, алюминиды ниобия окисляются уже при небольшом повышении температуры, многие силициды совсем не образуют защитную оксидную плёнку. Таким образом, на сегодняшний день сплавы на основе системы Ti-Al являются одними из самых многообещающих конструкционных материалов из разряда интерметаллидов, которые могут служить заменой суперсплавам [1]. А исследование тройных систем Ti-Al-Me (Me = переходные металлы) представляет интерес как для практических, так и для фундаментальных исследований.

1.3.2. Легирование сплавов на основе системы Ti-Al и тройные интерметаллидные системы Ti-Al-Me

Система типа Ti-Al-Me является основной тройной системой, на которой базируются почти все промышленные титановые сплавы, при этом обязательно присутствует Me-элемент, стабилизирующий β -титан. Легирование алюминием сплавов с титаном повышает точку фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$, к тому же алюминий хорошо растворим в бета-титане, что и приводит к повышению стабильности этой кристаллической модификации титана. Анализ тройных систем показывает, что в ряду V-Cr-Mn-Fe-Co-Ni-Cu происходит уменьшение размеров областей гомогенности твердого раствора на основе бета-титана. При этом наблюдается рост числа интерметаллидных соединений внутри изотермических треугольников, которые не соприкасаются со сторонами треугольника [96].

Алюминиды титана зарекомендовали себя как перспективные конструкционные материалы благодаря уникальному сочетанию свойств жаростойкости, прочности и малого удельного веса. Тем не менее повышенная хрупкость алюминидов титана является одним из недостатков, который

материаловеды пытаются устранить путем легирования различными металлами. Так, например, пластичные свойства алюминида $TiAl$ могут быть улучшены легированием Hf, Mo, Nb, Ta, V, W, Zr и некоторыми другими элементами.

Наилучшие результаты дает легирование алюминида Ti_3Al ниобием, так что система Ti_3Al-Nb является основополагающей при разработке сплавов на его основе. Ниобий понижает температуру перехода сплавов в β -область, причем при легировании β -фазы ниобием неупорядоченный твердый раствор переходит в упорядоченное состояние с кубической решеткой. Полностью упорядоченная структура образуется вблизи состава Ti_2AlNb (орто-фаза). Растворимость ниобия в α -фазе при 900-1000 °C составляет примерно 12,5 % (ат.) или 24 % (масс.). Орто-фаза представляет собой твердый раствор на основе интерметаллида Ti_2AlNb с ромбической структурой. Ниобий существенно повышает пластичность интерметаллида Ti_3Al , несколько снижая жаропрочность. Повышение пластичности Ti_3Al при легировании ниобием объясняют некоторым уменьшением степени порядка.

В работе [97] было показано, что для системы Ti-Al-Co при старении наиболее эффективно упрочняются сплавы с содержанием 4-9 вес. % Co. А увеличение содержания кобальта в отожженных сплавах сопровождается повышением предела прочности. Сплавы тройной интерметаллидной системы Ti-Al-Fe активно начали использоваться еще с 40-х годов прошлого столетия [1, 98, 99]. Эти сплавы обладают уникальной комбинацией свойств: низкой плотностью, прочностью, жаростойкостью, устойчивостью к окислению, а также биологической совместимостью с живыми тканями, благодаря чему активно используются в аэрокосмической промышленности [1], в медицине в качестве хирургических имплантов [100], как ловушки водорода [101] и т.д.

Соединения на основе системы Ti-Al-Cu зарекомендовали как жаростойкие материалы, имеющие низкую плотность и хорошую обрабатываемость в сочетании с низкой стоимостью [102]. Такие сплавы, обладающие отличной механической прочностью наряду с высокой термо- и электропроводимостью при повышенных температурах, особенно востребованы для микроэлектроники и

электротехнической промышленности, а медь в этой связи представляется наиболее подходящим металлом для создания таких сплавов. Кроме того, медь Cu повышает устойчивость материала к коррозионному воздействию.

Для повышения износостойкости деталей на основе как медных, так и алюминиевых сплавов при высоких температурах используют покрытия на основе купридов титана [103, 104]. Появление интерметаллида Cu_2TiAl (фаза Гейслера) в структуре зоны взаимодействия в системах Ti-Cu-Al приводит к повышению твердости получаемого на поверхности меди покрытия [105], улучшает функциональность сплавов с памятью формы [106]. На основе теоретических расчетов по первому принципу плотности состояний и учитывая короткую длину диффузии спина немагнитное соединение Cu_2TiAl (ХТА) может использоваться в качестве проводящего слоя для всех магниторезистивных устройств псевдоспиновых клапанов, перпендикулярных к току к плоскости сплава Гейслера и является перспективным материалом для электроники [4]. В последнее время особенный интерес вызывают тройные интерметаллидные соединения со специальными свойствами, такими как спиновая поляризация, магнитооптический и магнитокалорические эффекты, память формы [107, 108], к которым относятся сплавы Гейслера.

1.3.3. Тройная система Ti-Al-Co

Впервые исследование системы Ti-Al-Co было проведено авторами [109], которые подготовили 110 сплавов, выплавленных из йодида титана (99,97 %), кобальта (99,9 %) и алюминия (99,997 %) в атмосфере гелия в дуговой печи с W-электродом, с использованием водоохлаждаемой медной формы. Все полученные продукты тройной системы Ti-Al-Co исследовались методами рентгеновского, дилатометрического, термогравиметрического анализа.

Авторы обнаружили две тройные фазы: TiCo_2Al и фазу Ti_2CoAl_2 , имеющую узкий диапазон гомогенности. Образцы, отожженные при 600 °C, имели тот же состав, что и отожженные при 800 °C. Фаза TiCo_2Al является фазой Гейслера, фаза Ti_2CoAl_2 относится к типу $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$. Фазовые равновесия в части Co-Ti были исследованы [110]. Результаты этих исследований подтверждают существование

в системе целой группы интерметаллидов: AlTi_3 , AlTi , Al_2Ti , Al_3Ti , AlCo , Al_5Co_2 , Al_9Co_2 , $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, TiCo_2 , Ti_2Co , TiCo , TiCo_3 при температурах ниже шестисот градусов цельсия. Кроме того, отмечено присутствие двух тройных интерметаллических соединений (AlCo_2Ti и $\text{Al}_{15}\text{Co}_8\text{Ti}_6$). Вычисление по температурной зависимости скорости эффективной энергии активации процесса дало результат в интервале 8,4-12,5 кДж/моль на этой стадии, согласно результатам анализа литературных данных для этой системы, при этом сведений о смачиваемости алюминия к кобальту практически нет.

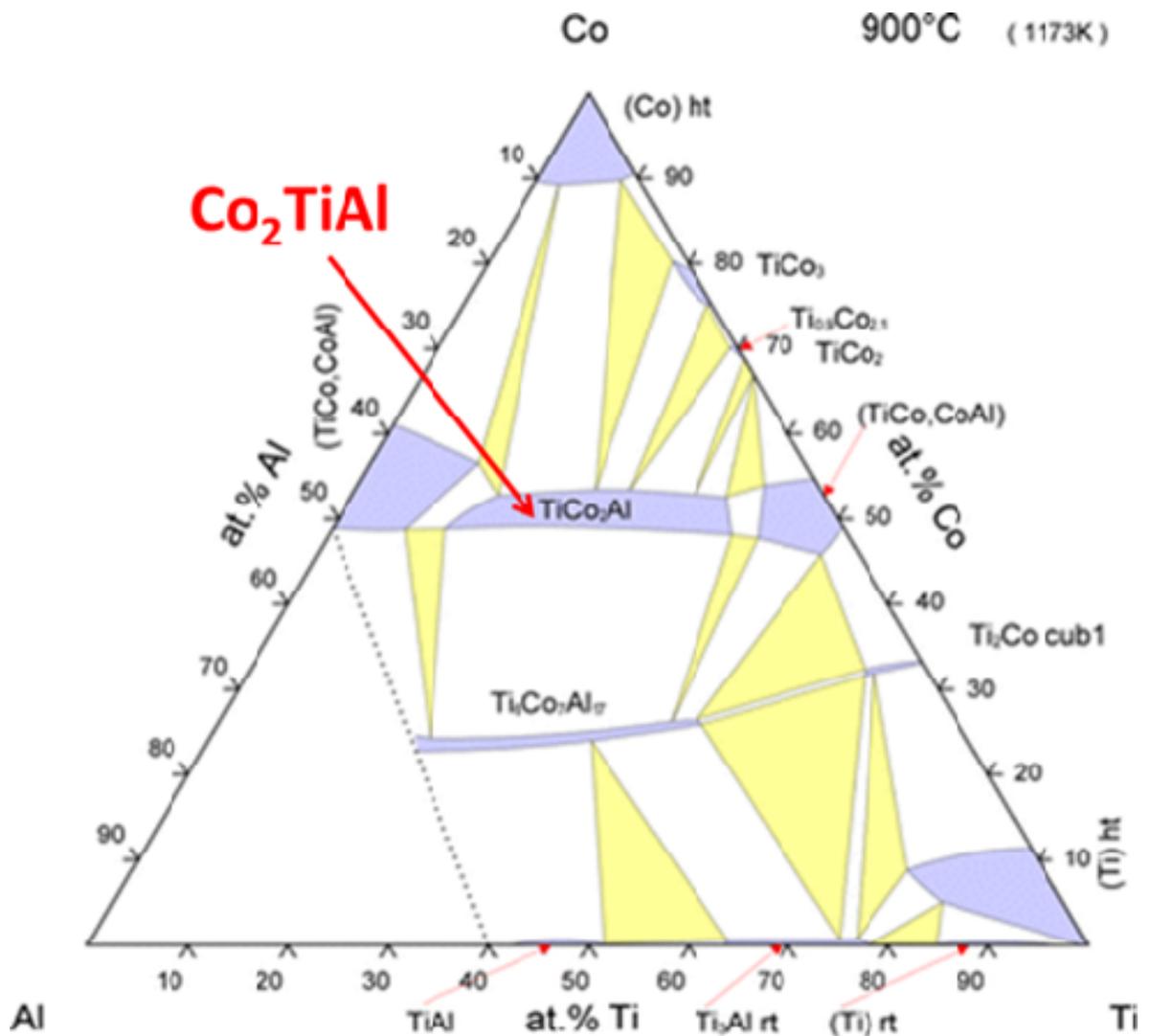


Рисунок 1.2 – Изотермическое сечение фазовой диаграммы Ti-Al-Co при 900 °C [111]

Закономерности взаимодействия компонентов в тройной системе Ti-Al-Co и их физико-химические аспекты приведены в [111]. На рисунке 1.2 представлено

изотермическое сечение тройной диаграммы Ti-Al-Co при 900 °C. Как можно увидеть, соединение Co_2TiAl имеет довольно узкую область гомогенности.

Фазовые равновесия в сечении TiCo-TiCo₂Al (Co = 52 ат. %) также были исследованы в [112] и выявлены корреляции микроструктур и механических свойств. Более того, проводилось исследование с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии для обнаружения антифазной доменной структуры, появляющейся во время упорядочения в закаленных сплавах. Эти исследования также подтвердили существование непрерывного раствора в сечении TiCo-TiCo₂Al. В работе [113], что композитные пленки TiAlCo полученные методом плазменного напыления на металлические подложки, служат в качестве поглотителей электромагнитного излучения. В работе [114] исследовались явления диффузионного переноса в системе Ti-Al-Co. Выведены температурные зависимости диффузии элементов для сплавов определенного состава. Результаты показали, что Co в тройном сплаве диффундирует быстрее, чем Al.

1.3.4. Тройная система Ti-Al-Fe

Множество экспериментальных исследований по определению фазового равновесия в системе Ti-Al-Fe было проведено начиная с 1940-х годов. Диаграмма состояния системы детально исследована в области сплавов, богатых титаном и алюминием [115]. Сплавы изучали методами микроструктурного, рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов, проводили измерение температур плавления и микротвердости. Сплавы выплавляли из иодидного и губчатого титана, электролитических железа и алюминия чистотой 99,99 % в электродуговой печи в атмосфере аргона. В системе обнаружено три тройных соединения (TiAlFe_2); (TiAl_2Fe) и ($\text{Ti}_8\text{Al}_{22}\text{Fe}_3$). Эти соединения плавятся конгруэнтно при 1270, 1240 и 1330 °C соответственно. Изотермический разрез при 800 °C (рисунке 1.3) характеризуется большой сложностью в распределении фазовых областей и широкими областями гомогенности на основе железа и двойных соединений TiFe и TiFe₂. При 800 °C растворимость алюминия в этих

соединениях составляет 25 и 37 % (ат.) соответственно, а при 20 °С в соединении TiFe растворяется до 20 % (ат.) Al.

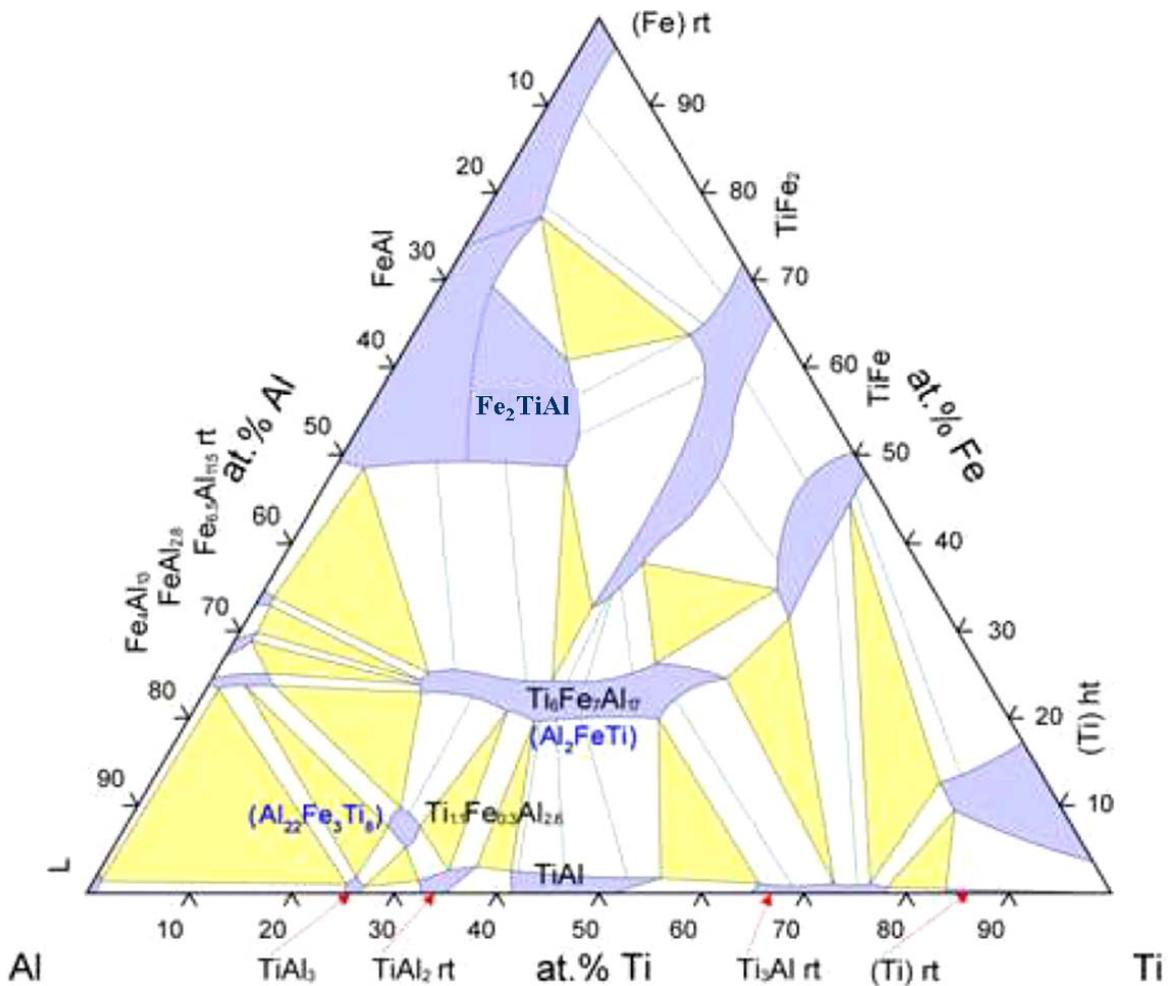


Рисунок 1.3 – Изотермическое сечение тройной диаграммы Ti-Al-Fe при 800 °С [98]

Железо Fe является по отношению к титану Ti эвтектоидообразующим β -стабилизатором. Эвтектоидная реакция протекает примерно при 590 °С: β -Ti \leftrightarrow TiFe + α -Ti. Интерметаллидные соединения TiFe₂ и TiFe образуются при 1427 °С и 1317 °С. Особенностью системы Ti-Al-Fe является большая растворимости Al в бинарных интерметаллидных фазах Fe-Ti. В фазе Лавеса типа C14 Fe₂Ti более двух третей Fe может быть замещено Al. В работах [116-118] была показана возможность формирования тройного интерметаллидного соединения Fe₂TiAl (соединения Гейслера). Фаза Гейслера L2₁ согласно [119] твердым раствором

титана в интерметаллиде Fe_3Al по сути является, с максимальной растворимостью титана в этом интерметаллиде (25 ат. %).

1.3.5. Тройная система Ti-Al-Cu

Экспериментальные исследования фазового равновесия в системе Ti-Al-Cu проводили, начиная с 1930-х годов, и этому посвящено большое количество работ [120-123]. При этом наиболее изученной является область высокого содержания Cu. На рисунке 1.4 представлен изотермический срез частичной фазовой диаграммы тройной системы Ti-Al-Cu при температуре 800 °C [123].

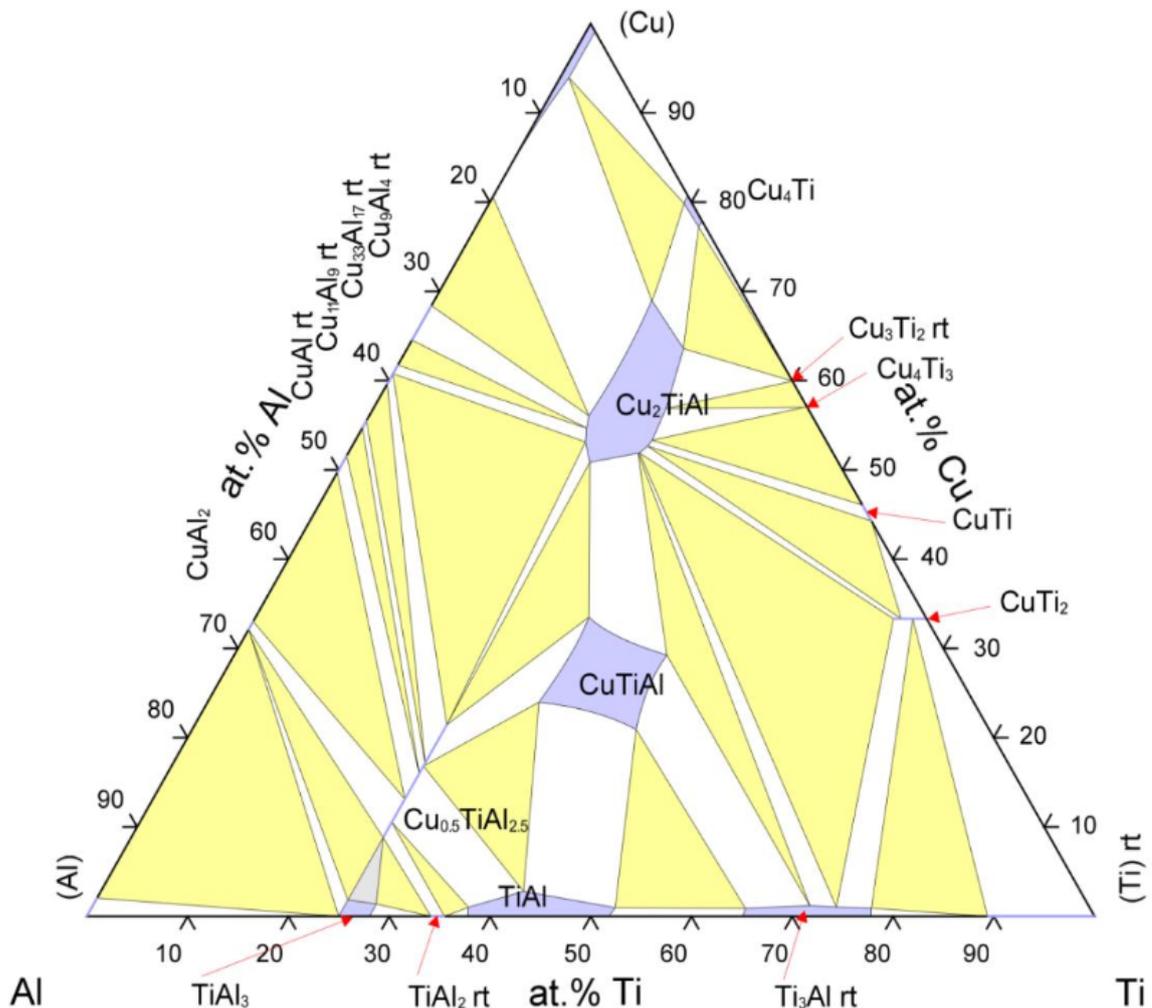


Рисунок 1.4 – Изотермическое сечение фазовой диаграммы состояния Ti-Al-Cu при 800 °C [123]

Помимо существующих в двойных системах (Cu-Ti, Cu-Al, Ti-Al) [93] интерметаллидных соединений на фазовой диаграмме тройной системы Ti-Al-Cu

построенной по точкам ликвидуса, существует 26 точек ликвидуса и 3 сложных химических соединения: $\tau_1 - \text{Cu}_2\text{TiAl}$, $\tau_2 - \text{TiCuAl}$ и $\tau_3 - \text{Ti}_2\text{CuAl}_5$.

В сплавах Ti-Al-Cu в интервале температур 1280 – 550 °С наблюдаются 21 четырехфазное нонвариантное превращение с участием жидкой фазы и две четырехфазные реакции, включающие только твердые фазы. Характерной особенностью системы является рост числа интерметаллических соединений внутри треугольника, которые не соприкасаются с его сторонами. Можно отметить, что практически все «внутренние» соединения обладают кубической или гексагональной сингонией [123].

1.4. Свойства и применение сплавов Гейслера

В 1898 году немецкий металлург Фриц Гейслер (Fritz Heusler) обнаружил, что некоторые тройные интерметаллидные соединения, состоящие из немагнитных элементов, проявляют свойства ферромагнетиков. В дальнейшем такое явление наблюдалось и у ряда других тройных интерметаллидов со схожей структурой, а данный вид соединений получил название от имени их первооткрывателя.

В настоящее время сплавами Гейслера называют тройные интерметаллические соединения общей формулы X_2YZ , где X - 3d-переходные металлы (Fe, Co, Ni, Cu, Zn), 4d-металлы (Ru, Rh, Pd, Ag, Cd) и 5d-металлы (Ir, Pt, Au), а Y и Z-элементы Y – это 3d-элементы (Ti, V, Cr, Mn), 4d (Y, Zr, Nb), 5d (Hf, La), а также лантаноиды (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) третьей и четвертой группы таблицы Менделеева. Также выделяют тройные интерметаллидные соединения общей стехиометрии 1:1:1, именуемые сплавами полу-Гейслера (Half-Heusler alloys).

Место «Z» обычно занято p-элементами побочной подгруппы группы III, IV, V. В таблице Менделеева, представленной на рисунке 1.5 выделены элементы, которые могут входить в состав сплавов Гейслера [3]. Их общее количество чуть превышает 1,5 тысячи, а к сегодняшнему моменту синтезировано около 400. В 80-х годах XX века было объявлено об открытии в некоторых сплавах полуметаллического поведения: присутствие на поверхности Ферми электронных состояний только с одним направлением спина. В настоящее время данное

свойство позволяет рассматривать сплавы Гейслера как один из перспективных материалов для применения в спинтронике. Позднее в сплавах было найдено мартенситное превращение - фазовый переход I рода, связанный с изменением [124].

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Рисунок 1.5 – Элементы, входящие в сплавы Гейслера XYZ. Элементы X, Y и Z обозначены красным, синим и зеленым цветом соответственно [3], где X – это 3d переходные металлы (Fe, Co, Ni, Cu, Zn), и актиноиды (U)

В дальнейшем превращения данного типа были открыты в других сплавах при определенном соотношении между элементами. Наличие мартенситного перехода приводит к появлению целого ряда эффектов, таких как колоссальное магнитосопротивление, магнитная и немагнитная память формы, отрицательный магнитокалорический эффект, эффект обменного смещения и т.д. Все разнообразие эффектов [3], наблюдаемых в сплавах Гейслера, представлено на рисунке 1.6. Новые свойства и возможные области применения сплавов Гейслера появляются постоянно; как последний пример – использование данных уникальных материалов еще и в качестве топологических изоляторов [125, 126].

Оказалось, что свойства многих соединений Гейслера можно легко предсказать по количеству валентных электронов.



Рисунок 1.6 – Свойства и применения сплавов Гейслера [3]

Чрезвычайно гибкая электронная структура этих интерметаллидов предлагает набор инструментов, позволяющий реализовать необходимые, но при этом явно противоречащие друг другу функции в одном тройном соединении. На их базе можно создавать многофункциональные устройства, т.е. сочетающие две или более функций, к примеру, комбинация сверхпроводимости и топологических граничных состояний произведут революцию в технологических приложениях. Подгруппа более 250 полупроводников имеют большое значение для разработки новых материалов для энергетических технологий. Их ширину запрещенной зоны можно легко настроить от нуля до 4 эВ путем изменения химического состава. Таким образом, большой интерес вызвали исследования в области разработки термоэлектрических материалов и элементов солнечных батарей [127-130]. Также

Matsubara представил широкий ряд многофункциональных применений сплавов Гейслера, обусловленных их необычными магнитооптическими, магнитоэлектронными и магнитокалорическими свойствами. Наиболее ярким примером является сочетание магнетизма и исключительных транспортных свойств в устройствах спинтроники [30]. Дальнейшие исследования и понимание структуры, электронной конфигурации и свойств сплавов Гейслера позволит в полной мере воспользоваться их чрезвычайно высоким потенциалом.

Работы в данном направлении проводятся в МГУ им. М.В. Ломоносова, НИТУ «МИСиС», Челябинском госуниверситете «ЧелГУ», НИУ "МИЭТ" и др.

1.4.1. Получение сплавов Гейслера методом СВС

Работы, посвященные получению сплавов Гейслера методом СВС как альтернатива энергоемкому и длительному процессу дуговой плавки, появились лишь в последние два года и их крайне мало [131, 10-12].

В работе [10] впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в сочетании с искровым плазменным спеканием (ИПС) были получены сплавы Гейслера $ZrNiSn$ и $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$. Данные сплавы, относящиеся к термоэлектрическим материалам, демонстрируют большой потенциал для использования их в производстве электроэнергии при средних и высоких температурах благодаря своим превосходным термоэлектрическим свойствам, прочным механическим свойствам и хорошей термической стабильности. Проведенный в работе анализ термодинамических и кинетических процессов показал, что реакция СВС в тройном сплаве $ZrNiSn$ отличается от реакций в обычных двойных системах. Она состоит из серии реакций СВС и массопереноса, запускаемых СВС-синтезом бинарной системы $Ni-Sn$, что в конечном итоге приводит к образованию однофазного тройного соединения $ZrNiSn$ за очень короткое время, таким образом сокращая период синтеза с нескольких дней до часа. Кроме того, появляющиеся атомы Ni в междоузлиях в структуре интерметаллидного сплава вследствие неравновесности (из-за высоких температур и скоростей реакции в процессе СВС), одновременно увеличивают электропроводность и снижают теплопроводность, что

благоприятно сказывается на термоэлектрических свойствах. Максимальная термоэлектрическая добротность (ZT) сплава $ZrNiSn_{1-x}Sb_x$, полученного методом СВС в сочетании с ИПС, достигала 0,7 при 870 К. Таким образом, результаты, приведенные в работе [10] демонстрируют новые возможности для быстрого и недорогого изготовления термоэлектрических материалов на основе сплавов Гейслера.

Работа [11] посвящена получению термоэлектрических материалов на основе сплавов Гейслера Fe_2TiSn . Методом СВС с последующим искровым плазменным спеканием были синтезированы составы $Fe_2Ti_{1-x}SnV_x$, $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$ ($x = 0; 0,10; 0,15; 1,0$). Было показано, что формирование примесной фазы Fe_2Ti снижает как минимум на порядок удельное электрическое сопротивление материала, при этом коэффициент Зеебека остается неизменным в диапазоне от 3 до $8 \mu V \cdot K^{-1}$.

В исследовании [132] метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза был использован для получения современных полупроводниковых сплавов полу-Гейслера n -типа $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn_{0.985}Sb_{0.015}$ и p -типа $Zr_{0.5}Hf_{0.5}CoSb_{0.8}Sn_{0.2}$ в относительно больших объемах материалов (более 100 г), перспективных в качестве восстановителей промышленных отходов тепла. Применение метода СВС за счет неравновесности реакций, протекающих в течение процессов горения, позволило снизить теплопроводность образцов, за счет формирования плотных массивов дислокаций в полупроводниках и рассеивания теплопроводных фононов. Тем самым это увеличило показатели преобразования энергии до рекордно высокой эффективности: 9,6 % и 12,4 % - соответственно самых высоких значений, указанные для сплавов полу-Гейслера в литературе. Таким образом, данные работы [132] документируют технологические основы метода производства высокоэффективных термоэлектрических сплавов на основе сплавов полу-Гейслера.

Как видно из представленных немногочисленных работ, применение СВС для синтеза функциональных сплавов Гейслера позволяет добиться улучшенных характеристик данных интерметаллидов в сравнении со сплавами, получаемыми

другими способами, наряду со значительным упрощением технологического процесса синтеза, сокращением энергопотребления и времени.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

Обзор и анализ литературы, представленный в Главе 1, позволяет сделать следующие выводы.

1. В настоящее время среди практически значимых для создания промышленных материалов сплавы на основе системы Ti-Al занимают особое место. Исследование тройных систем Ti-Al-Me (Me = переходные металлы) представляет интерес как с практической точки зрения, так и для фундаментальных исследований.
2. Интерметаллидные сплавы на основе фаз Гейслера активно исследуются в последнее время благодаря целому комплексу уникальных физических свойств, таких как гигантское магнитосопротивление, эффект Холла, спиновая поляризация, ферро-, антиферро- и ферримагнетизм, полупроводниковые свойства и др.
3. Изучение свойств данного класса материалов и их функциональная зависимость от химического состава и структуры соответствующего соединения является перспективной задачей для современной электроники. Так применение электрофизических свойств, присущих данным материалам, даст новые пути для создания более совершенных компонент современной электронной техники.
4. Одним из эффективных способов получения интерметаллидов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), при этом использование его для получения сплавов Гейслера практически не изучено.
5. Быстрый нагрев, высокие температуры и скорости реакции достигаемые во время процессов СВС могут оказывать особое влияние на свойства синтезируемых данным методом интерметаллидных сплавов. В связи с этим

изучение механизмов фазообразования, структуры и свойств сплавов Гейслера, полученных методом СВС является интересной материаловедческой задачей.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА

2.1 Исходные реагенты и приготовление смесей и образцов

Для проведения СВС-экспериментов использовались порошки различных металлов определенной дисперсности и степени чистоты. Характеристики исходных порошков металлов, использованных в данной работе, представлены в таблице 2.1. Гранулометрический состав исходных порошков контролировался также с помощью лазерного анализатора размера частиц «Микросайзер - 201С».

Таблица 2.1. Характеристика исходных реагентов

№	Вещество	Марка	Размер частиц, мкм	Чистота, масс. %
1	Титан	ПТМ-1	20 - 40	99,0
2	Титан	ПТОМ-1	10 - 20	99,0
3	Алюминий	АСД-4	< 20	98,0
4	Алюминий	АСД-1	20-40	98,2
5	Кобальт	EFS1	7	99,97
	Кобальт	ПК-1у	< 71	98,35
6	Железо	Железо карбонильное	< 10	99,4
7	Железо	Порошок железа крупный	40 - 60	99,6
8	Железо	Порошок железа средний	20 - 40	99,0
9	Медь	ПМС	< 60	99,4

Для проведения экспериментов в инертной среде использовался технический аргон Ar.

СВС-эксперименты проводились с тремя реакционными системами: Co-Ti-Al, Fe-Ti-Al, Cu-Ti-Al. В таблице 2.2 представлен композиционный состав реакционных смесей, использованных в экспериментальной работе.

Таблица 2.2. Состав реакционных смесей

№	Система	Масс. %					Моль. %				
		Ti	Al	Co	Fe	Cu	Ti	Al	Co	Fe	Cu
1	Co-Ti-Al	24,84	13,99	61,16	0	0	25	25	50	0	0
2	Fe-Ti-Al	25,67	14,46	0	59,87	0	25	25	0	50	0
3	Cu-Ti-Al	23,71	13,36	0	0	62,93	25	25	0	0	50

Порошки металлов смешивались двумя способами:

- в фарфоровой ступке до получения однородной смеси (время смешения приблизительно 10 мин.), контроль однородности проводился визуально;
- в планетарной шаровой мельнице с использованием мелющих шаров из оксида циркония (отношение массы смеси к массе шаров 4:1), продолжительностью от 1 до 20 мин.

Из порошковой навески (массой 5 г) при помощи гидравлического пресса (максимальное усилие 2 т) прессовались образцы следующих форм и размеров:

- цилиндрические с диаметром 12 мм, высотой 10-12 мм до относительной плотности $\rho_{\text{отн.}} = 0,60 - 0,69$);
- цилиндрические диаметром 3 мм, $h = 1,5 - 2,0$ мм;
- прямоугольного сечения размером 13 на 30 мм.

Для специальной серии экспериментов проводилось прессование слоевых образцов типа «сэндвич» (одновременное прессование в пресс-форме порошковых смесей (Fe+Al) и (Ti+Al)).

2.2 Гранулометрический контроль

Дисперсность исходных порошков металлов определялась с помощью лазерного анализатора частиц «Микросайзер - 201С». Диапазон измерений составлял 0,2 - 600 мкм. По результатам анализа определялась зависимость весовой доли частиц

в процентах (%) от их диаметра D (мкм), которая выводилась в форме гистограммы и таблицы. За средний размер частиц бралось значение D_{50} – диаметр частиц (мкм), определяющий границу, для которой суммарное значение объемной доли частиц, имеющих меньший диаметр, составляет 50 %.

2.3 Термодинамический анализ по программе «Thermo»

Для оценки термодинамического равновесия в экспериментальных многокомпонентных гетерофазных системах проводился предварительный термодинамический анализ с использованием программы «Thermo» [133], которая предназначена для определения возможного состава неорганических продуктов синтеза (конденсированных и газообразных) и адиабатической температуры горения системы. В состав программы входит банк данных термодинамической информации. Расчёт характеристик равновесия осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе с учётом их концентраций.

2.4 Методика проведения модельных СВС-экспериментов

Эксперименты проводились в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в реакционных печах:

- трехзонная трубчатая печь с программируемым нагревом (модель «Instron-3112») в протоке аргона, рисунок 2.1(а);
- печь вакуумного универсального поста (синтез проводился как в вакууме $13,3 \cdot 10^{-3}$ Па, так и в атмосфере аргона $p = 10^5$ Па), рисунок 2.1(б).

На рисунке 2.2 представлена принципиальная схема экспериментальной установки для проведения СВС-экспериментов.

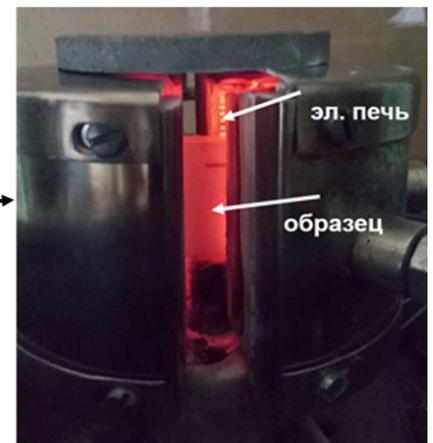
Спрессованные образцы помещались в реакционную печь (рисунок 2.1(а)), где проводился нагрев со скоростью 100 - 200 К/мин до момента инициирования СВС-реакции. Продувка аргоном осуществлялась в течение всего процесса синтеза. После инициирования СВС-реакции нагрев реакционной печи отключали. Сгоревший образец охлаждается в кварцевом песке на воздухе.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 2.1 – Экспериментальные установки для проведения СВС-экспериментов:

(а) трубчатая печь с программируемым нагревом; (б) реакционная камера вакуумного универсального поста; (в) электрическая печь (увеличенный фрагмент)

При проведении экспериментов на ВУПе (вакуумный универсальный пост) реакционная печь (рисунок 2.1(б,в)) накрывается термостойким кварцевым колпаком с высокой прозрачностью, что позволяет визуально наблюдать за экспериментом и производить видеозапись (рисунок 2.2).

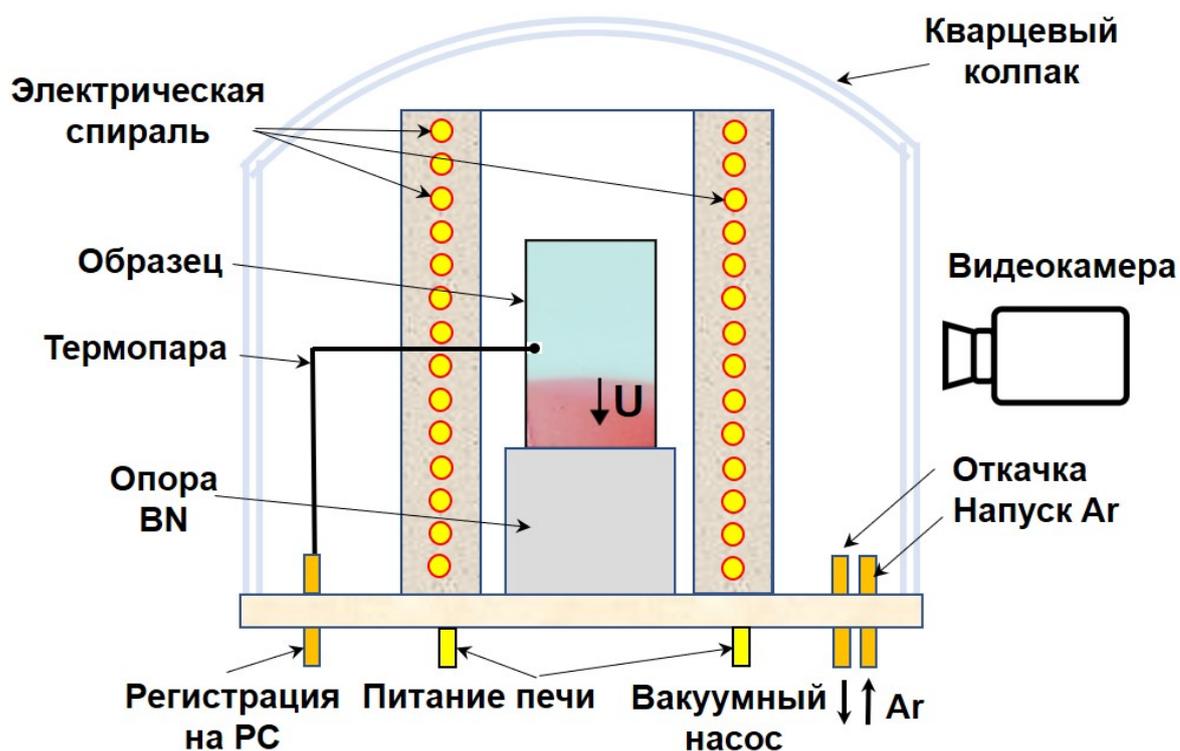


Рисунок 2.2 – Схема установки для проведения СВС-экспериментов

Конструкция ВУПа позволяет проводить эксперименты как в вакууме, так и в атмосфере аргона. Термопары устанавливали на нижней границе образцов в предварительно сделанном углублении. По результатам температурных измерений строились температурные профили процесса синтеза. Скорость горения определялась с использованием покадрового анализа видеозаписи процесса.

