

(Ti,Al)-КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРЕССОВАНИЕМ С ПОСЛЕДУЮЩИМ СПЕКАНИЕМ НА ВОЗДУХЕ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Аннотация.

Актуальность и цели. Титан-алюминиевые композиты широко применяются при создании материалов с высокими прочностью, жаро- и коррозионной стойкостями, температурой плавления и т.д. Одним из способов создания композиционных материалов являются методы порошковой металлургии. Несмотря на большой объем литературных данных, посвященных исследованию (Ti, Al)-материалов, остаются вопросы по влиянию параметров прессования и спекания на конечные свойства. Целью данной работы являлось исследование структуры и свойств (плотности, твердости, температуропроводности) (Ti,Al)-материалов, полученных холодным прессованием с последующим твердофазным спеканием на воздухе.

Материалы и методы. В качестве исходных материалов использовали порошки титана (марки ПТМ-1) и алюминия (марки ПА-4). Содержание алюминия в композитах изменялось от 9 до 64 ат.%. Формование порошков проводили при давлении 720 МПа в течение 30 мин при комнатной температуре. Твердофазное спекание осуществляли на воздухе в течение двух часов при температуре 600 °С. Исследование (Ti,Al)-материалов проводили методами: оптическая и электронная микроскопия, метод лазерной вспышки, рентгеновская дифрактометрия, гидростатическое взвешивание, измерение твердости по Бриннелю.

Результаты. Исследована зависимость микроструктуры, фазового состава, твердости, плотности и температуропроводности от содержания алюминия в композиционном материале. Вследствие различия во взаимной растворимости титана и алюминия возможно проявление эффекта Киркендалла. Описаны возможные механизмы формирования фазового состава композитов.

Выводы. (Ti,Al)-композиционный материал содержит три кристаллографические фазы: α -титана, алюминия и интерметаллоида $TiAl_3$ (в виде пластинчатых кристаллитов), который образуется при диффузии алюминия в кристаллическую решетку титана с выделением тепла. Различия в положении дифракционных линий титана и алюминия, относительно соответствующих для порошковых материалов, связаны с возникновением макронапряжений при формировании отжигом и рекристаллизационными процессами при твердофазном спекании. Низкие значения коэффициента температуропроводности связаны с наличием пор и межфазных границ, которые приводят к диссипации теплового потока. Значения твердости (по Бреннелю) и плотности монотонно убывают, а коэффициент температуропроводности растет при увеличении содержания алюминия в композиционном материале.

Ключевые слова: композиционный материал, прессование, спекание, твердость, фазовый состав, структура, температуропроводность.

N. A. Pan'kin, V. P. Mishkin, M. A. Okin, A. F. Sigachev

(Ti,Al)-COMPOSITE MATERIALS, OBTAINED BY PRESSING WITH FURTHER SINTERING IN THE OPEN AIR. STRUCTURE AND PROPERTIES

Abstract.

Background. (Ti, Al)-composites are widely used at manufacturing of materials with high strength, thermal and corrosion resistance, melting temperature etc. The methods of composite material manufacturing include the methods of powder metallurgy. Despite a large number of literary data, devoted to the research of (Ti, Al)-materials, there still remain some questions on the influence of pressing and sintering parameters on end-use properties. The aim of the work was to research the structure and properties (density, hardness, thermal diffusivity) of (Ti, Al)-materials, obtained by cold pressing with further solid-phase sintering in the open air.

Materials and methods. The powders of titanium (PTM-1 brand) and aluminum (PA-4 brand) were taken as the initial materials. The content of aluminum in composites was changing from 9 to 64%. Powder molding was carried out at 720 megapascals during 30 minutes at room temperature. Solid-phase sintering was carried out in the open air during 2 hours at 600 °C. The research of (Ti,Al)-materials was conducted by the following methods: optical and electronic microscopy, the method of laser flash, x-ray diffractometry, hydrostatic weighing, measurement of the Brinell hardness.

Results. The authors researched the dependence of the microstructure, phase composition, hardness, density and thermal diffusivity on the content of aluminum in the composite material. Due to the difference in mutual solubility of titanium and aluminum there may occur the Kirkendall effect. The researchers also described the possible mechanisms of composite's phase compound formation.

