

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 621.762

СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ПРИ *IN SITU* МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ КАРБИДА ТИТАНА В МАТРИЦЕ НИКЕЛЯ

© 2024 г. Т. Ф. Григорьева^{a, *}, Д. В. Дудина^{a, b}, Т. М. Видюк^{a, c}, С. А. Ковалева^d, А. В. Ухина^a,
Е. Т. Девяткина^a, С. В. Восмериков^a, Н. З. Ляхов^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

^bИнститут гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, пр-т Акад. Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090 Россия

^cИнститут теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090 Россия

^dОбъединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
ул. Академическая, 12, Минск, 220072 Республика Беларусь

*e-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 20.07.2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии проведено изучение структурно-фазовой эволюции порошков в тройной системе Ni–Ti–C с 50 вес.% Ni в ходе механохимического синтеза в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Образование карбида титана в присутствии никеля ускоряется и идет в режиме механически стимулированной реакции с индукционным периодом менее 2 мин. Параметр a решетки никеля возрастает до 0.35733 нм при увеличении времени механической активации. Продуктами механохимического синтеза после 4 мин механической активации являются карбид титана, твердый раствор титана и углерода в никеле и железо (около 1 вес.%, результат намола) с размерами агломератов 1–30 мкм.

Ключевые слова: механохимический синтез, механически стимулированная реакция, композиты, никель, карбид титана

DOI: 10.31857/S0015323024100138, **EDN:** JEGLLC

ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе проблемам дисперсного упрочнения металлов уделено большое внимание. Для каждой конкретной задачи в металл вводят определенный тип дисперсных добавок в виде интерметаллидов, оксидов, карбидов, нитридов и др. [1–10], выбор которых определяется их термической стабильностью, химической устойчивостью к матрице, смачиваемостью и т.д.

Развитие аэрокосмической техники, энергетики и стратегически важных отраслей машиностроительной и атомной промышленности требует материалов и покрытий, устойчивых к высокотемпературной ползучести, способных работать в агрессивных средах при высоких механических и тепловых нагрузках [11]. К таким приложениям относятся, например, специальные компоненты двигателей, детали аэродина-

мической формы, испытывающие сильный разогрев, воздухозаборники, впускные отверстия капота двигателя, силовых установок с высокотемпературными выхлопными газами (например, водяной пар, CO, CO₂ и HCl) [12]. В этих условиях ключевыми требованиями к материалам, помимо устойчивости к высокотемпературной ползучести, являются высокая температура плавления и химическая устойчивость при высоких температурах.

Металломатричные композиционные материалы на основе никеля обладают требуемыми физико-химическими и механическими свойствами, такими как окислительная стойкость, высокая усталостная прочность, термическая стабильность, устойчивость к высокотемпературной ползучести, износостойкость, повышенные прочностные свойства и т.д. Высокая тем-

пература плавления карбида титана ($\sim 3160^\circ\text{C}$), а также хорошая механическая прочность и коррозионная стойкость никеля в высокотемпературных средах (выше 550°C), делают их композиты перспективными для широкого спектра применений [13].

Для получения таких материалов используют методы порошковой металлургии, такие как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [14], горячее прессование [15], искровое плазменное спекание [16, 17] и нестационарная пластическая фазовая обработка, которые включают стадии приготовления шихты порошков и их последующее спекание. *In situ* подход к формированию порошков дисперсно-упрочненных композитов в реакционных составах является перспективным для получения высокотемпературных материалов при последующей их консолидации методами быстрого спекания и газотермического напыления. Применение таких порошков композитов позволяет обеспечить равномерное распределение упрочняющих частиц, что невозможно получить смешением металлической матрицы с готовой упрочняющей добавкой. Однако процесс синтеза в многокомпонентных составах сложен, и метод получения в значительной степени определяет состав синтезируемых химических соединений, структуру и свойства композитов.

Механохимический подход является наиболее простым и экономичным *in situ* методом получения порошков дисперсно-упрочненных композитов в высокореакционных смесях. В процессе механической активации (МА) возможно протекание двух, существенно различных по своей природе, типов реакций. Реакция может происходить в локальных объемах при каждом соударении, приводя к постепенному превращению веществ. Если энтальпия реакции достаточно высока, может быть реализована механически стимулированная реакция (МСР). Реакции такого типа идут в три этапа: индукционный период, в течение которого система достигает некоторого критического состояния; зажигание и распространение фронта реакции (выделение тепла приводит к резкому подъему температуры); механохимическое окончание [18, 19]. Необходимым условием протекания этих реакций является также высокая адиабатическая температура $T_{\text{ад}}$ [18, 20]. Наиболее предпочтительными для осуществления МСР являются системы, в которых $T_{\text{ад}}$ больше температуры плавления металла, образующего дисперсоид. Площадь контактной поверхности между плавящимся металлом и твердой составляющей на несколько порядков выше, чем при взаимодействии твердых веществ. Кроме того, в присутствии жидкой

фазы работа разрушения твердых компонент при механической активации уменьшается в сотни раз [21, 22].