2.4.1 Синтез материалов методом СВС-прессования

Для получения плотных беспористых образцов в работе также применялся метод СВС-прессования, заключающийся одновременном приложении давления (до 80 т) к горячему продукту. Шихтовую заготовку диаметром 30 и высотой 16 мм прессовали до относительной плотности 0,6 и помещали в реакционную пресс-форму (рисунок 2.3).

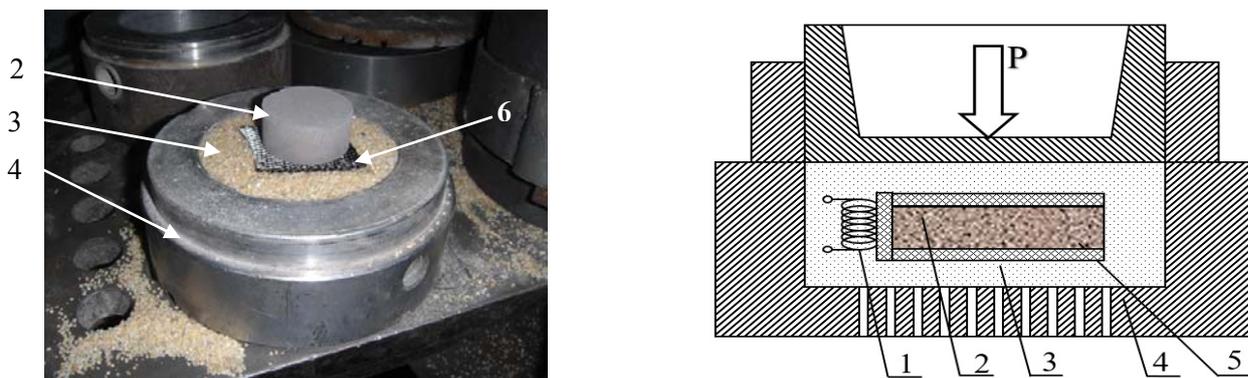


Рисунок 2.3 – Экспериментальная установка и схема СВС-прессования:
 1 – вольфрамовая спираль; 2 – реакционная смесь; 3 – теплоизолирующая среда, передающая давление (SiO_2); 4 – пресс-форма; 5 – «химическая печька» на основе смеси ($\text{Ti}+2\text{V}$) смесь; 6 – графитовая фольга

Реакцию СВС инициировали на цилиндрической поверхности образца с помощью вольфрамовой спирали, раскаленной электрическим током. СВС-компактирование включает две стадии: экзотермический синтез при давлении сжатия 10 МПа и прессование целевого продукта при давлении 100 МПа [88]. Выбор двухстадийного режима прессования обусловлен влиянием примесного газа, выделяющегося в ходе экзотермического взаимодействия. Давление сжатия на первой стадии обеспечивает максимальную скорость горения реакционной смеси и удаление примесного газа, выделяющегося в ходе экзотермической реакции и препятствующего консолидации целевого продукта. Продолжительность первой стадии зависит от состава реакционной смеси и соответствует времени ее горения, а второй – времени компактирования горячего керамического композита, в течение которого синтезированный продукт проявляет способность к деформированию.

Для повышения эффективности компактирования продуктов синтеза исходную шихтовую заготовку помещали в реакционную пресс-форму между слоями химической печи (рисунок 2.3 (5)), дающей дополнительный нагрев конечного продукта. Для предотвращения контактного взаимодействия между продуктами горения «химической печи» и исходной шихтовой заготовки, слои разделялись графитовой фольгой (рисунок 2.3 (6)). В качестве химической печи

использовались таблетки, спрессованные из стехиометрической смеси порошков титана и бора, экзотермическая реакция в химической печи осуществлялась по схеме: $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$. Соотношение масс шихтовой заготовки и «химической печи» составляло 1:2. Адиабатическая температура горения «химической печи» составляет 3500 К. Время прессования (выдержки под давлением) – 1,5 - 3,0 секунды.

После проведения синтеза пресс-форма разгружалась, и продукты синтеза охлаждались в засыпке кварцевого песка на воздухе. Синтезированные образцы разрезались и шлифовались на плоскошлифовальном станке для получения плоскопараллельных опорных поверхностей. Для получения образцов необходимой геометрической формы для проведения различных исследований использовали двухкоординатный электроэрозионный проволочно-вырезной станок. Резка осуществлялась латунной проволоки диаметром 0,2 мм в рабочей ванне, заполненной водой. В дальнейшем проводилась сушка и очистка образцов.

2.4.2. Температурные измерения в процессах горения

Измерение температуры проводилось с использованием вольфрам-рениевых термопар ВР5/ВР20 из 40 микронной проволоки с прокатанным до 20 мкм спаем и расположенной у нижнего основания образца (конец термопары углубляли на ~ 3 мм в образец). Для корректности измерений использовали дифференциальную термопару, один из спаев которой был помещен в термос со льдом, т.е. находился при температуре 0 °С. Показания измерений записывали с помощью АЦП L-780M, имеющего 16 дифференциальных каналов разрядностью 14 бит, максимальной частотой до 400 кГц. Диапазоны входного сигнала $\pm 5,0$ В, $\pm 1,25$ В, $\pm 0,3$ В, $\pm 0,08$ В. Частота записи - 1кГц.

2.4.3 Механоактивационная обработка реакционных смесей

Механоактивация (МА) смеси исходных порошков осуществлялась с использованием стальных шаров диаметром 8 мм при ускорении 90 g в планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в воздушной атмосфере. Перед МА в барабан помещалось 10 г смеси и 200 г шаров, таким образом,

соотношение массы шаров к массе смеси составляло 20 : 1. Продолжительность механоактивации составляла от 1 до 24 мин.

2.4.4. Проведение термообработки (ТО)

Термообработку (отжиг) синтезированных образцов проводили на специальном вакуумном универсальном poste (ВУПе), оборудованном печкой, позволяющей выдерживать длительную температуру до 1273 К (рисунок 2.4).

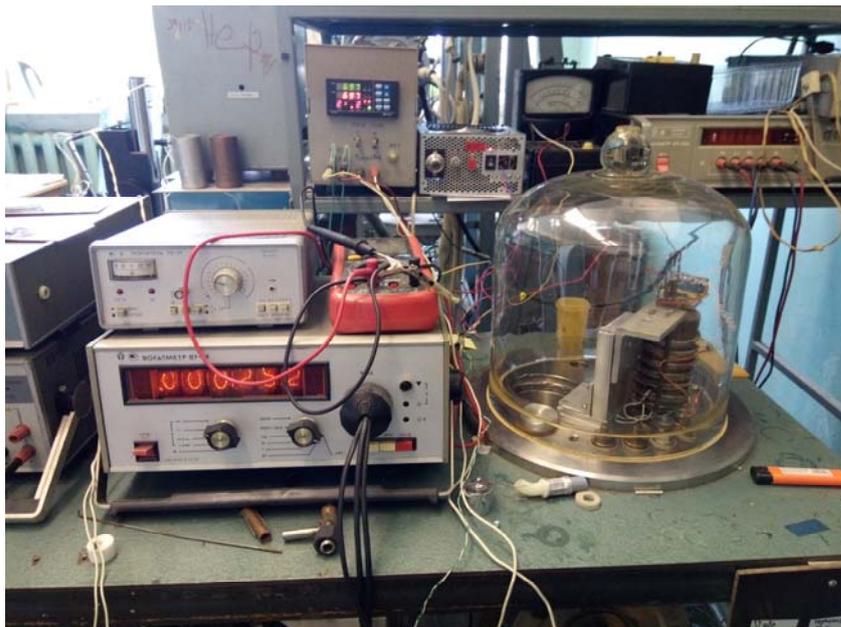


Рисунок 2.4 – Установка для проведения длительного отжига

Время отжига варьировалось от 15 минут до 6 часов. Реактор позволяет проводить отжиг как в вакууме при давлении $13,3 \cdot 10^{-3}$ Па, так и в атмосфере аргона 10^5 Па. Измерение температуры осуществляли при помощи хромель-алюмелевых термопар.

2.5. МЕТОДЫ АНАЛИЗА СИНТЕЗИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.5.1. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Определение фазового состава синтезированных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М на излучениях Fe K_{α} (для систем Co-Ti-Al и Fe-Ti-Al) и Cu K_{α} (для Cu-Ti-Al и Nb-Ti-Al) по стандартной методике (фокусировка Брегга-Брентано). Съемка дифрактограмм осуществлялась как с порошков (измельченный и просеянный через сито < 100 мкм продукт), так и с поверхности

шлифов образцов. Регистрация углов дифракции проводилась в интервале от 20 до 110 °. Период решетки синтезированного продукта определяли с помощью метода эталонов (в качестве эталона использовался Si). Уточнение атомной структуры и количественный анализ проводили методом полнопрофильного анализа в программном пакете PDWin НПП «Буревестник», фазовый анализ - по международной кристаллографической базе данных ICDD PDF-4 (2013).

2.5.2. Метод динамической рентгенографии

Для исследования динамики фазовых превращений использовался метод времени разрешающей рентгеновской дифракции (TRXRD), позволяющий в реальном времени регистрировать изменения фазового состава [134].

Исследования проводились на монохроматизированном излучении Fe K_α, в качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Образец, представляющий собой прямоугольную пластину размером 13 × 15 × 5 мм, помещался в печь сопротивления с окнами для прохождения рентгеновского излучения и смонтированную в реакционной камере. Первичный пучок направлялся на поверхность образца в его центральной части под углом ~ 20° и освещал площадку сечением 2 × 10 мм². Угловым интервалом регистрации составлял 35 – 78° в шкале 2θ. Регистрировали несколько последовательных серий, каждая из которых содержала 64 рентгенограммы и характеризовала эволюцию материала в течение нагрева и охлаждения образца. Регистрация температуры осуществлялась вольфрам-рениевой ВР5/ВР20 термопарой типа А1, спай которой касался поверхности образца в его центральной части. Эксперименты проводили в атмосфере гелия с избыточным давлением 0,2 атм. Скорость нагрева составляла 80 - 100 К/мин. После воспламенения образца нагрев внешним источником отключался.

2.5.3. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ

Исследования температурной стабильности фазового состава проводили *in situ* в высокотемпературной вакуумной камере НТК2000 «Anton Paar» (Anton Paar

GmbH, Австрия) на рентгеновском дифрактометре ARLX`TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) в интервале температур 25 – 600 °С.

Для регистрации дифрактограмм использовалось CuK_α излучение. Время изотермической выдержки при каждой температуре составляло 30 мин. Слой порошка синтезированного продукта толщиной около 100 мкм наносили на поверхность вольфрамовой пластины-нагревателя и проводили вакуумирование камеры до давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Регистрацию дифрактограмм проводили в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 40^\circ - 80^\circ$, шагом съёмки $0,02^\circ$ и временем набора 2 секунды в точке, без вращения образца. Скорость нагрева до температуры изотермической выдержки составляла $50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Режим нагрева задавали контроллером Eurotherm 2604 (Eurotherm Ltd, Англия) датчиком которого служила термопара BP5/20, приваренная к нижней поверхности вольфрамового нагревателя. Условия регистрации дифрактограмм были идентичны для всех образцов. Профильный анализ рентгенограмм, снятых после изотермической выдержки, проводили методом Ритвельда в программном пакете FULLPROF.

2.5.3. Времяпролетная масс-спектрометрия (TOF-SIMS)

Химический элементный состав поверхности синтезированного продукта, а также ионное картирование определяли с помощью метода времяпролетной масс-спектрометрии на вторично-ионном масс-спектрометре TOF-SIMS.5-100P, 206147 (Германия, ION-TOF GmbH). Массовый диапазон масс-спектрометра 1 - 10000 а.м., температурный диапазон 150 – 600 °С, разрешение по поверхности 60 нм, разрешение по глубине 3 нм. Спектрометр работал с двумя ионными пучками – импульсный пучок ионов Bi^+ с энергией 25 кэВ использовался для анализа, а послойное распыление образца проводилось ионами O^{2+} с энергией 2 кэВ. Перед исследованием проводилась предварительная очистка с помощью ионного травления кислородом в течение 15 с. Ток ионов кислорода был порядка 120 нА, пучок разворачивался в растр по площади 150×150 мкм и $49,8 \times 49,8$ мкм (50×50 мкм). Измерялась интенсивность различных атомарных и кластерных вторичных ионов положительной полярности. В качестве характеристических

вторичных ионов для исследуемых образцов выбирали вторичные атомарные ионы Ti^+ , Co^+ , Al^+ . Анализ спектра вторичных ионов с поверхности образца проводился в беспористой области.

2.5.4. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Исследования микроструктуры и элементный анализ синтезированных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения CARL Zeiss Ultra Plus на базе Ultra 55 (Германия) с приставкой для энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) INCA Energy 350 XT Oxford Instruments и растровом электронном микроскопе JСХА-733 JEOL. Разрешение энерго-дисперсионного детектора 123 эВ при 5,9 кэВ и позволяет регистрировать элементы от В (бора) до Рu (плутония).

Исследование микроструктуры и химического состава фаз в выбранной точке поверхности синтезированного образца проводили на специально подготовленных шлифах: поперечные срезы образцов шлифовали абразивной бумагой на основе карбида кремния (зернистостью от 80 до 1200) и полировали на круге алмазной пастой с минимальным размером зерна 0,5 мкм. Микрофотографии изломов позволяли выявить характерный тип разрушения и морфологию поверхности синтезированных материалов.

Для исследования особенностей диффузионного переноса химических элементов на образцах типа «сэндвич», а также для получения наглядной картины при исследовании элементного состава межзеренной прослойки, на основе энерго-дисперсионного анализа в выбранной области (шириной до 100 мкм) строились концентрационные профили распределения химических элементов (в относительных единицах).

2.5.5. Измерение удельного электросопротивления

Для проведения электрофизических исследований из синтезированных продуктов вырезались образцы прямоугольного сечения размером $1,5 \times 1,5 \times 16,0$ мм. Измерения зависимости удельного электросопротивления ρ от температуры T проводились в вакууме 1 Па в широком диапазоне температур 80 – 1273 К по

стандартной четырехточечной методике на постоянном токе, детально описанной в [135].

Для устранения влияния термо-ЭДС измерения проводились при прямом и обратном токе, после чего данные усреднялись. Измерения температуры T осуществлялись хромель-алюмелевой термопарой. Температура свободных концов термопары поддерживалась при температуре тающего льда. Экспериментальные данные через аналого-цифровой преобразователь (АЦП) при помощи специальной программы заносятся в компьютер для последующей обработки. Погрешность измерения температуры составляла ± 5 К, электросопротивления 2 - 3 %.

2.5.6 Измерения магнитных характеристик

Для исследования магнитных свойств синтезированных продуктов использовали различные методики.

Вибрационная магнитометрия - магнитные характеристики синтезированных продуктов измеряли на порошковых образцах с помощью вибрационного магнитометра M4500 (EG&G PARC, США) в магнитных полях до 0.8 МА/м при комнатной температуре. По результатам измерений строили кривую зависимости остаточной намагниченности от величины приложенного поля – петлю гистерезиса.

СКВИД-магнитометрия - температурные зависимости магнитного момента и петли гистерезиса для синтезированных образцов строились с помощью СКВИД - магнитометра MPMS 5 XL Quantum Design в диапазоне магнитных полей от - 5 Т до + 5 Т при температурах 2 К ÷ 300 К. Масса объемных образцов не превышала 35 мг.

Для определения температуры магнитного упорядочения (точки Кюри) измерялись зависимости магнитного момента M образца в двух режимах: охлажденные в нулевом поле (Zero-Field-Cooling, ZFC) и охлажденные в насыщающем поле 10 кОе (Field-Cooling, FC).

2.5.7. Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Регистрация фазовых превращений в экспериментальных системах и исследование их параметров проводилась с помощью прибора для дифференциально-термического анализа фирмы PERKIN (ТГ/ДТА STA 8000).

Система STA 8000 позволяет производить измерения в температурном диапазоне от + 15 °С до + 1600 °С и массой образцов до 1500 мг. Измерения проводятся в атмосфере аргона. Спрессованные из реакционной смеси цилиндрические таблетки размерами $d = 3,0$ мм, $h = 1,5 - 2,0$ мм помещаются внутрь тигля. Скорость нагрева и охлаждения: 5 - 25 К/мин; материал тигля: корунд, платина; Погрешности измерений: температуры: 0,8 °С, массы: - 0,2 %, удельной теплоты фазового перехода: 0,5 %.

2.5.8. Оптическая металлография и измерение микротвердости

Для наглядного изучения микроструктуры образцов, а также определения их прочностных характеристик проводили металлографические исследования. Съемку при различном увеличении осуществляли на инвертированном универсальном металлографическом микроскопе Axiovert 200 MAT/M.

Измерение микротвердости проводили на твердомере ПМТ-3 по методу Виккерса (вдавливание четырехгранной алмазной пирамидки с нагрузкой 100 г) согласно ГОСТ 2999-75. При подготовке шлифов образцов их заливали сплавом Вуда в алюминиевые цилиндрические обоймы и шлифовали наждачной бумагой различной зернистости, затем полировали на сукне с помощью алмазной пасты. Для химического травления использовался состав ($\text{NH}_4\text{F} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{дист.})}$).

ГЛАВА 3. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ (СВС) В СИСТЕМЕ Co-Ti-Al

В системе Co-Ti-Al возможно получение двух сплавов на основе соединений Гейслера: фазы Co_2TiAl и инверсной фазы CoTi_2Al , являющихся перспективными материалами для спин-поляризационных устройств [6, 136].

3.1. СВС в системе Co-Ti-Al

Система Co-2Ti-Al

СВС в системе Co-2Ti-Al происходил в режиме теплового взрыва, максимальная температура реакции составляла 1370 К. На рисунке 3.1 представлена дифрактограмма продуктов синтеза системы. Продукт получился многофазный, основной фазой является тройная интерметаллидная фаза сложного состава $\text{Ti}_{45,7}\text{Co}_{30,4}\text{Al}_{43,9}$ (PDF 010-74-7938), в составе продукта также присутствуют двойные интерметаллиды, фаза Гейслера Co_2TiAl и непрореагировавший Al.

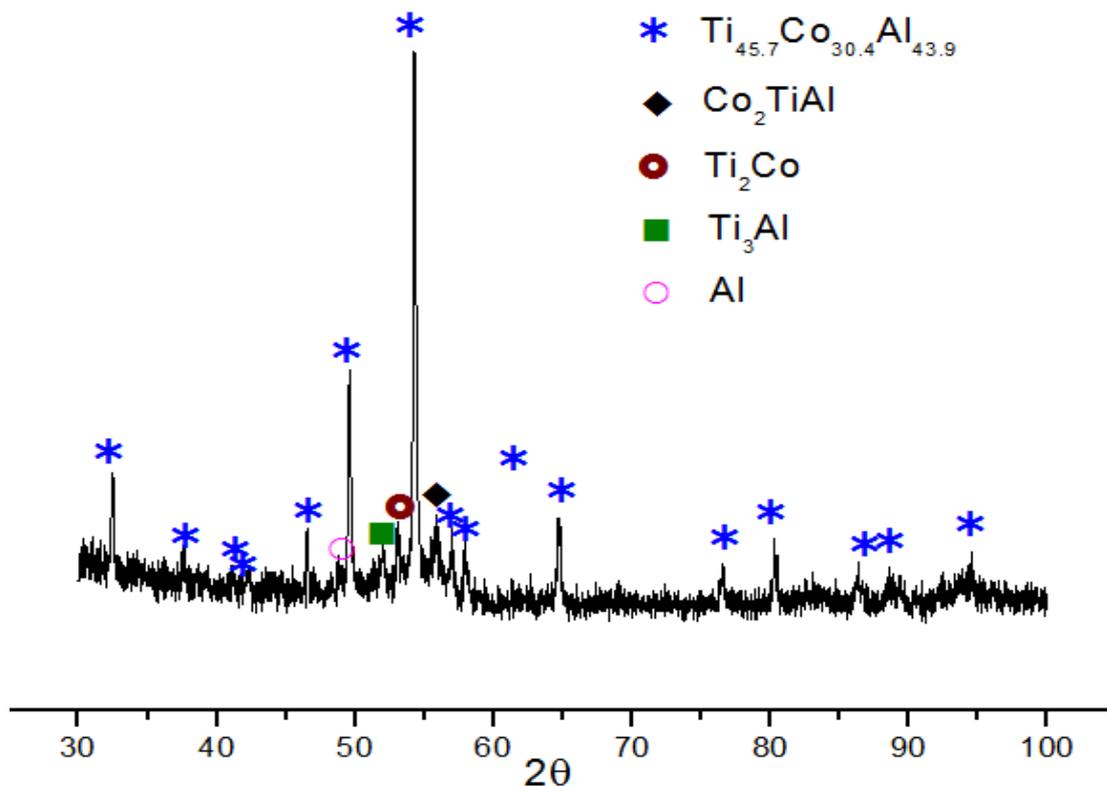
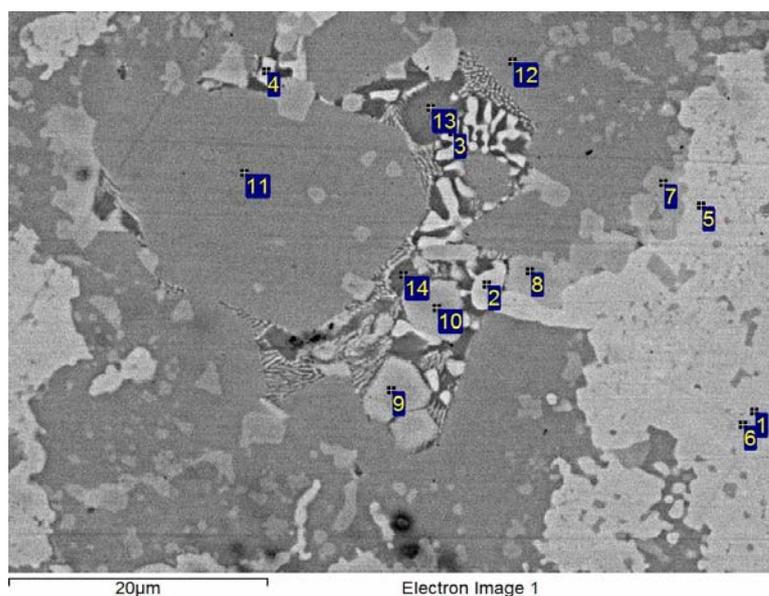


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма продуктов горения системы Co-2Ti-Al

В синтезированном продукте присутствует структурная (рисунок 3.2) неоднородность и обнаружены несколько фаз различного химического состава.



Точки	Al, ат. %	Ti, ат. %	Co, ат. %
1	19,01	32,07	48,92
2	10,28	47,28	42,43
3	9,18	52,13	38,69
4	12,19	51,19	36,62
5	12,58	44,13	43,29
6	19,51	32,47	48,03
7	15,02	54,24	30,74
8	16,07	54,07	29,86
9	14,18	55,67	30,15
10	14,85	55,32	29,83
11	30,25	43,59	26,16
12	29,70	43,98	26,32
13	15,99	75,36	8,65
14	16,44	75,96	7,61

Рисунок 3.2 – Микроструктура продуктов горения системы Co-2Ti-Al и данные ЭДА

В связи с тем, что данная композиция на основе системы Co-2Ti-Al не позволила получить в процессе СВС однофазный продукт, была предпринята попытка изменить исходный состав реакционных образцов, используя состав на основе системы 2Co-Ti-Al.

3.1.1 СВС в системе 2Co-Ti-Al, термограммы горения и исследование микроструктуры синтезированных образцов

Результаты проведенных экспериментов показали, что синтез образцов в системе 2Co-Ti-Al происходил в режиме теплового взрыва [137]. Реакционное взаимодействие одновременно протекало во всем объеме образца, при этом максимальное значение роста скорости температуры достигало $0,7 \cdot 10^5$ К/сек. Как видно из термограмм синтеза при горении состава 2Co-Ti-Al (рисунок 3.3), температура начала СВС-реакции в вакууме составляет 840 К, что почти на 100 К ниже температуры плавления алюминия и может свидетельствовать о начале твердофазного протекания реакции [45, 138].

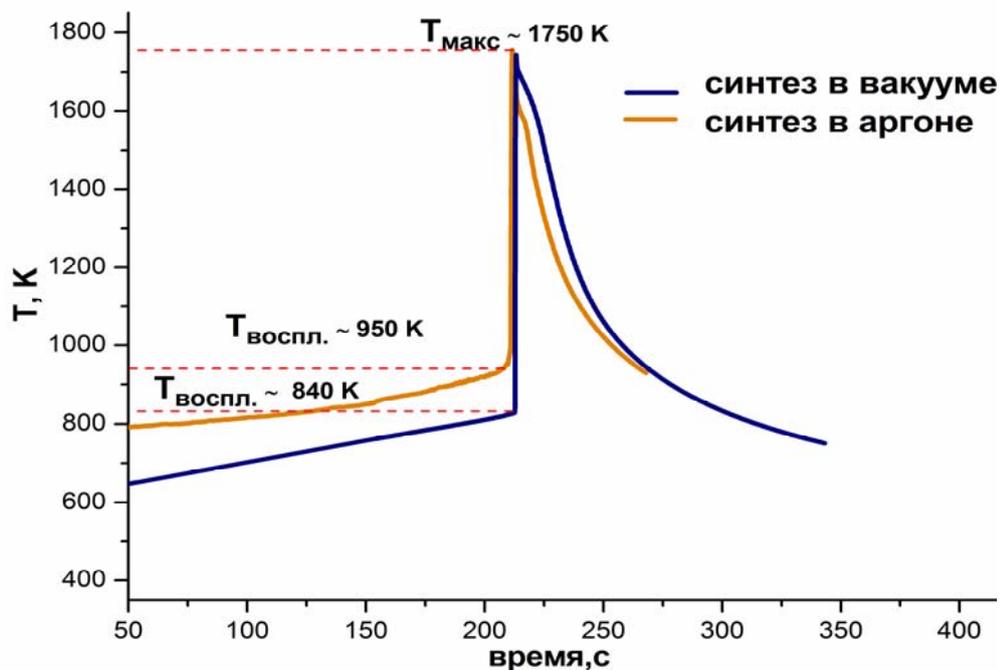


Рисунок 3.3 – Термограммы процесса горения образцов состава Ti-2Co-Al в вакууме и аргоне

Максимальная температура теплового взрыва в этом случае составляет 1750 К. При горении в среде аргона (1 атм.) температура инициирования СВС-реакции несколько выше и составляет 950 К. Скорость остывания образцов, сгоревших в аргоне, выше, что является следствием более высоких тепловых потерь.

Рентгенофазовый анализ продуктов горения, синтезированных в вакууме, показал наличие только одной фазы Co_2TiAl (card PDF №030-65-4682) - фазы

Гейслера, массовое содержание которой, рассчитанное по методу Ритвельда, составило не менее 99 %. На рисунке 3.4 представлена дифрактограмма продуктов горения системы 2Co-Ti-Al, синтезированных СВС-методом в вакууме.

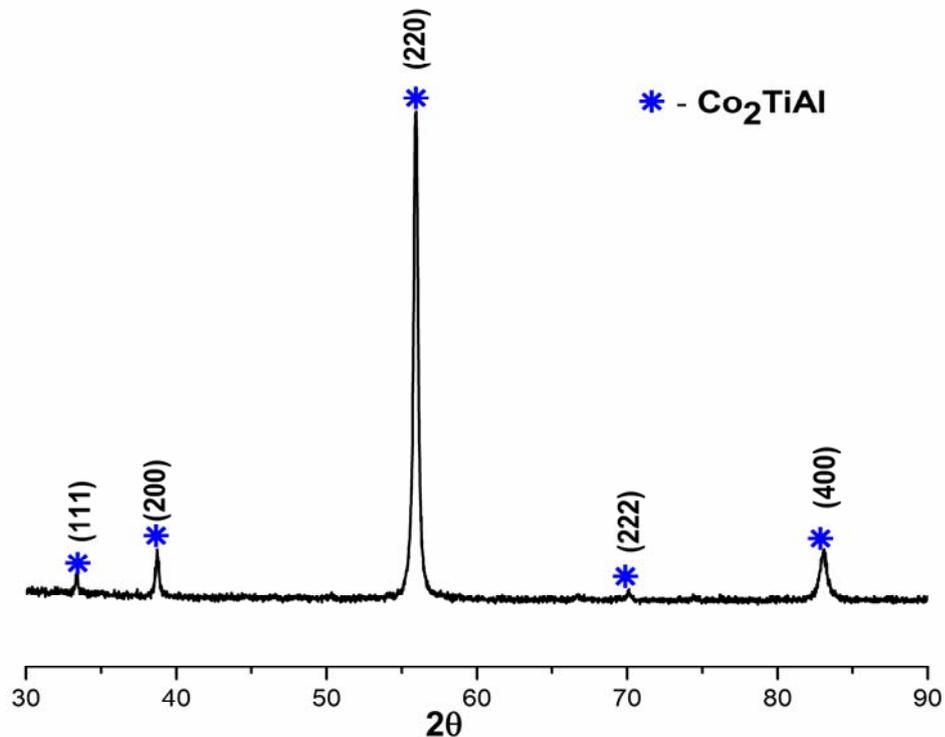


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма продуктов горения системы 2Co-Ti-Al

Рассчитанные параметры элементарной ячейки кристаллической решетки для Co₂TiAl составляют $a = 5.8432 \pm 0.0002 \text{ \AA}$. Соединение имеет гранецентрированную кубическую решетку (пространственная группа Fm3m) и относится к типу L2₁ (Strukturbericht Symbol - SBS). Полученное значение параметров кристаллической решетки наиболее близко соответствует теоретически рассчитанному значению $a = 5.8378 \text{ \AA}$ [6]. В таблице 3.1 представлены значения параметров элементарной ячейки кристаллической решетки соединения Co₂TiAl из других литературных источников.

Таблица 3.1. Параметры элементарной ячейки Co₂TiAl из разных источников

Соединение	настоящая работа	[139]	[140]	[141]	[6]
Co ₂ TiAl	5,843	5,87	5,85	5,849	5,847

Синтезированный в работе материал имеет однородную микроструктуру (рисунок 3.5), состоящую из округлых зерен тройной фазы Co_2TiAl со средним размером 20 мкм. Результаты энерго-дисперсионного анализа подтвердили химический элементный состав отвечающей фазе Co_2TiAl . Однако имеются участки, где зерна тройной фазы Co_2TiAl разделены прослойкой на основе интерметаллида TiCo_x переменного состава толщиной до 10 мкм.

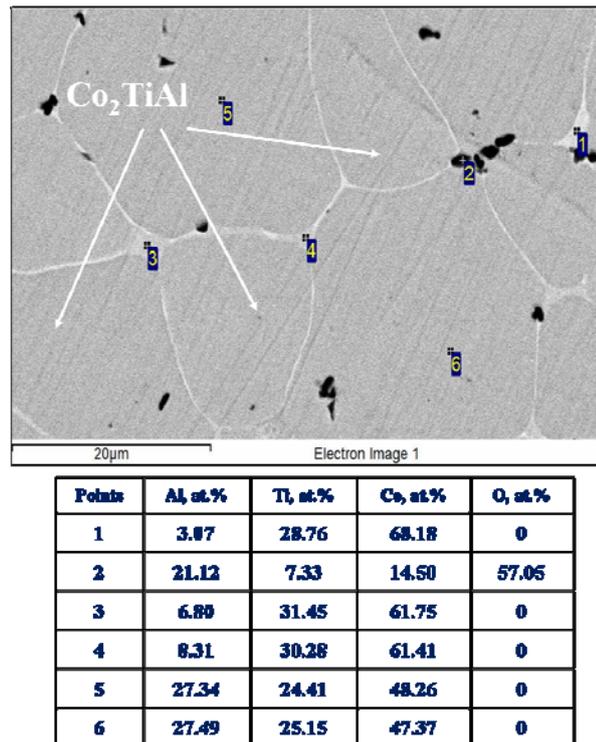


Рисунок 3.5 – SEM изображение поверхности шлифа образца продуктов горения смеси 2Co-Ti-Al и данные ЭДА, масс. %

На рисунке 3.6 (б) представлен концентрационный профиль распределения элементов в переходной зоне между зернами Co_2TiAl – «зерно»-«межзеренная прослойка»-«зерно». Зерна Co_2TiAl имеют постоянный химический состав по Co, Ti и Al вдоль всей линии сканирования (рисунок 3.6 (а, б)). Концентрационный профиль элементов в межзеренном пространстве показывает резкое падение практически до нуля концентрации алюминия атомов Al и небольшое повышение содержания атомов Co и Ti.

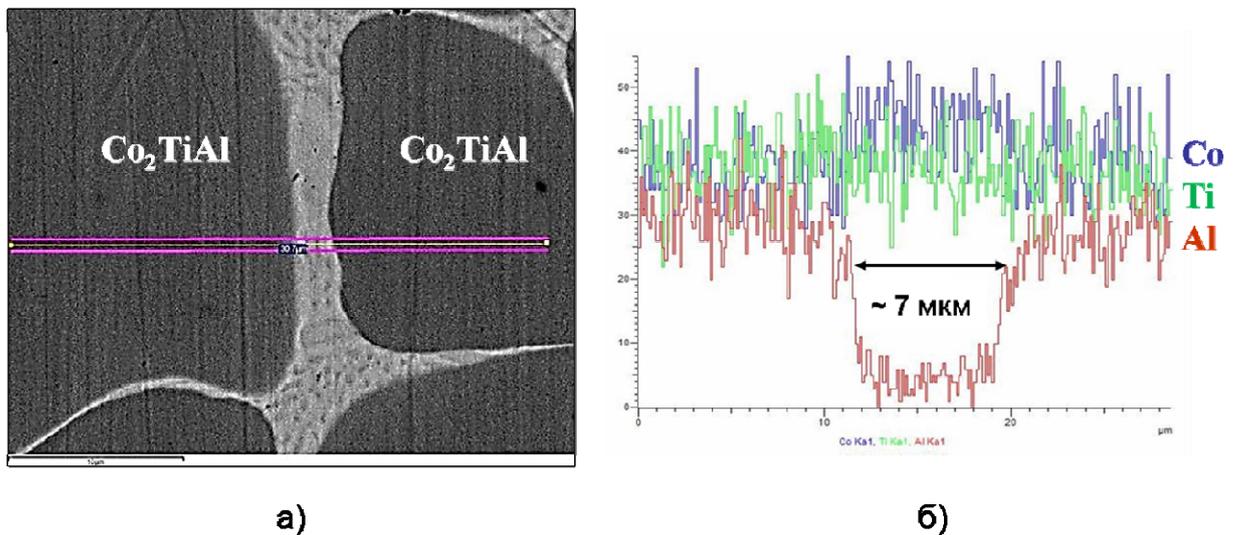


Рисунок 3.6 – Концентрационное распределение элементов «зерно»-«межзеренная прослойка»-«зерно» (линия сканирования показана малиновым цветом)

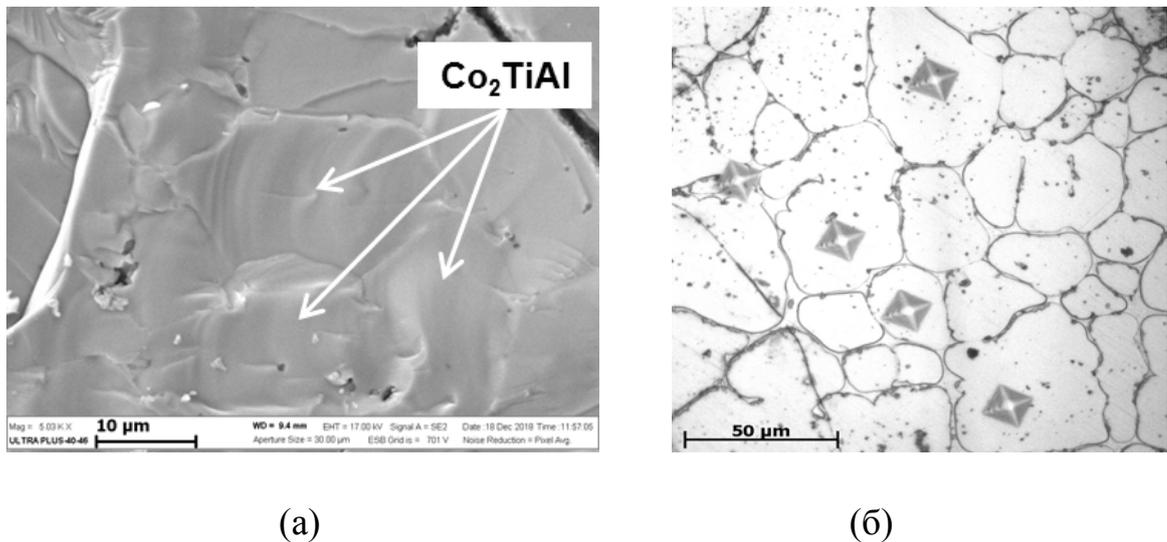


Рисунок 3.7 – Микрофотография излома (а) синтезированного образца системы 2Co-Ti-Al и результаты измерения твердости (б)

В микроструктуре излома хорошо различимы зерна фазы Co_2TiAl (рисунок 3.7(а)). Поверхность разрушения образца имеет характерный вид хрупкого разрушения с ручьистым изломом. Плотность материала составила $5,9 \text{ г/см}^3$, что ниже теоретической плотности $6,4 \text{ г/см}^3$ и обусловлено пористостью образца. Размер пор достигает $50 - 100 \text{ мкм}$. На рисунке 3.7(б) представлена микрофотография синтезированного продукта с отпечатками индентора. Среднее значение микротвердости составило 5380 МПа .

3.1.2 Времяпролетная масс-спектрометрия синтезированных образцов

Анализ спектра вторичных ионов с поверхности образца проводился в точке, расположенной в центре поверхности, удаленной от пор.

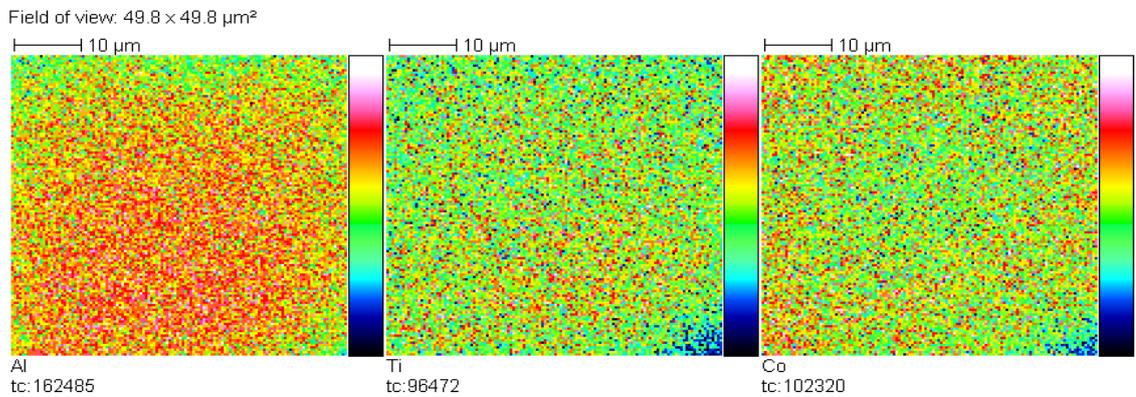


Рисунок 3.8 – Распределение ионов с поверхности образца площадью 50×50 мкм

Как видно на рисунке 3.8 распределение ионов Al^+ , Ti^+ и Co^+ на поверхности образца весьма однородно. Распределение с большей площади поверхности (рисунок 3.9) более неоднородно, на фото можно заметить вероятные границы зерен, где концентрация ионов алюминия снижается.