Conclusions. The (Ti,Al)-composite material contains three crystallographic phases: α -titanium, aluminum and $TiAl_3$ intermetalloid (in the form of a plate crystallite), that is formed at the diffusion of aluminum into a crystal lattice of titanium with heat release. Differences in positions of diffraction lines of titanium and aluminum, relative to the corresponding ones for powder materials, are associated with the occurrence of macrostresses at molding through annealing and recrystallization processes in the process of solid-phase sintering. Low values of the thermal diffusivity coefficient are associated with the presence of pores and interphase boundaries that lead to dissipation of a heat flow. The values of hardness (Brinell) and density monotonically fade away, and the coefficient of thermal diffusivity increases as the content of aluminum in the composite material grows.

Key words: composite material, pressing, sintering, hardness, phase composition, structure, thermal diffusivity.

Введение

Использование композиционных материалов позволяет получать изделия, которые по своим физико-механическим и физико-химическим свойствам могут превосходить соответствующие параметры исходных компонентов. Одним из распространенных способов получения композитов являются методы порошковой металлургии – формование (холодное или горячее) и спекание (твелофазное или жидкофазное) [1].

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и свойств (плотности, твердости, температуропроводности) (Ti,Al)-материалов, полученных холодным прессованием с последующим твердофазным спеканием на воздухе. Выбор данного сочетания химических элементов обусловлен их широким применением при создании материалов, обладающих высокой прочностью в сочетании с низкой плотностью, высокой жаро- и коррозионной стойкостью, высокой температурой плавления и т.д. [2–5], востребованных

в аэрокосмической, автомобильной, химической и нефтехимической промышленности. В последнее время титан-алюминиевые сплавы и композиты, наряду с нитридом титана [6, 7], широко используются при создании защитных и износостойких покрытий на поверхности твердых тел [8–10].

1. Методика эксперимента

В качестве исходных материалов для получения (Ti, Al)-композитов использовали порошки титана (марки ПТМ-1) и алюминия (марки ПА-4). Содержание алюминия в композитах изменялось в интервале от 9 до 64 ат. %.

Формование порошков в образцы цилиндрической формы проводили при комнатной температуре на установке Shimadzu AG-X100kN. Рабочая нагрузка составляла 90 кН (720 МПа) и удерживалась в течение 30 мин. Скорость движения верхнего пуансона – 0,6 мм/мин. Далее проводили твердофазное спекание на воздухе в течение двух часов при температуре 600 °С.

Исследования микроструктуры проводили с помощью металлографического микроскопа OLYMPUS GX-71. Исследования структуры поверхности излома и определение элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе Quanta 200 i 3D FEI. РЭМ-изображения были получены при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме высокого вакуума ($\sim 10^{-3}$ Па). Элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 с фокусировкой по Бреггу – Брентано в медном фильтрованном излучении. Коэффициент температуропроводности при комнатной температуре определяли методом лазерной вспышки на приборе LFA-427. Плотность композитов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при комнатной температуре.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичная диаграмма прессования (Ti,Al)-композитов и ее производная. Можно выделить несколько участков, соответствующих различным стадиям процесса формования порошкового материала [1]:

- 1) сближение и уплотнение частиц материала за счет их смещения относительно друг друга и заполнения пустот (0–300 с);
- 2) интенсивное уплотнение материала за счет заполнения пустот и различных типов деформации (упругая и пластическая, 300–550 с);
- 3) объемное сжатие частиц порошка без увеличения контактных поверхностей (свыше 550 с).

Анализ поверхности шлифов и изломов (Ti, Al)-композитов (рис. 2) указывает на то, что исследуемый материал содержит некоторое количество пор. При этом увеличение содержания алюминия приводит к снижению пористости композита. Это обусловлено тем, что алюминий вследствие большей пластичности при прессовании заполняет пространство между частично деформированными зернами титана. В электронно-микроскопических исследованиях, кроме того (см. левую верхнюю вкладку на рис. 2, а, б), обнаружено

присутствие блочных кристаллитов. При увеличении концентрации алюминия происходит их замуровывание. Содержание алюминия влияет на плотность (рис. 3) и твердость по Бриннелю (рис. 4) прессованных образцов. При увеличении концентрации алюминия наблюдается снижение значений твердости от 163–170 до 65–85 НВ, а также уменьшение плотности (Ti, Al)-композита.