Экспериментальное наблюдение МСР механохимического синтеза TiC в кварцевом реакторе [23, 24] показало, что реакция происходит спонтанно, и при этом развиваются высокие температуры. Так для состава Ti:C = 60:40 экспериментально измеренная температура горения составила 2500°C , а для состава 70:30 – 1910°C , что гораздо выше температуры плавления титана (1670°C).

В реакции СВС в смеси порошков Ti и C введение таких металлов как Al, Fe, Cu, Ni позволяет повысить плотность материалов и снизить температуру воспламенения за счет образования легкоплавких интерметаллидов или жидкой фазы в эвтектических реакциях. Никель хорошо смачивает карбид и существенно понижает температуру СВС композита TiC/Ni, его содержание не должно превышать 30 мас.%. При синтезе в смеси Ni-Ti-C окончательными термодинамически стабильными фазами являются TiC и Ni (экзотермическая реакция $\text{Ti} + \text{C} + x\text{Ni} = \text{TiC} + x\text{Ni} + Q$) [25]. Однако промежуточные фазы Ni-Ti оказывают существенное влияние на механизмы фазообразования в смеси Ni-Ti-C. Так изучение возможных реакций в тройной смеси 20Ni-Ti-C, проведенное методом сканирующей калориметрии при нагреве до температуры 1200°C [14], позволяет заключить, что Ti_2Ni и Ni_3Ti образуются в результате твердофазных диффузионных реакций Ni и Ti при низких температурах. В интервале температур $737\text{--}900^\circ\text{C}$ Ti_2Ni , Ni_3Ti и NiTi образуются за счет более высокой скорости твердофазных диффузионных реакций между Ni и Ti. Нестехиометрический карбид Ti_8C_5 образуется в результате реакции углерода с интерметаллическими соединениями Ti_xNi_y в интервале $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. С образованием жидких эвтектик Ni-Ti в реакциях $\text{NiTi} + \text{Ni}_3\text{Ti}$ и $\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ti}$ при температурах 1090 и 1120°C авторы связывают растворение углерода в жидкой фазе с последующей кристаллизацией частиц TiC и обогащением соединения Ti_8C_5 углеродом до стехиометрического состава TiC. Скорость нагрева смеси влияет и на размер частиц карбида, который изменяется от <1 мкм до 2–5 мкм при увеличении скорости нагрева от 5 до 80 град/мин.

При механохимическом синтезе в многокомпонентной системе возможно одновременное протекание ряда химических реакций с формированием аморфно-кристаллического состояния сплава [26]. В условиях ударно-сдвигового нагружения определяющую роль в формировании структуры играют зернограничные процессы массопереноса [27, 4], скорость которых

зависит от концентрационного соотношения компонентов, их локального распределения и длительности синтеза. Высокая частота соударений будет также влиять на формирование и обновление состава реакционного объема, включающего некарбидообразующий металл Ni.

Исследования механохимического взаимодействия в двойных системах показали, что механически стимулированная реакция Ti–C происходит с индукционным периодом, длительность которого зависит от энергонапряженности активатора [28–36]. Так, в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 индукционный период реакции формирования TiC составляет 4 мин [37]. В смеси Ni–C механохимически может быть повышена растворимость углерода в твердом никеле от 2.7 ат. % C при 1319°C [38] до 10.2 ат. % [39]. Предварительные исследования МА смеси никеля и углерода в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в тех же режимах, что и синтез карбида титана [37], показали, что ни карбид никеля, ни твердый раствор углерода в никеле не образуются. В системе Ti–Ni в этих же условиях никакие интерметаллические соединения не образуются. По данным [40] процесс механохимического взаимодействия в системе Ni–33 ат. % Ti происходит с образованием интерметаллических соединений по мере увеличения длительности обработки: NiTi₂ (15 мин МХС), NiTi (30 мин МХС), Ni₃Ti (30 или 60 мин МХС).

Целью этой работы является изучение процесса структурно-фазовой эволюции в ходе МХС в тройной системе Ni–Ti–C при стехиометрическом соотношении Ti и C в присутствии 50 вес. % Ni.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композитов Ni/TiC использовали порошки никеля ПНК с размером частиц ~20 мкм, титана ПТОМ-1 с размером частиц ~45 мкм и сажи ПМ-15. Состав смеси был выбран таким образом, чтобы при полном превращении титана и углерода в карбид содержание карбида в композите составляло 50 вес. %. Механохимический синтез (МХС) композитов в смеси порошков Ti–C–Ni проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2, в атмосфере аргона. Объем стального (сталь 40Х13) барабана 150 см³, диаметр стальных (сталь ШХ-15) шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Длительность механической обработки составляла от 40 с до 20 мин.