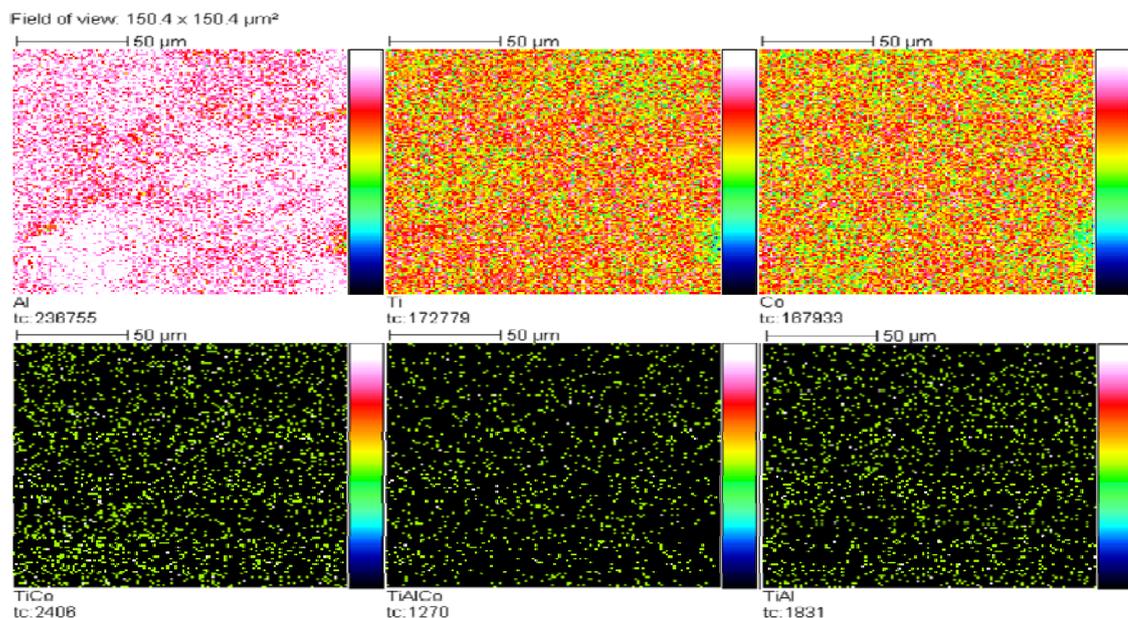


Рисунок 3.9 – Распределение ионов с поверхности образца площадью 150×150

Эти данные коррелируют с результатами энерго-дисперсионного анализа концентрационного распределения элементов в области «зерно»-«межзеренная прослойка»-«зерно» (рисунок 3.6). Кроме того, в спектре появляются двойные ионы $TiCo^+$, $TiAl^+$ и тройные ионы $TiAlCo^+$, что косвенно говорит об образовании тройного соединения Co_2TiAl .

При травлении образца в течение часа ионами кислорода O^- (рисунок 3.10) на концентрационных профилях наблюдается постоянство концентрации ионов Al^+ , Ti^+ , Co^+ , $TiAl^+$, $AlCo^+$ и $TiCo^+$.

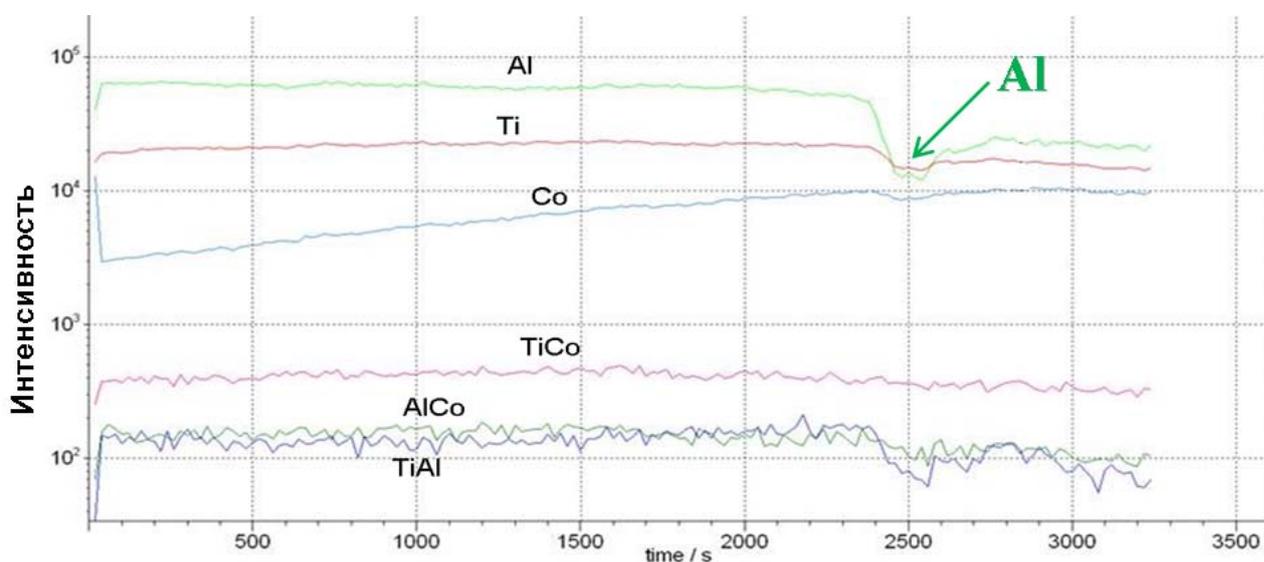


Рисунок 3.10 – Концентрационный профиль распределения ионов при травлении в течение 54 мин

Локально падение количества ионов алюминия может быть связано как с проведением анализа на межзеренной границе, так и сильным рассеянием вторичным ионов на границе «зерно-пора».

3.1.3. Эволюция фазового состава в системе 2Co-Ti-Al

Результаты, полученные методом время разрешающей рентгеновской дифракции, показали, что фазообразование проходит несколько последовательных стадий. На дифракционном поле при нагреве от комнатной температуры до температуры инициирования реакции наблюдаются только линии исходных реагентов Ti, Al и Co кубической и гексагональной модификации (рисунок 3.11). 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 (рисунок 3.11).

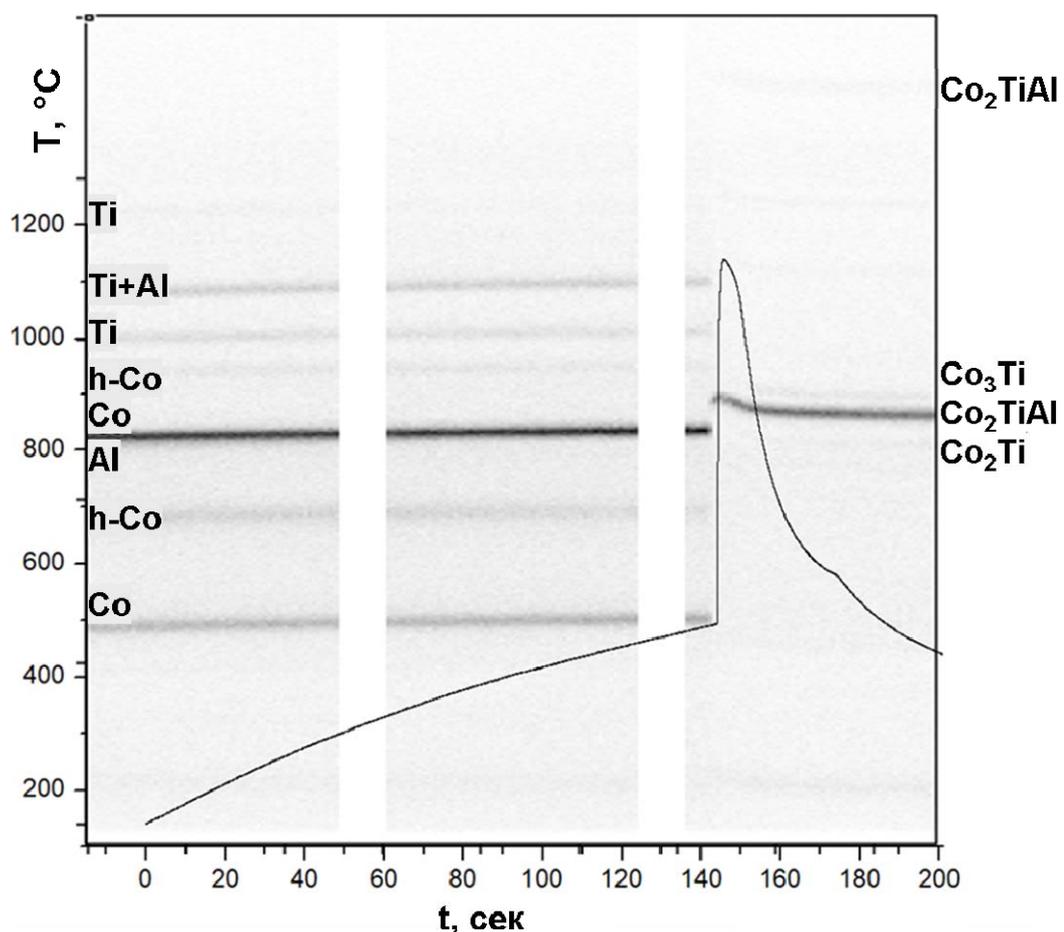


Рисунок 3.11 – Дифракционная картина фазовых превращений при синтезе в режиме теплового взрыва в системе 2Co-Ti-Al

Кинетика изменения интенсивности основных дифракционных линий исходных компонентов и образующихся фаз при нагревании, тепловом взрыве и последующем охлаждении образца представлена на рисунке 3.13.

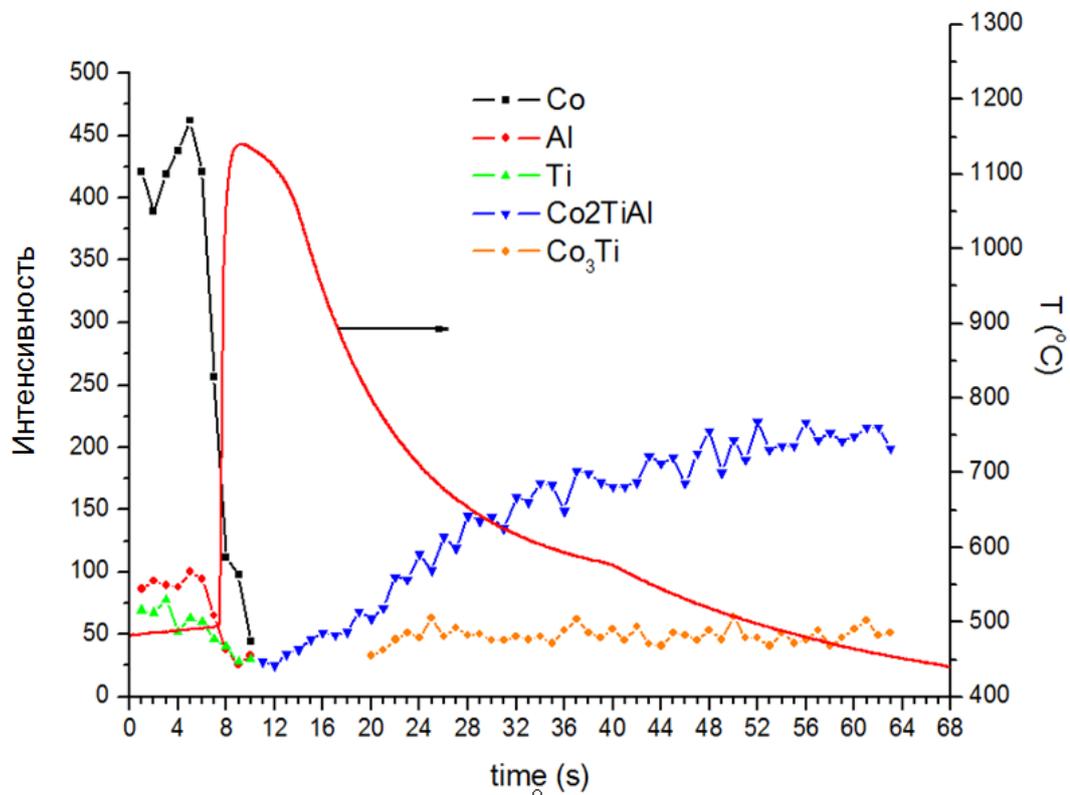


Рисунок 3.12 – Кинетика фазового превращения при синтезе Co_2TiAl в режиме теплового взрыва в атмосфере гелия

РФА материала на поверхности образца после охлаждения показал, что основной фазой синтезированного материала является Co_2TiAl (фаза Гейслера), содержание которой составило 72 масс. %. Содержание вторичных фаз интерметаллидов Co_3Ti , Co_2Ti и Al_2O_3 составило 2, 10 и 16 масс. %, соответственно (рисунок 3.13).

Необходимо отметить, что небольшой размер образца и проведение синтеза в атмосфере гелия приводят к интенсивному отводу тепла. Короткое время нахождения системы при высокой температуре и высокая скорость охлаждения, особенно поверхностных слоев образца, приводит к концентрационным неоднородностям состава. В результате на стадии охлаждения наблюдается выделение вторичных интерметаллидных фаз Co_3Ti и Co_2Ti , которые выступают в

роли диффузионного барьера и препятствуют полному формированию фазы Co_2TiAl .

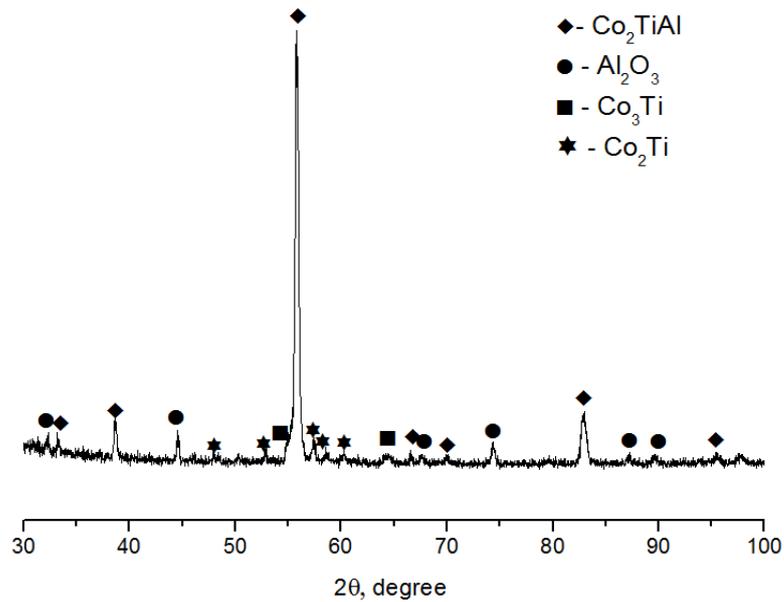


Рисунок 3.13 – РФА поверхности образца после охлаждения

Для определения возможных фазовых переходов и оценки тепловых эффектов был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) для порошковой реакционной смеси и спрессованной таблетки ($d = 3$ мм, $h = 2$ мм) в диапазоне температур $300 \div 1200$ К (рисунок 3.14).

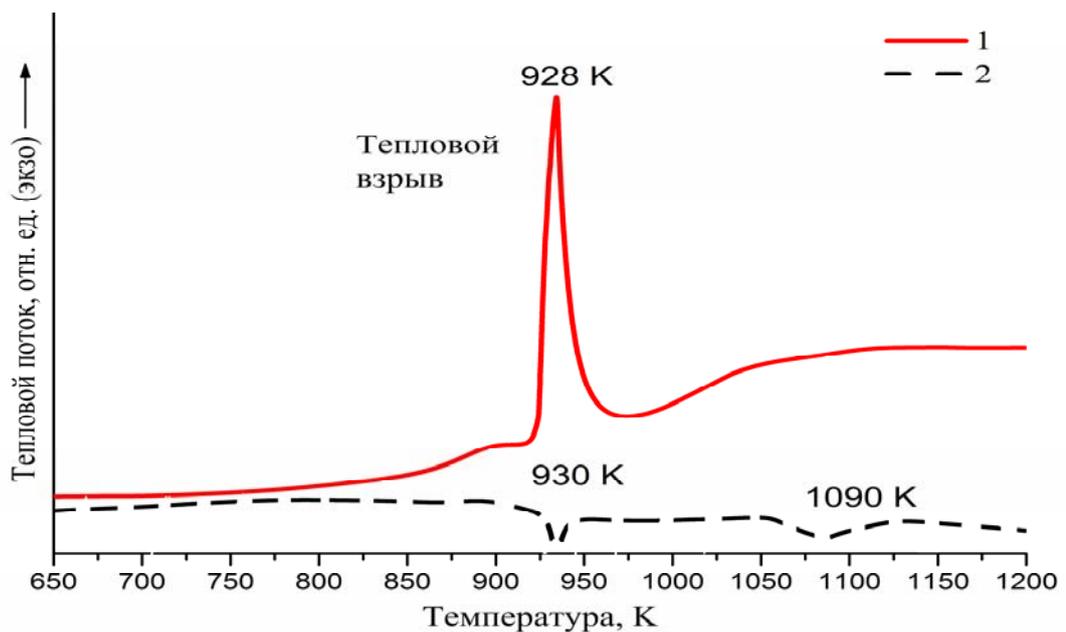


Рисунок 3.14 – спрессованного образца и порошковой навески состава $(2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al})$

В процессе ДТА порошковой реакционной смеси (прерывистая линия рисунок 3.14) инициирование СВС-реакции не происходило. На кривых ДТА присутствуют два эндотермических эффекта. Первый тепловой эффект в районе 930 К относится к плавлению алюминия Al, а второй эндотермический пик в районе 1090 К относится к магнитному упорядочению Co, температура которого снижается до 1110 К уже при 4 ат. % растворимости Al в Co.

При проведении ДТА спрессованной таблетки (сплошная линия рисунок 3.14) происходил тепловой взрыв, что отобразилось на кривой наличием ярко выраженного экзотермического пика при температуре 928 К, что отвечает температуре плавления алюминия Al, сопровождающееся появлением расплава. Отсутствие поглощения тепла в системе связано с тем, что эндотермический эффект плавления перекрывается значительно более мощным экзотермическим эффектом в результате СВС-реакции. Аналогичный результат был получен в смеси состава (Ti+Al), где при малых скоростях нагрева экзотермический пик реакции взаимодействия Ti с Al следует сразу за эндотермическим пиком плавления алюминия Al, и они практически накладываются друг на друга [142].

3.1.4 Магнитные и электрофизические свойства Co_2TiAl

На рисунке 3.16 представлена зависимость намагниченности σ от приложенного магнитного поля H . Температурные зависимости магнитного момента и петля гистерезиса образца Co_2TiAl были получены на SQUID - магнитометре MPMS 5 XL Quantum Design в диапазоне магнитных полей от - 5 Т до + 5 Т при температурах от 2 К до 300 К. Масса компактного образца составляла $m = 33,6$ мг. Также для определения температуры перехода вещества из магнитного в парамагнитное состояние (магнитного упорядочения или точки Кюри) измерялись зависимости магнитного момента M компактного образца в двух режимах:

- охлажденные в нулевом поле (Zero-Field-Cooling, ZFC);
- охлажденные в насыщающем поле 10 кОе (Field-Cooling, FC).

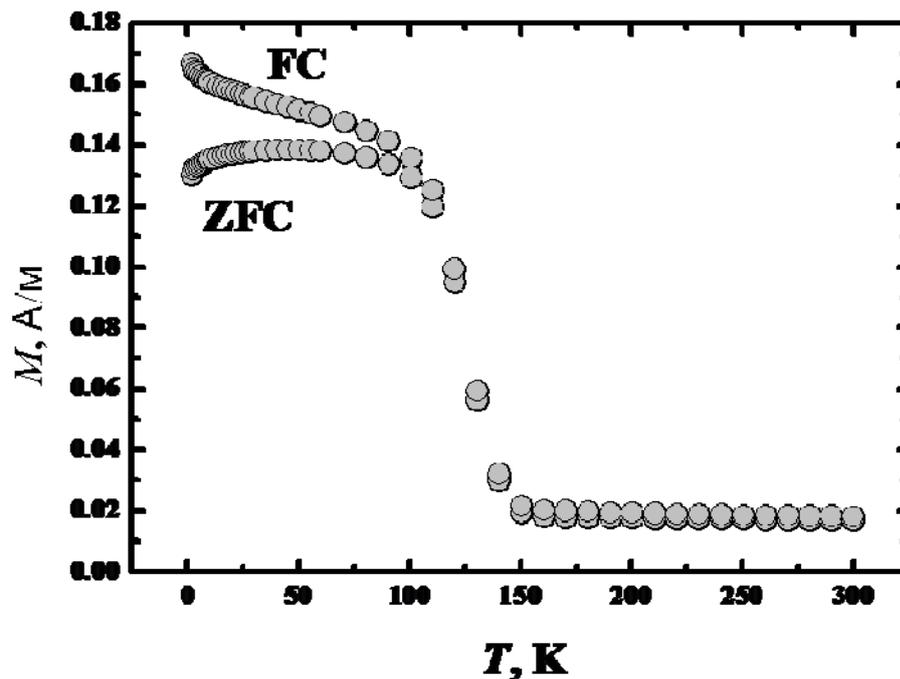


Рисунок 3.16 – Температурная зависимость магнитного момента синтезированного методом СВС образца Co_2TiAl , охлажденного в нулевом магнитном поле (ZFC) и магнитном поле $H = 10 \text{ kA/m}$ (FC)

На рисунках 3.17 и 3.18 представлены петля гистерезиса для образца Co_2TiAl , записанная при $T = 300 \text{ K}$ в диапазоне магнитного поля $\pm 5 \text{ T}$ и петля гистерезиса для образца Co_2TiAl , записанные при $T = 300 \text{ K}$. При этом, измеренная коэрцитивная сила равна $H_c = 195 \text{ A/m}$.

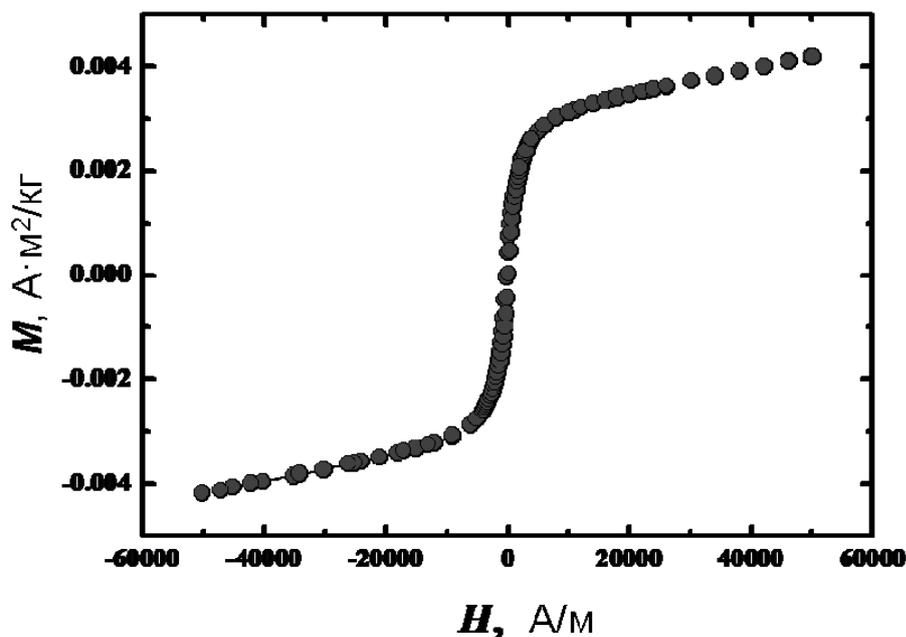


Рисунок 3.17 – Петля гистерезиса для образца Co_2TiAl , записанные при $T = 300 \text{ K}$ в диапазоне магнитного поля $\pm 5 \text{ T}$

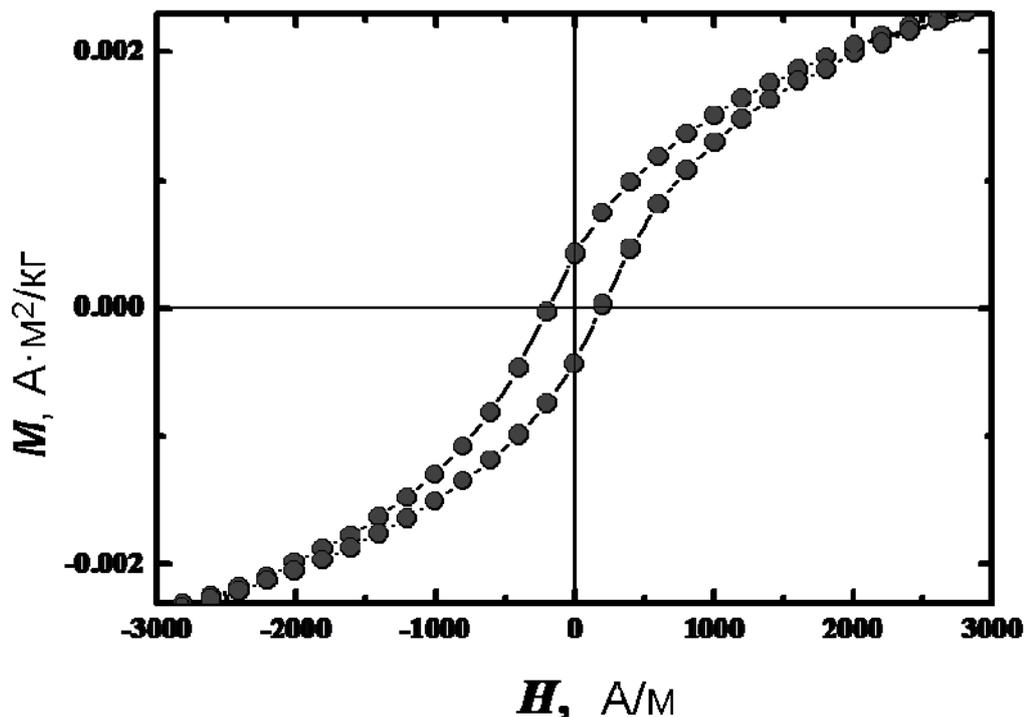


Рисунок 3.18 – Петля гистерезиса для образца Co_2TiAl , записанная при $T = 300$ К.
Коэрцитивная сила $H_c = 195$ А/м

Точка, в которой зависимости ZFC и FC расходятся, является температурой магнитного упорядочения - точкой Кюри T_c . Для образца Co_2TiAl значение $T_c = 120 \pm 5$ К. Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [6, 143], где магнитные измерения и определение точки Кюри проводилось с помощью СКВИД-магнетометра.

В то же время результаты по определению точки Кюри, полученные нами ранее по методу изменения температурной зависимости Co_2TiAl в диапазоне температур 80 - 300 К, дали значение 136 К (рисунок 3.19), что согласуется с результатами работ, в которых значение T_c для Co_2TiAl находится в диапазоне 131-138 К [140, 144-147].

Необходимо отметить, что в в этих работах значение T_c также определялось по изменению наклона кривой температурной зависимости удельного электросопротивления.

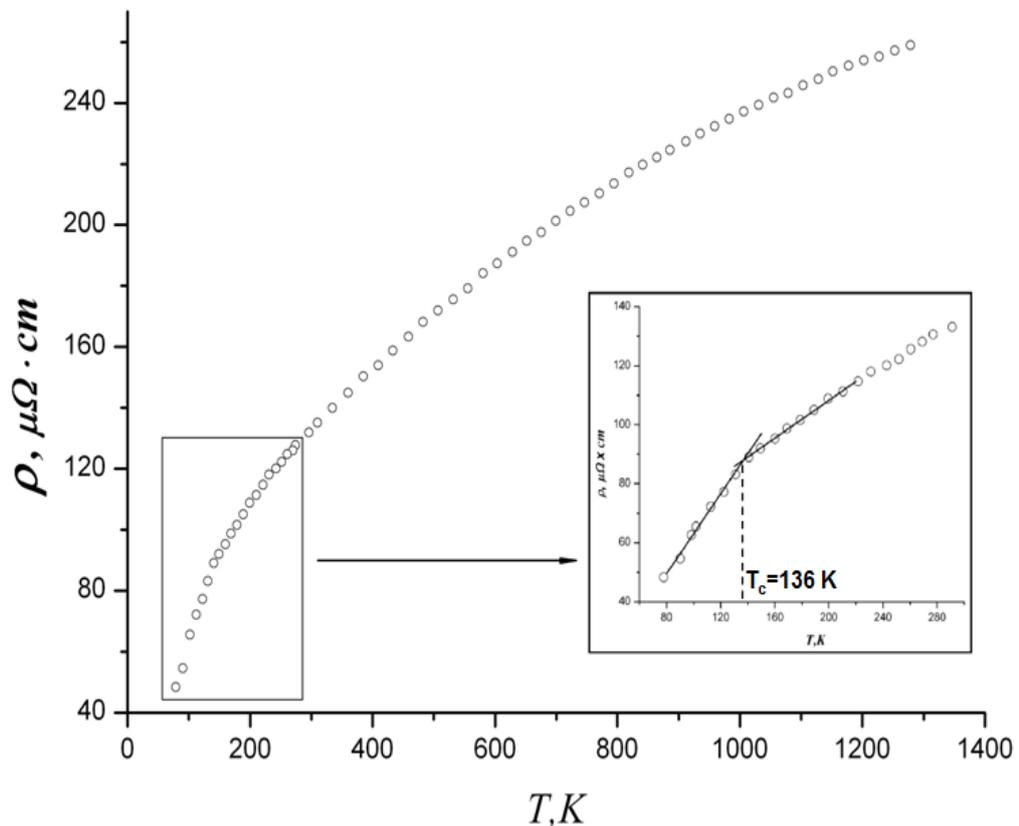


Рисунок 3.19 – Температурная зависимость удельного электросопротивления продукта горения системы 2Co-Ti-Al

Удельное сопротивление показывает квадратичную температурную зависимость при низких температурах, что объясняется электронно-спиновым волновым рассеянием электронов проводимости. Электрон-фононное рассеяние является основным вкладом в удельное сопротивление выше T_c . Измерения удельного сопротивления, ДСК и намагниченности показывают, что происходит структурный фазовый переход при температуре 280 К, что значительно выше температуры ферромагнитного упорядочения $T_c = 135 \text{ K}$. Температура перехода снижается на 15 К в магнитном поле 2 Т.

3.2. СВС-прессование в системе Co_2TiAl

Эксперименты показали [148], что в результате СВС-прессования продукт синтеза получается очень плотным, остаточная пористость не превышает 3 %. Плотность образца, измеренная гидростатическим методом, составила около $6,2 \text{ г/см}^3$, что немногим ниже теоретической плотности $6,4 \text{ г/см}^3$.

Рентгенофазовый анализ синтезированного материала показал (рисунок 3.20), что основной фазой является Co_2TiAl (фаза Гейслера, card PDF №030-65-4682), массовое содержание которой не менее 82 масс. %, в продуктах синтеза присутствуют также интерметаллиды TiCo_x переменного состава. Параметр элементарной ячейки Co_2TiAl составил $a = 5.8433 \pm 0.0002 \text{ \AA}$. Соединение имеет гранецентрированную кубическую решетку ($Fm\bar{3}m$), структурный прототип AlCu_2Mn . Полученное значение параметра решетки коррелирует с известными литературными данными для этого соединения [6, 139, 140, 149].

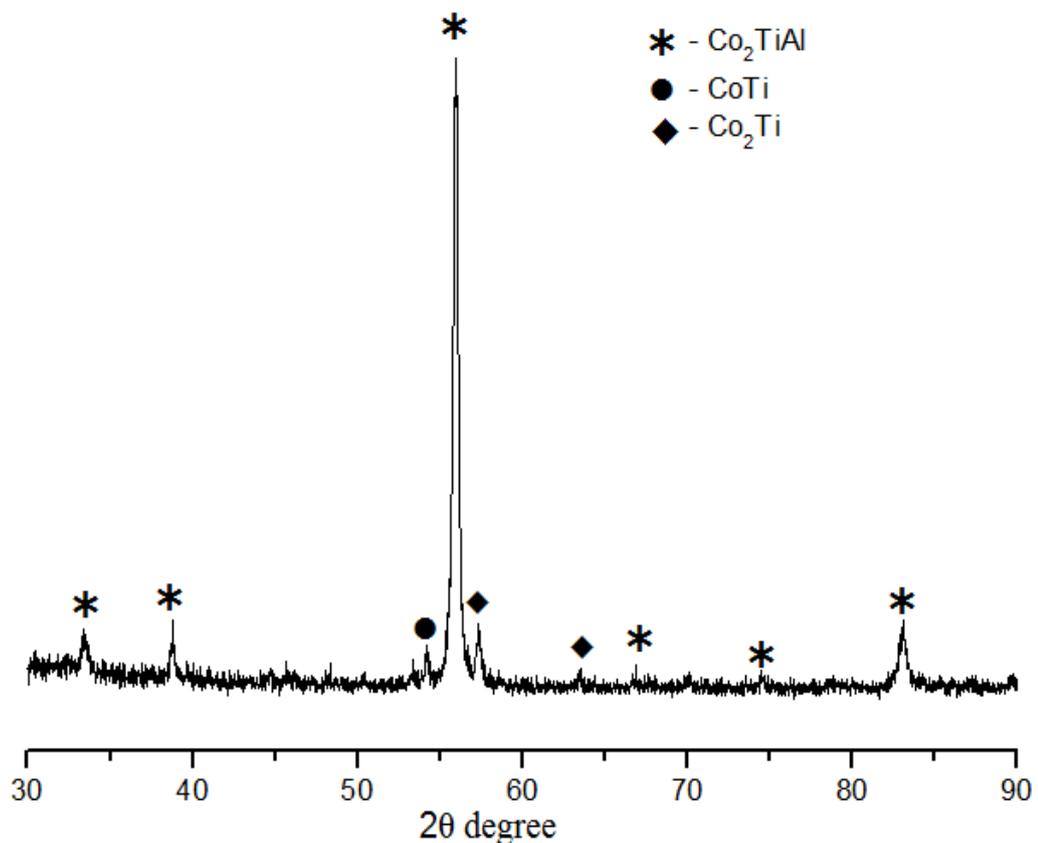


Рисунок 3.20 – Рентгенофазовый анализ продукта Co_2TiAl синтезированного методом СВС-прессования

Микроструктура синтезированного продукта (рисунок 3.21) очень однородна и состоит из округлых зерен фазы Co_2TiAl со средним размером 20мкм. Результаты энерго-дисперсионного анализа подтвердили химический состав основной фазы Co_2TiAl . Структура материала имеет плотную упаковку с

очень тонкими межзеренными прослойками менее 1 мкм. По границам зерен в отдельных местах присутствуют мелкие поры размером около 1 мкм.

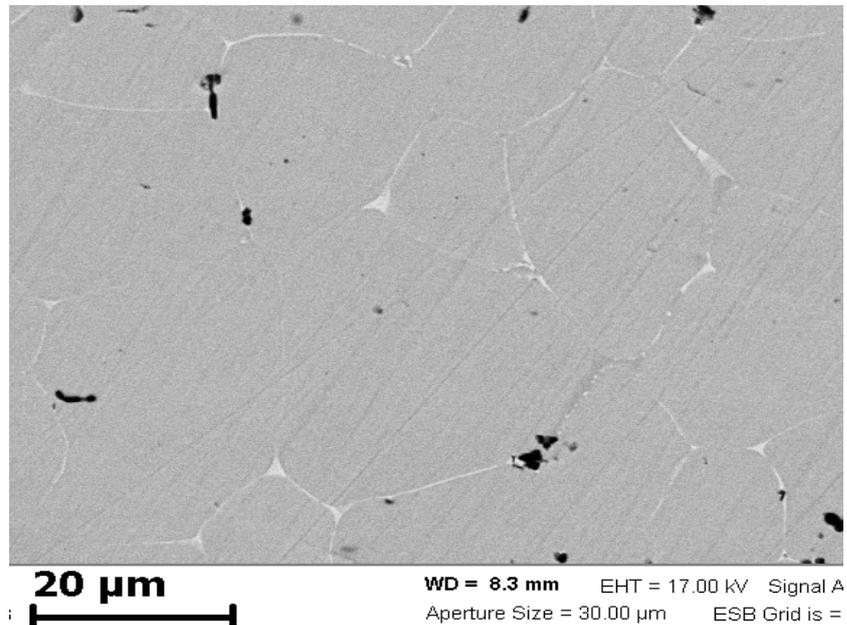
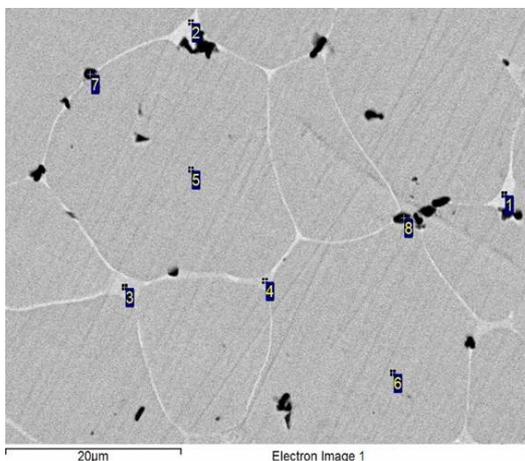
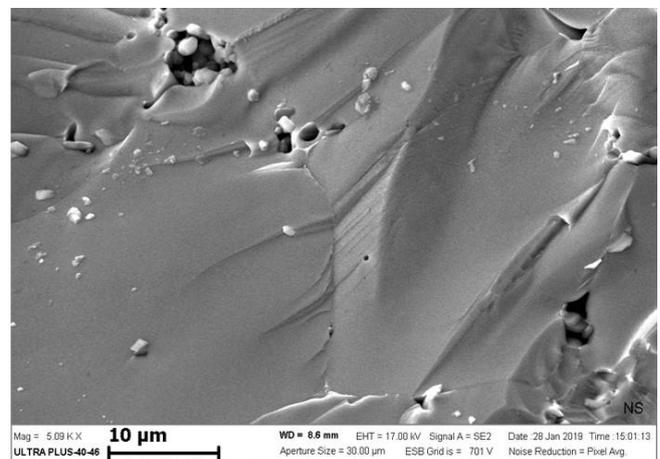


Рисунок 3.21 – Микроструктура продукта, полученного методом СВС-прессования

Проведенный энерго-дисперсионный анализ (рисунок 3.22(а), в точках 1, 2, 3 и 4 Таблица 1) показал, что состав межзеренной прослойки обеднен алюминием и соответствует интерметаллидам $TiCo_x$ переменного состава (Co_3Ti и Co_2Ti). В порах присутствуют оксиды (рисунок 3.22(а) точки 7 и 8), что объясняется проведением синтеза на воздухе. Это хорошо видно на микрофотографии излома (рисунок 3.22(б)).



(а)



(б)

Рисунок 3.22 – Микрофотография шлифа (а) и излома (б) образца, полученного методом СВС-прессования

Таблица 3.2. Результаты энерго-дисперсионного анализа в точках (рисунок 3.21 (а))

Точки	O, вес, %	Al, вес, %	Ti, вес, %	Co, вес, %
1	0	1,51	25,14	73,35
2	0	1,89	25,31	72,80
3	0	3,44	28,27	68,29
4	0	4,24	27,40	68,37
5	0	15,53	24,61	59,87
6	0	15,65	25,43	58,92
7	41,86	25,24	15,32	17,57
8	33,96	21,19	13,06	31,79

В микроструктуре (рисунок 3.22(а)) различимы зерна основной фазы Co_2TiAl и поры, заполненные оксидами. Межзеренная прослойка представляет собой наноразмерную структуру (рисунок 3.23). Эта структура по составу согласно данным ЭДА обеднена алюминием Al и по результатам РФА отвечает интерметаллидам системы Co-Ti: Co_3Ti , Co_2Ti и CoTi .