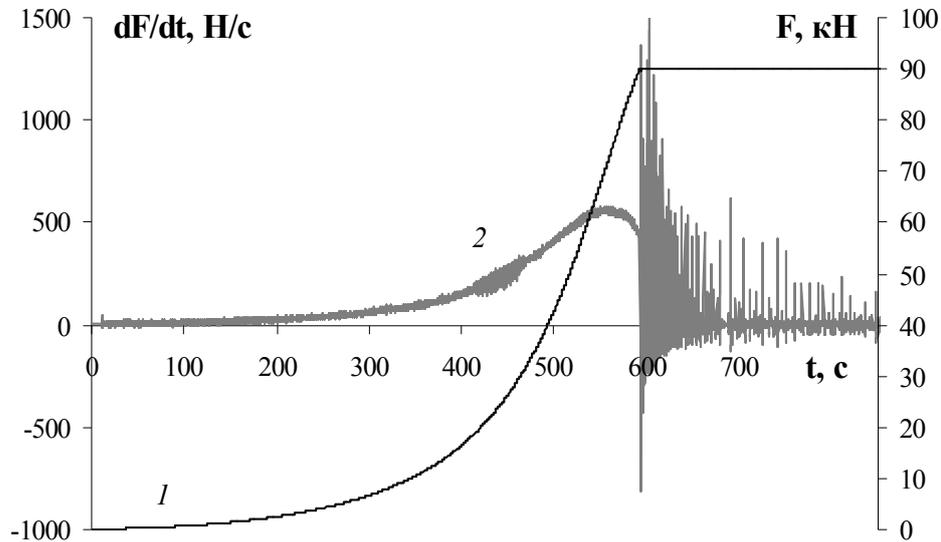


Рис. 1. Диаграмма прессования (*1* – шкала значений справа) (Ti,Al)-композита и ее производная (*2* – шкала значений слева) при содержании алюминия 64 ат.%. Участок после 600 с соответствует удержанию под рабочей нагрузкой

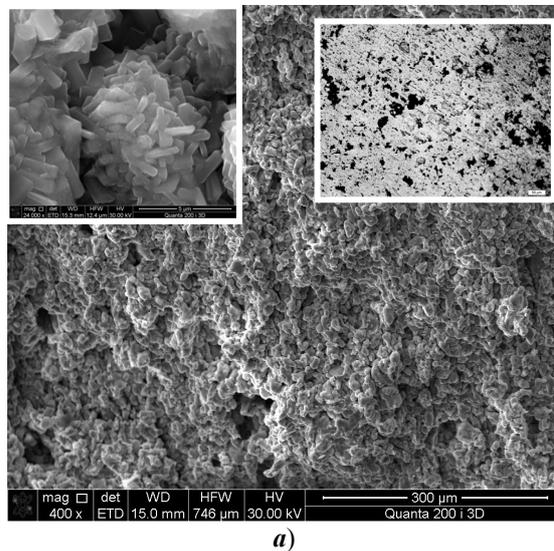
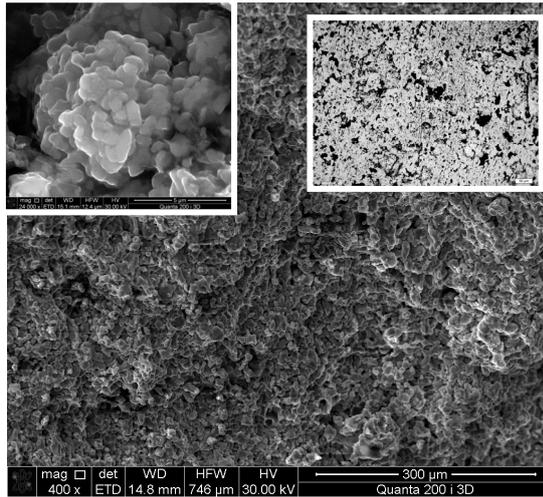
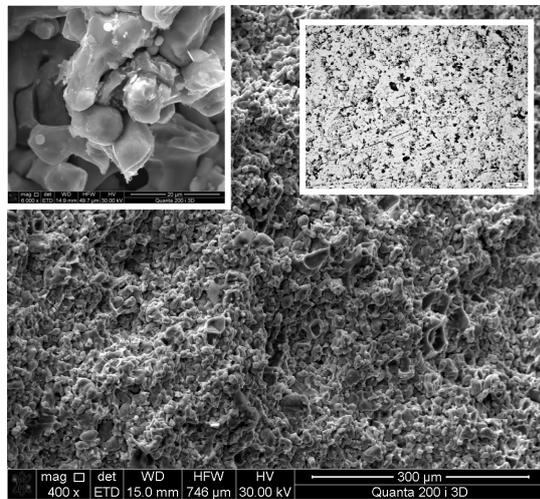