Структурно-фазовое состояние образцов после МА изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (CuK_α-излучение). Фазовый состав продуктов определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали с использованием программы Celref [41]. Количественный фазовый анализ проводили по результатам полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS [42]. Микроструктурные характеристики (размер кристаллитов L и микродеформации ε) оценивали с использованием “дубль-Фойгт” (doubleVoigt) методологии. Для разделения вкладов в уширение пиков от L использовали функцию Лоренца, от ε – функцию Гаусса. Состав C/Ti в карбиде титана определяли построением концентрационной кривой зависимости параметра решетки TiC от содержания углерода по литературным данным [43].

Для описания кинетики механохимической реакции образования карбида использовали степень превращения α , выраженную как отношение количества образовавшегося карбида $N^{\text{рег}}$, определяемого экспериментально по данным количественного фазового анализа, к теоретически рассчитанному $N^{\text{т}}$:

$$\alpha = N^{\text{рег}}/N^{\text{т}}.$$

Микроструктуру и морфологические характеристики металломатричных механокомпозитов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа EVO MA-15 (Zeiss, Германия) в режиме обратно рассеянных электронов. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) порошковых смесей проводили с помощью приставки X-Max 80 мм² (Oxford Instruments, Великобритания). Для проведения электронной микроскопии и МРСА порошковые смеси наносили на проводящий углеродный скотч, закрепленный на стальной подложке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы тройной системы 50(Ti+C)+50Ni (вес. %) после МХС в течение различного времени представлены на рис. 1. Значительное количество карбида титана регистрируется уже после 2 мин МА (рис. 1, кривая 2, табл. 1), и к 4 мин МА процесс карбидообразования завершается (рис. 2). Стоит отметить, что в одних и тех же условиях (в АГО-2) МХС карбида титана в матрице никеля (50 вес. %) прохо-

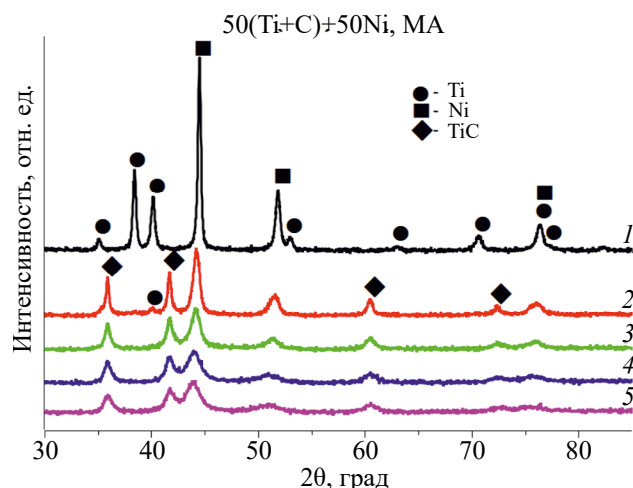


Рис. 1. Дифрактограммы смеси 50(Ti+C)+50Ni после МА в течение 40 с (1), 2 (2), 4 (3), 8 (4) и 20 мин (5).

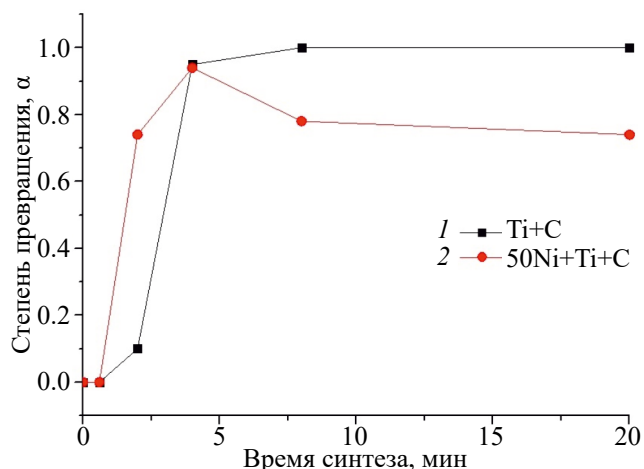


Рис. 2. Образование TiC в зависимости от длительности МХС в смесях Ti+C (50:50 at.%) [28] (1) и Ni+Ti+C (2).