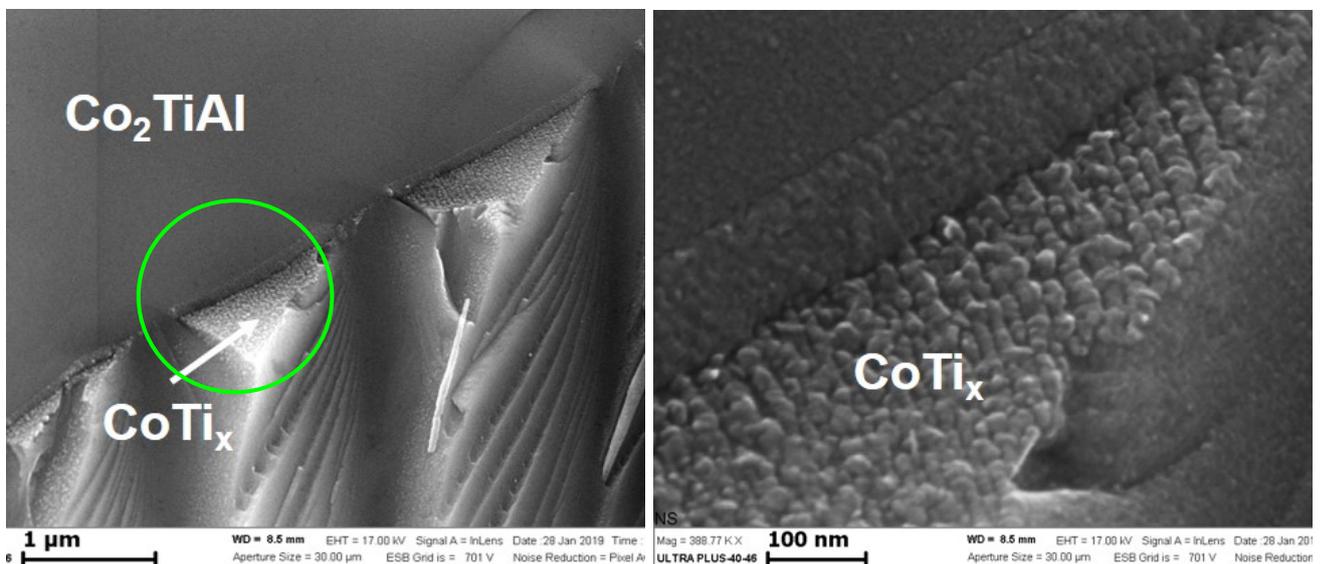


Рисунок 3.23 – Микроструктура излома образца (фрагмент межзеренной прослойки)

Исследование микроструктуры образцов после СВС-прессования показало уплотнение структуры и уменьшение пористости, при этом поры перераспределились в основном по границам зерен Co_2TiAl . Измерения микротвердости синтезированного сплава показали, что материал достаточно однородный и имеет величину микротвердости H_μ равную 5650 ± 450 МПа, что сопоставимо с результатами, полученными другими авторами [110, 150].

Термообработка образцов, полученных методом СВС-прессования при 600°C в течение 2 часов, привела к незначительному уменьшению значения микротвердости до $H_\mu = 5360$ МПа. Этот результат можно объяснить тем, что проведенная термообработка приводит к гомогенизации структуры материала и увеличению пластичности в результате релаксации внутренних остаточных напряжений

Результаты измерений электросопротивления (таблица 3.3) при комнатной температуре показывают высокую воспроизводимость и корреляцию с результатами других авторов [6, 141], которые были получены при измерении электросопротивления образцов, полученных другими методами.

Таблица 3.3. Электросопротивление сплава, синтезированного методом СВС-прессования в системе 2Co-Ti-Al при температуре 298 К

Электросопротивление $\mu\Omega\text{m}$	Настоящая работа	[6]	[141]
Co_2TiAl	1,35	0,98	1,50

Как было показано выше (рисунок 3.19), результаты измерения электросопротивления образца в зависимости от температуры также показывают хорошую воспроизводимость демонстрируя металлический тип проводимости. При проведении измерения электросопротивления в области низких температур (от $T = 77$ К) наблюдалось изменение поведения температурной кривой, которая

связана с фазовым переходом второго рода (так называемая точка Кюри). Изменение наклона кривой наблюдается в окрестности 133 К, что согласуется со значением температуры Кюри, полученном в работе [146]. При температуре ниже ферромагнетики обладают самопроизвольной намагниченностью и определённой магнитно-кристаллической симметрией. В точке Кюри интенсивность теплового движения атомов ферромагнетика оказывается достаточной для разрушения его самопроизвольной намагниченности («магнитного порядка») и изменения симметрии, в результате ферромагнетик становится парамагнетиком. Для сплава Co_2TiAl на температурной зависимости сопротивления в точке Кюри наблюдался излом (рисунок 3.18) с резким уменьшением величины температурного коэффициента сопротивления (ТКС) при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

При температурах выше 600 К поведение $\rho(T)$ в сплаве Co_2TiAl показывает уменьшение наклона кривой, т.е. для данного сплава имеет место так называемый эффект насыщения сопротивления. В работе [151] была предложена модель для сплавов с высокими значениями удельного электросопротивления объясняющая наличие этого эффекта сосуществованием наряду с упругим механизмом рассеяния электронов проводимости неупругого механизма рассеяния. При этом значительное влияние неупругих механизмов рассеяния для данного соединения связано с наличием энергетической щели на уровне Ферми.

3.3. Механоактивация в системах Co-Ti-Al

С целью получения более однородной реакционной смеси, внесения поверхностных дефектов и создания развитой реакционной поверхности были проведены исследования с применением предварительной механоактивационной (МА) обработки реакционных смесей.

Система 2Ti-Co-Al

На рисунке 3.24 представлены дифрактограммы порошковых реакционных смесей и исходной смеси ($2\text{Ti} + \text{Co} + \text{Al}$) и после 1,0; 3,5; 5,0 и 15,0 минут

механоактивации (МА). При таких временах МА образования новых фаз не происходило [152].

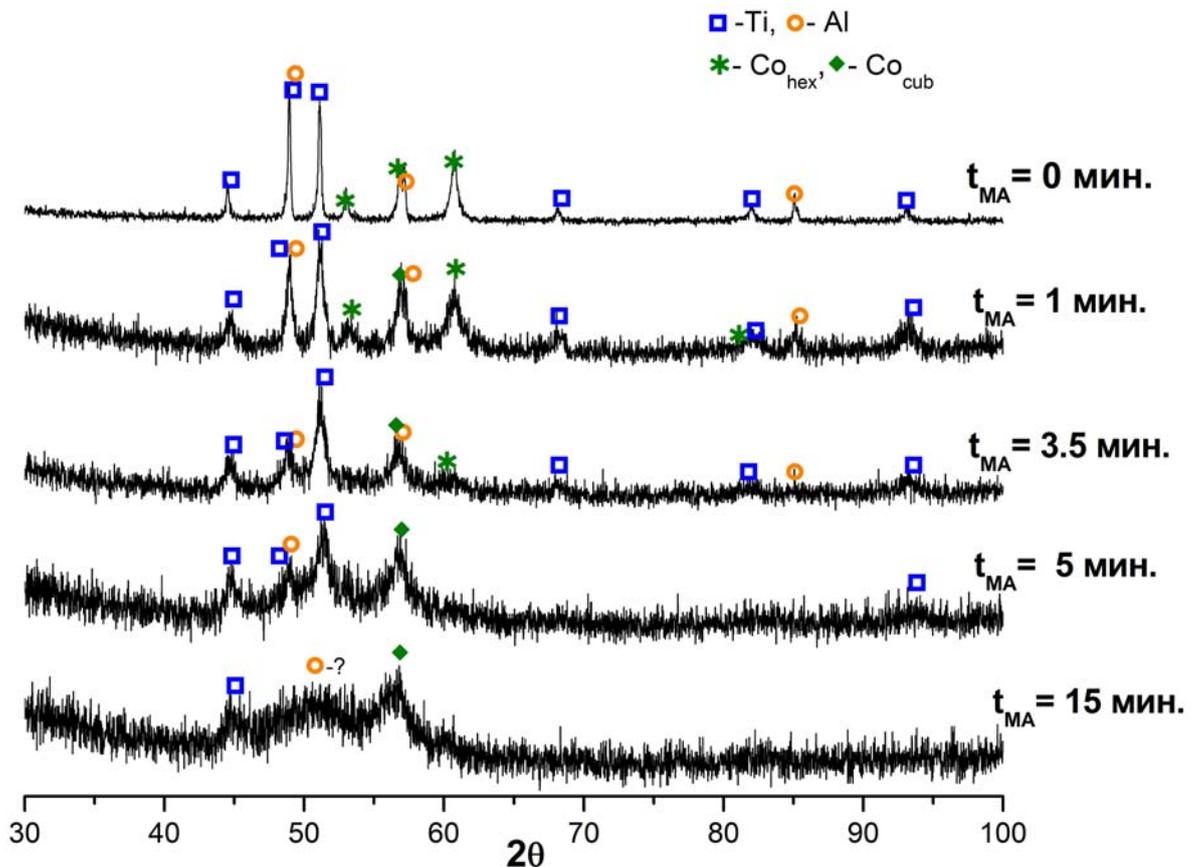


Рисунок 3.24 – РФА порошковых реакционных смесей Ti-Al-Co при различных временах МА

Наблюдается заметное уширение пиков вследствие увеличения дефектности и деформации исходных реагентов. С ростом времени МА линии пиков исходных компонентов становятся сильно уширенными, линия алюминия практически размыта, что говорит об аморфизации порошка. Исчезает линия кобальта Co гексагонального и появляется линия кобальта Co кубического.

На рисунке 3.25 представлена типичная термограмма процесса горения механоактивированной смеси (2Ti+Co+Al). Результаты экспериментов показали, что при нагреве смесей (2Ti+Co+Al) вблизи температуры плавления алюминия происходит резкое ускорение реакции – имеет место тепловой взрыв. Механоактивация и условия нагрева образцов влияют на параметры теплового

взрыва. Температура воспламенения T_{ign} и максимальная температура T_{max} для образцов, спрессованных из МА смесей, понижается в сравнении с образцами из исходной смеси.

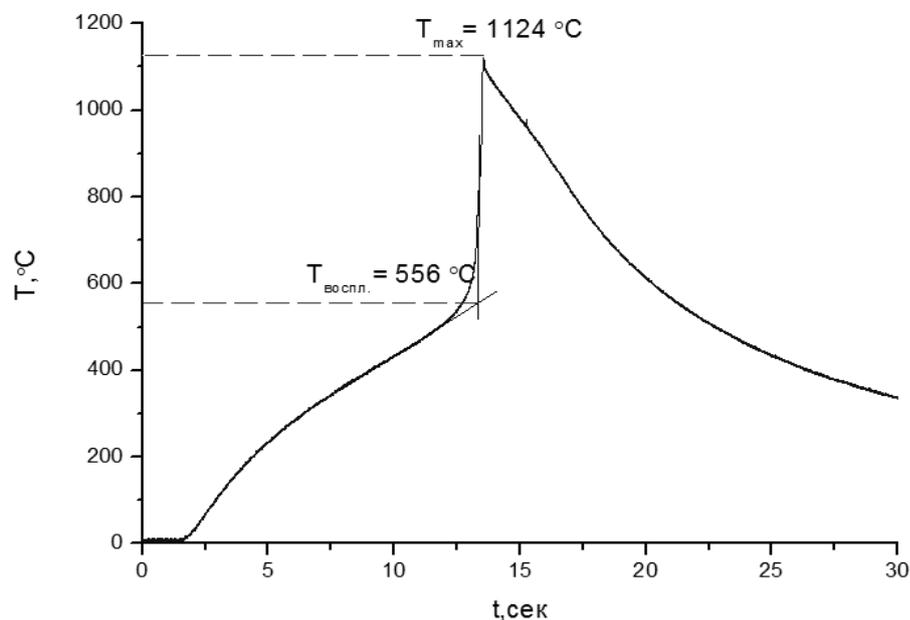


Рисунок 3.25 – Термограмма нагрева образца, спрессованного из механоактивированной в течение 2,5 мин смеси $2\text{Ti}+\text{Co}+\text{Al}$

Можно предположить, что полученный результат связан с улучшением контакта между металлическими порошками за счет образования ламинатной структуры смеси, разрушением оксидных пленок, накоплением дефектов в кристаллических решетках металлов и их частичной аморфизацией. Необходимо отметить, что эти же процессы в процессе МА исходной порошковой смеси приводят к формированию продуктов. В результате этого, реакционная способность смеси возрастает в течение определенного времени активации, а затем падает с образованием конечного продукта. Подобные колебания температуры воспламенения и скорости горения от времени активации наблюдали в работах [84, 85].

С увеличением скорости нагрева возрастают как температура воспламенения T_{ign} , так и максимальная температура реакции T_{max} .

Рентгенофазовый анализ продуктов СВС из механоактивированной (в течение 1 мин) смеси для состава (2Ti+Co+Al) (рисунок 3.26) показал формирование продуктов, имеющих в своем составе как двойные, так и тройные интерметаллидные фазы. При скорости нагрева образцов менее 60 град/сек в продуктах остаются непрореагировавшие металлы исходных компонентов смеси (кобальт и титан) и образуются двойные интерметаллидные фазы CoAl_x и TiAl_y (рисунок 3.26(а)). При увеличении скорости нагрева выше 60 град/сек начинают формироваться тройные фазы, а линии исходных компонентов Ti, Co, и Al исчезают (рисунок 3.26(б)). Тройная фаза Гейслера в данных условиях Ti_2CoAl не образуется.

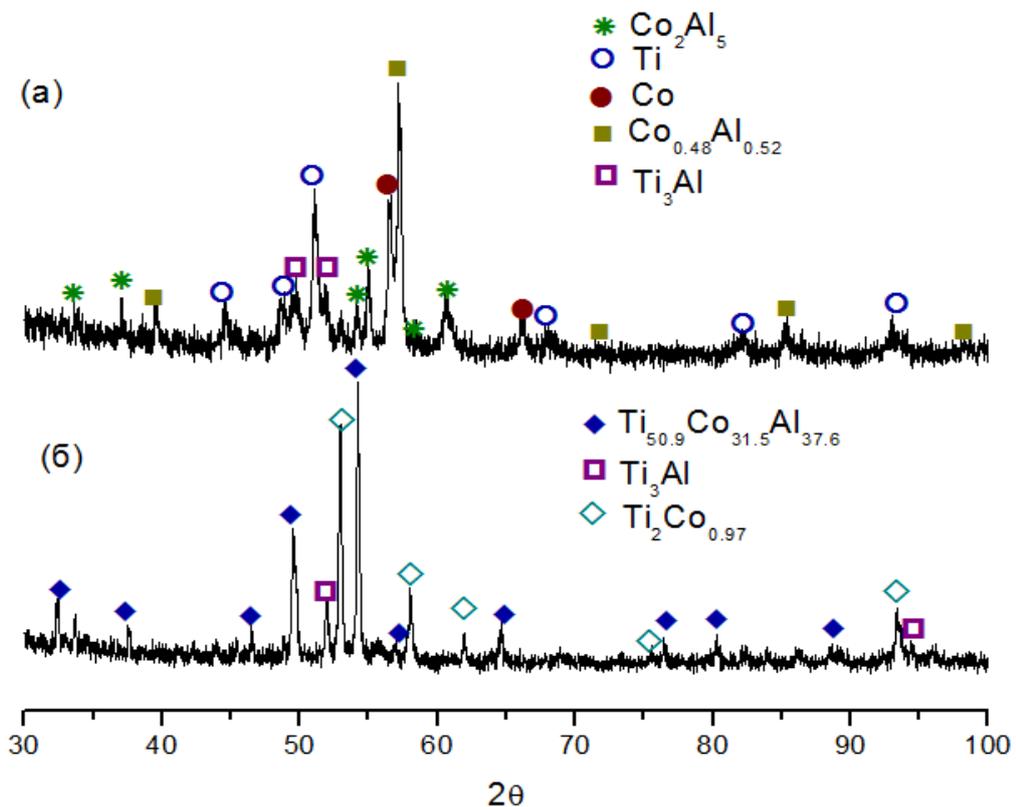


Рисунок 3.26 – Дифрактограммы продуктов СВС механоактивированной в течение 1 минуты смеси состава (2Ti+Co+Al) при скорости нагрева менее 60 град/сек (а) и более 60 град/сек (б)

Дифференциально-термический анализ (ДТА) спрессованных образцов показал наличие ярко выраженного экзотермического пика при температуре 653

°С, соответствующего СВС-реакции для исходной смеси (рисунок 3.27). Механоактивация приводит к размыванию пиков и смещению их в сторону более низких температур. Данные ДТА находятся в соответствии с результатами измерения температур воспламенения и максимальных температур, достигаемых при тепловом взрыве. Максимальный тепловой эффект, соответствующая ему температура (рисунок 3.27), максимальная температура горения и температура воспламенения наблюдаются для исходных смесей. Для МА смесей тепловой эффект и максимальная температура теплового взрыва уменьшаются, также как уменьшаются температуры, соответствующие максимумам тепловых эффектов и температуры воспламенения.

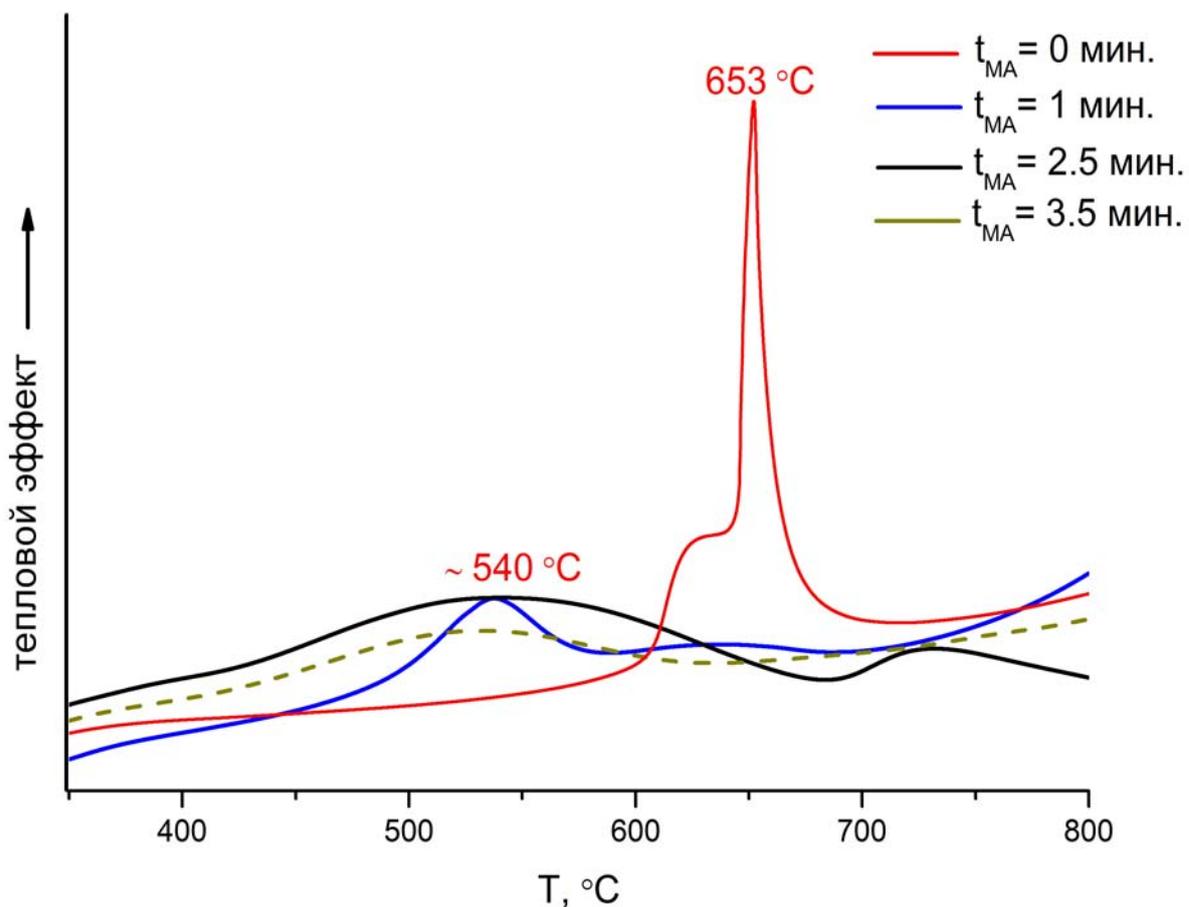


Рисунок 3.27 – ДТА образцов состава $2Ti+Co+Al$ при различных временах механоактивации

Система 2Co-Ti-Al

На рисунке 3.28 представлены дифрактограммы смесей состава (2Co+Ti+Al), обработанных при различных временах МА (0; 1; 2,5 и 5,0 мин). После 5,0 мин МА смеси образуется практически однофазный продукт – соединение на основе фазы Гейслера Co_2TiAl . Получение материалов на основе интерметаллидных сплавов различного состава в результате механоактивации продемонстрирована в работах [153-155].

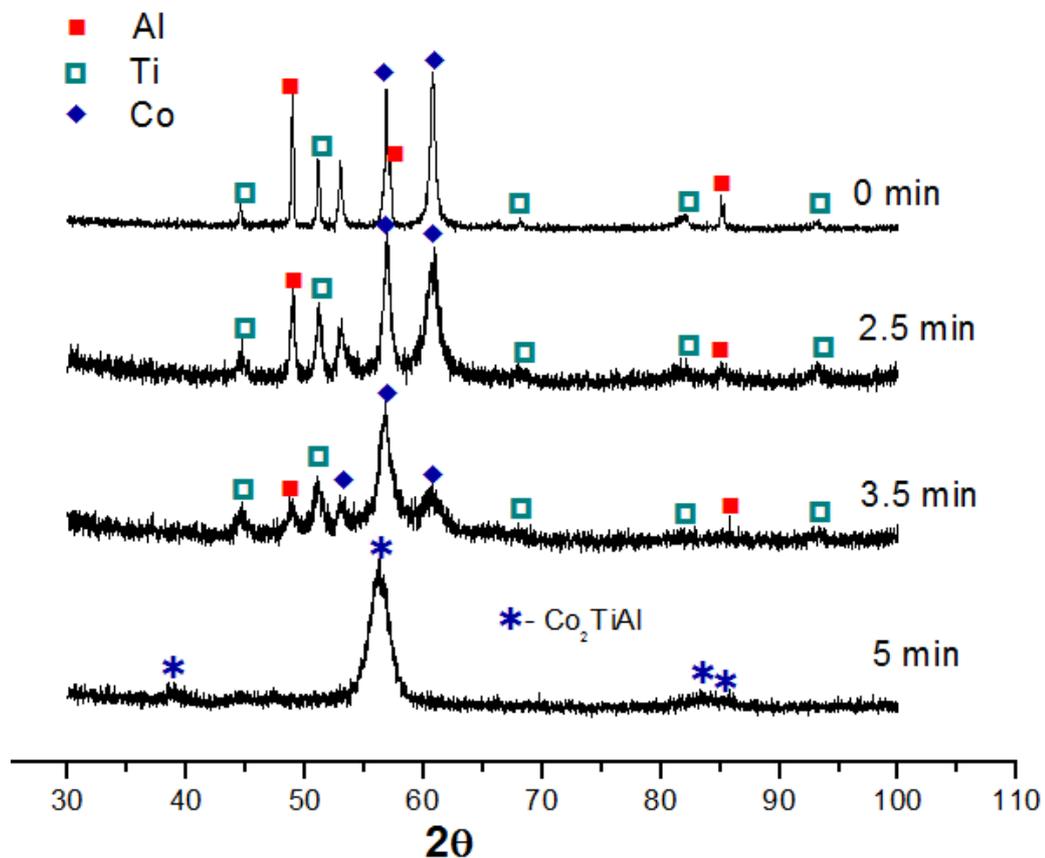


Рисунок 3.28 – Изменение фазового состава смеси состава (2Co+Ti+Al) в зависимости от времени МА

Вид термограмм нагрева смесей состава (2Co+Ti+Al) аналогичен термограммам нагрева смесей состава (2Ti+Co+Al) (рисунок 3.25). Вблизи температуры плавления алюминия наблюдается тепловой взрыв. Также как и для смеси состава (2Ti+Co+Al) температура воспламенения T_{ign} и максимальная температура горения T_{max} для образцов, спрессованных из механоактивированных

смесей состава (2Co+Ti+Al), понижается по сравнению с образцами из исходной смеси состава (2Co+Ti+Al). С увеличением скорости нагрева возрастают как температура воспламенения T_{ign} смесей, так и максимальная температура реакции T_{max} .

Данные ДТА для смеси состава (2Co+Ti+Al) (рисунке 3.29) находятся в соответствии с результатами измерения температур воспламенения и максимальных температур, достигаемых при тепловом взрыве.

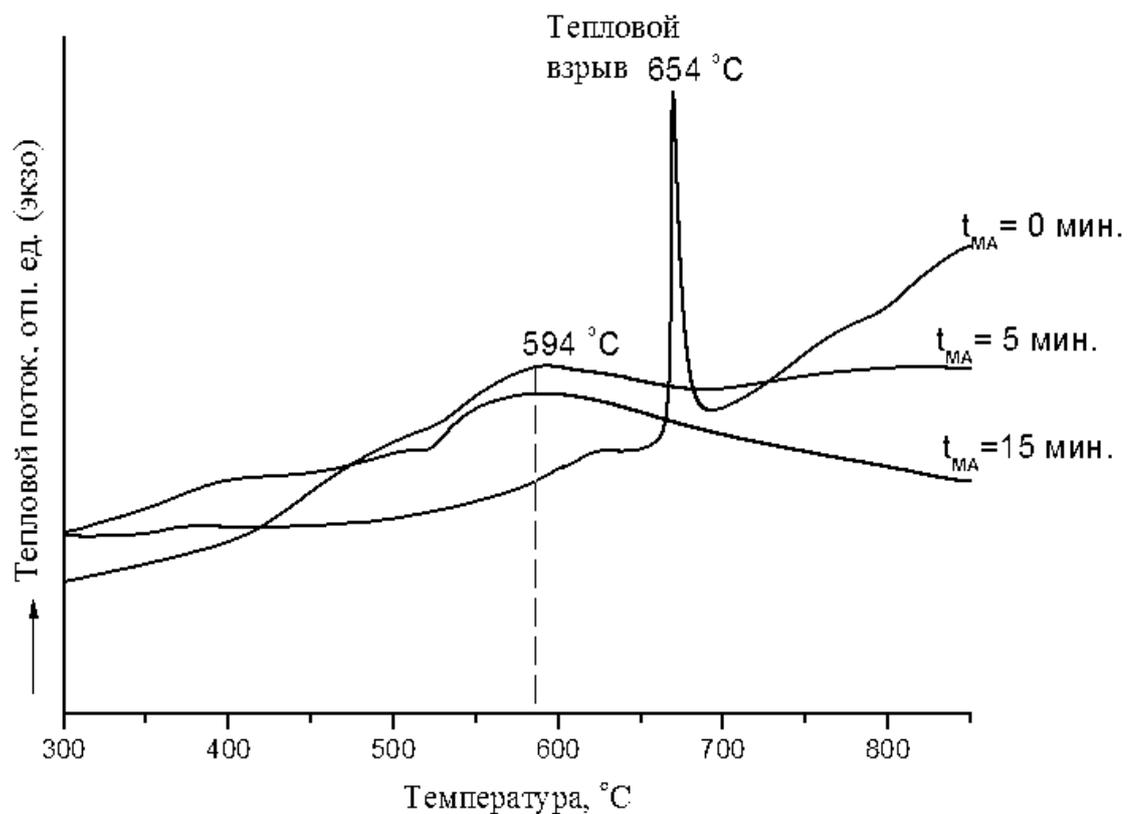


Рисунок 3.29 – ДТА образцов состава (2Co+Ti+Al) при различных временах механоактивации (0, 5 и 15,0 мин)

ДТА образца, спрессованного из исходной смеси состава (2Co+Ti+Al) показал наличие экзотермического пика при 680 °С, и начало его подъема при 655 °С, что соответствует температуре плавления алюминия. Эндотермический пик, соответствующий плавлению алюминия скорее всего поглощён более мощным экзотермическим пиком, соответствующим протеканию СВС-реакции. При увеличении времени МА происходит смещение экзотермического пика в сторону более низких температур, а также его сглаживание. Так образец из

механоактивированной в течение 5 минут смеси состава (2Co+Ti+Al) демонстрирует экзотермический пик в области 594 °С. Тем не менее, даже после 15 минут МА наблюдается экзотермическая реакция, что, по всей видимости, свидетельствует о не полностью прошедшей реакции механического сплавления. Можно сделать вывод о том, что МА снижает температуру начала экзотермической реакции взаимодействия в смеси состава (2Co+Ti+Al), понижая при этом максимальную температуру реакции.

Для гомогенизации состава был проведен дополнительный отжиг механоактивированной смеси в аргоне в течение двух часов при температуре 800 °С. На рисунке 3.30 показаны дифрактограммы смеси состава (2Co+Ti+Al) после 5 мин МА и после отжига.

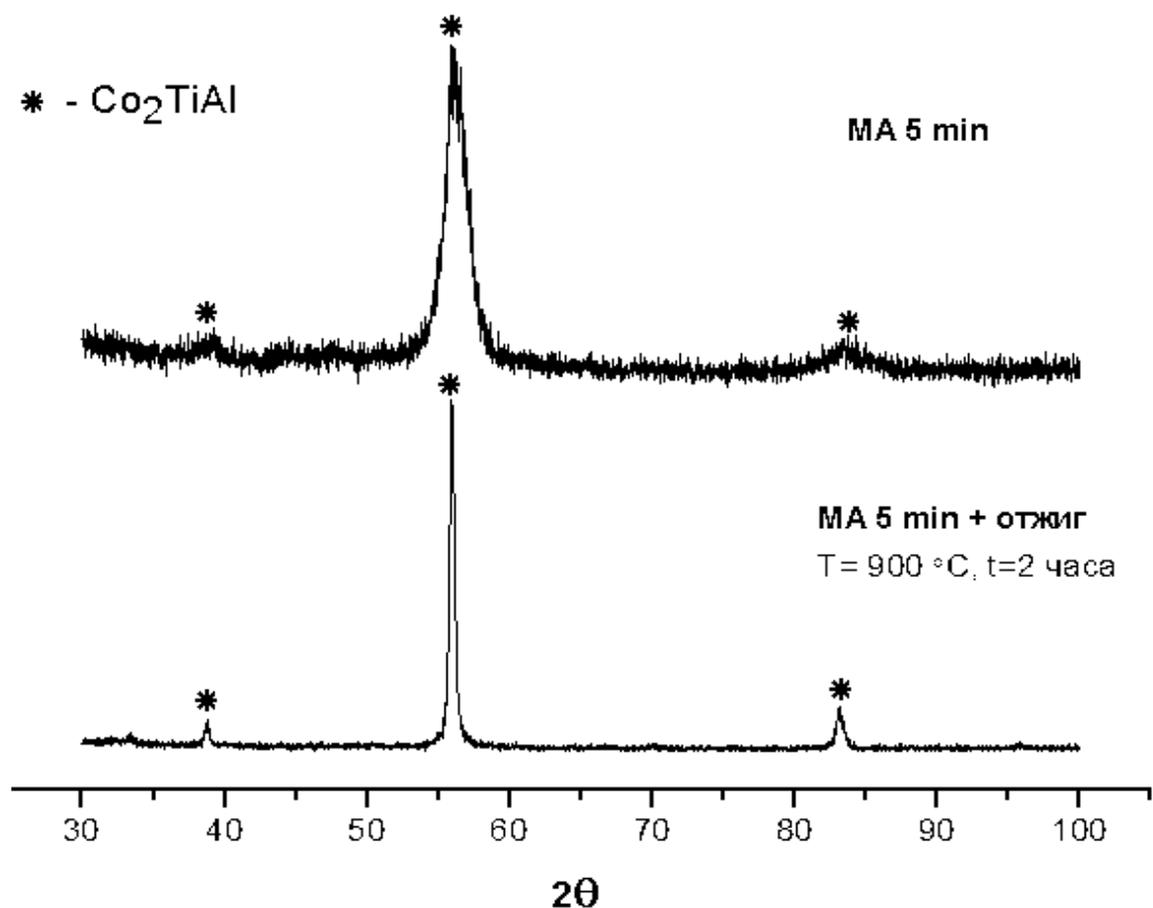
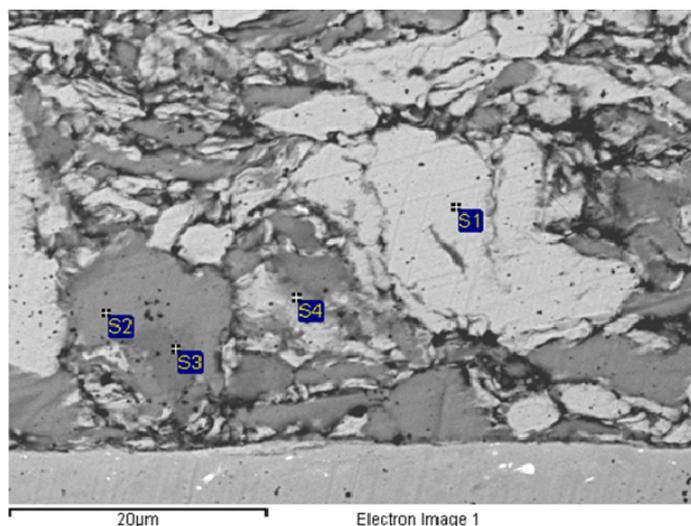


Рисунок 3.30 – Дифрактограммы смеси состава (2Co+Ti+Al) после 5 мин МА и после отжига этой смеси в течение 2 час

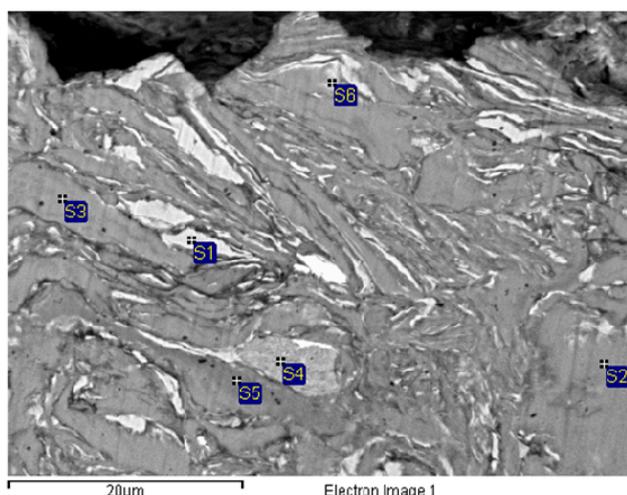
Как видно, после отжига пики Co_2TiAl стали значительно уже, период кристаллической решетки изменился с 5,849 до 5,843 Å. При временах МА более 1 минуты вследствие пластической деформации и увеличения дефектности исходных компонентов начинается активное внедрение атомов титана и алюминия в решетку кобальта и образование твердого раствора замещения. Так как энергия диссоциации Co-Al выше практически в 3 раза, чем энергия диссоциации Co-Ti , то, вероятнее всего, первыми встраиваются в решетку кобальта атомы алюминия, что отражается на дифрактограммах более заметным снижением интенсивностей пиков алюминия в сравнении с интенсивностями пиков титана (рисунок 3.28). Образование твердого раствора косвенно подтверждает и изменение периода решетки $\text{Co}_{(\text{куб.})}$ с 3,545 до 3,536 Å. (период решетки фазы Гейслера Co_2TiAl равен 5,838 Å.). На дифрактограммах также можно заметить исчезновение линий низкотемпературной гексагональной модификации кобальта и присутствие после МА только линий ГЦК-кобальта. Высокоэнергетическая деформация при механоактивации может вызывать полиморфное превращение в кобальте [156-158].

В микроструктуре также заметно влияние механоактивации на фазовый состав механоактивированной шихты. Уже после 1 минуты МА в микроструктуре присутствуют области, отвечающие твердому раствору $\text{Co}(\text{Ti},\text{Al})$ (рисунок 3.31), а в микроструктуре механоактивированной в течение 3,5 минут смеси различимы области, отвечающие по химическому составу тройной фазе Co_2TiAl (рисунок 3.32). Кроме того, присутствуют непрореагировавшие частицы кобальта, титана, а также заметны частицы железа по границе «наклепанного» слоя из-за использования для МА стальных размольных шаров.



Точки	Ti, ат. %	Al, ат. %	Co, ат. %
1	0	0	100
2	98.53	0	1.47
3	100	0	0
4	34.50	21.86	43.65

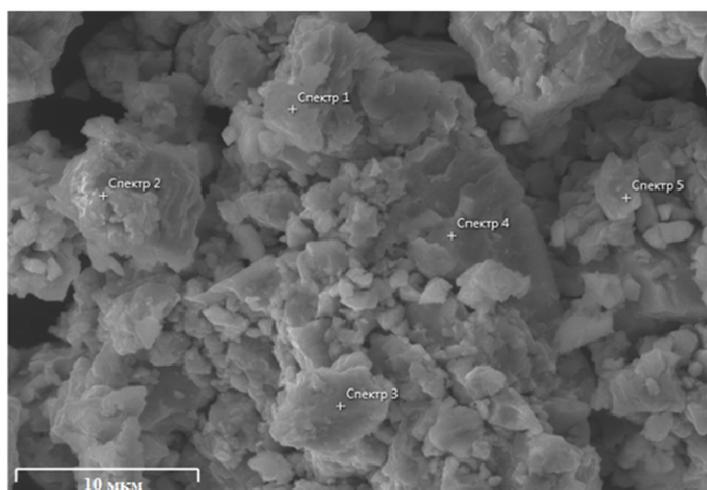
Рисунок 3.31 – Микроструктура и ЭДА механоактивированной в течение 1 мин шихты состава (2Co+Ti+Al)



Точки	Ti, ат. %	Al, ат. %	Co, ат. %
1	3,29	1,36	95,35
2	90,48	6,56	2,96
3	100	0	0
4	35,22	22,29	42,49
5	97,65	1,09	1,26
6	23,20	26,55	50,25

Рисунок 3.32 – Микроструктура и ЭДА механоактивированной в течение 3,5 мин шихты состава (2Co+Ti+Al)

После 5 мин механоактивации смеси уже образуется продукт Co_2TiAl , наклепанный слой на размольных шарах исчезает. На рисунке 3.33 представлена микроструктура и ЭДА агломерированного порошкового продукта. Размер агломератов достигает 30 мкм. Наиболее близко по составу Co_2TiAl соответствуют точки 2 и 3 (рисунок 3.33).



Точки	Ti, ат. %	Al, ат. %	Co, ат. %
1	21.48	34.29	44.23
2	23.99	26.25	49.76
3	21.77	28.64	49.59
4	26.55	21.92	51.53
5	24.87	29.77	45.36

Рисунок 3.33 – Микроструктура и ЭДА механоактивированной в течение 5 мин шихты состава (2Co+Ti+Al)

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва впервые получен сплав на основе фазы Гейслера Co_2TiAl . Показано, что содержание Co_2TiAl в синтезированном материале составляет 99 масс.%. Основными вторичными фазами, располагающимися в межзеренных прослойках, являются интерметаллиды Co_3Ti и Co_2Ti .
2. Измерены магнитные и электрофизические характеристики синтезированного продукта. По результатам магнитных измерений с помощью СКВИД-магнетометра для образца Co_2TiAl значение точки Кюри равно $T_c = 120 \pm 5$ К. Величина электросопротивления синтезированного продукта Co_2TiAl при комнатной температуре составила 1,35 мкОм·м.
3. Применение метода СВС-прессования позволило добиться уменьшения пористости продукта синтеза на основе Co_2TiAl до 3 %.
4. В работе показано, что предварительная механоактивационная обработка порошковой реакционной смеси (Ti+Co+Al) влияет на процессы горения и состав синтезированного продукта. Предварительная механоактивация

смеси ($2\text{Ti}+\text{Co}+\text{Al}$) не приводит к формированию тройной фазы и незначительно влияет на параметры горения механоактивированной смеси.