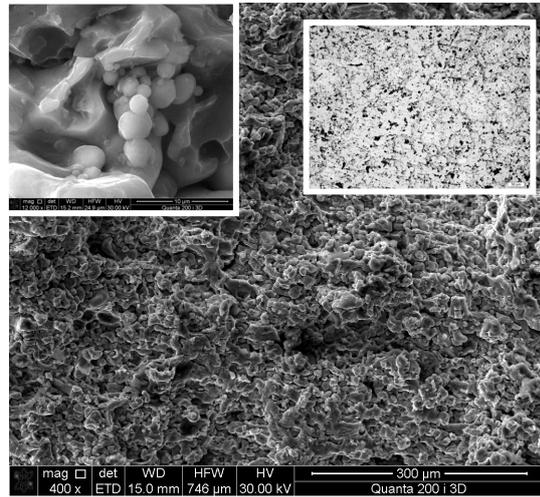
Рис. 2. Структура (Ti,Al)-композитов: *a* – 16 ат.% Al; *б* – 24 ат.% Al, *в* – 49 ат.% Al; *г* – 64 ат.% Al. Вкладка вверху слева – увеличенное изображение некоторых объектов композиционного материала; вкладка вверху справа – микроструктура поверхности шлифа



б)



в)



г)

Рис. 2. Окончание

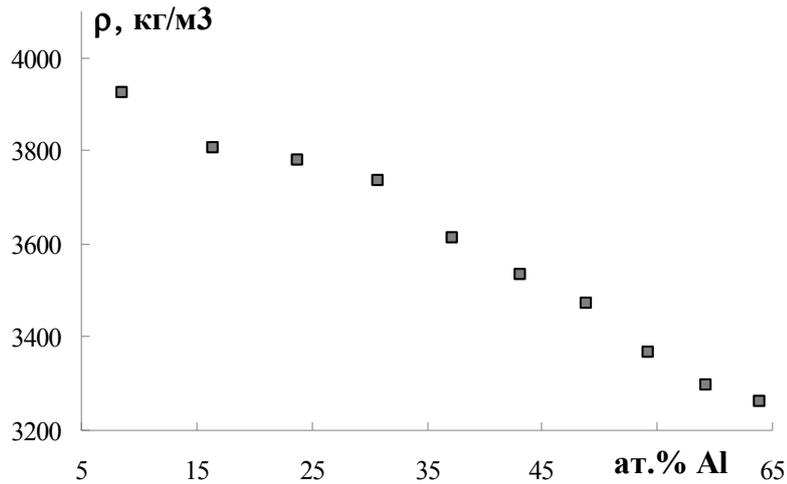
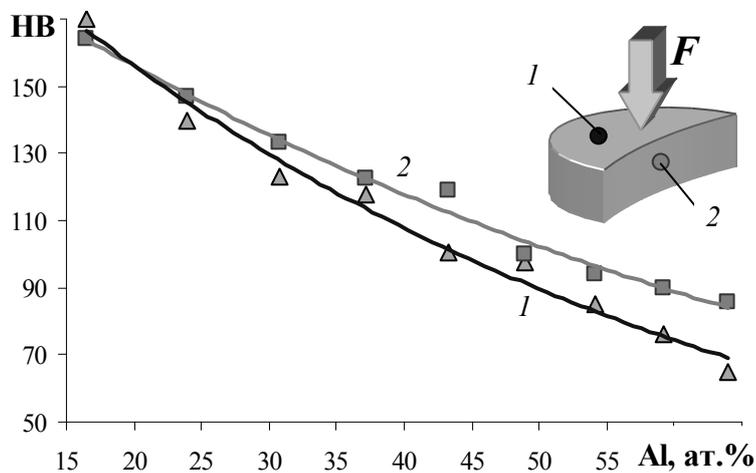


Рис. 3. Зависимость плотности от концентрации алюминия в (Ti,Al)-композите

Рис. 4. Зависимость твердости по Бринеллю (Ti, Al)-композита от содержания алюминия (F – направление приложения нагрузки; точки 1, 2 – места измерения твердости)

В направлении, перпендикулярном линии приложения нагрузки (позиция 2 на рис. 4), твердость несколько выше соответствующих значений вдоль направления прессования (позиция 1 на рис. 4). Разница становится более заметной при увеличении содержания алюминия в композиционном материале. Также отмечается некоторое упрочнение композита относительно отожженных массивных титана (130–160 НВ) и алюминия (20–40 НВ) после процесса формирования и последующего твердофазного спекания.