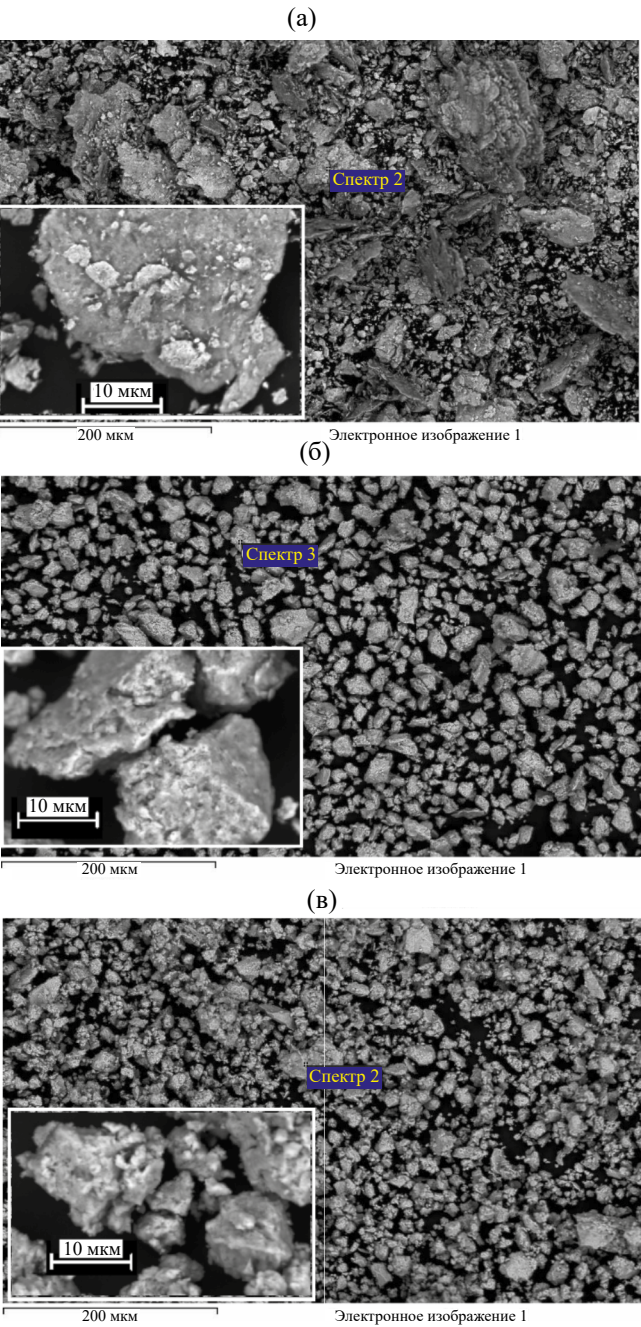
Таблица 1. Кристаллографические параметры продуктов механохимического синтеза в системе 50(Ti+C) + 50Ni (вес.%)

Время синтеза	Фаза	Вес.%	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>L</i> , нм	ε
40 с	Ni	64	0.35277	0.46875	48±2	0.40
	Ti	36	0.29548		44±2	0.58
	TiC	—				
2 мин	Ni	55	0.35441	0.46781	15±2	—
	Ti	7	0.29495		11±2	—
	TiC	38	0.43261		27±2	—
4 мин	Ni	53	0.35525		10±2	0.82
	Ti	—				—
	TiC	47	0.43255		15±2	—
8 мин	Ni	61	0.35664		6±2	0.92
	Ti	—	—			—
	TiC	39	0.43273		21±2	1.49
20 мин	Ni	63	0.35733		6±2	1.12
	Ti	—				—
	TiC	37	0.43261		23±2	1.88

дит за то же время, что и в двойной системе Ti—C стехиометрического состава (4 мин).

Однако время индукционного периода образования карбида при введении никеля уменьшается и находится в интервале значений 40 с — 2 мин (~1 мин). При 2 мин МА реакция практически завершается, что наиболее вероятно связано с более ранним появлением жидкой металлической фазы (температуры эвтектик системы Ni—Ti существенно ниже температуры плавления титана). Количество титана снижается от 40 до 7 вес.%.

В интервале 2–4 мин МА скорость образования карбида снижается, а в интервале 4–20 мин МА количество рентгенографически регистрируемого карбида уменьшается, что может быть связано с процессами вторичного структурообразования — с измельчением или растворением карбида в матрице никеля. Малоинтенсивные размытые рефлексы карбида титана, сформировавшегося в матрице никеля, свидетельствуют о высокой дисперсности и дефектности кристаллитов TiC с высоким уровнем микродеформаций и дефектности по углероду (табл. 1). По



	(а)	(б)	(в)
Элемент	вес. %	вес. %	вес. %
С К	61.08	14.58	7.15
Ti К	30.24	41.19	39.54
Fe К	—	0.31	1.15
Ni К	8.68	43.92	52.16
Итого	100	100	100

Рис. 3. СЭМ-изображения и результаты МРСА частиц смеси 50(Ti+C) + 50Ni (вес.%) после МА в течение: (а) 40 с, (б) 2 мин и (в) 4 мин.

данным рентгеноструктурного анализа размер кристаллитов карбида в интервале 2–20 мин МА варьируется от $L=15$ до 27 нм (табл. 1). Изменение параметра решетки карбида титана соответствуют изменению отношения C/Ti от 0.78 до 0.83: $TiC_{0.78-0.83}$.