5. Впервые продемонстрирована возможность синтеза из порошковой смеси состава ($2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al}$) методом МА сплава на основе фазы Гейслера Co_2TiAl . Методом механоактивации, проведенной в течение 5 минут, удается достичь однофазного продукта Co_2TiAl .

ГЛАВА 4. СВС В СИСТЕМЕ 2Fe-Ti-Al

Сплавы на основе системы Fe-Ti-Al обладают уникальной комбинацией свойств: низкой плотностью, прочностью, жаростойкостью, устойчивостью к окислению. В последнее время активно проводятся исследования по практическому применению соединения Fe_2TiAl , относящегося к сплавам Гейслера, как инжектора спин-поляризованных носителей заряда при создании устройств спинтроники [159, 160].

Традиционные методы получения сплавов Гейслера на основе системы Fe-Ti-Al (дуговая, индукционная, левитационная плавки [160, 161], твердофазные реакции) требуют дорогостоящего оборудования, что препятствует крупномасштабному производству этих сплавов. Таким образом, представляет интерес метод быстрого получения тройных интерметаллидов за счет выделения тепла в ходе химических реакций в системе Fe-Ti-Al.

4.1. Предварительный термодинамический анализ

Перед проведением экспериментов с помощью программы Thermo [133] был сделан термодинамический расчет для системы Fe-Ti-Al при разных начальных температурах и исходных составах реакционной смеси (Таблица 4.1-4.3).

Таблица 4.1. Результаты термодинамического расчета для системы Fe-Ti-Al при начальной температуре 300 К

	Состав исходной смеси, ат. %			Температура, К		Состав продуктов реакции, моль			
	Fe	Ti	Al	T_0	$T_{ад.}$	Fe_2Ti	TiAl	Fe	FeAl
1	50	25	25	300	1281	0,66	0,33	-	0,66
2	48	23	29	300	1286	0,56	0,36	-	0,8
3	46	21	33	300	1286	0,45	0,38	-	0,93
4	45	20	35	300	1280	0,4	0,4	-	1,00
5	44	19	37	300	1278	0,35	0,41	-	1,067
6	43	18	39	300	1276	0,29	0,43	-	1,13
7	42	17	41	300	1274	0,24	0,44	-	1,2
8	40	15	45	300	1270	0,13	0,47	-	1,33

Согласно проведенному термодинамическому расчету основными продуктами реакции при начальной температуре 300 К (Таблица 4.1) являются интерметаллиды железа (Fe_2Ti , FeAl) и алюминия TiAl .

Адиабатическая температура для всех составов исходной смеси при комнатной температуре находится в диапазоне 1270-1281 К, что ниже температуры плавления титана Ti (1943 К), железа Fe (1809 К) и выше температуры плавления алюминия Al (933 К).

Увеличение начальной температуры до 700 К (Таблица 4.2) приводит в процессе синтеза к формированию фаз Fe_2Ti , FeAl_3 , TiAl_3 , при этом остается непрореагировавшее железо Fe . В этом случае адиабатическая температура горения исследованных составов повышается до 1455-1512 К.

Таблица 4.2. Результаты термодинамического расчета для системы Fe-Ti-Al при начальной температуре 700 К

1	Состав исходной смеси, ат. %			Температура, К		Состав продуктов реакции, моль			
	Fe	Ti	Al	T_0	$T_{\text{ад.}}$	Fe_2Ti	TiAl_3	Fe	FeAl_3
2	50	25	25	700	1512	0,66	0,33	0,66	-
3	48	23	29	700	1470	0,53	0,38	0,85	-
4	46	21	33	700	1441	0,4	0,14	1,04	-
5	45	20	35	700	1432	0,37	0,42	1,005	0,04
6	44	19	37	700	1433	0,34	0,41	0,99	0,07
7	43	18	39	700	1432	0,31	0,41	0,99	0,11
8	42	17	41	700	1433	0,28	0,4	0,97	0,14
9	40	15	45	700	1433	0,21	0,38	0,95	0,21

Увеличение начальной температуры до 850 К (Таблица 4.3) приводит появлению жидкой фазы алюминия Al . При увеличении содержания алюминия Al в составе исходной смеси от 25 до 33 ат. % жидкая фаза алюминия Al исчезает и

увеличивается содержание непрореагировавшего железа Fe. Адиабатическая температура горения поднимается до 1502-1612 К.

Таблица 4.3. Результаты термодинамического расчета для системы Fe-Ti-Al при начальной температуре 850 К

	Состав исходной смеси, ат. %			Температура, К		Состав продуктов реакции, моль			
	Fe	Ti	Al	T ₀	T _{ад.}	Fe ₂ Ti	TiAl ₃	Fe	Al(ж)
1	50	25	25	850	1608	0,86	0,14	0,27	0,5841
2	48	23	29	850	1608	0,64	0,27	0,62	0,3412
3	46	21	33	850	1612	0,43	0,4	0,97	0,09
4	45	20	35	850	1610	0,33	0,46	1,13	-
5	44	19	37	850	1587	0,27	0,49	1,22	-
6	43	18	39	850	1566	0,2	0,52	1,32	-
7	42	17	41	850	1533	0,13	0,54	1,41	-
8	40	15	45	850	1502	-	0,6	1,6	-

4.2. СВС системы Fe-Ti-Al

Условия теплопередачи и необходимость прогрева образца влияют на превращения в реакционной системе в процессе горения. При недостаточном прогреве образца СВС-реакция в системе Fe-Ti-Al происходит лишь с формированием низкотемпературной фазы алюминида железа, в составе также остается непрореагировавшее железо с титаном и их оксиды. Температура начала реакции значительно ниже температуры плавления алюминия, но при этом максимальная температура СВС-реакции не превышает 1173 К.

На рисунке 4.1 представлена термограмма процесса, в котором не происходит формирование тройных фаз. Температура горения (при иницировании реакции при 753 К) достигает только 1155 К, что ниже

рассчитанных адиабатических температур горения при начальной температуре образца 700 К (Таблица 2).

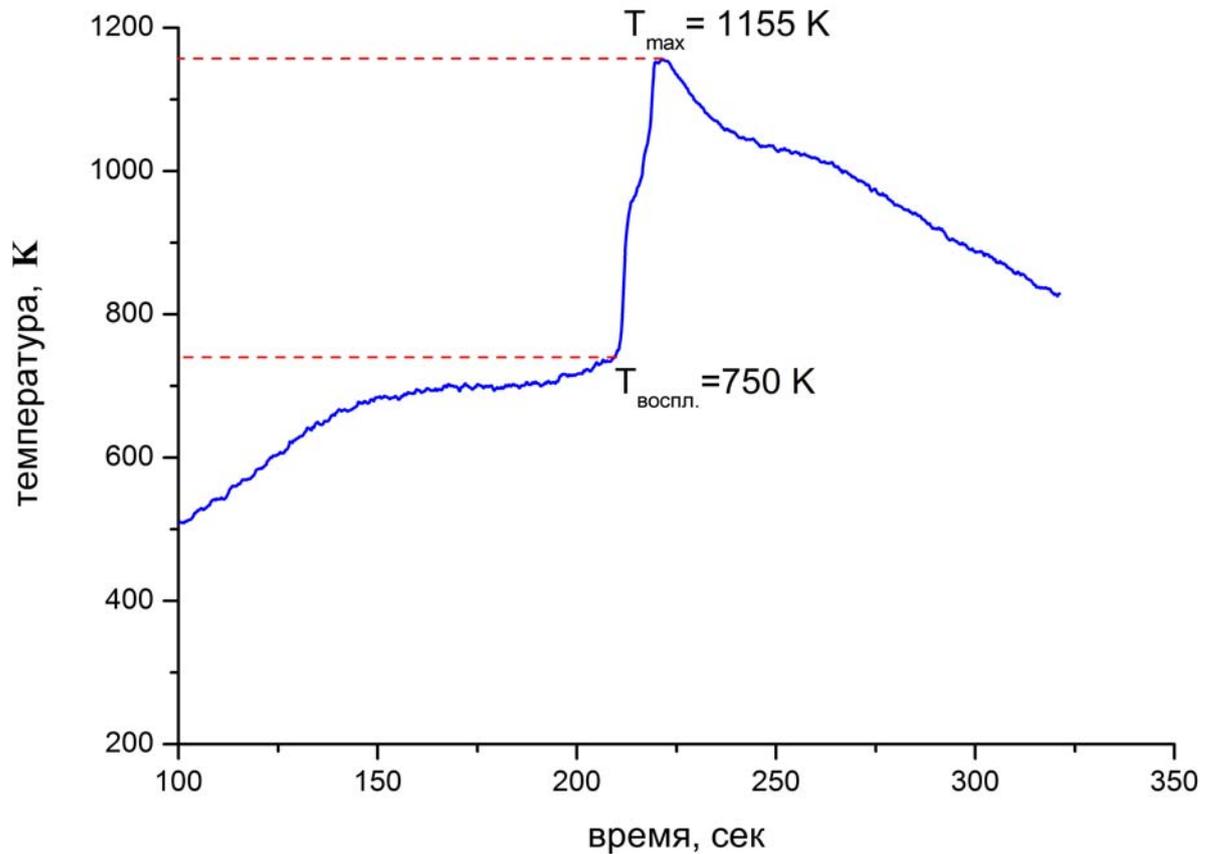
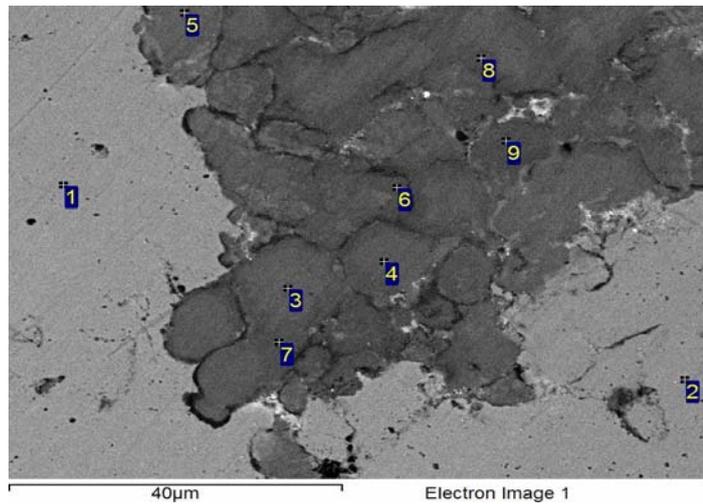


Рисунок 4.1 – Термограмма СВС в системе 2Fe-Ti-Al при недостаточном прогреве

На рисунке 4.2 представлена микроструктура продукта горения в системе Fe-Ti-Al и результаты энерго-дисперсионного анализа образованных фаз, при неполном реагировании.

Структура продукта синтеза на основе системы 2Fe-Ti-Al является неоднородной и имеет в своем составе интерметаллиды FeAl, Fe₃Al, и незначительное количество Ti₃Al, TiAl и свободного Ti. Рентгенофазовый анализ синтезированного образца на основе системы 2Fe-Ti-Al (рисунок 4.3) показал присутствие целого ряда интерметаллидных фаз.



Точки	Fe, ат. %	Ti, ат. %	Al, ат. %
1	85,89	0,28	13,83
2	76,41	1,72	21,87
3	0,99	67,15	31,87
4	1,74	62,29	35,97
5	1,96	64,44	33,60
6	1,86	47,58	50,56
7	1,36	48,96	49,68
8	0,85	59,29	39,86
9	0,75	62,24	37,00

Рисунок 4.2 – Микроструктура образца на основе системы 2Fe-Ti-Al и ЭДА

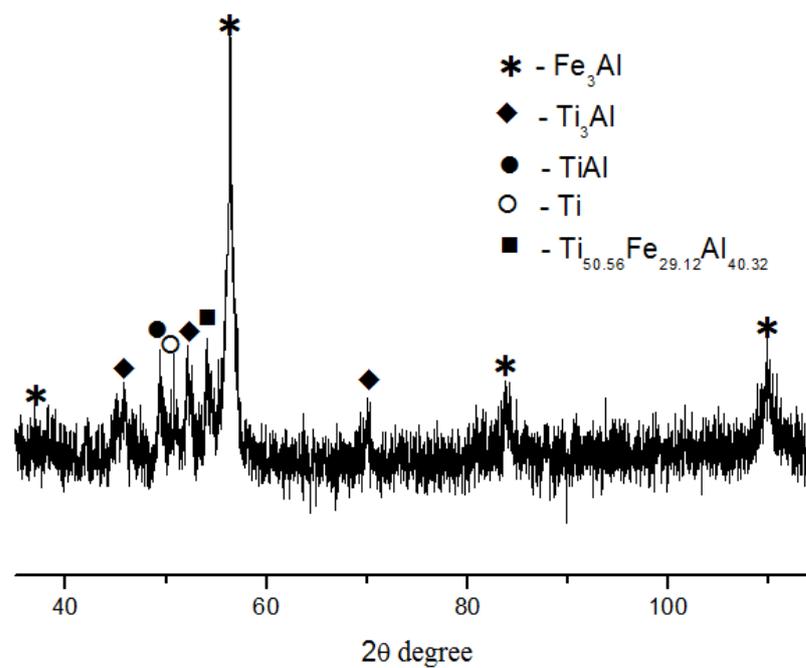


Рисунок 4.3 – Дифрактограмма продукта при недостаточном прогреве на основе системы 2Fe-Ti-Al

Полученный результат может быть объяснен тем, что выделившегося тепла в процессе горения хватило лишь на образование низкотемпературной фазы алюминида железа и на образование интерметаллидов титана.

Как показали результаты многочисленных экспериментов, фазообразование в системе 2Fe-Ti-Al в процессе СВС довольно сложный процесс и в значительной степени зависит от условий эксперимента (размера частиц исходной смеси, исходной температуры и условий, теплопередачи и т.д.). Формирование интерметаллидного сплава Гейслера Fe_2TiAl стало возможным лишь при правильно подобранных условиях нагрева [163].

Процесс нагрева происходил в несколько стадий: на первой стадии проводили медленный нагрев со скоростью ~ 100 К/мин до температуры 673 К, затем выдерживали при данной температуре в течение 1,5 мин и далее осуществляли быстрый нагрев со скоростью ~ 200 К/мин до момента инициирования реакции. СВС в системе 2Fe-Ti-Al происходил в режиме теплового взрыва. Как видно из термограмм синтеза при горении состава 2Fe-Ti-Al (рисунок 4.4), температура начала СВС-реакции в вакууме составляет 863 К.

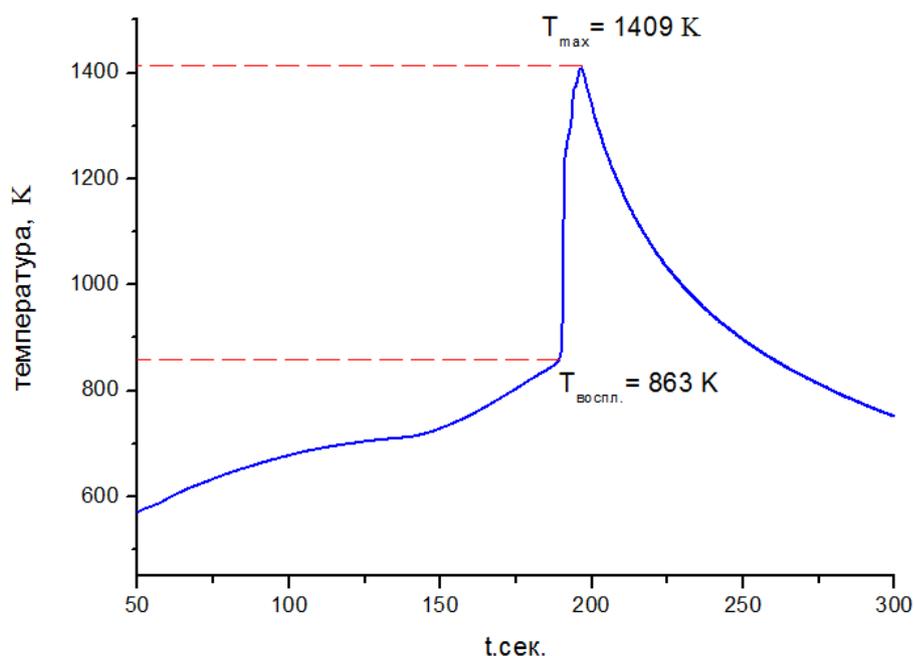


Рисунок 4.4 – Термограмма процесса горения образца на основе системы 2Fe-Ti-Al в вакууме

Максимальная температура СВС-реакции в этом случае достигает 1409 К. При горении в среде аргона (при давлении 1 атм.) температура инициирования СВС-реакции несколько ниже и составляет 843 К. Скорость остывания образцов, сгоревших в аргоне также выше, что является следствием более высоких тепловых потерь. Максимальная температура горения при этом составила 1550 К, что несколько ниже теоретически рассчитанной адиабатической температуры горения $T_{ад} = 1608$ К (Таблица 4.1).

Незначительный перелом на термограмме горения в области 950 °С скорее всего связан либо протеканием параллельной реакции или фазовым переходом. Аналогичный эффект был описан в работе [164], где замедление химической реакции связывают со стадийностью процесса, которое в свою очередь может быть связано с большим разбросом по дисперсности порошка железа, а также диффузионным торможением через слой продукта.

Рентгенофазовый анализ продуктов горения, синтезированных в вакууме, показал наличие только одной фазы Fe_2AlTi (card PDF №030-65-4682) - фазы Гейслера, массовое содержание которой составило не менее 86,8 %. На рисунке 4.5 представлена дифрактограмма продуктов горения системы 2Fe-Ti-Al, синтезированных СВС-методом в вакууме.

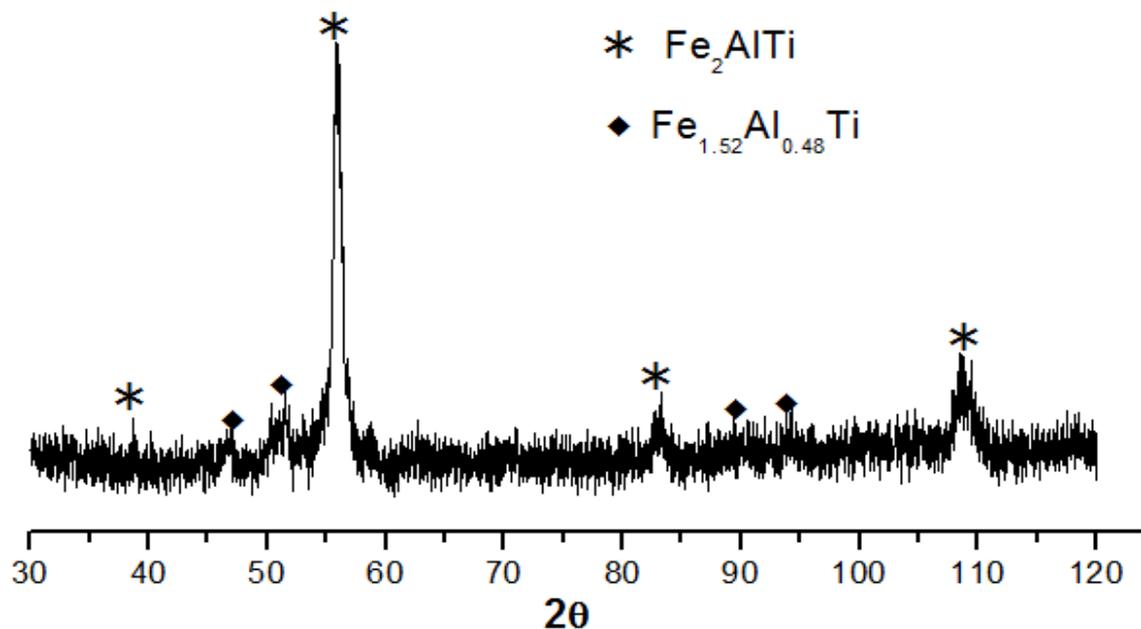


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма продуктов горения на основе системы 2Fe-Ti-Al

Рассчитанные параметры решетки для Fe_2TiAl составляют $a = 5,857 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными [165, 119]. Соединение имеет гранцентрированную кубическую решетку (Fm3m) и соответствует типу $L2_1$ (Strukturbericht Symbol - SBS). Значения параметра решетки синтезированного соединения Fe_2TiAl и из других литературных источников представлены в Таблице 4.4.

Таблица 4.4. Параметры кристаллической решетки Fe_2TiAl

Соединение	Настоящая работа	[119]	[166]	[165]
Fe_2TiAl	5,857	5,879	5,88	5,858

Для гомогенизации фазового состав синтезированный продукт отжигали в течение 2 часов в атмосфере аргона при $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако, продукт не только не стал однофазным, но произошел распад тройной фазы Fe_2TiAl на интерметаллиды железа FeAl , Fe_2Al_5 , Fe_3Al . Даже после высокотемпературного отжига в образцах остаются некоторые области, где количества Al и Ti существенно отличаются от среднего состава. Тем не менее, результаты работ [161], где отжигали $L2_1$ -упорядоченные сплавы Fe-Al-Ti при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 500 ч в атмосфере аргона, показали гомогенизацию состава и получение однородного распределения элементов, поэтому оптимизация технологических параметров прямого синтеза сплава необходима для получения лучшей химической однородности, для чего требуется более длительное время отжига.

Общий вид микроструктуры синтезированного материала представлен на рисунке 4.6. Как видно, структура сплава достаточно однородная, с включениями мелких пор. Энерго-дисперсионный анализ с выделенной площади поверхности (рисунок 4.6) размером $600 \times 600 \text{ мкм}$ отвечает составу Fe_2TiAl .

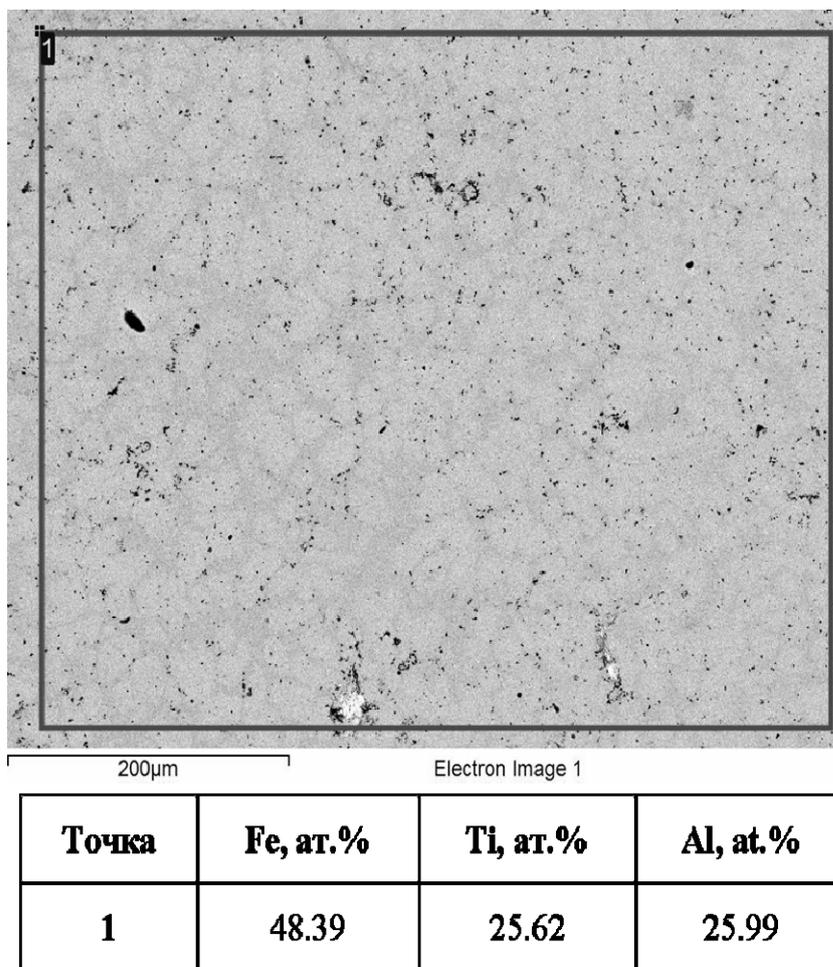


Рисунок 4.6 – Общий вид микроструктуры и данные ЭДА с площади 600×600 мкм

На рисунке 4.7 представлено более детальное рассмотрение микроструктуры. На шлифе поперечного сечения синтезированного продукта ясно различимы области светло-серого и серого цвета. Результаты энерго-дисперсионного анализа показывают, что светло-серые участки наиболее близки по атомному составу к фазе Fe_2TiAl , а участки серого цвета - обеднены титаном Ti. Согласно подробному анализу фазовых равновесий, проведенных в работе [98], фаза Fe_2TiAl образуется на основе интерметаллида Fe_3Al , в которой атомы железа частично замещены атомами титана с максимальной растворимостью титана 25 ат. %.

Полученная в настоящей работе структура (рисунок 4.7(a)), по сути, представляет собой непрерывный твердый раствор титана в алюминиде железа,

поэтому при синтезе методом СВС очень важно подобрать такие условия, при которых бы титан максимально растворялся в Fe_3Al .

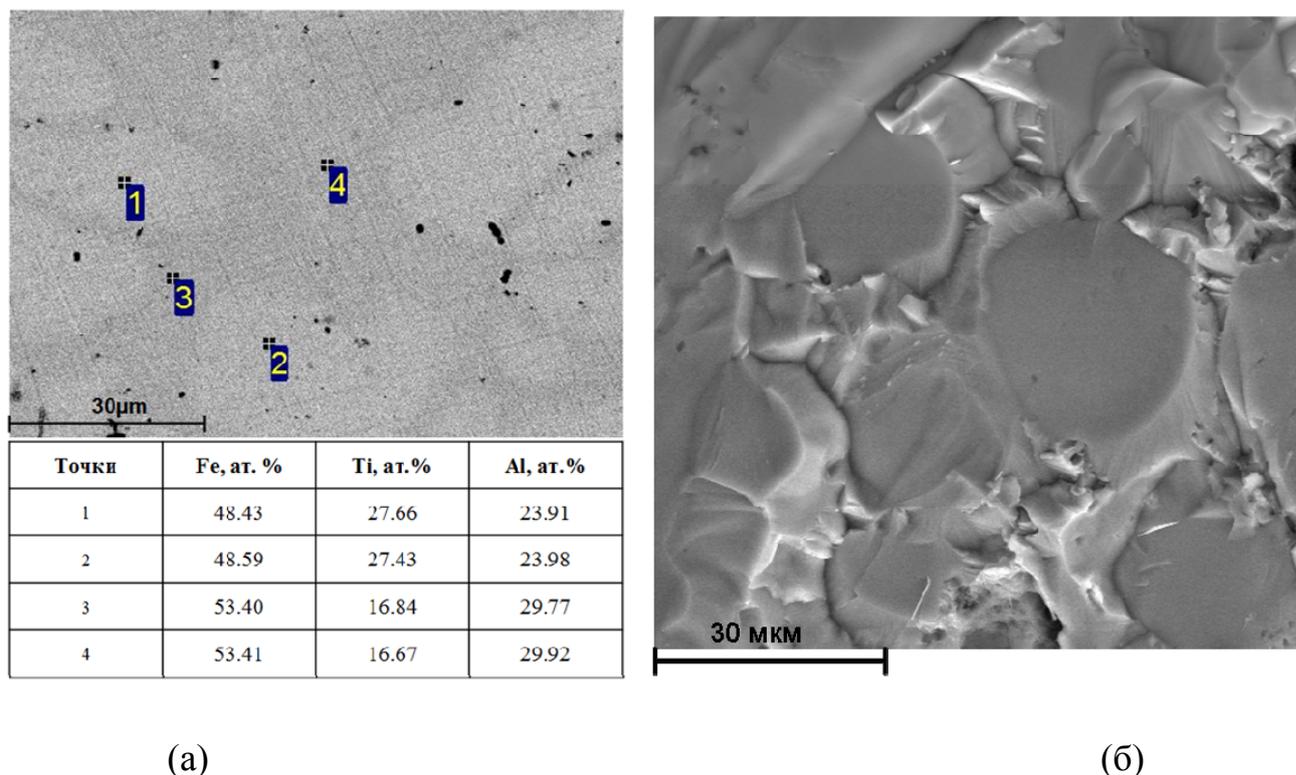
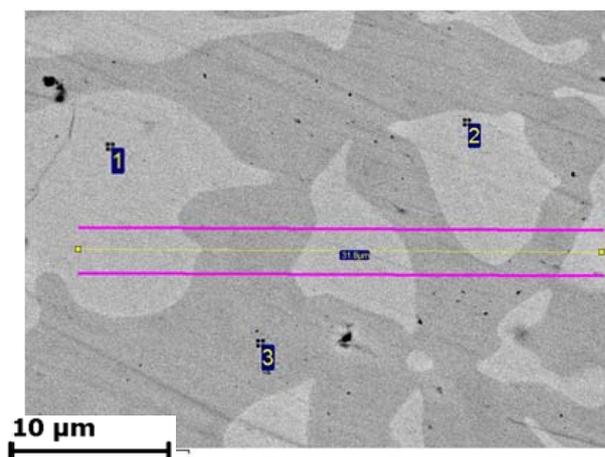


Рисунок 4.7 – Микроструктура интерметаллидного сплава на основе Fe_2TiAl и данные ЭДА (а) и излома (б) синтезированного образца системы 2Fe-Ti-Al (размер частиц исходного железа $\text{Fe} \sim 30 \text{ мкм}$)

На микроструктуре излома образца (рисунок 4.7(б)) видна плотноупакованная структура сплава, достаточно однородная с характерным размером округлых зерен 20 мкм. Разрушение зерен материала на основе Fe_2TiAl имеет транскристаллитный характер излома. Между зернами различимы прослойки на основе твердого раствора алюминида железа, разрушение которых имеет вид квазискола. Это, возможно, объясняет пониженное значение микротвердости прослоек между зернами Fe_2TiAl .

Внутри межзеренной прослойки также обнаружено падение концентрации титана Ti, присутствие которого способствовало бы упрочнению (рисунок 4.8, энерго-дисперсионный анализ проведен по линии сканирования).



Точки	Fe, ат. %	Ti, ат. %	Al, ат. %
1	50.95	25.73	23.32
2	51.03	26.01	22.96
3	56.73	15.01	28.26

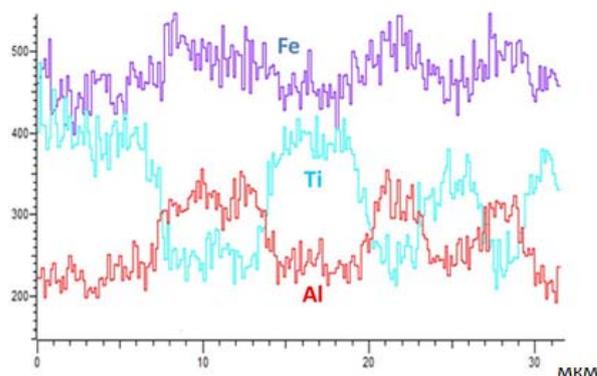


Рисунок 4.8 – Микроструктура, данные ЭДА и концентрационное распределение элементов вдоль линии сканирования «зерно Fe_2TiAl »-«межзеренная прослойка» - «зерно Fe_2TiAl » (размер частиц исходного железа Fe ~ 60 мкм)

На представленной на рисунке 4.8. микрофотографии синтезированного образца хорошо видно, что существуют две химически различимые области - округлые структурные светлые образования внедрены в серую матрицу. На профиле концентрационного распределения элементов можно наблюдать симбатное изменение концентраций железа Fe и алюминия Al, в то время как концентрация титана Ti изменяется в противофазе к ним. Меньшее количество железа Fe и алюминия Al в светлых областях округлой формы может быть вызвано тем, что на данные ЭДА могут влиять присутствие «соседних» фаз в том числе, находящихся в объеме образца и пористость.

Очевидно, что размер частиц железа в составе исходной смеси влияет на фазообразование конечного продукта. При среднем размере частиц железа 60 мкм, величина прослойки между зёрнами тройной фазы Fe_2TiAl , больше

примерно в 2 раза (Рисунок 4.8), чем при среднем размере частиц железа 30 мкм (Рисунок 4.7). Этот факт можно объяснить затруднениями, связанными с диффузионным взаимодействием ввиду ограниченного времени существования расплава после протекания СВС-реакции и кристаллизацией продукта.

4.3. Физические свойства сплава на основе Fe_2TiAl

Синтезированный материал имеет плотность $5,8 \text{ г/см}^3$, которая ниже теоретической $6,1 \text{ г/см}^3$, что обусловлено пористостью образца, равной 35,5 %.

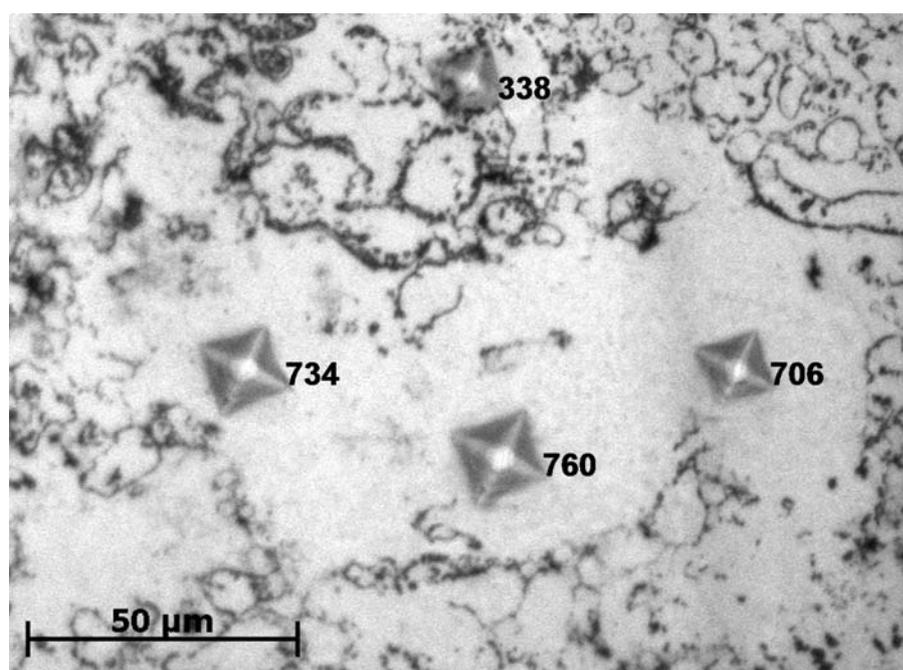


Рисунок 4.9 – Микроструктура шлифованного образца (оптическое увеличение $\times 700$) и значения микротвердости по Виккерсу H_{μ} , кг/мм^2

Отпечатки индентора (рисунок 4.9) имеют заметно втянутые внутрь боковые стороны, что свидетельствует о достаточно высоких остаточных упругих напряжениях, которые и привели к такой форме отпечатков после снятия нагрузки на индентор. Микротвердость по Виккерсу H_{μ} области однородной по составу и не имеющей вторичных фаз достигает значений $7060 \div 7600 \text{ МПа}$, что согласуется с данными [119]. Область, содержащая вторичные фазы и большое количество межзеренных включений, имеет твердость примерно в 2 раза меньше – 3380 МПа , что указывает на их разупрочняющее действие.

4.4 Механизм структурообразования в системе 2Fe-Ti-Al

С целью изучения особенностей фазообразования в системе Ti-Al-Fe был проведен эксперимент по синтезу в слоевой системе типа «сэндвич», состоящей из двух слоев. Один слой представлял собой спрессованную таблетку из реакционной смеси состава (3Fe+Al), а второй – спрессованную таблетку из реакционной смеси состава (Ti+Al). Обе таблетки помещались в реакционную печь и для лучшего контакта сверху прикладывали нагрузку $0,5 \div 4,5$ кг с помощью керамического пуансона, после чего проводился нагрев до момента инициирования реакции СВС. На рисунке 4.10 представлены видеок cadры процесса СВС сэндвича (3Fe+Al)/(Ti+Al). Горение в обеих частях двухслойного образца инициировалось одновременно, что также подтверждается термограммой процесса рисунок 4.11 (термопары находились внутри каждого слоя вблизи границы слоев)

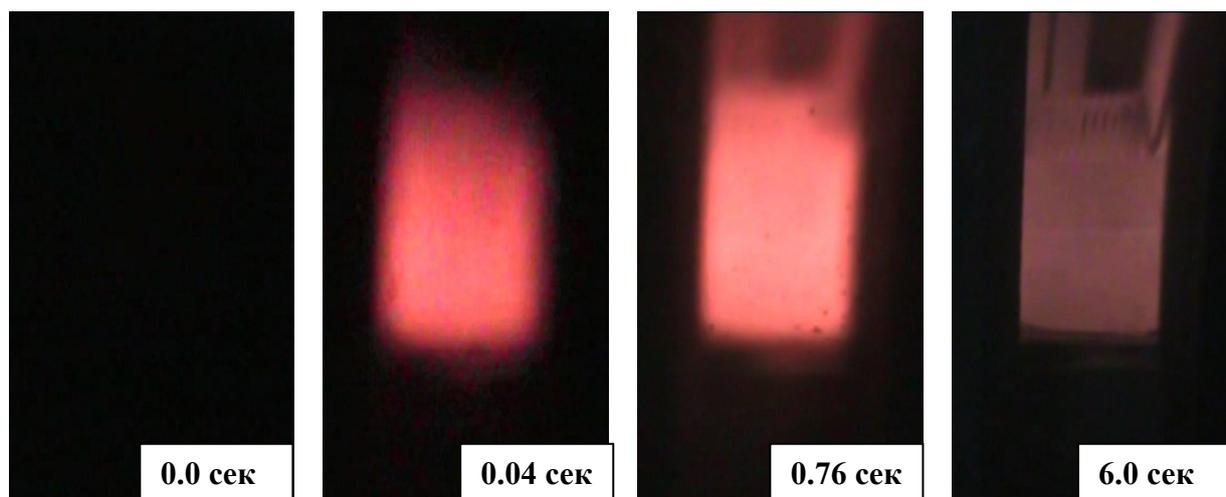


Рисунок 4.10 – Видеокadры процесса горения «сэндвича» (3Fe+Al)/(Ti+Al)

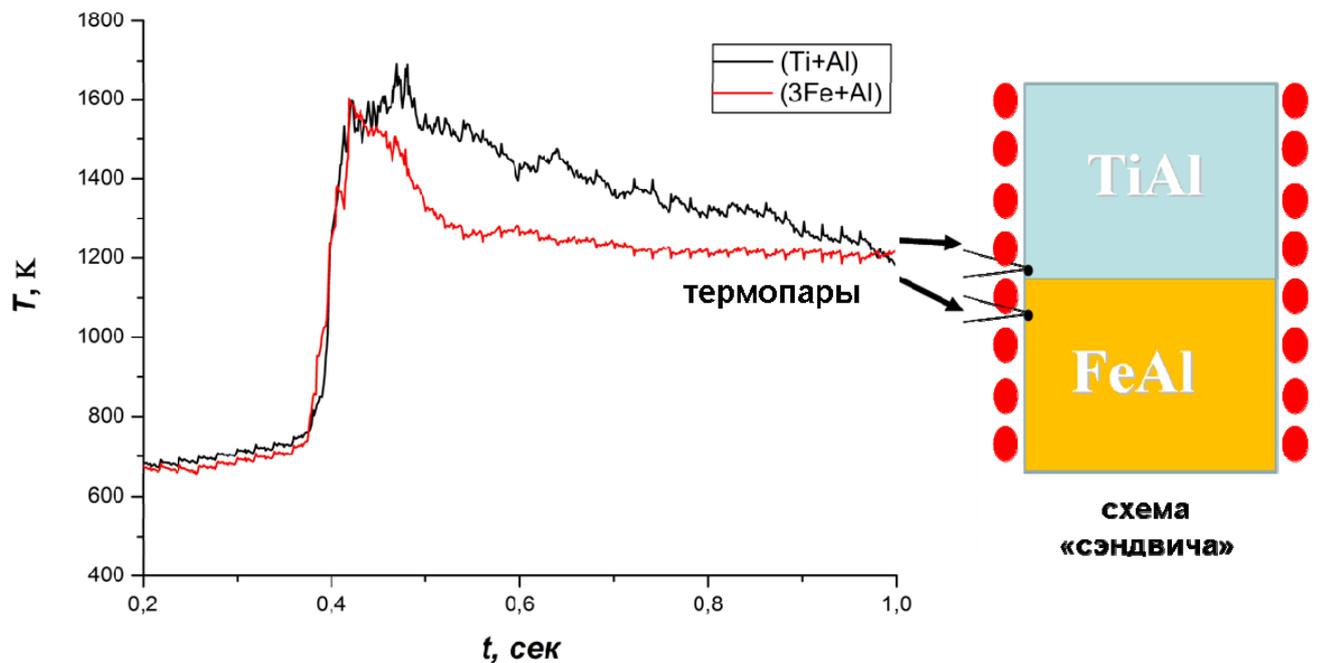


Рисунок 4.11 – Термограмма процесса горения сэндвича (3Fe+Al)/(Ti+Al)

В результате СВС-реакции между слоями на поверхности контакта образовалась сварная переходная зона.