Результаты измерения коэффициента температуропроводности при комнатной температуре представлены на рис. 5. Экспериментальные данные о коэффициенте температуропроводности значительно меньше теоретических расчетов при учете парциальных вкладов титана и алюминия. Это связа-

но с наличием пор и межфазных границ, что приводит к диссипации теплового потока [11].

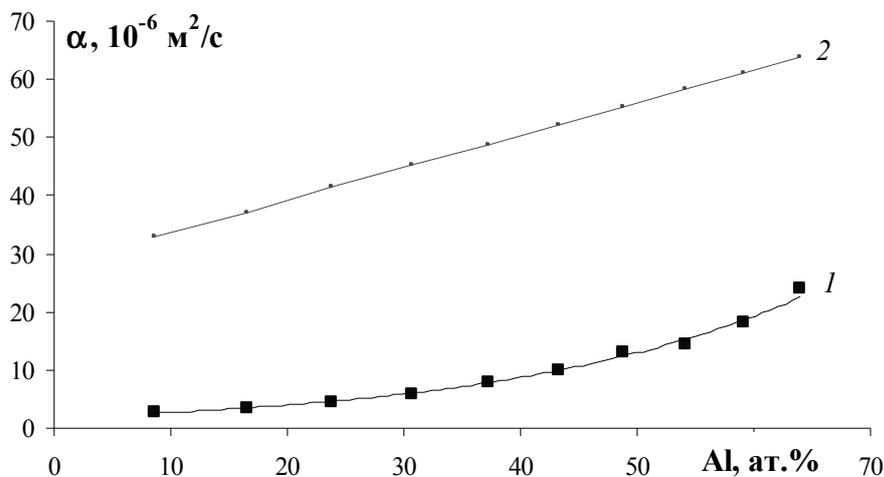


Рис. 5. Зависимость коэффициента температуропроводности α (Ti, Al)-композитов от концентрации алюминия (1 – данные эксперимента; 2 – теоретические результаты)

Рентгенографические исследования указывают на присутствие в (Ti,Al)-композите трех фаз (рис. 6): α -титана (пространственная группа – P63/mmc), алюминия (Fm3m) и интерметаллического соединения $TiAl_3$ (I4/mmm). Зарождение $TiAl_3$ происходит вследствие диффузии алюминия в кристаллическую решетку титана [4, 5, 8, 10, 12]. При этом можно выделить три этапа [4, 5, 8, 10, 12]: «начальная стадия» – малоактивный рост интерметаллоида на границе раздела титана и алюминия; «стадия роста» – интенсивное образование дисперсных интерметаллидных частиц $TiAl_3$ и рост (Ti,Al)-интерметаллидного слоя; «стадия насыщения» – увеличение объемного содержания фазы $TiAl_3$ в интерметаллидном слое. В области контакта Ti-Al с меньшим содержанием алюминия возможно образование фазы $TiAl$, находящейся в равновесии с $TiAl_3$, а на заключительной стадии – Ti_3Al [4, 5, 8]. Присутствие линий $TiAl$ и Ti_3Al не обнаружено, что, возможно, связано с их низким содержанием, не превышающим пределов обнаружения рентгеновского метода.

В исследуемых материалах возможен локальный разогрев, обусловленный протеканием экзотермической реакции $3Al + Ti \rightarrow TiAl_3$ с образованием блочных интерметаллоидов $TiAl_3$ (см. рис. 2). В работе [12] показано, что при сплавлении титана и алюминия может наблюдаться повышение температуры прессовок (до 400 °C) относительно температуры печи. Данный эффект определяется содержанием титана (более 10 ат.%) и температурой спекания (более 770 °C). Вышеуказанная экзотермическая реакция способствует интенсификации диффузионных процессов. В системе титан–алюминий взаимная растворимость компонентов сильно различается. Так, алюминий достаточно хорошо растворяется как в жидком, так и в твердом титане, но растворимость титана в алюминии очень невелика. Данный факт способствует проявлению для (Ti,Al)-систем эффекта Киркендалла [13, 14]. На его возможность указано в работе [14] при исследовании границы контакта $TiAl_3/Ti$.