Увеличение времени МХС от 4 до 20 мин не приводит к изменениям дифрактограмм, но наблюдается уширение их рефлексов (рис. 1, кривые 3–5), что свидетельствует о сохранении фазового состава, а также о диспергировании и повышении дефектности структуры с высоким уровнем микродеформаций (табл. 1).

Необходимо отметить, что при МХС с увеличением времени МА от 40 с до 20 мин параметр a решетки никеля растёт от 0.35277 до 0.35733 нм (табл. 1), что свидетельствует о растворении титана и углерода (и, возможно, карбида титана) в никеле. Уровень микродеформаций ϵ также увеличивается от 0.4 % после 40 с МА до 1.12 % после 20 мин МА, что обусловлено возрастанием дефектности структуры никеля при увеличении времени МА и формированием аморфно-кристаллического строения при размере кристаллитов ~6 нм. У образовавшегося карбида титана уровень ϵ высокий: 1.5 и 1.9 % при 8 и 20 мин МА соответственно.

Образование промежуточных интерметаллидов рентгенографически не регистрируется. После 20 мин МХС фазовый состав композита включает твердый раствор на основе никеля и карбид титана.

Порошок, полученный при МХС в течение 40 с, все еще является смесью исходных компонентов, но в нем уже формируются композиционные агломераты, содержащие все компоненты смеси (Ti, C, Ni), что подтверждается данными МРСА (рис. 3а). Однако химический состав частиц не однородный. Крупные агломераты размером до ~45–100 мкм и пластинчатой формой имеют высокое содержание углерода, с переменным содержанием титана 18–32 вес.% и никеля 8–34 вес.%. Можно предположить, что образование таких агломератов предшествует формированию легкоплавкой эвтектики Ni–Ti и появлению жидкой фазы.

Необходимо учитывать, что содержание углерода, зафиксированное МРСА, может быть завышенным, так как при проведении исследования для закрепления частиц порошка использовали углеродный скотч.

Агломераты в смеси, полученной после 2 мин МХС, имеют форму, более близкую к равноосной, чем частицы после 40 с МХС (рис. 3б). Размеры агломератов составляют ~15–50 мкм, а их химический состав выравнивается. Содержание никеля и титана в частицах меняется в более узких интервалах значений 39–44 вес.% и

31–41 вес.% соответственно. Увеличение времени МХС от 40 с до 2 мин сопровождается формированием фазы TiC с высокой твердостью, что приводит к образованию продуктов намола, содержащих железо, присутствие которых подтверждено результатами МРСА. После 2 мин МХС содержание никеля и титана в композиционных частицах становится близким к исходному составу смеси.

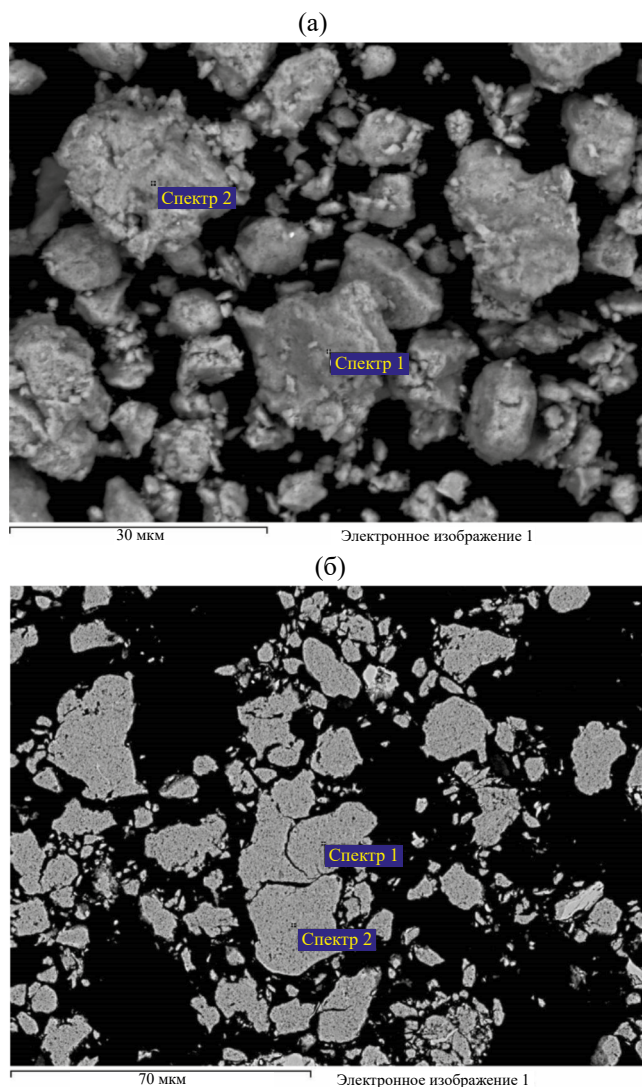
При 4 мин МХС, согласно данным РФА, в композите присутствуют только карбид титана и твердый раствор на основе никеля. Частицы порошка имеют однородный состав. Отклонение от среднего значения содержания титана в частицах не превышает 1 вес.%, а никеля 3.5 вес.%. Однако размер частиц изменяется в широком диапазоне 1–30 мкм (рис. 3в), что связано с измельчением образовавшихся композитов. По данным МРСА, после 4 мин МХС содержание железа составляет ~1.15 вес.% в результате намола со стенок барабанов и с поверхности шаров.