Данные рентгенофазового анализа, полученные с контактных поверхностей обоих слоев после разделения «сэндвича» на две части представлены на Рис. 4.12.

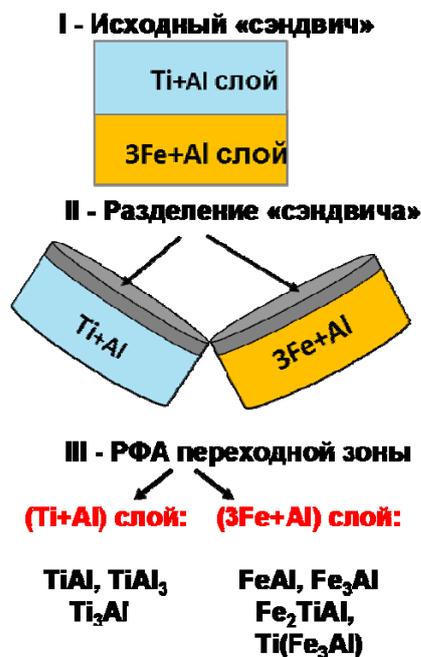


Рисунок 4.12 – Состав продуктов горения с поверхности раздела горения СВС «сэндвича» Ti+Al / 3Fe+Al по результатам РФА

РФА контактной поверхности слоя (3Fe+Al) показал присутствие (помимо основной фазы алюминида железа) тройной фазы $Ti(Fe_3Al)$ и фазы Гейслера Fe_2TiAl . На контактной поверхности слоя продукта горения реакционной смеси (Ti+Al) присутствуют только фазы алюминидов титана $TiAl$, $TiAl_3$, Ti_3Al , а фазы, в составе которых есть железо, отсутствуют.

Принимая во внимание результаты рентгенофазового и микроструктурного анализа, а также анализа литературных данных [98, 162] процесс фазообразования можно представить следующим образом (рисунок 4.13):

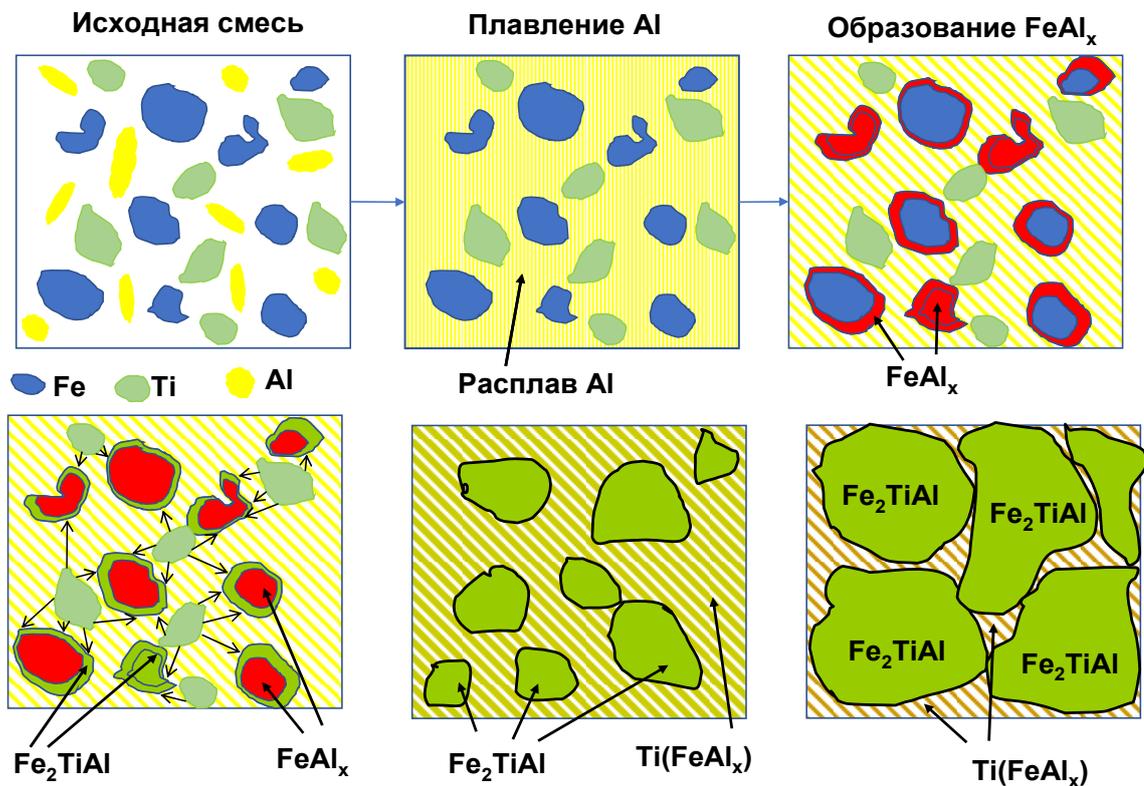


Рисунок 4.13 – Схематическое изображение стадий структурообразования в процессе СВС в системе 2Fe-Ti-Al

I стадия – нагрев частиц исходной смеси;

II – образование расплава Al, приводящее к началу взаимодействия частиц Fe и Al, с образованием бинарных соединений (преимущественно – Fe_3Al);

III – диффузия титана и образование по границам частиц алюминида железа сложного раствора титана в алюминиде железа с образованием прослойки тройной фазы по границе;

IV – образование тройной фазы Fe_2TiAl , соответствующей максимальной растворимости титана в алюминиде;

V – формирование конечных продуктов синтеза (зерен Fe_2TiAl и межзеренной прослойки на основе фазы $\text{Ti}[\text{Fe}_3\text{Al}]$).

Эволюция фазообразования в системе 2Fe-Ti-Al

Эволюция фазообразования в системе 2Fe-Ti-Al в процессе СВС в первую очередь связана с плавлением алюминия Al и скоростью растворения частиц железа Fe, которое увеличивается с ростом температуры в процессе нагрева. Можно предположить, что первой протекает реакция взаимодействия жидкого Al с твердыми частицами Fe приводящая к образованию интерметаллидов на основе Fe-Al. Коэффициент диффузии алюминия Al в железо Fe на 7 порядков выше, чем железа Fe в алюминий Al, а коэффициент диффузии железа Fe в интерметаллиды Fe-Al на 2 порядка выше, чем значения коэффициента самодиффузии железа Fe [162]. С увеличением температуры в процессе реакции подвижность атомов железа Fe в интерметаллидах Fe-Al увеличивается, поэтому при образовании интерметаллидов в зоне контакта алюминия Al с железом Fe диффузия Fe в Al возрастает. Железо Fe является по отношению к титану Ti эвтектоидообразующим β -стабилизатором и эвтектоидная реакция протекает примерно при 863 К: $\beta\text{-Ti} \leftrightarrow \text{TiFe} + \alpha\text{-Ti}$, интерметаллидные соединения в этой системе TiFe_2 и TiFe образуются при 1700 К и 1590 К соответственно, что выше максимальной температуры горения в системе 2Fe-Ti-Al. В данном исследовании формирования этих фаз не наблюдалось. Замещение титаном Ti железа Fe в образовавшейся фазе FeAl_x приводит к формированию твердого раствора $\text{Ti}(\text{Fe}_3\text{Al})$ и в дальнейшем к образованию тройной фазы Fe_2TiAl [98].

Для наблюдения возможных тепловых эффектов и фазовых переходов был проведен дифференциально-термический анализ в системе (2Fe+Ti+Al).

На ДТА-кривой (рисунок 4.14) присутствует один экзотермический пик, вблизи температуры плавления алюминия, относящийся к СВС-реакции в системе.

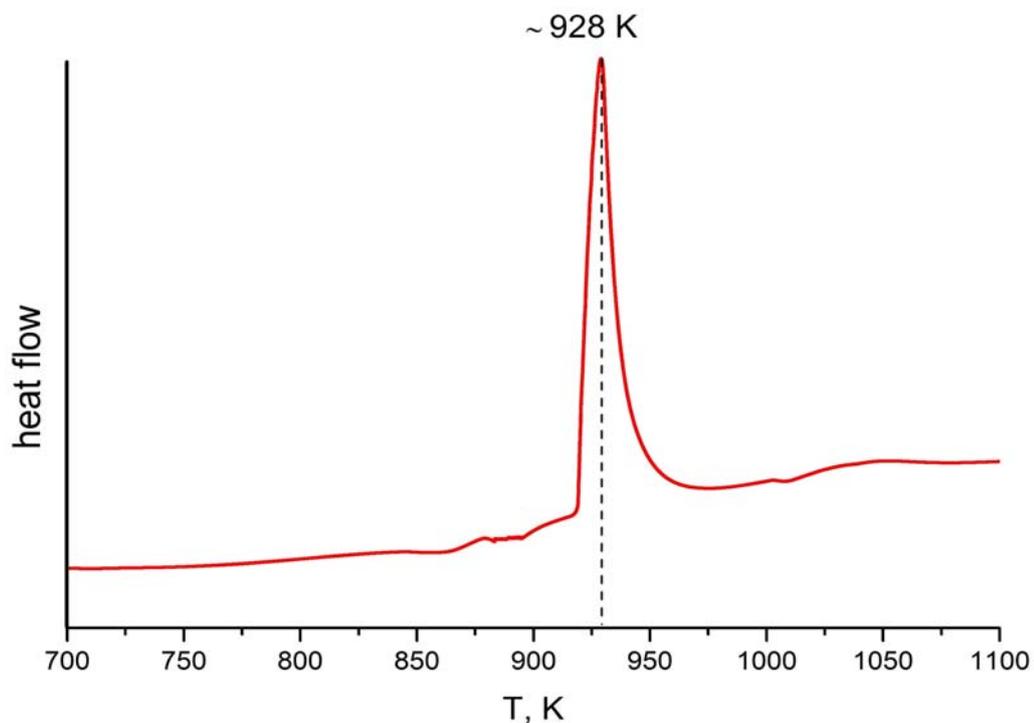


Рисунок 4.14 – ДТА-кривая нагрева спрессованного образца состава (2Fe+Ti+Al)

4.5. Электрофизические свойства сплава на основе Fe_2TiAl

На рисунке 4.15 представлены результаты измерения удельного электросопротивления образца, синтезированного методом СВС данные из литературных источников [165, 166, 119]. Измерение электросопротивления синтезированных образцов в данной работе проводилось в диапазоне температур 80 – 800 К при скорости нагрева 10 К/мин. Электросопротивление является структурно-чувствительным свойством и зависит от пористости материала. Так как пористость синтезированного образца составила 35,5 %, было проведено уточнение значений электросопротивления с учетом пористости. Экспериментальная зависимость электросопротивления (рисунок 4.15, кривая 1) соответствует измерениям, проведенным на синтезированном образце основе Fe_2TiAl , кривая (2) соответствует значениям электросопротивления, полученным с учетом пористости синтезированного образца, рассчитанным по уравнению Оделевского [167].

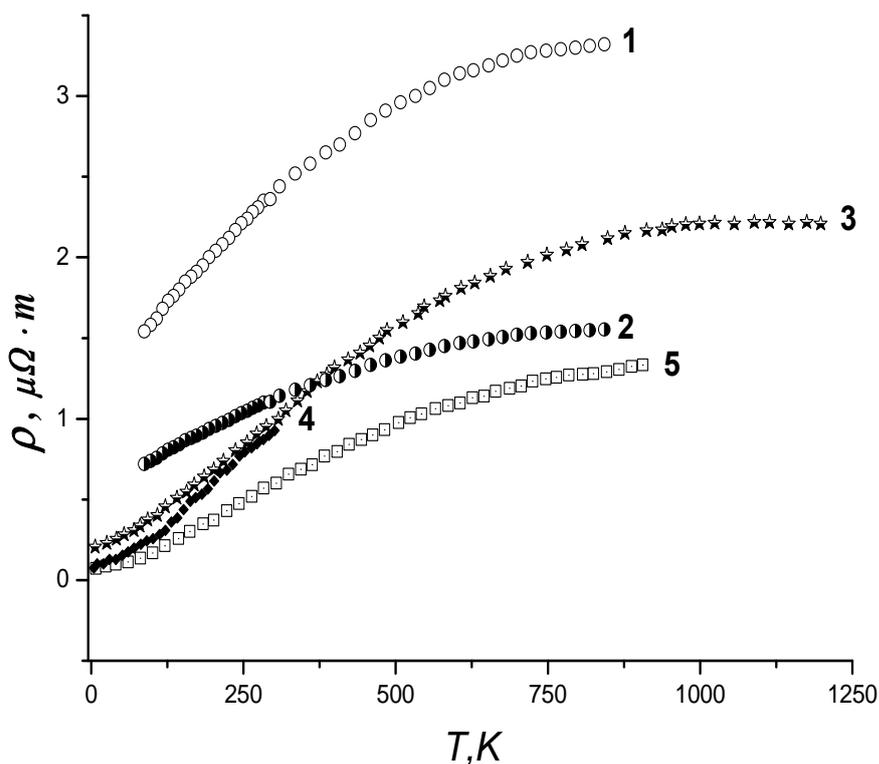


Рисунок 4.15 – Температурная зависимость электросопротивления интерметаллидного сплава на основе Fe_2TiAl , полученного методом СВС; 1 - результаты настоящей работы, 2 - результаты настоящей работы с учетом пористости продукта, 3 - [119], 4 - [165] и 5 – [166]

В области 800 К температурная зависимость электросопротивления интерметаллидного сплава на основе Fe_2TiAl выходит на насыщение. Величина удельного сопротивления сплава при комнатной температуре составила 2,36 мкОм·м, что несколько выше, чем в работах [166, 119] и, может быть, объяснено наличием вторичных фаз в синтезированном материале и его пористостью. Тем не менее, воспроизводимость результатов измерений электросопротивления в различных режимах довольно высока и вид кривой температурной зависимости электросопротивления (с максимумом в районе 800 К) согласуется с результатами в работе [119], где также дано объяснение такому поведению температурной зависимости $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Al}$ ($x = 0 \div 0,33$). Также, для фазы Гейслера Fe_2TiAl ($x = 0,33$) производная удельного сопротивления d/dT имеет положительное значение с остаточным удельным сопротивлением около 0,2 мкОм·м. В низкотемпературной области (до 600 К) электросопротивление

интерметаллидного сплава на основе Fe_2TiAl быстро увеличивается, но затем его рост замедляется и к 800 К достигает своего максимума 3,5 мкОм·м. Такая зависимость характерна для сплавов и интерметаллидных соединений: невысокие значения остаточного сопротивления ($\rho < 1$ мкОм) и положительный коэффициент сопротивления (ТКС). Кроме того, с ростом температуры наблюдается насыщение сопротивления. Это связано с увеличением собственных колебаний атомов в кристаллической решетке (фононные колебания) и соответственно уменьшению свободного пробега носителей заряда в веществе.

4.6 Магнитные характеристики Fe_2TiAl

Результаты магнитных измерений при комнатной температуре показали наличие слабого ферромагнетизма у синтезированного материала (петли гистерезиса).

На рисунке 4.16 представлена зависимость удельной намагниченности σ от приложенного магнитного поля H . Максимальная величина удельной намагниченности насыщения для синтезированного сплава на основе Fe_2TiAl при комнатной температуре составила 3,33 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. Остаточная намагниченность составила 0,373 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$.

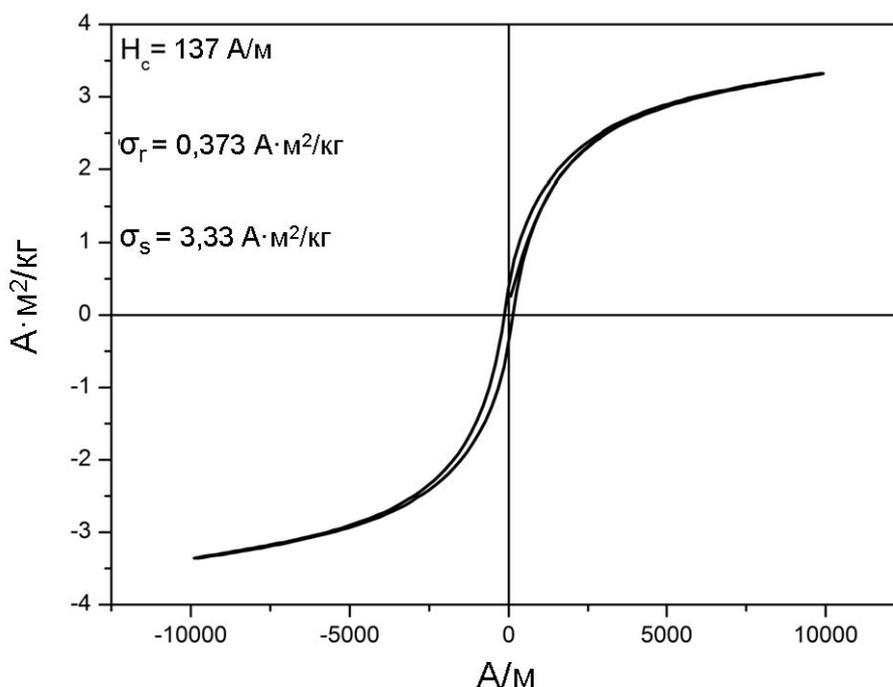


Рисунок 4.16 – Зависимость удельной намагниченности σ от приложенного магнитного поля H для сплава на основе Fe_2TiAl

4.7 Механоактивация в системе 2Fe-Ti-Al

Результаты рентгенофазового анализа реакционных смесей состава (2Fe+Ti+Al) после механоактивационной обработки (рисунок 4.17) показали, что за 24 мин механоактивации образуется раствор титана и алюминия в α -железе [α -Fe, Ti, Al], соответствующий размытому пику α -Fe на дифрактограмме.

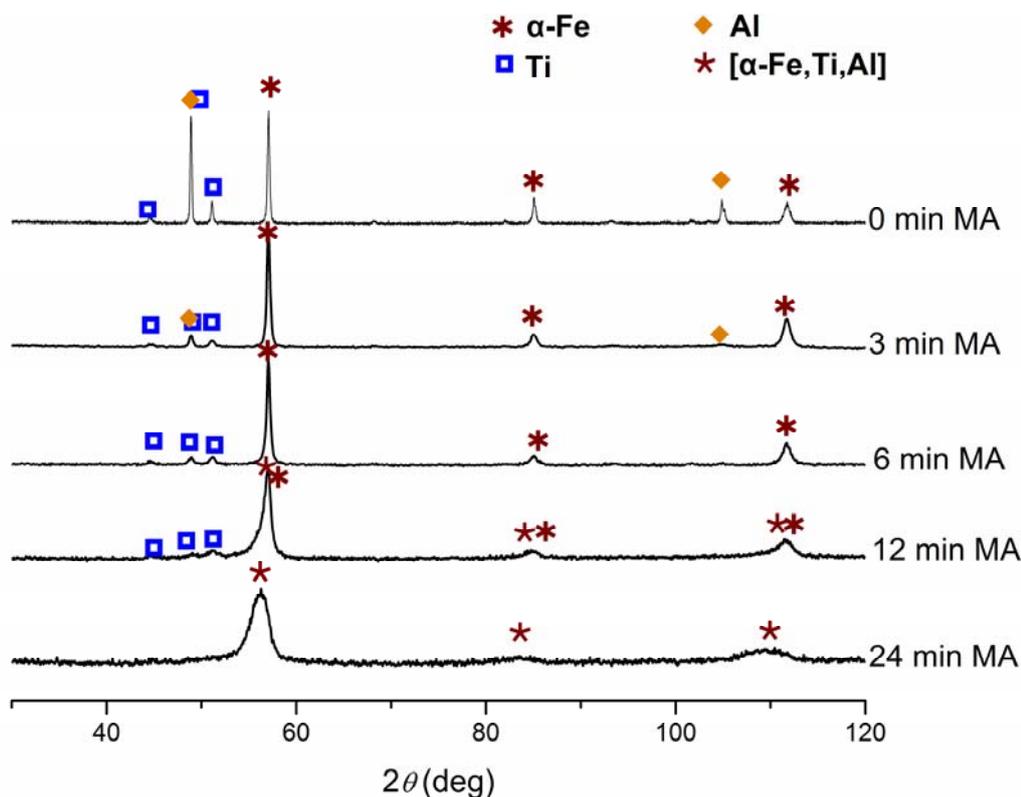
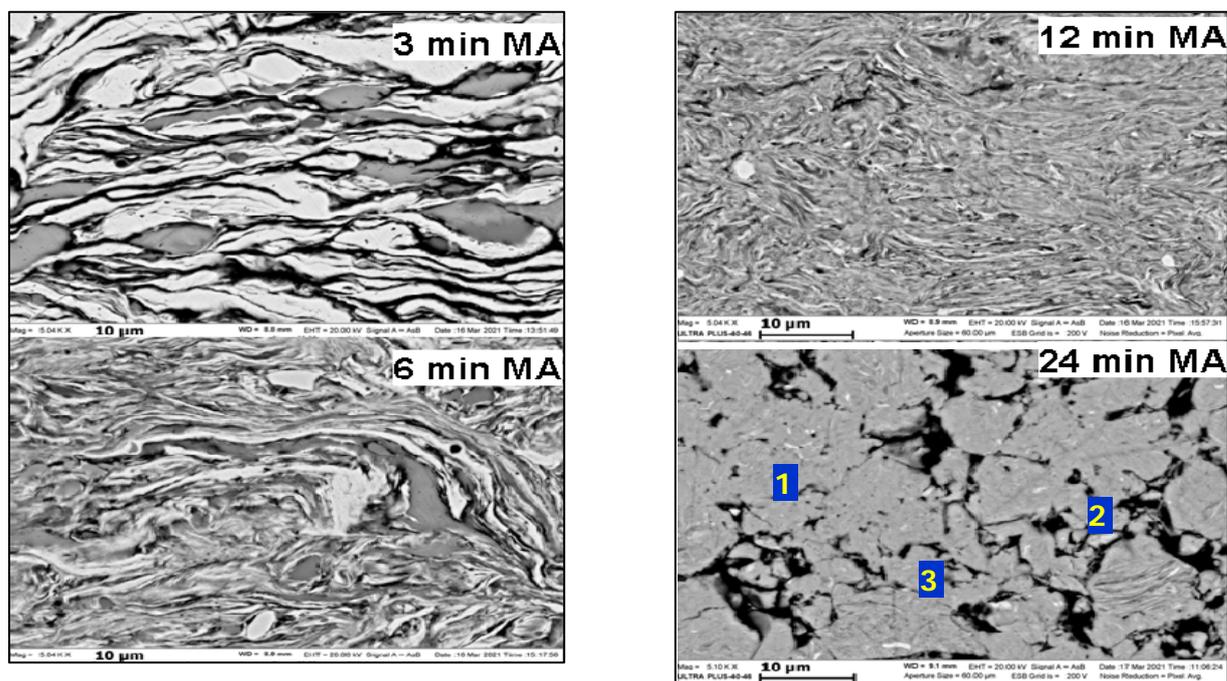


Рисунок 4.17 – РФА порошковых реакционных смесей состава (2Fe+Ti+Al) после различных времен МА

Формирование интерметаллидного сплава Гейслера Fe_2TiAl не происходит. Дальнейшая механоактивация порошковой смеси по всей видимости приведет к большему размыванию пиков и аморфизации порошков. Возможно, получение интерметаллидных соединений Гейслера в системе 2Fe-Ti-Al может быть осуществимо путем специального подбора режимов и времен механоактивации.

На рисунке 4.18 представлена эволюция микроструктуры порошковых реакционных смесей состава (2Fe+Ti+Al) от времени МА и ЭДА в точках для реакционной смеси механоактивированной в течение 24 мин. Видно, что через 24 мин механоактивации продукт становится однородных, а результаты энерго-

дисперсионного анализа указывают на соответствие состава твердому раствору [α -Fe, Ti, Al].



Точки	Al, ат. %	Ti, ат. %	Fe, ат. %
1	28,77	15,34	55,90
2	25,72	18,82	55,46
3	28,38	15,55	56,08

Рисунок 4.18 – Эволюция микроструктуры порошковых реакционных смесей состава (2Fe+Ti+Al) от времени МА и ЭДА в точках для реакционной см смеси механоактивированной в течение 24 мин

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получен тройной интерметаллидный сплав Гейслера с содержанием фазы Гейслера Fe_2TiAl 86,8 масс. %.
2. Изучены особенности синтеза, структуро- и фазообразования сплавов на основе фазы Гейслера Fe_2TiAl . Предложен механизм фазообразования в системе 2Fe-Ti-Al.
3. Измерены электрофизические и магнитные характеристики синтезированного на основе фазы Гейслера сплава. Электросопротивление интерметаллидного сплава на основе Fe_2TiAl при 800 К достигает своего максимального значения равного 3,5 мкОм·м. Остаточная намагниченность образца при комнатной температуре составила 0,373 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$.
4. Механоактивация реакционной смеси состава (2Fe+Ti+Al) в течение 24 мин приводит к формированию твердого раствора титана Ti и алюминия Al в α -Fe. Образование интерметаллидного сплава Гейслера Fe_2TiAl при этих параметрах МА не происходит.

ГЛАВА 5. СВС В СИСТЕМЕ 2Cu-Ti-Al

Сплавы, обладающие отличной механической прочностью наряду с высокой термо- и электропроводимостью при повышенных температурах, особенно востребованы для микроэлектроники и электротехнической промышленности. Медь в этой связи представляется наиболее подходящим металлом для создания таких сплавов. Соединения на основе системы Cu-Ti-Al зарекомендовали как жаростойкие материалы, имеющие низкую плотность и хорошую обрабатываемость в сочетании с низкой стоимостью [102]. Появление интерметаллида Cu_2TiAl (фаза Гейслера) в структуре зоны взаимодействия в системах Ti-Cu-Al приводит к повышению твердости и износостойкости получаемого на поверхности меди покрытия на основе куприда титана [103-105], улучшает функциональность сплавов с памятью формы [106]. Cu_2TiAl также является перспективным материалом для электроники, в качестве проводящего слоя в псевдо-спиновых клапанах [4]. Как отмечалось ранее, традиционным способом получения объемных сплавов Гейслера является дуговая аргоновая плавка стехиометрической смеси металлов высокой чистоты, которые в течение процесса плавки должны переплавляться несколько раз [1, 168]. В работе [169] синтез сплавов Гейслера осуществлялся при помощи метода механоактивационной обработки (МА). Длительность и высокое энергопотребление являются существенными недостатками этих методов. В настоящей Главе для получения интерметаллидного сплава Гейслера на основе системы Cu-Ti-Al был использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), как более технологически простой и менее энергозатратный способ получения интерметаллидов [7, 170, 171].

5.1 СВС, термограмма горения, исследования микроструктуры синтезированных образцов системе 2Cu-Ti-Al

Эксперименты по СВС в системе 2Cu-Ti-Al проводились по методике, описанной в разделе Главы 2, раздел 2.4 в печи вакуумного универсального поста (синтез проводился как в вакууме $13,3 \cdot 10^{-3}$ Па, так и в атмосфере аргона $P = 10^5$ Па)

рисунке 2.1(б) [172]. На рисунке 5.1 представлена последовательность видеок кадров распространения фронта горения. Визуальные наблюдения и высокоскоростная видеорегистрация процесса показали, что в результате нагрева образца инициирование СВС-реакции происходило в верхней его части от раскаленной спирали. Фронт распространялся прямолинейно со средней скоростью ~ 16 мм/сек.

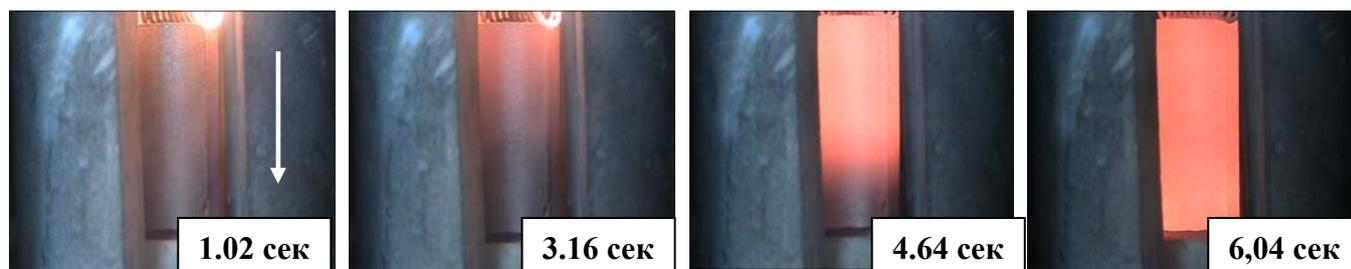


Рисунок 5.1 Видеок кадры процесса горения в системе 2Cu-Ti-Al, направление распространения фронта горения сверху вниз

На рисунке 5.2 (а) представлена термограмма процесса горения системы 2Cu-Ti-Al в вакууме. Максимальная температура горения в вакууме достигала 1255 К (меньше температуры плавления меди $T_{Cu} = 1356$ К).

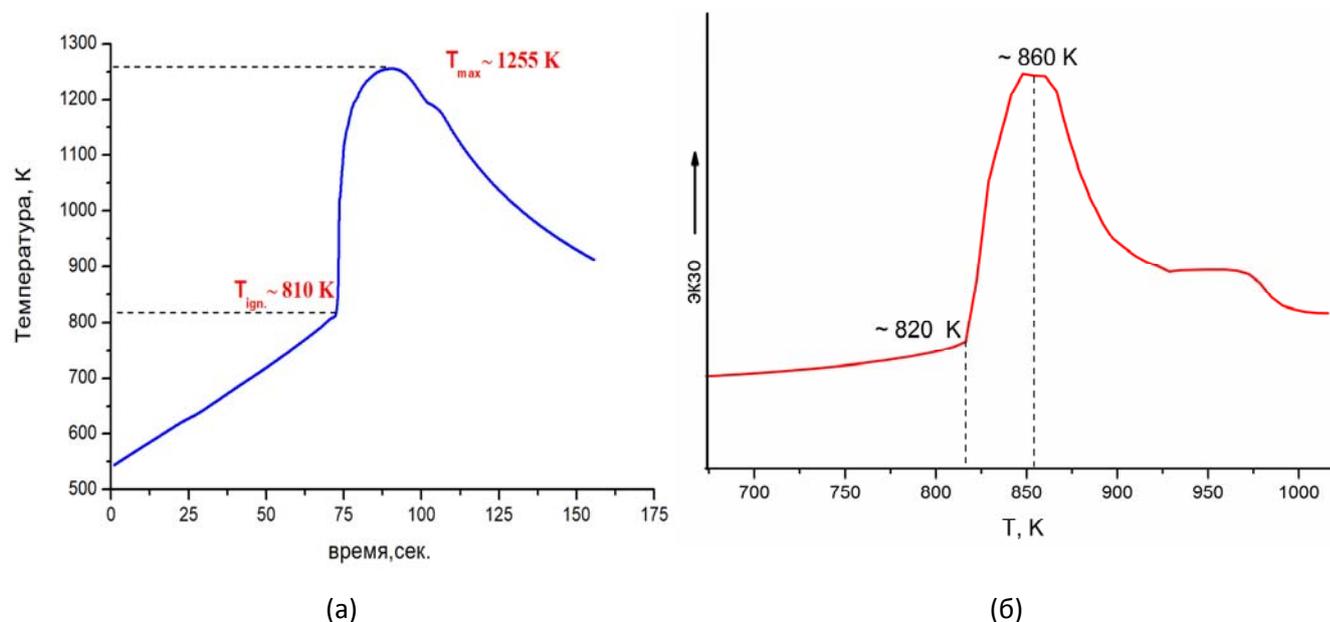


Рисунок 5.2 – Термограмма процесса горения в системе 2Cu-Ti-Al (а) в вакууме и данные ДТА (б)

Температура воспламенения образца по данным ДТА (рисунок 5.2 (б)) совпадает с данными термопарных измерений, а экзотермический пик, отвечающий СВС-реакции соответствует плавлению алюминия.

Рентгенофазовый анализ продуктов горения системы 2Cu-Ti-Al (рисунок 5.3) показал, что основной фазой является фаза Гейслера Cu_2TiAl со структурой L2_1 (SBS), массовое содержание которой составило 96,4 % (расчет проводился по методу Ритвельда). Параметры кристаллической ячейки соединения Гейслера, синтезированного методом СВС составил $a = 0,6019$ нм, что согласуется с результатами работ [173-176].

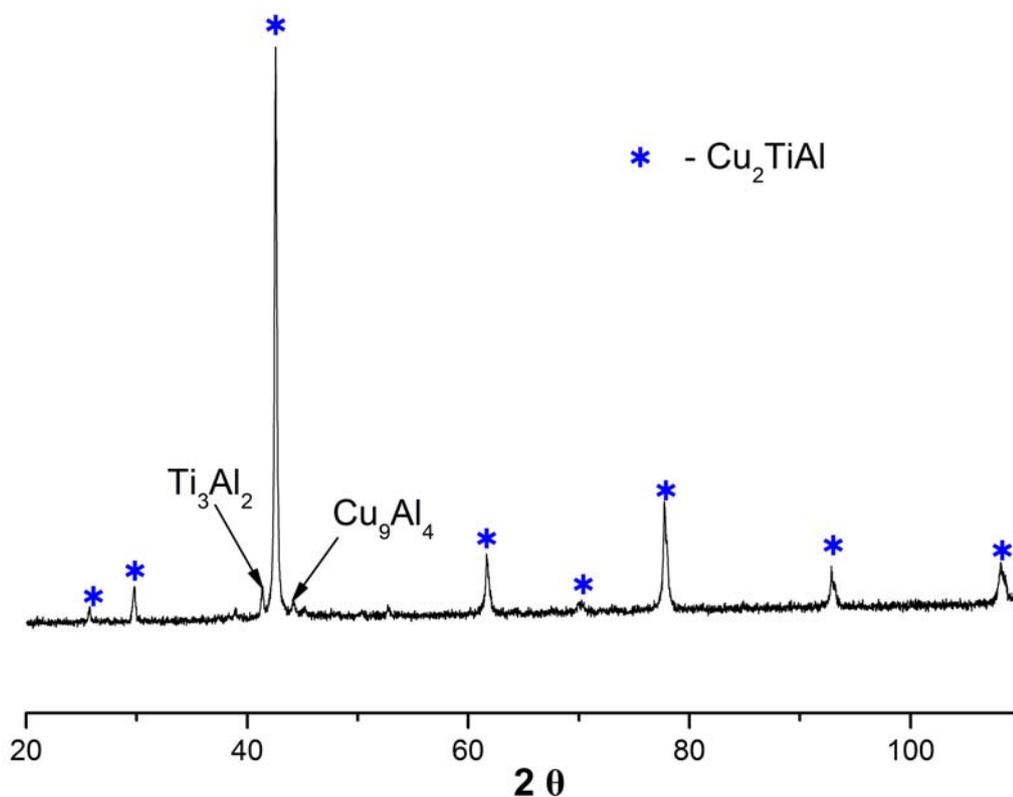
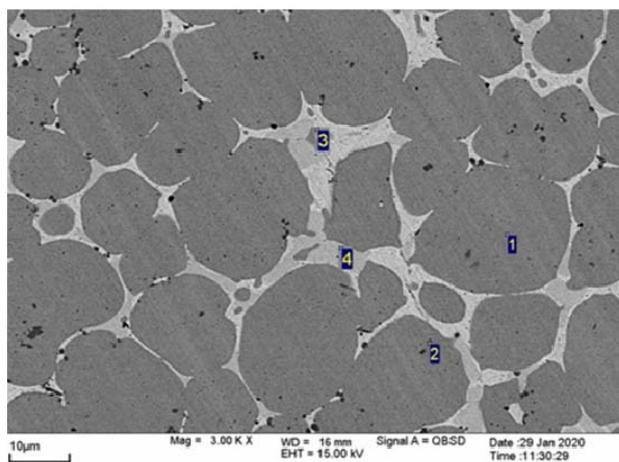


Рисунок 5.3 – Дифрактограмма продукта горения системы 2Cu-Ti-Al

На дифрактограмме присутствуют также слабые пики алюминидов меди Cu_9Al_4 и титана Ti_3Al_2 . Можно предположить, что для гомогенизации состава синтезированного сплава необходимо провести дополнительную термообработку.

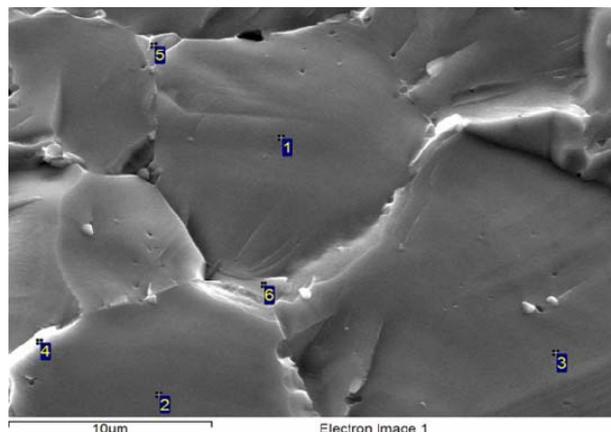
На фотографиях микроструктуры продукта горения (рисунок 5.4) отчетливо видны округлые (практически равноосные) зерна тройной фазы Cu_2TiAl , что

указывает на равномерный прогрев объема образца и медленное охлаждение после СВС, сопровождающееся процессом рекристаллизации.



точки	Cu, ат. %	Ti, ат. %	Al, ат. %
1	49,86	29,31	20,83
2	49,71	28,52	21,77
3	74,97	25,00	23,75
4	71,50	4,95	23,55

(a)



точки	Cu, ат. %	Ti, ат. %	Al, ат. %
1	52,51	25,98	21,51
2	51,34	25,37	23,29
3	49,90	25,00	25,10
4	53,97	24,24	21,78
5	87,90	6,17	6,53
6	88,70	3,40	7,90

(б)

Рисунок 5.4 – Микроструктура шлифа (а) и излома (б) продукта горения системы 2Cu-Ti-Al и данные энерго-дисперсионного анализа в точках

Энергодисперсионный анализ в точках 1 и 2 шлифа и в точках 1, 2, 3, 4 излома (рисунок 5.4 (а)) близок по химическому составу фазе Гейслера (Cu 50 ат. %, Ti 25 ат. %, Al 25 ат. %). Средний размер зерна 20 мкм. Зерна тройной фазы Cu_2TiAl окружены прослойкой на основе алюминидов меди и титана, а также недореагировавшей меди (точки 5, 6 по данным ЭДА поверхности излома образца).