После 8 мин МХС процесс хрупкого разрушения приводит к формированию частиц осколочной формы с более узким диапазоном размеров 2–18 мкм (рис. 4). Агломераты, полученные при 8 мин МХС, имеют дисперсно-упрочненную структуру с матрицей твердого раствора на основе никеля и размером дисперсных частиц карбида титана в диапазоне 200–700 нм (рис. 4б). Содержание железа повышается до 11.04 ± 3.16 вес.%. Кроме того, в смеси присутствует хром (результат намола со стенок барабанов и с поверхности шаров). Таким образом, увеличение продолжительности МХС сопровождается образованием большего количества твердой фазы TiC в композитах и, как следствие, увеличением количества намола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение структурно-фазовой эволюции в ходе механохимического синтеза в тройной системе Ni–Ti–C при стехиометрическом соотношении Ti и C в присутствии 50 вес.% Ni показало, что синтез карбида титана в присутствии никеля идет в режиме механостимулированной реакции с меньшим индукционным периодом (менее 2 мин), чем в двойной системе Ti–C (~4 мин), и завершается после 4 мин образованием композита твердого раствора на основе никеля ($a_{\text{Ni}} = 0.35525$ нм) и карбида титана $\text{TiC}_{0.78-0.83}$.

Ускорению реакции способствует образование крупных (~45–100 мкм) композиционных агломератов уже после 40 с МХС и легкоплавкой эвтектики Ni–Ti с появлением жидкой фазы и



Элемент	(а)		(б)	
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 1	Спектр 2
	вес.%	вес.%	вес.%	вес.%
С К	20.43	18.21	14.40	13.24
Ti К	30.02	32.38	34.58	34.22
Cr К	0.73	0.54	0.50	1.22
Fe К	12.81	7.75	9.40	14.20
Ni К	36.01	41.12	41.12	37.12
Итого	100	100	100	100

Рис. 4. СЭМ-изображения и результаты МРСА поверхности (а) и поперечного сечения (б) частиц смеси 50(Ti+C) + 50Ni (вес.%) после МА в течение 8 мин.

твердого раствора на основе никеля. В процессе синтеза (до 2 мин МА) образуются композиционные агломераты с размерами 15–45 мкм, а к 4 мин МА преобладают процессы остаточного реагирования с выравниванием химического состава в частицах и измельчения с образованием композитов в широком диапазоне размеров

1–30 мкм. К этому времени отклонение от среднего значения содержания титана в частицах не превышает 1 вес.%, а никеля – 3.5 вес.%. Композиционные частицы имеют нанокристаллическое строение с размером кристаллитов твердого раствора на основе никеля 10 ± 2 нм и карбида титана 15 ± 2 нм.

В интервале 8–20 мин проходят процессы вторичного структурообразования, связанные преимущественно с измельчением и дальнейшей фрагментацией структуры композита. Формируется пересыщенный твердый раствор на основе никеля (параметр решетки a которого растет от 0.35525 до 0.35733 нм) с аморфно-кристаллическим строением. Уровень микродеформаций в никеле увеличивается от 0.4 до 1.12%, а размеры кристаллитов уменьшаются до 6 нм. Размер частиц композита с осколочной формой варьируется в узком диапазоне 2–18 мкм, а размер частиц карбида достигает 200–700 нм.

Согласно данным МРСА, формирование карбида титана приводит к появлению намола железа уже после 2 мин МА (0.3 вес.%), количество которого увеличивается с длительностью обработки до 11.04 ± 3.16 вес.% при 8 мин МА.

Для последующей консолидации порошков композитов и получения жаростойких материалов и покрытий могут быть использованы механоактивированные смеси после 40 с МА для технологий реакционного спекания и синтезированных композиты после 4 мин МА для спекания или газотермического напыления. Образцы с более длительными временами МА содержат значительное количество намола Fe и Cr.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (№ 121032500062-4).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Дудина Д.В., Батраев И.С., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмерилов С.В., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Поляков С.Н., Ляхов Н.З. Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu–Al и их консолидация методом электроискрового спекания // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 729–736.
2. Григорьева Т.Ф., Дудина Д.В., Петрова С.А., Ковалева С.А., Батраев И.С., Восмерилов С.В., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З. Композиты с алюминиевой матрицей, упрочненные частицами Cu₉Al₄: механохимический синтез и консолидация методом электроискрового спекания // ФММ. 2021. Т. 122. № 8. С. 824–830.
3. Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Квашнин В.И., Петрова С.А., Девяткина Е.Т., Восмерилов С.В., Витязь П.А., Ляхов Н.З. Оловянная бронза, упрочненная частицами Cu₉Al₄: механохимический синтез и консолидация методом спекания под давлением // ФММ. 2023. Т. 124. № 1. С. 61–67.
4. Волков А.Ю., Калонов А.А., Завалишин В.А., Глухов А.В., Комкова Д.А., Антонов Б.Д. Влияние интерфейсов на физико-механические свойства Cu/Mg-композитов // ФММ. 2020. Т. 121. № 6. С. 628–634.
5. Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Валова-Захаревская Е.Г., Патраков Е.И. Структура и термическая стабильность высокопрочного композита Cu–18Nb в зависимости от степени деформации // ФММ. 2018. Т. 119. № 1. С. 99–108.
6. Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Петрова С.А., Талако Т.Л., Восмерилов С.В., Удалова Т.А., Девяткина Е.Т., Новакова А.А., Ляхов Н.З. Механохимически стимулированные реакции восстановления оксида железа алюминием // ФММ. 2021. Т. 122. № 6. С. 614–620.
7. Григорьева Т.Ф., Талако Т.Л., Девяткина Е.Т., Восмерилов С.В., Анчаров А.И., Цыбуля С.В., Витязь П.А., Ляхов Н.З. Модифицирование меди оксидом алюминия в ходе механически стимулированной реакции // ФММ. 2023. Т. 124. № 1. С. 78–83.
8. Jõelett M., Pirso J., Juhani K., Viljus M., Traksmaa R. The formation of reactive sintered (Ti, Mo)C–Ni cermet from nanocrystalline powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. V. 43. P. 284–290.
9. Jing W., Yisan W. In-situ production of Fe–TiC composite // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4393–4395.
10. Chicardi E., Córdoba J.M., Sayagués M.J., Gotor F.J. Inverse core–rim microstructure in (Ti, Ta)(C, N)-based cermets developed by a mechanically induced self-sustaining reaction // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. V. 31. P. 39–46.
11. Григорьев О.Н., Фролов Г.А., Евдокименко Ю.И., Кисель В.М., Панасюк А.Д., Мелак Л.М. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники // Авиационно-космическая техника и технология. 2012. № 8. С. 119–127.
12. Нагараджа Ч. Редди, Аджай Кумар Б.С., Реданна Х.Н., Рамеш М.Р., Правееннатх Г. Конпад. Микроструктура, микротвердость и характеристики окисления Ni₃Ti и Ni₃Ti + (Cr₃C₂ + 20NiCr) покрытий, полученных методом высокоскоростного газопламенного напыления // ФММ. 2020. Т. 121. № 2. С. 179–189.
13. Dudina D.V., Grigoreva T.F., Devyatkina E.T., Vosmerikov S.V., Ukhina A.V., Markushin V.V., Lyakhov N.Z. Structural features of tantalum carbide-copper composites obtained by liquid phase-assisted spark plasma sintering // Ceramics International. 2022. V.48. Is. 21. P. 32556–32560.
14. Zhu G., Wang W., Wang R., Zhao C., Pan W., Huang H., Du D., Wang D., Shu D., Dong A., Sun B., Jiang S. and Pu Y. Formation Mechanism of Spherical TiC in