В отдельных областях в микроструктуре шлифа наблюдаются участки многофазной структуры в межзеренной пространстве (рисунок 5.5).

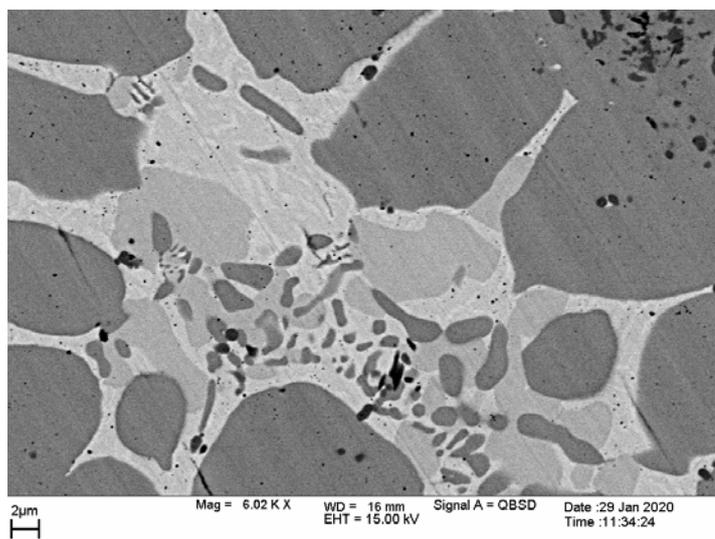


Рисунок 5.5 – Микрофотография шлифа продукта горения системы 2Cu-Ti-Al с многофазной структурой в межзеренном пространстве

Вследствие высокой остаточной пористости синтезированного образца ($\Pi \sim 21\%$) его измеренная плотность составила $5,0 \text{ г/см}^3$ (рисунок 5.6), что значительно ниже теорической $6,01 \text{ г/см}^3$. Среднее значение микротвердости H_{μ} образца составляет 4980 МПа, с увеличением микротвердости внутри зерна и падением ее до 3200 МПа в межзеренных прослойках.

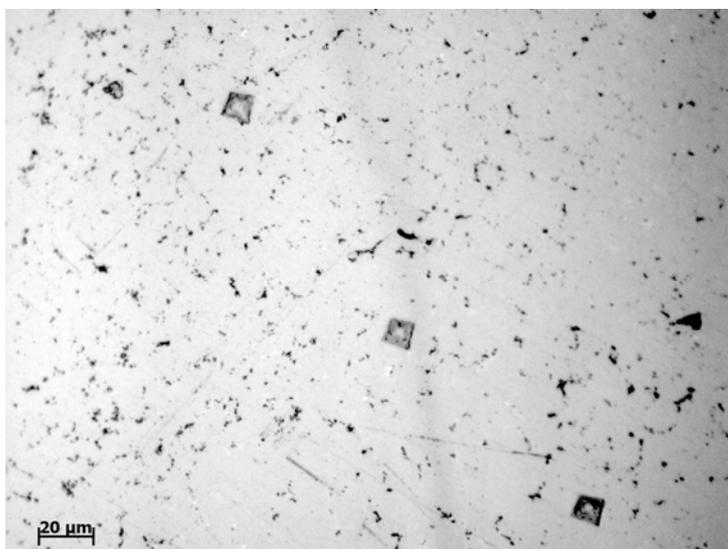


Рисунок 5. 6 – Металлографическое фото продукта горения системы 2Cu-Ti-Al с отпечатками индентора (H_{μ})

5.2 Электрофизические свойства сплава на основе Cu_2TiAl

Для синтезированного сплава были проведены измерения удельного электросопротивления на образцах прямоугольного сечения размером $1,2 \times 1,2 \times$

15,0 мм³ по стандартной четырехточечной методике на постоянном токе [135]. Для снятия возможных остаточных напряжений исследуемые образцы перед измерениями подвергались термообработке в вакууме в течение 30 мин при температуре 1000 К. Следует отметить, что значения электросопротивления образцов, измеренные до и после термообработки при комнатной температуре, совпадали. Все электрофизические измерения проводились в вакууме 2×10^{-3} Па, скорость изменения температуры в диапазонах 90 - 740 К и 820 - 1000 К при цикле нагрев/охлаждение составляла 6 К/мин, в диапазоне 740 - 820 К – 1,8 К/мин. На рисунке 5.7 представлена кривая зависимости удельного электросопротивления от температуры для продукта горения системы 2Cu-Ti-Al.

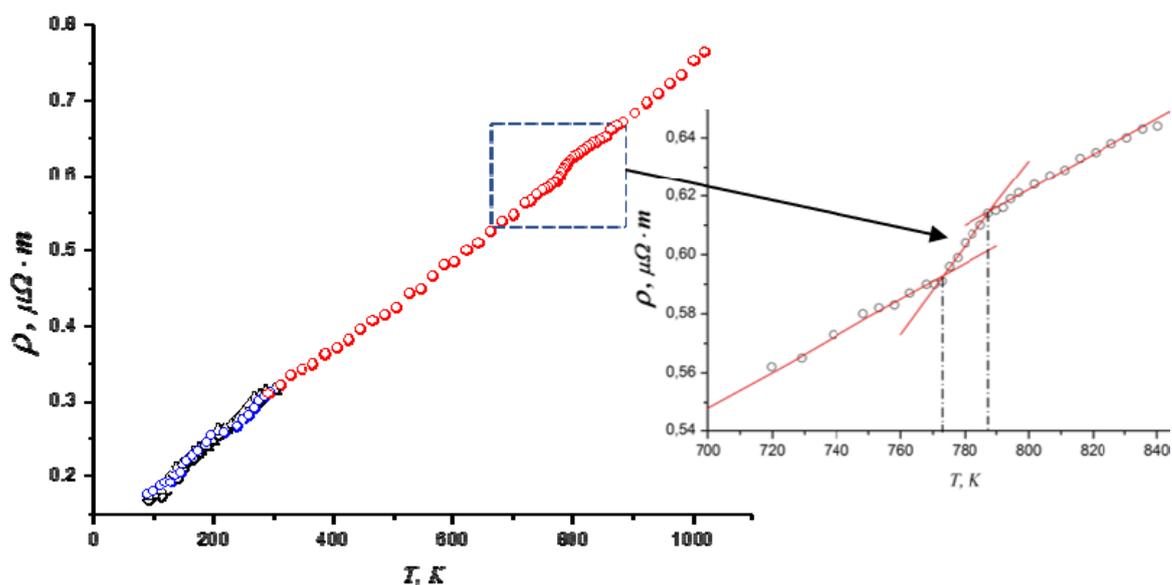


Рисунок 5.7 – Зависимость удельного электросопротивления от температуры продукта горения системы 2Cu-Ti-Al

Результаты измерений зависимости электросопротивления синтезированного продукта от температуры в диапазоне 90 - 1000 К показали хорошую воспроизводимость для всего интервала температур. Удельное сопротивление при комнатной температуре $T = 300$ К составило 0,3 мкОм·м. Характер поведения кривой указывает на металлический тип проводимости, при котором сопротивление растет линейно с увеличением температуры. Выход на плато не наблюдается, при этом верхний предел измерений температуры был

ограничен 1000 К, так как уже температуре 1300 К соединение Cu_2TiAl начинает плавиться (результаты ДТА на рисунке 5.13 (б) и [177]).

В интервале 770 - 790 К на температурной зависимости электросопротивления наблюдалось значительное (более, чем в два раза) изменение ТКС (температурного коэффициента сопротивления), составляющего $0,0042 \text{ K}^{-1}$ по сравнению с $0,002 \text{ K}^{-1}$ в остальном температур. Данная особенность наблюдалась для всех исследуемых образцов и имела обратимый характер при цикле «нагрев-охлаждение». Аналогичное поведение кривых зависимости электросопротивления от температуры упоминается в работе, посвященной исследованиям упорядочения нестехиометрического карбида титана [178] и объяснялось равновесным обратимым переходом «беспорядок–порядок».

5.3 Высокотемпературный РФА при ступенчатом нагреве

Методом высокотемпературного РФА при ступенчатом нагреве продукта горения системы 2Cu-Ti-Al не удалось обнаружить изменений в фазовом составе образца (рисунок 5.8), было обнаружено только уширение линий в области 770-790К.

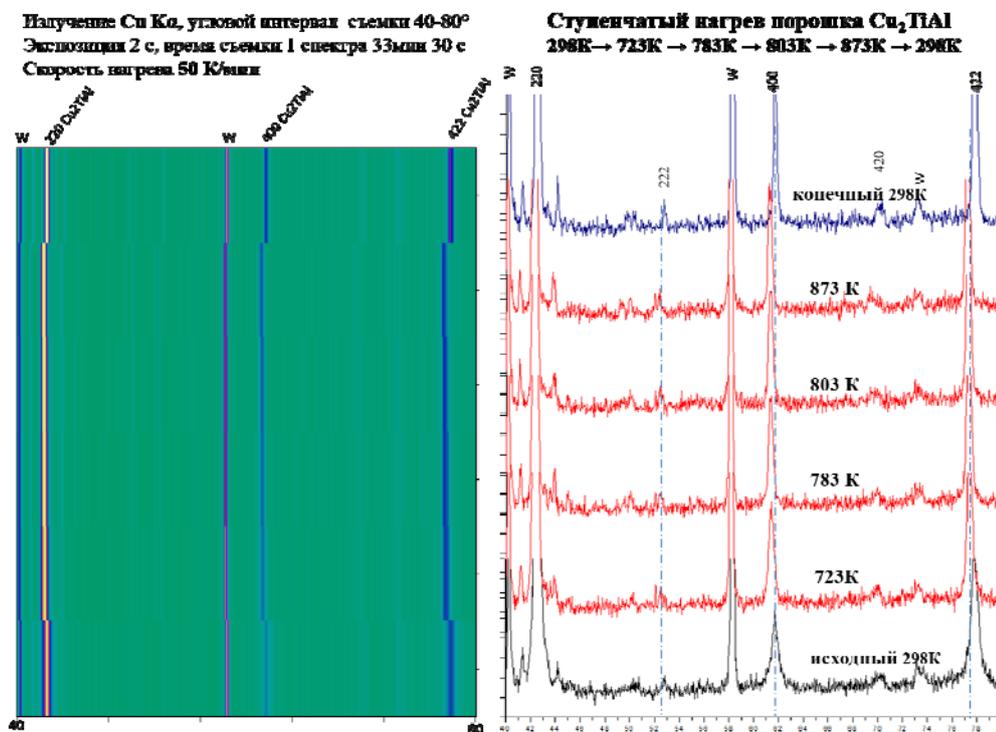


Рисунок 5.8 – Ступенчатый высокотемпературный рентгенофазовый анализ интерметаллидного сплава на основе Cu_2TiAl

На рисунках 5.9-5.11 представлены зависимости изменения межплоскостного расстояния, уширение рефлекса и изменение интенсивности рефлекса 220 при ступенчатом нагреве 298 К → 723 К → 783 К → 803 К → 873 К → 298 К синтезированного продукта Cu_2TiAl .

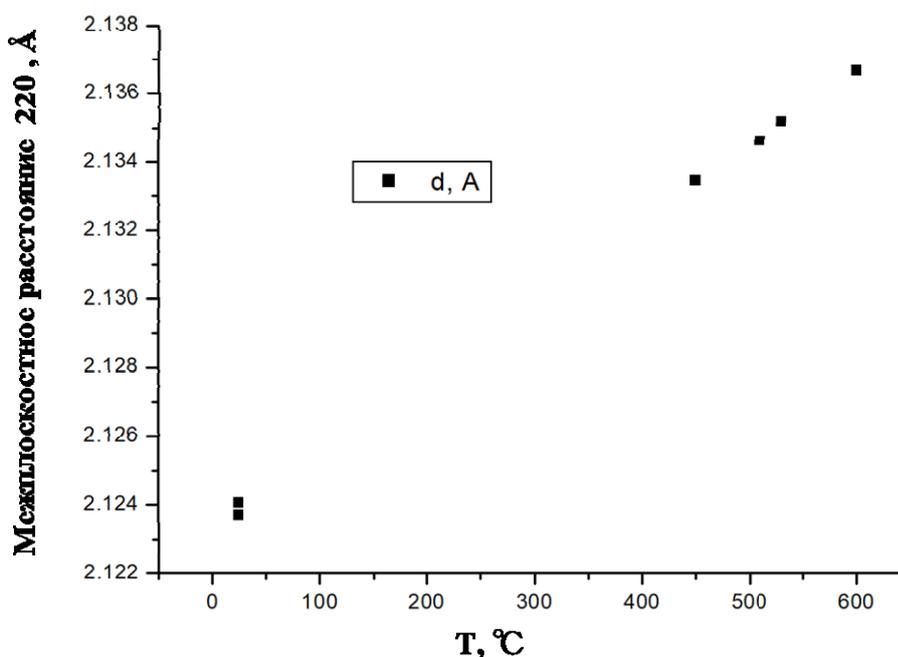


Рисунок 5.9 – Изменение межплоскостного расстояния от времени нагрева

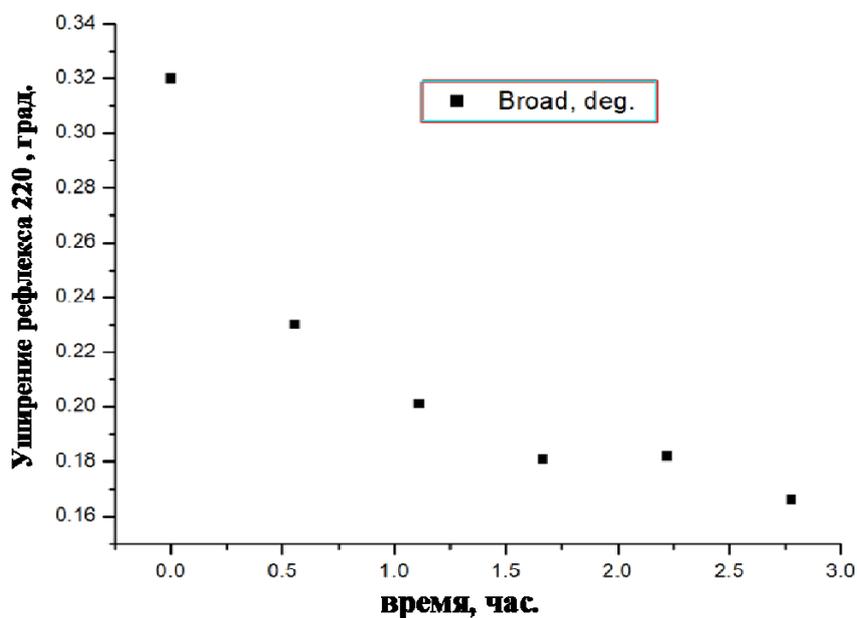


Рисунок 5.10 – Изменение уширения рефлекса (220) в зависимости от времени нагрева

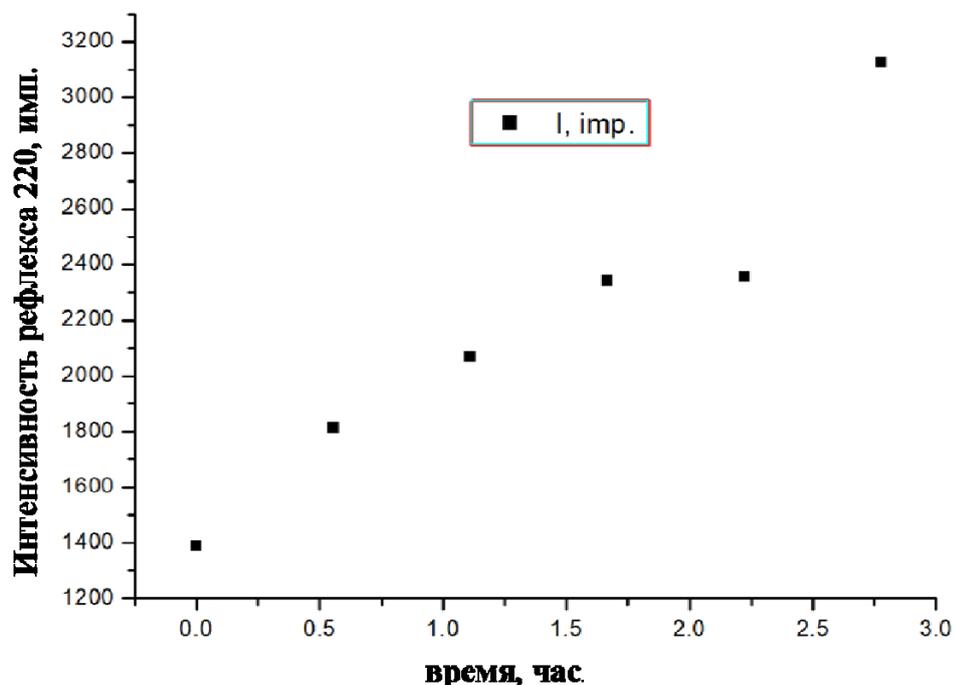


Рисунок 5.11 – Изменение интенсивности рефлекса (220) в зависимости от времени нагрева

Полученные данные высокотемпературного РФА во время ступенчатого нагрева свидетельствуют лишь о снижении дефектности кристаллической структуры, что отображается на дифрактограммах сужением рефлексов и увеличением их интенсивности.

Такие результаты могут быть обусловлены как пределом чувствительности РФА (≥ 2 об. %), так и несовпадением режимов проведения экспериментов ДТА, измерения электросопротивления и высокотемпературного рентгена. Скорость изменения температуры при проведении электрических измерений в интервале 740 – 820 К составляла 1,8 К/мин, для ДТА – 10 К/мин, а при высокотемпературных рентгенофазовых измерениях – 50 К/мин. Известно, что процессы упорядочения проводятся при малых темпах изменения температуры.

В работе [179] также отмечается необычное поведение температурной зависимости электросопротивления для состава $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_x$ (где $x = 25$ соответствует соединению Cu_2TiAl). Это может быть объяснено протеканием контактного плавления на межфазных границах и перераспределением и упорядочением структурных составляющих. Согласно [177] в интервале 800 - 870

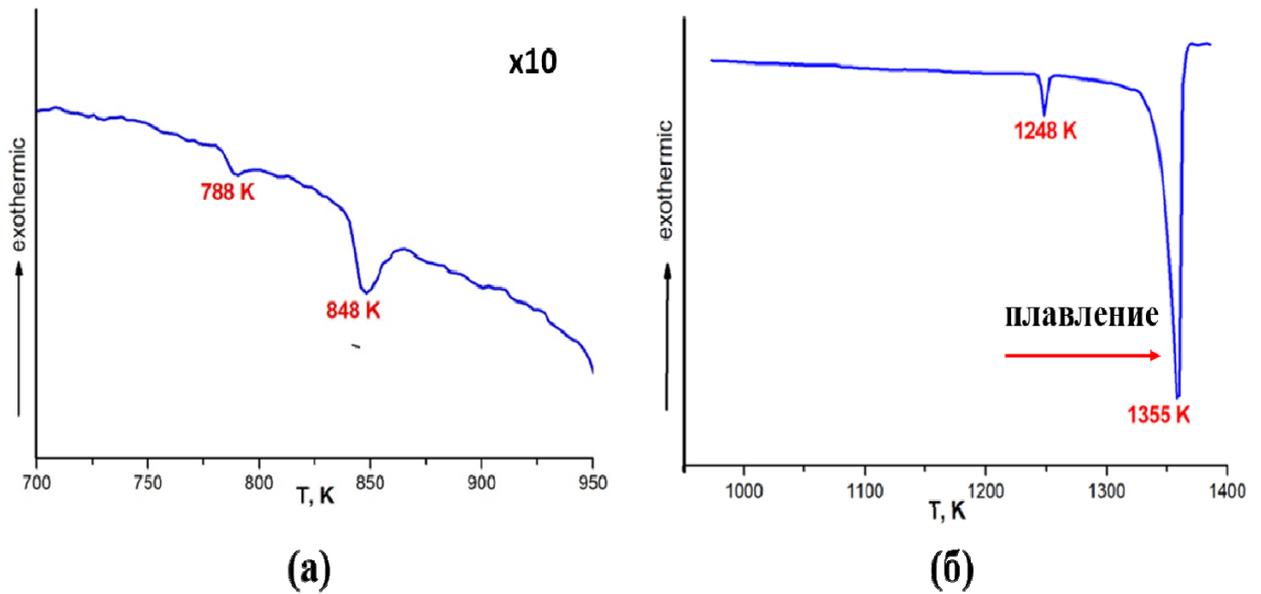


Рисунок 5.13 – Дифференциально-термический анализ продукта горения 2Cu-Ti-Al в диапазонах 700-950 К (а) и 950-1400 К (б)

5.4 Магнитные свойства сплава Cu_2TiAl

На рисунке 5.14 показаны результаты измерения магнитных характеристик синтезированного продукта Cu_2TiAl . Результаты магнитных измерений синтезированного продукта при комнатной температуре показали его слабую ферромагнитность - наличие петли гистерезиса. Максимальное значение остаточной намагниченности σ_s при $T=300$ К составило 0,0069 эму/г.

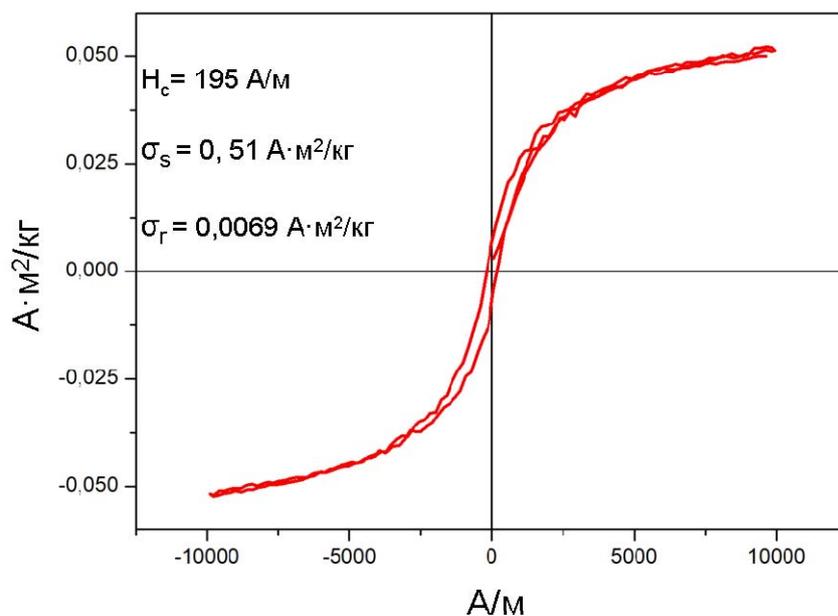


Рисунок 5.14 – Кривая намагниченности продукта горения системы 2Cu-Ti-Al

Величина коэрцитивной силы (значение напряжённости магнитного поля, необходимое для полного размагничивания исследуемого сплава) составляет $H_c=196$ А/м. Для выяснения природы ферромагнетизма в синтезированном в работе продукте необходимы дальнейшие исследования, так как намагниченность, может быть обусловлена присутствием магнитных примесей в исходных компонентах. Данные об электрофизических свойствах сплава Cu_2TiAl электросопротивлении сплава в литературе отсутствуют.

5.5 Механоактивация в системе 2Cu-Ti-Al

Результаты рентгенофазового анализа реакционных смесей состава (2Cu+Ti+Al) после различных времен механоактивационной обработки (рисунок 5.15) показали, что за 24 мин образование интерметаллидного сплава Гейслера Cu_2TiAl не происходит, а уширенный пик на дифрактограмме соответствует интерметаллидной фазе Cu_9Al_4 и раствору титана Ti и алюминия Al в меди Cu. Дальнейшее механоактивирование, по-видимому, приведет к появлению аморфного гало. Возможно, что как в случае предыдущей системы 2Fe-Ti-Al, в системе 2Cu-Ti-Al для получения интерметаллидного соединения Гейслера Cu_2TiAl необходим специальный подбор режимов и времен механоактивации.

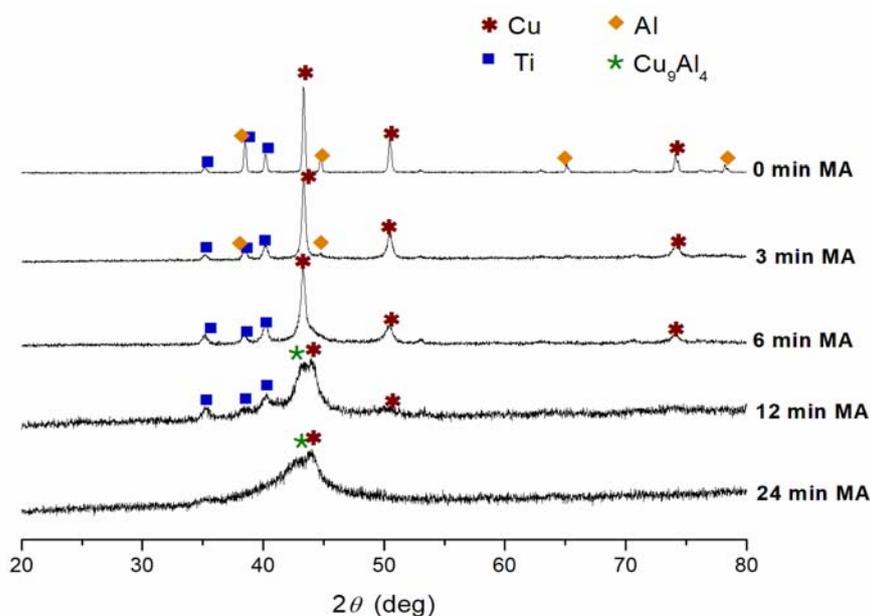
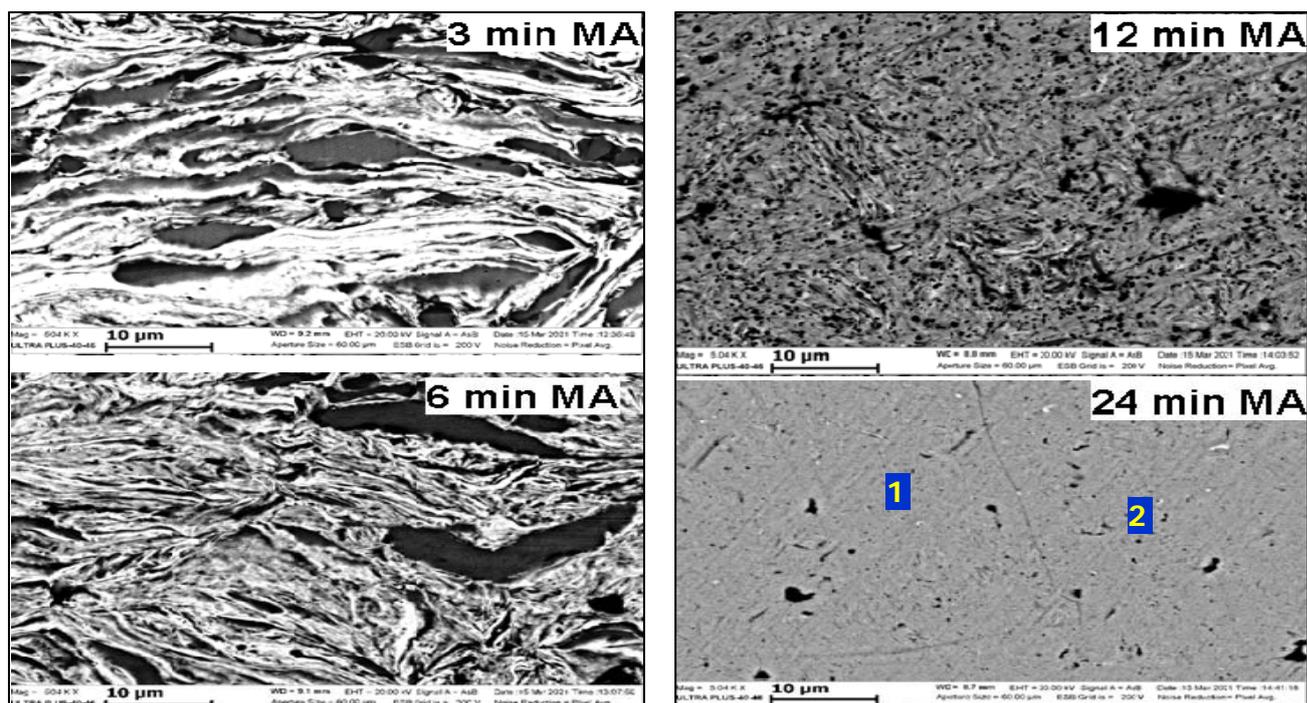


Рисунок 5.15 – РФА порошковых реакционных смесей состава (2Cu+Ti+Al) после различных времен МА

На рисунке 5.16 представлены изменения микроструктуры реакционной порошковой смеси состава (2Cu+Ti+Al) после различных времен механоактивации. Как видно по данным энерго-дисперсионного анализа в точках, для реакционной смеси, механоактивированной в течение 24 мин, в результате механоактивации происходит намол железа от мелющих шаров, а также в составе реакционной смеси присутствует кислород, так как механоактивация проходит на воздухе.



Точки	Cu, ат. %	Ti, ат. %	Al, ат. %	Fe, ат. %	O, ат. %
1	40,93	21,32	22,10	0,58	15,07
2	41,64	21,09	22,33	0,94	13,99

Рисунок 5.16 – РФА порошковых реакционных смесей состава (2Cu+Ti+Al) после различных времен МА

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. В работе впервые продемонстрирована возможность получения методом СВС в системе Cu-Ti-Al интерметаллидного сплава на основе фазы Гейслера Cu_2TiAl . Показано, что содержание Cu_2TiAl в синтезированном продукте составляет 96,4 масс. %.
2. Исследованы фазовый состав, микроструктурные особенности синтезированного продукта, включая температурную зависимость электросопротивления и магнитные свойства. Удельное сопротивление при комнатной температуре $T = 300 \text{ K}$ составило $0.3 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Характер поведения кривой электросопротивления указывает на металлический тип проводимости, при котором сопротивление растет с увеличением температуры. В интервале $770\text{-}790 \text{ K}$ на температурной зависимости электросопротивления наблюдалось значительное (более, чем в два раза) изменение ТКС (температурного коэффициента сопротивления), составляющего $0,0042 \text{ K}^{-1}$ по сравнению с $0,002 \text{ K}^{-1}$ в интервале от комнатной температуры до 1000 K .
3. Синтезированный сплав обладает слабой ферромагнитностью, значение остаточной намагниченности σ_s при комнатной температуре $T = 300 \text{ K}$ составляет $0,0069 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Величина коэрцитивной силы (значение напряжённости магнитного поля, необходимое для полного размагничивания исследуемого сплава) составляет $H_c = 196 \text{ А/м}$.
4. Механоактивация реакционной смеси состава $(2\text{Cu}+\text{Ti}+\text{Al})$ в течение 24 мин приводит к формированию интерметаллидной фазы Cu_9Al_4 и твердого раствора титана Ti и алюминия Al в меди Cu. Образование интерметаллидного сплава Гейслера Cu_2TiAl при этих параметрах МА не происходит.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Впервые продемонстрирована возможность синтеза методом СВС тройных интерметаллидных сплавов Гейслера Co_2TiAl , Fe_2TiAl и Cu_2TiAl из порошковых смесей составов $(2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al})$, $(2\text{Fe}+\text{Ti}+\text{Al})$ и $(2\text{Cu}+\text{Ti}+\text{Al})$, соответственно.
2. Обнаружено, что синтез интерметаллидных сплавов в процессе СВС в системах $2\text{Co}-\text{Ti}-\text{Al}$ и $2\text{Fe}-\text{Ti}-\text{Al}$ происходит в режиме теплового взрыва с максимальными температурами реакции 1470 и 1410 К соответственно, а в системе $2\text{Cu}-\text{Ti}-\text{Al}$ в режиме фронтального горения со средней скоростью 16 мм/сек и максимальной температурой реакции 1255 К.
3. Исследованы процессы фазо- и структурообразования в реакционных системах с помощью метода динамической рентгенографии, высокотемпературной дифрактометрии и проведения модельных СВС-экспериментов на образцах типа «сэндвич».
4. Установлено, что фазообразование в системе $(2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al})$ в процессе СВС в режиме теплового взрыва происходит в несколько стадий: на начальной стадии формируется фаза Гейслера Co_2TiAl , а затем (приблизительно через 9 сек от начала реакции) образуются вторичные интерметаллиды Co_2Ti и Co_3Ti .
5. Изучены электрофизические характеристики образцов Co_2TiAl , Fe_2TiAl и Cu_2TiAl , синтезированных методом СВС. Для всех трех сплавов Гейслера установлен металлический тип проводимости.
6. Величина электросопротивления синтезированного продукта на основе Co_2TiAl при комнатной температуре составила 1,35 мкОм·м. По результатам магнитных измерений с помощью СКВИД-магнетометра для образца Co_2TiAl определено значение точки Кюри $T_c = 120 \pm 5$ К.

7. Установлено, что электросопротивление интерметаллидного сплава на основе Fe_2TiAl , полученного методом СВС, при 800 К достигает своего максимального значения равного 3,5 мкОм·м. Остаточная намагниченность образца при комнатной температуре составила 0,373 $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$.
8. Впервые установлено, что удельное сопротивление сплава на основе Cu_2TiAl при комнатной температуре $T=300$ К составило 0,3 мкОм·м. В интервале 770-790 К на температурной зависимости электросопротивления сплава на основе Cu_2TiAl наблюдалось значительное (более, чем в два раза) изменение ТКС (температурного коэффициента сопротивления), составляющего $0,0042 \text{ К}^{-1}$ по сравнению с $0,002 \text{ К}^{-1}$ в интервале от комнатной температуры до 1000 К.
9. Показано, что предварительная механоактивационная обработка влияет на воспламенение и горение в системе $(2\text{Co}+\text{Ti}+\text{Al})$, а механоактивация реакционной смеси в течение 5 минут при соотношении массы шаров к массе реакционной смеси $\sim 20:1$ приводит к формированию однофазного продукта Co_2TiAl .
10. Использование метода СВС-прессования для синтеза сплава Гейслера Co_2TiAl позволило снизить пористость полученных образцов с 35 до 3 %.
11. Механоактивационная обработка порошковых смесей составов $(2\text{Fe}+\text{Ti}+\text{Al})$ и $(2\text{Cu}+\text{Ti}+\text{Al})$ в течение 24 мин приводит к формированию твердого раствора Ti и Al в $\alpha\text{-Fe}$, а в системе 2Cu-Ti-Al к формированию твердого раствора Ti и Al в Cu и образованию интерметаллида Cu_9Al_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Результатом работы является возможность снижения трудоемкости технологического процесса получения сплавов Гейслера Co_2TiAl , Fe_2TiAl и Cu_2TiAl за счет применения метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), обеспечивающего получение перспективного материала за десятки секунд в одну технологическую стадию, без необходимости привлечения высоких энергозатрат. Впервые определены электрофизические и магнитные характеристики синтезированных методом СВС интерметаллидов, которые сравнимы с характеристиками сплавов Гейслера, полученных другими методами.

В НИИ ЭМ МГТУ им. Баумана выразили заинтересованность в проведении совместных работ по нанесению тонких пленок на основе полученного в рамках диссертационной работы продукта на основе соединения Гейслера Co_2TiAl , который будет использован в качестве мишеней для магнетронного напыления (Приложение).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Leyens, C. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications / C. Leyens, M. Peters. – Published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. First Edition, 2003. – 532 p.
2. Heusler, F. Magnetic Manganese Alloys / F. Heusler // Verh. Deut. Phys. Ges. – 1903. – V. 5. – P. 219.
3. Graf, T. Simple rules for understanding of Heusler compounds / T. Graf, C. Felser, S. Parkin // Progress in Solid State Chemistry. – 2011. – V. 39. – P. 1-50.
4. Li, S. Current-perpendicular-to-plane giant magneto resistive properties in $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ge}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})/\text{Cu}_2\text{TiAl}/\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ge}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})$ all-Heusler alloy pseudo spin valve / S. Li, Y.K. Takahashi, Y. Sakuraba, J. Chen // Journal of Applied Physics. – 2016. – V. 119. – P. 093911. doi:10.1063/1.4942853.
5. Ritchie, L. Magnetic, structural and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and NiMnSb / L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C. L. Chien, G. Wu. // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68. – №. 104430. – P. 1-6.
6. Graf, T. Electronic structure and transport properties of the Heusler compound Co_2TiAl / T. Graf, G. Fecher, J. Barth, J. Winterlink, C. Felser // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – V. 42. – P. 084003.
7. Итин, В. И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко // Томск. Изд.-во Томского Университета, 1989. – 210 с.
8. Merzhanov, A. G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and findings / A. G. Merzhanov // Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials. New York: VCH Publishers. – 1990. – P. 1-53.
9. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 204, № 2. – С. 366 - 369.

10. Hu, T., Ultra-fast fabrication of bulk ZrNiSn thermoelectric material through self-propagating high-temperature synthesis combined with in-situ quick pressing / T. Hu, P. Poudeu-Poudeu, D. Yang, Y. Yan, Y. Cao, T. Zhang, X. Su, W. Liu, X. Tang, W. Cao // *Scripta Materialia*. – 2019. – V.165. – P.140-146.
11. Sedegov, A. S. Self-propagating high-temperature synthesis of Fe₂TiSn based Heusler alloys with following spark plasma sintering / A. S. Sedegov, Zh. S. Yermekova, A. I. Taranova, A. P. Novitskii, A. I. Voronin, A. A. Nepapushev, D. O. Moskovskikh // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. –2019. – V.558. – P. 012042.
12. Xing, Y. Self-propagating high-temperature synthesis of half-Heusler thermoelectric materials: reaction mechanism and applicability / Y. Xing, R. Liu, Y.-Y. Sun, F. Chen, K. Zhao, T. Zhu, S. Bai, Chen L. // *J. Mater. Chem. A*. – 2018. – V. 6. – P. 19470–78.
13. Hogg, W. Some Alloys of Iron, Aluminum and Manganese / W. Hogg // *Chemical News* – 1892 – September 16. – P. 140.
14. Nowotny, H. The Crystal Structures of Ni₅Ce, Ni₅La, Ni₅Ca, Cu₅La, Cu₅Ca, Zn₅La, Zn₅Ca, Ni₂Ce, MgCe, MgLa and MgSr / H. Nowotny // *Z. Metallk.* – 1942 – V. 11. – P. 34.
15. Юм-Розери, В. Введение в физическое материаловедение / В. Юм-Розери // М.: Металлургия, 1965. – 204 с.
16. Самсонов, Г. В. Силициды / Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина, Б. М. Рудь // М.: Металлургия, 1979. – 309 с.
17. Вол, А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А. Е. Вол // Физматгиз – Москва, 1959 – Т. 1. – 268 с.
18. Westbrook, H. Intermetallic compounds: Their past and promise / H. Westbrook // *Metallurgical Transactions A*. –1977 – V. 8. – P.1327–1360.