- Ni-Ti-C System during Combustion Synthesis // Materials. 2017. V. 10. P. 1007.
15. Zhao Z., Zheng K., Yu X., Wang L., Yao S., Qi Q. Effect of particles size of TiC on oxidation resistance of in-situ TiC/Ni composite // Heliyon. 2023. V. 9. e18220.
 16. Walunj G., Bearden A., Patil A., Larimian T., Christudasjustus J., Gupta R.K. and Borkar T. Mechanical and Tribological Behavior of Mechanically Alloyed Ni-TiC Composites Processed via Spark Plasma Sintering // Materials. 2020. V. 13. P. 5306.
 17. Zohari S., Sadeghian Z., Lotfi B., Broeckmann C. Application of spark plasma sintering (SPS) for the fabrication of in situ Ni-TiC nanocomposite clad layer // J. Alloys Compd. 2015. V. 633. P. 479–483.
 18. Tschakarov C.G., Gospodinov G.G., Bontschev Z. Über den mechanismus der mechanochemische synthese anorganischer verbindungen // J. Solid State Chem. 1982. V. 41. N 3. P. 244–252.
 19. Schaffer G.B., McCormick P.G. Combustion synthesis by mechanical alloying // Scripta Met. 1989. V. 23. No. 6. P. 835–838.
 20. Munir Z., Anselmi-Tamburini V. Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion // Mater. Sci. Rep. 1989. V. 3. P. 277–365.
 21. Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 303 с.
 22. Шукин Е.Д., Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. О распространении жидких металлов по поверхности металлов в связи с адсорбционным эффектом понижения прочности // Коллоид. журн. 1963. Т. 25. № 2. С. 253–259.
 23. Deidda C., Doppiu S., Monagheddu M., Cocco G. A direct view of self-combustion behavior of the TiC system under milling // J. Metastable Nanocryst. Mater. 2003. V. 15–16. P. 215–220.
 24. Deidda C., Delogu F., Cocco G. In situ characterisation of mechanically induced self-propagating reactions // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. No. 16–17. P. 5315–5318.
 25. Yang Y.F., Jin S.B., Jiang Q.C. Effect of reactant C/Ti ratio on the stoichiometry, morphology of TiC_x and mechanical properties of TiC_x-Ni composite // Cryst. Eng. Comm. 2013. V. 15. N 5. P. 852–855.
 26. Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г. Атомная структура сплава Ti₂NiCu после интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением и термообработки // ФММ. 2023. Т. 124. № 12. С. 1253–1260.
 27. Чувильдеев В.Н. Теория неравновесных границ зерен и ее приложения для описания нано и микрокристаллических материалов // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 5(2). С. 124–131.
 28. Teresiak A., Kubsch H. X-ray investigations of high-energy ball milled transition metal carbides // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 671–674.
 29. Matteazzi P., Le Caër G. Room temperature mechano-synthesis of carbides by grinding of elemental powders // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 6. P. 1382–1390.
 30. Rahaei M.B., Yazdani rad R., Kazemzadeh A., Ebadzadeh T. Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders // Powder. Technol. 2012. V. 217. P. 369–376.
 31. Liu Z.G., Guo J.T., Ye L.L., Li G.S., Hu Z.Q. Formation mechanism of TiC by mechanical alloying // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 2666–2668.
 32. Xiong H., Li Z., Gan X., Chai L., Zhou K. High-energy ball-milling combined with annealing of TiC powders and its influence on the microstructure and mechanical properties of the TiC-based cermets // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 694. P. 33–40.
 33. Jia H., Zhanga Z., Qia Z., Liub G., Biana X. Formation of nanocrystalline TiC from titanium and different carbon sources by mechanical alloying // J. Alloys Compd. 2009. V. 472. P. 97–103.
 34. Jam A., Nikzad L., Razavi M. TiC-based cermet prepared by high-energy ball-milling and reactive spark plasma sintering // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 2448–2455.
 35. El-Eskandarany M.S. Synthesis of nanocrystalline titanium carbide alloy powders by mechanical solid-state reaction // Metall. Mater. Trans. A. 1996. V. 8. P. 2374–2382.
 36. Ghosha B., Pradhan S.K. Microstructure characterization of nanocrystalline TiC synthesized by mechanical alloying // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 120. P. 537–545.
 37. Lyakhov N., Grigoreva T., Šepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udalova T., Petrova S. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. Is. 19. P. 13584–13591.
 38. Диаграммы состояния двойных металлических систем / справ.: В 3 т. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
 39. Portnoi V.K., Leonov A.V., Mudretsova S.N., Fedotov S.A. Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni-C mixtures // The Physics of Metals and Metallography. 2010. V. 109. Is. 2. P. 153–161.
 40. Задорожный В.Ю. Механохимический синтез систем Fe-Ti и Ni-Ti, устойчивость наноструктурного состояния / Дис. ... к.т.н. МИСиС, 2008.
 41. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments. ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Phys., 2003.
 42. DIFFRAC^{plus}: TOPAS. Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2006.
 43. Турчанин А.Г., Турчанин М.А. Термодинамика тугоплавких карбидов и карбонитридов. М.: Металлургия, 1991. 352 с.

STRUCTURAL-PHASE EVOLUTION DURING *IN SITU* MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF TITANIUM CARBIDE IN A NICKEL MATRIX

T. F. Grigoreva^{1,*}, D. V. Dudina^{1,2}, T. M. Vidyuk^{1,3}, S. A. Kovaleva⁴, A. V. Ukhina¹,
E. T. Devyatkina¹, S. V. Vosmerikov¹, and N. Z. Lyakhov¹

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Lavrentyev Institute of Hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

⁴*The Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Republic of Belarus*

*e-mail: grig@solid.nsc.ru

The structural and phase evolution of powders in a Ni–Ti–C ternary system with 50 wt % Ni during mechanochemical synthesis in an AGO-2 planetary ball mill was studied using X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The formation of titanium carbide in the presence of nickel was found to be accelerated, and proceeds in a mechanically stimulated reaction mode with an induction period of less than two minutes. The value of the nickel lattice parameter was observed to increase up to 0.35733 nm with increasing mechanical activation time. The products of mechanochemical synthesis, subjected to four minutes of mechanical activation, are titanium carbide, a solid solution of titanium and carbon in nickel, and iron (approximately 1 wt %, resulting from milling) with agglomerate sizes of 1–30 μm .

Keywords: mechanochemical synthesis, mechanically stimulated reaction, composites, nickel, titanium carbide