19. Скаков, Ю. А. Интерметаллиды / Ю. А. Скаков // Химическая энциклопедия – М., БРЭ, 1998 – Т. 2 – С.478 – 486 с.
20. Курнаков, Н. С. Избранные труды / Н. С. Курнаков. – Москва: Изд-во Акад. наук СССР, 1960-1963. – т.3.
21. Фридель, Ж. Дислокации / Ж. Фридель – М.: Мир, 1967. – 643с.
22. Братухин, А. Г. Высокопрочные коррозионностойкие стали современной авиации. // Науч. ред. А. Г. Братухин. - М.: Издательство МАИ, 2006. – 656 с.
23. Верещака, А. А. Функциональные покрытия для режущих инструментов / А. А. Верещака // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2015. – №4. (48). DOI:1012737/17077.
24. Sauthoff, G. Intermetallic alloys-overview on new materials developments for structural applications in West Germany / G. Sauthoff // Zeitschrift für Metallkunde. – 1990. – Т. 81. – №. 12. – С. 855-861.
25. Симс, Ч. Т. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Ч. Т. Симс, Н. С. Столофф, У. К. Хагель // М.: Металлургия, 1995. – 890 с.
26. Serene, T. P. Nickel-titanium instruments: applications in endodontics / T. P. Serene, J. D. Adams, A. Saxena // St. Louis. – Ishiyaku Euro America, 1995. – 182 p.
27. Baibich, M. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices / M. Baibich, J. Broto, A. Fert, F. Vandau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 61. – P. 2472 – 2475.
28. Žutić, I. Spintronics: Fundamentals and applications / I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma // Rev. Mod. Phys. – 2004. – V. 76. – P. 323 - 341.
29. De Groot, R. New class of materials: Half-metallic ferromagnets / R. De Groot, F. Mueller, P. Engen, K. Buschow // Physical review letters. – 1983. – V. 50, № 25. – P. 2024 - 2027.

30. Felser, C. Spintronics: A Challenge for Material Science and Solid-State chemistry/ C. Felser, G. Fecher, B. Bulke // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V.46. – P. 668 – 699. DOI: 10.1002/anie.200601815
31. Данилов, Ю. А. Новые магнитные материалы и приборы на их основе / Ю. А. Данилов, Е. С. Демидов, А. А. Ежевский // Учебное пособие. Изд-во ННГУ: Нижний Новгород, 2010. – 173 с.
32. Maekawa, S. Concepts in Spin Electronics / Ed. by S. Maekawa // New York: Oxford University Press, 2006. - 398 p.
33. Wu, X. Review of alloy and process development of TiAl alloys / X. Wu // *Intermetallics* –2006. – V. 14. – P. 1114 - 1122.
34. Lapin, J. TiAl-based alloys: present status and future perspectives / J. Lapin // *Metal* – 2009. – V.19. – № 21. – P.5.
35. Мержанов, А. Г. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений. Авт. свид. № 255221 / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // заявка № 1170735. Бюлл. изобр; № 101971. 1967.
36. Райченко, А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / А. И. Райченко // М.: Metallurgy, 1987. – 128с.
37. Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // *Усп. хим.* – 2006. – Т. 75, №3. – С. 203–216.
38. Григорьева, Т. Ф. Механохимический синтез интерметаллических соединений / Т. Ф. Григорьева, А. П. Баринаова, Н.З. Ляхов // *Усп. хим.* – 2001. – Т. 70 № 1. – С. 54 – 71.
39. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // *Prog. Mater. Sci.* – 2002. – V.– 46. – P. 1 - 184.

40. Падалко, А.Г. Практика горячего изостатического прессования неорганических материалов / А.Г. Падалко // М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 267 с.
41. Либенсон, Г. А. Процессы порошковой металлургии / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий // В 2-х томах. – Изд-во МИСиС, 2001. – 368 с.
42. Еднерал, Ф. П. Электрометаллургия / Ф. П. Еднерал // М.: Металлургиздат, 1950. - 552 с.
43. Бортничук, Н. П. Плазменно-дуговые плавильные печи / Н. П. Бортничук, М. М. Крутянский // М.: Энергоиздат, 1981. - 120 с.
44. Титов, Н. Д. Технологии литейного производства / Н. Д. Титов, Ю. А. Степанов // М.: Машиностроение, 1974. – 472 с.
45. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков // М.: Химия, 1978. – 360 с.
46. Болдин, М. С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания / М. С. Болдин // учеб.-метод. пособие – Нижегород. гос. университет. – Нижний Новгород, 2012. – 59 с.
47. Dudina, D. V. Fabrication of porous materials by spark plasma sintering: A review / D. V. Dudina, V. V. Bokhonov, E. A. Olevsky // Materials. – 2019. –V. 12, № 3. P. 541-549.
48. Tokita, M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications / M. Tokita // Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties: Second Edition – 2013. –P. 1149 - 1177.
49. Абдуллин, И. Ш. Применение ВЧ плазмы пониженного давления для газонасыщения поверхности металлов / И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин // Вестник Казанского технолог. ун-та – 2003 – № 1. С. – 172 - 179.

50. Абдуллин, И. Ш. Создание новых дисперсных композиционных материалов на основе порошковых систем Al-3d-металлы с использованием электрофизической обработки / И. Ш. Абдуллин, В. А. Сурков, А. Ф. Дресвянников, Т. З. Лыгина, Н.И. Наумкина // Перспективные материалы. – 2013. – Т.5. – С. 79 - 83.
51. Логачева, А.И. Механохимический синтез и компактирование многокомпонентных сплавов с нанокристаллическими элементами субструктуры / А.И. Логачева, А.Н. Тимофеев, В.К. Портной, А.В. Леонов // Конструкции из композиционных материалов. – 2011. – Т. 3. – С. 41 - 47.
52. Шишковский, И. В. Формирование биосовместимых интерметаллидных фаз при лазерном спекании порошковых СВС композиций / И. В. Шишковский, Д. М. Гуреев, А. Л. Петров // Известия РАН Серия физическая. – 1999. – Т. 63, № 10. – С. 2077 - 2208.
53. Munir, K. S. Metallic scaffolds manufactured by selective laser melting for biomedical applications / K. S. Munir // Book. Metallic Foam Bone. Ed. By Cuie Wen. – 2017. – P. 1-23.
54. Андриевский, Р. А. Порошковое материаловедение / Р. А. Андриевский // М.:Металлургия, 1991. – 204 с.
55. Миронов, В. А. Магнитно-импульсное прессование порошков / В. А. Миронов // Рига: Зинатне, 1980. – 194 с.
56. Lu, K., Thermal expansion and specific heat capacity of nanocrystalline Ni-P alloy / K. Lu, J. T. Wang, W. D. Wei // Scripta Metal. Mater. – 1991. – V.25, № 3. – P. 619 - 623.
57. Cheng T. Nanometer substructures and its effects on ductility and toughness at room temperature in nickel-rich NiAl / T. Cheng // Nanostruct. Mater. – 1992. –V. 2, № 1. – P. 19 – 27.
58. Жигунов, В. В. Свойства порошков интерметаллидов, полученных по технологии гидридно-кальциевого восстановления / В. В. Жигунов, А. В.

Касимцев, К. В. Жигунов // Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2017. – Т. 25. – С. 24 - 27.

59. Дзнеладзе, Ж. И. |Порошковая металлургия сталей и сплавов / Ж. И. Дзнеладзе, Р. П. Щеголева, Л. С. Голубева // М.: Металлургия, 1978. – 264 с.

60. Найбороденко, Ю. С. Безгазовое горение смеси металлов и самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллидов / Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин, А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. П. Ушаков, В. М. Маслов // Известия вузов. Физика. – 1973. – № 6. – С. 145 – 146.

61. Итин, В. И. СВС-интерметаллиды - источник и основа нового поколения функциональных материалов / В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко // В кн.: Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. Черноголовка, «Территория», 2003. –368 с.

62. Подергин, В. А. Синтез алюминидов некоторых переходных металлов / В. А. Подергин, В. А. Неронов, В. Д. Яровой, М. Д. Маланов // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка. – 1975. – С. 118 - 127.

63. Бекетов, Н. Н. Научные труды по металлургии алюминия / Н. Н. Бекетов, Н. А. Пушин, П. П. Федотьев // Вступ. статьи и ред. проф. д-ра А. И. Беляева. - Москва: изд-во и тип. Metallurgizдата, 1950. – 208 с.

64. Goldschmidt, H. Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung von Metallen und Legierungen mittelst Aluminiums / H. Goldschmidt // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1898. –V. 301. – №1. – P. 19–28. doi:10.1002/jlac.18983010103.

65. Мержанов, А. Г. Процессы горения и синтез материалов. / А. Г. Мержанов - Черноголовка: ИСМАН, 1998 – 512 с.

66. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская // ДАН СССР. – 1980. – Т. 255, №1. – С. 120-124.

67. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов // Учеб. пособ. под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение –1, 2007. – 567 с.
68. Deshpande, K. Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: reaction mechanism and properties / K. Deshpande, A. S. Mukasyan, A. Varma // Chemistry of materials. – 2004. – Т. 16. – №. 24. – С. 4896 - 4904.
69. Varma, A., Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications / A. Varma, A. S. Mukasyan // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2004. –V. 21, № 2. – P. 527-536. DOI: 10.1007/BF02705444
70. Lackner, M. Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials / M. Lackner // Published by Bentham Science. Viena. – 2010. – 226 p. DOI:10.2174/97816080515571100101.
71. Munir, Z. A. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion/ Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini // Mater. Sci. Rep. – 1989. – V. 3. – P. 277 – 365.
72. Рогачев, А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / А. С. Рогачев, А. С. Мукасян // М.: Физматлит, 2012. – 400 с.
73. Амосов, А. П. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов / А. П. Амосов, Г. В. Бичуров // М.: Машиностроение-1, 2007. - 526 с.
74. Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН, 2000 – 224 с.
75. Merzhanov, A. G. Particulate Materials and Processes. Advances in Powder Metallurgy / A. G.: Merzhanov // Proc. of the 1992 Powder Metall. World. Congr., San Francisco, CA, USA. – V.9. – P. 34.

76. Питюлин, А. Н. Силовое компактирование в СВС-процессах / А. Н. Питюлин // В кн.: «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика», под ред. А.Е. Сычева. Черноголовка, "Территория". – 2001. – С. 333-353.
77. Yukhvid V. I. Modifications of SHS processes. Yukhvid V. I. // Pure and Applied Chemistry. – 1992. – Т. 64. – №. 7. – P. 977-988.
78. Yukhvid, V. I. Centrifugal SHS surfacing of the refractory inorganic materials / V. I. Yukhvid, A. R. Kachin, G. V. Zakharov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1994. – V. 3. – №. 4. – P. 321-332.
79. Patil, K. C. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications / K. C. Patil, M. S. Hedge, T. Rattan, S. T. Aruna // New Jersey: World Scientific. – 2008. – 362 p.
80. Barinova T.V., Borovinskaya I.P. Solution-combustion synthesis of nanosized iron oxide from ferric oxalate // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2012. – V. 21. – P. 1–6.
81. Балабанов С. С., Гаврищук Е. М., Дроботенко В. В., Пермин Д. А. Получение наноразмерных порошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. // Химия. Вестник нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2011. – Т. 2, № 1. – С. 91 - 97.
82. Баринаова, Т. В. Влияние добавок оксалатов железа на фазовый состав продуктов горения смесей кремния и углерода в азоте / Т. В. Баринаова, В. Ю. Баринев, И. Д. Ковалев // Неорг. Матер. – 2019. – Т. 1. – С.39-43.
83. Grigorieva, T. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies / T. Grigorieva, M. Korchagin, N. Lyakhov // KONA Powder and Particle Journal. – 2002. – V. 20. – P. 144 - 158.

84. Kochetov, N. A. Influence of Mechanical Activation and Sample Geometry on Burning Velocity of Ti + 2B Blends / N. A. Kochetov, S. G. Vadchenko // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 2014. – V. 23, N. 2. – P. 89 – 91.
85. Vadchenko, S. G. Thermal Explosion in Various Ni–Al Systems: Effect of Mechanical Activation / S. G. Vadchenko, O. D. Boyarchenko, N. F. Shkodich, A. S. Rogachev // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 2013. – V. 22, №1. – P. 60– 64.
86. Shkodich, N. F. Bulk Cu–Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering / N. F. Shkodich, A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, D. O. Moskovskikh, N. V. Sachkova, S. S. Rouvimov, A. S. Mukasyan // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2014. – V. 617. – P. 39 - 46.
87. Шкодич, Н. Ф. Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu-Ti под действием высокоэнергетической механической обработки / Н. Ф. Шкодич, А. С. Рогачев, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалев, А. А. Непапушев, С. С. Рувимов, А. С. Мукасян // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* – 2017. – №. 2. – С. 14 - 21.
88. Epishin, K. L. Compaction of materials forming in self-propagating high-temperature synthesis / K. L. Epishin, A. N. Pityulin, A. G. Merzhanov // *Soviet powder metallurgy and metal ceramics.* – 1992. – V. 31. – № 6 – P. 472 - 476.
89. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – Москва: Бином, 1999. – 176 с.
90. Stolin, A. M. SHS extrusion of long items / A. M. Stolin // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* – 1992. – V. 1. – № 1. P. 135 – 140.
91. Podlesov, V. V. Technological basis of SHS extrusion / V. V. Podlesov, A. V. Radugin, A. M. Stolin, A. G. Merzhanov // *J. Eng. Phys.* – 1993. – V. 63. – №. 5. – P. 1065 – 1075.

92. Зозуля, В. Д. Новые трибологические СВС материалы / В. Д. Зозуля // Наука - производству. – 1997. – Т. №1. – С. 34 - 37.
93. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева // М.: Машиностроение, 1996. – Т. 3-1. – 872 с.
94. Банных, О. А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем/ О. А. Банных // М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
95. Крипякевич, П. И. Структурные типы интерметаллических соединений/ П. И. Крипякевич // М., 1977. – 129 с.
96. Клопотов, В. Д. Тройные диаграммы на основе алюминидов титана. Анализ и построение. / В. Д. Клопотов, А. И. Потекаев, А. А. Клопотов. // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323, № 2. – С. 96 – 100.
97. Моисеев, В. Н. Свойства и термическая обработка сплавов Ti-Co и Ti-Al-Co / В. Н. Моисеев, Т. Г. Знаменская // ВИАМ, 1967. – С. 79.
98. Palm, M. Assessment of the Al-Fe-Ti system / M. Palm, J. Lacaze // Intermetallics. – 2006. – V.14. – P. 1291-1303. doi: 10.1016/j.intermet.2005.11.026
99. Martinus, D. KurniaDewa, Slameto Wiryolukito, Hadi Suwarno. Hydrogen Absorption Capacity of Fe-Ti-Al Alloy Prepared by High Energy Ball Milling / D. Martinus, Kurnia Dewa, Slameto Wiryolukito, Hadi Suwarno // Energy Procedia. – 2015. – V. 68. – P. 318 - 325.
100. Ночовная, Н. А. Экономнолегированные титановые сплавы для слоистых металлополимерных композиционных материалов / Н. А. Ночовная, П. В. Панин, Е. Б. Алексеев, К. А. Боков // Электронный журнал «Труды ВИАМ». – 2014. – Т. 11. doi.org/ 10.18577/2307-6046-2014-0-11-2-2
101. Ирхин В., Кацнельсон М. Полуметаллические ферромагнетики. // Успехи физики. – 1994. – Т. 37. – № 7. – С. 705 - 724.

102. Zhu, K. Microstructure and properties of burn-resistant Ti-Al-Cu alloys / K. Zhu, Y. Zhao, H. Qu, Zh. Wu, X. Zhao // *J. Mater. Sci.* – 2000. – V. 35. – P. 5609 - 5612.
103. Salehi, M. Structural characterization of novel Ti-Cu intermetallic coatings / M. Salehi, R. Hosseini // *Surf. Eng.* – 1996. – V. 12. – №3. – P. 221 - 224.
104. Середя, Б. П. Диффузионное титанирование как метод повышения износостойкости латуни и бронзы в агрессивных средах / Б. П. Середя // электронный источник – 2012. – Режим доступа URL: http://www.zgia.zp.ua/gazeta/METALLURG_26_14.pdf
105. Евстропов, Д. А. Формирование структуры и свойств композиционных покрытий Cu-Ti системы на поверхности медных деталей: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.09 / Евстропов Дмитрий Анатольевич. – Волгоград. ВГТУ. – 2016.
106. Chen, X. Microstructure, superelasticity and shape memory effect by stress-induced martensite stabilization in Cu-Al-Mn-Ti shape memory alloys / X. Chen, F. Zhang, M. Chi, S. Yang, S. Wang, X. Li, S. Zheng // *J. Mater. Sci. Eng.* – 2018. – V. 236. – P. 1 - 10.
107. Васильев, А. Н. Ферромагнетики с памятью формы / А. Н. Васильев, В. Д. Бучельников, Т. Такаги // *Успехи физ. наук.* – 2003. – Т. 173, № 6. – С. 577 - 608.
108. Liu, J., Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions / J. Liu, T. Gottschall, K. Skokov, J. Moore, O. Gutfleisch // *Nature Materials.* – 2012. – V. 11. – P. 620-626.
109. Markiv, V. Ya. Compounds of the type $R(X', X'')_2$ in the systems with $R=Ti, Zr, Hf$; $X'=Fe, Co, Ni, Cu$ and $X''=Al, Ga$ and their crystals structures / V. Ya. Markiv, P. I. Kripyakevich // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1967. – V. 11. – P. 733 - 738.
110. Буханько, Н. Г. Взаимодействие алюминия с кобальтом и титаном / Н. Г. Буханько, Е. Ф. Казакова, Е. М. Соколовская // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия.* – 2002. – Т.43. – №1. – С.51.

111. Ishikawa, K. Phase Equilibria in the Co-Ti Portion of the Co-Al-Ti Ternary System / K. Ishikawa, Y. Himuro, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Aoki, K. Ishida // *J. Phase Equilib.* – 2001. – V.22. – P. 219-226.
112. Kawai, H. Microstructures and Mechanical Properties of CoTi(B2)-Co₂AlTi(L2₁) Pseudo-Binary Intermetallic Compounds / H. Kawai, Y. Kaneko, M. Yoshida, T. Takasugi // *Intermetallics.* – 2003. – V.11. – P. 467 - 473.
113. Koller, M., Mechanical and magnetic properties of semi-Heusler/light-metal composites consolidated by spark plasma sintering / M. Koller, T. Chráska, J. Cinert, O. Heczko, J. Kopeček, M. Landa, R. Mušálek, M. Rameš, H. Seiner, J. Stráský, M. Janeček // *Materials and Design.* – 2017. – V. 126. – P. 351 - 357.
114. Takahashi, T. Ternary diffusion and thermodynamic interaction in the b solid solutions of Ti–Al–Co alloys / T. Takahashi, T. Ozawa, Minamino Y., M. Komatsu // *Journal of Japan Institute of Light Metals.* – 2009. –V. 59. – N.8. – P. 432 – 438.
115. Kripyakevich, P. I. Crystal structures of the ternary compounds TiCuAl and TiNiAl / P. I. Kripyakevich, V. Y. Markiv, A. A. Troyan // *Dop. Akad. Nauk Ukr. RSR, A, Fiz.-Mat. Tekh. Nauki.* – 1964. – № 7. – P. 922–924.
116. Okpalugo, D. E. Onset of Ferromagnetism in 3d-Substituted Fe-Al Alloys. I: Ti, V and Cr Substitutions / D. E. Okpalugo, J. G. Booth, C. A. Faunce // *J. Phys. F, Met. Phys.* – 1985. – V.15. – P. 681 - 692.
117. Mahmood, S. H., Gharaibeh, M. A., Saleh, A. S. Moessbauer and Structural Studies of FeAl_{1-x}Ti_x. Mahmood, S. H., Gharaibeh, M. A., Saleh, A. S. // *Solid State Commun.* – 1995. –V. 4. – P. 263 - 266.
118. Buschow K. H. J., van Engen P. G., Jongebreur R. Magneto-Optical Properties of Metalliferous Ferromagnetic Materials. // *J. Magn. Magn. Mater.* –1983. – V. 38. – P. 1 - 22.
119. Kwiatkowska M., Zasada D., Bystrzycki J., Marek Polański. Synthesis of Fe-Al-Ti Based Intermetallics with the Use of Laser Engineered Net Shaping (LENS) // *Materials.* – 2015. –V.8, №5. – P. 2311 - 2331. doi:10.3390/ma8052311

120. Bachmetew E. F., Sevastianow N. G., Kotow N. I. On the X-Ray Structure Analysis of Crystal Formation in the Ternary System Cu-Al-Ti (in German) // *Acta Physicochimica URSS.* – 1935. – V. 2, № 5. – P. 561-566.
121. Raman A., Schubert K. On the crystal structure of some alloy phases related to $TiAl_3$, III, investigations in several T-Ni-Al and T-Cu-Al alloy systems. // *Zeitschrift fur Metallkunde.* – 1965. – V. 56. – P. 99–104.
122. Rainer Sh. F. Al-Cu-Ti (Aluminium - Copper - Titanium) // *Light Metal Systems. Part 3. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 11A3.* - Springer, Berlin, Heidelberg. – 2005. – P.156-173.
123. Anibal Guedes, Ana Maria Pires Pinto, M. Vieira, Filomena Viana, Ana Sofia Ramos, Maria Teresa Vieira. Microstructural characterization of γ -TiAl joints. // *Key Engineering Materials.* – 2002. – V. 230. – P. 27 - 30.
124. Sozinov, A. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase / A. Sozinov, A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko // *Applied Physics Letters.* –2002. –V. 80, № 10. –P. 1746 – 1748.
125. Bernevig, B. A. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells / Bernevig, B. A., Hughes T. L., Zhang S.-C. // *Science.* – 2006. – V. 31. – P. 1757 - 1761.
126. König, M. Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells / M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H.Buhmann, L.W. Molenkamp // *Science.* – 2007. – V. 318. – P.766-773.
127. Matsubara M., Hazama H., Asahi R. US Patent 2010/0147352.
128. Kimura Y., Toshiyasu T., Kita T. Vacancy site occupation by Co and Ir in half-Heusler ZrNiSn and conversion of the thermoelectric properties from n-type to p-type. // *Acta Mater.* – 2010. – V 58, № 13. – P. 4354 - 4361.

129. Zou M. Fabrication and thermoelectric properties of fine-grained TiNiSn compounds / M. Zou, J.-F. Li, P. Guo, T. Kita. // *J Solid State Chem.* – 2009. – V. 182. – P. 3138-3142.
130. Zou M. Synthesis and thermoelectric properties of fine-grained FeVSb system half-Heusler compound polycrystals with high phase purity / M. Zou, J.-F. Li, P. Guo, T. Kita // *J Phys D Appl Phys.* – 2010. – V. 43 – P. 415-403.
131. Su, X. Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing / X. Su, F. Fu, Y. Yan, G. Zheng, T. Liang, Zhang Q., Cheng X., Yang D., Chi H., Tang X. F., Zhang Q. J. Uher C. // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 1 - 7. doi: 10.1038/ncomms5908.
132. Xing, Y. High-efficiency half-Heusler thermoelectric modules enabled by self-propagating synthesis and topologic structure optimization / Y. Xing, R. Liu, J. Liao, Q. Zhang, Xia X., C. Wang, H. Huang, J. Chu, Gu M., T. Zhu, C. Zhu, F. Xu, D. Yao, Y. Zeng, S. Bai, C. Uher, K. Chen // *Energy Environ. Sci.* – 2019. – V. 12. – P. 3390-3399.
133. Shiryayev, A. Thermodynamics of SHS processes: an advanced approach / A. Shiryayev // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* – 1995. – T. 4. №. 4. – С. 351 - 362.
134. Kovalev, D. Yu. Time-Resolved X-Ray Diffraction in SHS Research and Related Areas: An Overview / D. Yu. Kovalev, V. I. Ponomarev // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* – 2019. – V. 28, №2. – P. 114 - 123.
135. Карпов, А. В. Влияние оксида иттрия на электропроводность нитридной СВС-керамики / А. В. Карпов, Ю. Г. Морозов, В. А. Бунин, И. П. Боровинская // *Неорганические материалы.* – 2002. – Т. 38, № 6 – С. 762 - 766.
136. Bayar, E. Half-metallic ferrimagnetism in the Ti_2CoAl Heusler compound / Bayar, E.; Kervan, N.; Kervan, S. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2011. – V. 323. – P. 2945–2948.
137. Бусурина, М.Л. Тепловой взрыв в системе 2Co-Ti-Al: горение, фазообразование и свойства / М. Л. Бусурина, А. Е. Сычёв, И. Д. Ковалев, А. В.

Карпов, Н. В. Сачкова // Физика горения и взрыва. – 2020. –Т. 56. – № 3. – С. 78-85. DOI: 10.15372/FGV20200308.

138. Pismenskaya, E. B. Evolution of the phases during gasless thermal explosion in the systems Ni-Al and Ti-Al / E. B. Pismenskaya, A. S. Rogachev, V. I. Ponomarev, Khomenko I. O. // International Journal of SHS. –1997. –V. 6. – P. 47.

139. Hofer, G. Co, Ni and Cu Phases of the Ternary $MnCu_2Al$ -Type. Hofer G., H. H. Stadelmaier // Monatsch. Chem. – 1967. –V. 98. – P. 408 – 411.

140. Carbonari, A. W. Magnetic hyperfine field in the Heusler alloys Co_2YZ ($Y = V, Nb, Ta, Cr; Z = Al, Ga$) / A. W. Carbonari, Saxena R. N., Pendl W. Jr., Mestnik Filho J., Attili R. N., Olzon-Dionysio M., de Souza S. D. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1996. – V.163, № 3. – P. 313-321.

141. Перевозчикова, Ю. А. Электрические свойства полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера Co_2YZ ($Y = Cr, Ti, V; Z = Al, Ga$) / Ю. А. Перевозчикова, Н. И. Коуров, С. М. Емельянова, К. А. Белозерова, В. П. Дякина, Е. Б. Марченкова, В. В. Чистяков, А. А. Вишняков, В. В. Марченков // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – Т. 3. – С. 539 - 542.

142. Adeli, M. Implementation of DSC analysis in reaction kinetics during heating of Ti–50 at. % Al powder mixture / Adeli M., Seyedein S. H., Aboutalebi M. R., Kobashi M., Kanetake N. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2016. – V.12. – P. 1-23. doi: 10.1007/s10973-016-5982-9.

143. Mizusaki, S. Magnetic and transport properties of Heusler compound Co_2TiAl / Ohnishi T., Ozawa T.C., Noro Y., Samata H., Itou M., Sakurai Y., Nagata Y. // Transactions on Magnetism. – 2011. – V.47, No10. – P. 2444 - 2446.

144. Webster, P. J. Magnetic and Chemical Order in Heusler Alloys Containing Cobalt and Titanium / P. J. Webster, K. R. Ziebeck // J. Phys. Chem. Solids. – 1973. – V 34. – P 1647 - 1654.

145. Bushow, K. H. J., van Engen P. G., Jongebreur R., Erman M. // *Appl. Phys. Letters*. –1983. – V. 38, № 1. – P. 1 - 22.
146. Zhang, W. Transport properties and structural phase transition of the Heusler alloy Co_2TiAl synthesized by the melt-spinning technique / Qian Z., Sui Yu., Liu Yu., Huang X., Su W., Zhang M., Liu Z., Liu G., Wu G. // *Physica B* 367. –2005. – P. 205 – 209.
147. Wei, Zhang. Magnetic properties of the Heusler alloy Co_2TiAl synthesized by melt-spinning technique. Wei Zhang, Lei Zhao, Zhengnan Qian, Yu Sui, Yuqiang Liu, Wenhui Su, Ming Zhang, Zhuhong Liu, Guodong Liu, Guangheng Wu // *Journal of alloys and compounds*. – 2007. – V. 431. – P. 65 - 67.
148. Бусурина, М.Л. Электрофизические свойства сплава на основе 2Co-Ti-Al, полученного методом СВС-прессования / М.Л. Бусурина, А.В. Карпов, В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, Н.В. Сачкова, А.Е. Сычев // *Перспективные материалы*. – 2020. –№ 1. – С. 5–12.
149. Yin, M. Enthalpies of formation of selected Co_2YZ Heusler compounds / Yin, M., Chen S., Nash P. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 577. – P. 46 - 56.
150. Sassane N., Debili M. Y., Boukhris N. E. Structural Characterization of a Ternary Al-Co-Ti Alloy System. // *Journal of Advanced Microscopy Research*. – 2018 – V.13 – P. 1 - 8.
151. Щербаков, А. С. Температурная зависимость электросопротивления разупорядоченных сплавов Ni_3Mn / А. С. Щербаков, Н. И. Коуров, Ю. Н. Циовкин // *Физ. Тверд. Тела*. – 1985. – Т. 27, № 6. – С. 1685 - 1689.
152. Вадченко, С.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механоактивированных смесей в системе Co-Ti-Al / С.Г. Вадченко, М.Л. Бусурина, Е.В. Суворова, Н.И. Мухина, И.Д. Ковалёв, А.Е. Сычёв // *Физика горения и взрыва*. – 2021. – Т. 57. – №1. – С. 58–64. DOI: 10.15372/FGV20210106.

153. Mursalat, M. Composite AlTi powders prepared by high-energy milling with different process controls agents / Mursalat M., Schoenitz M., Dreizin E. // *Advanced Powder Technology*. – 2019. – V. 30, N 7. – P. 1319 – 1328.
154. Yeh, C. Preparation of CoAl intermetallic compound by combustion synthesis in self-propagating mode / C. L. Yeh, C. C. Yeh // *J. Alloys Compd.* – 2005. – V. 288. – P. 241 – 249.
155. Shi, J. Effect of process control agent on alloying and mechanical behavior of L2₁ phase Ni-Ti-Al alloys / Shi J., Zheng A., Lin Z., Chen R., Zheng J., Cao Z. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2019. – V. 740–741. – P. 130–136.
156. Huang, Y., Allotropic transformation of cobalt induced by ball milling / Y. Huang, Y. Wu, Q. Ye, // *Acta Mater.* – 1996. – V. 44. – P. 1201 – 1209.
157. Cardellini F., Mazzone G. Thermal and structural study of the h.c.p.-to-f.c.c. transformation in cobalt. // *Philosoph. Magaz. A*. – 1993. – V. 67, № 6. – P. 1289 – 1300.
158. Sort N., Mateescu M., Nogués J., Suriñach S., Baró M. Effect of the milling energy on the milling-induced hcp-fcc cobalt allotropic transformations. // *J. Metastable Nanocrystal. Mater.* – 2002. – V. 12. – P. 126 – 133.
159. Kourov N. I., Marchenkov V. V., Belozerova K. A. et al. Specific features of the electrical resistivity of half-metallic ferromagnets Fe₂MeAl (Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni) // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2014. – V. 118. – P. 426 - 431. – doi:10.1134/S1063776114020137
160. Liu, X.-K. First-principles investigation on the structural and elastic properties of cubic-Fe₂TiAl under high pressures / Liu X.-K., Liu C., Zheng Z. et al. // *Chin. Phys. B*. – 2013. – V. 22. – №8. – P. 087102. doi:10.1088/1674-1056/22/8/087102
161. Fu, C. Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials / Fu C., Bai S., Liu Y., Tang Y., Chen L., Zhao X., Zhu T. // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6 – P. 8144.

162. Takahashi T., Minamino Y. Ternary diffusion and thermodynamic interaction in the b solid solutions of Ti–Al–Fe alloys at 1423 K. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – V. 545. – P. 168-175.
163. Бусурина, М.Л. Особенности структуро- и фазообразования сплава Гейслера Fe_2TiAl в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / М.Л. Бусурина, А.Е. Сычёв, А.В. Карпов, Н.В. Сачкова, И.Д. Ковалёв // *Химическая физика*. – 2020. – Т. 39. – № 11. – С. 39-47. 10.31857/S0207401X20110023.
164. Herzig C., Tracer solute diffusion of Nb, Zr, Cr, Fe, and Ni in γ -TiAl: effect of preferential site occupation / C Herzig, T. Przeorski, M. Friesel et al. // *Intermetallics*. – 2001. – V. 9. – № 6. – P. 461 - 472. doi:10.1016/S0966-9795(01)00025-5
165. Kato, M. Temperature dependence of electrical resistivity in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Al}$ alloys / M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani, Y. Watanabe, S. Asano // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2000. – V.12. – No. 43 – P. 9153 - 9162. doi:10.1088/0953-8984/12/43/305
166. Shreder, E., Evolution of the electronic structure and physical properties of Fe_2MeAl (Me = Ti, V, Cr) Heusler alloys / E. Shreder, S. Streltsov, A. Svyazhin // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2008. – V. 20. – No 4. – P. 045212. doi:10.1088/0953-8984/20/04/045212
167. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем / В. И. Оделевский // *ЖТФ*. – 1951. – Т. 21. – №6. – С. 667 - 677.
168. El-Sayed, Sh. Fabrication of Ti–Al–Cu new alloys by inductive sintering, characterization, and corrosion evaluation / El-Sayed Sherif, Hany S. Abdo, Fahamsyah H. Latief, Nabeel H. Alharthi, Sherif Zein El Abedin. // *J. Mater. Research Tech*. – 2019. – V.8. No.5. – P. 4302 – 4311. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.07.040
169. Espinoza, R. Microstructural characterization of dispersion-strengthened Cu–Ti–Al alloys obtained by reaction milling / Espinoza R., Palma R., Sepulveda A., Fuenzalida

V. // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – V. 454 – 455. – P.183 – 193.
doi:10.1016/j.msea.2006.11.042

170. Levashov, E. A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / E. A. Levashov, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, D. V. Shtansky // Inter. Mater. Rev. – 2017. – V.62. – No.4. – P. 203 - 239.
DOI:10.1080/09506608.2016.1243291

171. Левашов, Е. А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. В. Курбаткина, Ю. М. Максимов, В. И. Юхвид // М.: Изд. Дом МИСиС. – 2011. – 377 с.

172. Бусурина, М.Л. Синтез интерметаллидного сплава на основе системы Cu-Ti-Al: структурно-фазовый анализ и электрофизические свойства / М.Л. Бусурина, А.Е. Сычѳв, А.В. Карпов, Н.В. Сачкова, И.Д. Ковалѳв // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2020. – № 6. – С. 87-94. DOI: 10.17073/0021-3438-2020-6-87-94.

173. Ugur, G. Electronic, elastic and vibrational properties of Cu₂TMAI (TM= Sc, Ti, Cr) from first-principles calculations / G. Ugur, I. Bozan // Scientific Proceedings XII International Congress “Machines, Technologies, Materials” – 2015. – P. 112 - 113.

174. Pang, M. Ab initio study of AlCu₂M (M=Sc, Ti and Cr) ternary compounds under pressures / M. Pang, Y. Zhan, H. Wang, W. Jiang, Du Y. // Comput. Mater. Sci. – 2011. – V. 50. – P. 2930.

175. Tey C. F. Selective laser melting of Ti alloy - Cu alloy - stainless steel multiple material part. // Doctoral thesis. Nanyang Technological University. Singapore. – 2019.
doi.org/10.32657/10356/141627

176. Liu, X. Phase equilibria and phase transformation of the body-centered cubic phase in the Cu-rich portion of the Cu-Ti-Al system / X. Liu, C. Wang // J. Mater. Res. – 2008. – V.23. – No.10. – P. 2674 - 2684.

177. Lazurenko, D. Synthesis of metal-intermetallic laminate (MIL) composites with modified Al_3Ti structure and in situ synchrotron x-ray diffraction analysis of sintering process / D. Lazurenko, I. Bataev, T. Ogneva, I. Maliutina, V. Mali, A. Jorge, A. Stark, F. Pyczak // Mater. and Design. – 2015. – V. 151. – P. 8 - 16. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.04.038
178. Липатников, В. Н. Фазовые превращения порядок-беспорядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана / В. Н. Липатников, Коттар А., Л. В. Зуева, А. И. Гусев // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – № 7 – С. 1332 - 1340.
179. Mizutani U., Yamada Y., Ito Y. // Collected Abstracts of 1986 Spring Meeting of Japan Inst. Metals. – 1986. – P. 63.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Форма № 01 ИЗ-2014

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(РОСПАТЕНТ)**

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993. Телефон (8-499) 240-60-15. Факс (8-495) 531-63-18

На № 12112-2521/284 от 21.06.2021

Наш № 2020133005/05(060149)

*При переписке просим ссылаться на номер заявки***Исходящая корреспонденция от****20.08.2021**

ИСМАН, отдел патентования и лицензирования
ул. Академика Осипьяна, 8
г. Черноголовка
Ногинский р-н
Московская обл.
142432

Р Е Ш Е Н И Е
о выдаче патента на изобретение

(21) Заявка № 2020133005/05(060149)

(22) Дата подачи заявки 06.10.2020

В результате экспертизы заявки на изобретение по существу установлено, что заявленное изобретение относится к объектам патентных прав, соответствует условиям патентоспособности, сущность заявленного изобретения (изобретений) в документах заявки раскрыта с полнотой, достаточной для осуществления изобретения (изобретений)*, в связи с чем принято решение о выдаче патента на изобретение.

Заключение по результатам экспертизы прилагается.

Приложение: на 4 л. в 1 экз.

Начальник Управления
организации
предоставления
государственных услуг

Документ подписан электронной подписью
Сведения о сертификате ЭП
Сертификат
024B597C0071ACE48242DDD2C8EF47F77C
Владелец Травников
Дмитрий Владимирович
Срок действия с 12.11.2020 по 15.10.2035

Д. В. Травников



ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРТИЗЫ

(21) Заявка № 2020133005/05(060149)

(22) Дата подачи заявки 06.10.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента 06.10.2020

ПРИОРИТЕТ УСТАНОВЛЕН ПО ДАТЕ

(22) подачи заявки 06.10.2020

(72) Автор(ы) Бусурина Мария Леонидовна, Сычёв Александр Евгеньевич, RU

(73) Патентообладатель(и) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук, RU(54) Название изобретения Способ получения интерметаллидных сплавов Гейслера на основе
системы Ti-Al-Me*(см. на обороте)*

01	2	ДОМ	28.06.2021	057106
		ИЗФ	28.06.2021	



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИИЭМ

им. Н.Э. Баумана

В.И. Крылов

2021 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационных исследований Бусуриной М.Л.

Мы, нижеподписавшиеся, зав. отделом 2.4 Чирков А.Ю. (д.ф.-м.н.) и н.с. Скрябин А.С. (к.т.н.) составили настоящий акт о нижеследующем:

1. Внимательно изучены работы, которые легли в основу диссертационной работы Бусуриной М.Л., направленной на получение методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза сплава Гейслера Co_2TiAl . Техническим результатом исследований является получение сплавов Гейслера за счет применения метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Получение качественного материала с содержанием Co_2TiAl около 99 вес. % происходит за десятки секунд в одну технологическую стадию без необходимости привлечения высоких энергозатрат. Известен способ получения тройного интерметаллидного сплава Гейслера Co_2TiAl методом спиннингования расплава (melt-spinning technique), который имеет несколько технологических стадий: неоднократная переплавка слитков металлов кобальта, титана и алюминия в дуговой печи в атмосфере аргона и последующее быстрое охлаждение расплава на вращающемся медном колесе (линейная скорость ~ 25 м/с). К недостаткам метода можно отнести сложность, длительность (до двух недель) и энергоемкость технологического процесса. [Zang W. et al. Magnetic properties of the Heusler alloy Co_2TiAl synthesized by melt-spinning technique. J. Alloys Comp. 2007. V. 431, P. 65-67]. Синтезированные в работе Бусуриной М.Л. материалы могут быть использованы как мишени для магнетронного напыления на стендах нашего отдела. Использование таких мишеней для нанесения тонких пленок от 70 до 90 нм на основе соединения Гейслера Co_2TiAl на различные подложки (сапфир, кремний) позволит получить спин-поляризационные материалы для дальнейшего использования в микроэлектронике.

Заключение: полученный методом СВС в рамках диссертационной работы Бусуриной М.Л. продукт на основе сплава Co_2TiAl можно использовать для изготовления мишеней для

магнетронного напыления и перспективен для использования в качестве спин-поляризационных материалов. Мы заинтересованы в проведении совместных работ по данной тематике в части нанесения покрытий на основе указанных сплавов.

Зав. отделом 2.4,
Д. ф.-м. н.



Чирков А.Ю.

Н.с.,
К.т.н.



Скрябин А.С.