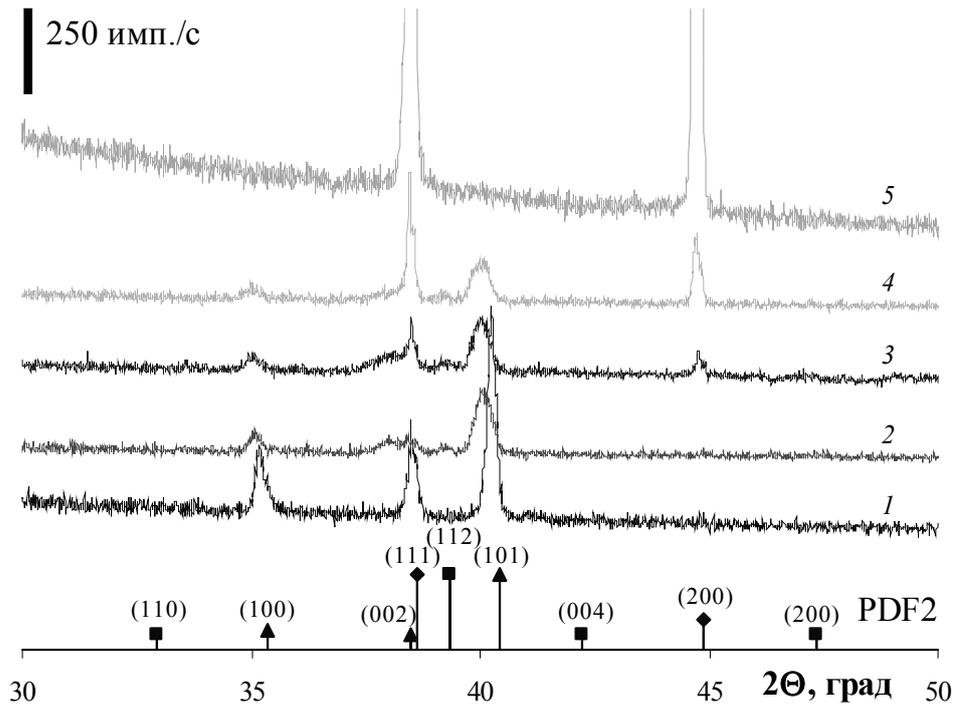


Рис. 6. Участки рентгеновской дифракционной картины от порошков и (Ti, Al)-композитов: 1 – ПТМ-1; 2 – 5 мас.%; 3 – 25 мас.%; 4 – 50 мас.%; 5 – ПА-4 (внизу данные из базы PDF2; ▲ – α -Ti; ◆ – Al; ■ – TiAl_3)

В композитах обнаружено присутствие следующих химических элементов (рис. 7): титана, алюминия (основные элементы), кремния, кальция, углерода (входят в состав порошков), железа (основной элемент материала пресс-формы), кислорода и азота (элементы атмосферы). Так как титан и алюминий относятся к металлам с высоким сродством к кислороду, то на поверхности частиц используемых порошков, а также готового композиционного изделия, неизменно присутствуют оксиды. Они приводят к замедлению диффузии атомов титана и алюминия и таким образом росту интерметаллидной фазы TiAl_3 . Присутствие других химических элементов также способствует уменьшению скорости диффузии алюминия в титан.

Кроме того, рентгенографические исследования выявили смещение линий α -титана и алюминия в (Ti, Al)-композите относительно аналогичных рефлексов для порошковых материалов (ПТМ-1 и ПА-4). Это указывает на наличие макронапряжений в зернах титана и алюминия. При этом изменение положения дифракционных линий алюминия меньше, чем для титана, что является следствием отжига и рекристаллизационных процессов, происходящих в алюминии при твердофазном спекании.

Выводы

1. Обнаружено присутствие трех фаз: α -титана, алюминия и интерметаллоида TiAl_3 (в виде пластинчатых кристаллитов), который образуется при диффузии алюминия в кристаллическую решетку титана с выделением тепла.

Из-за различий во взаимной растворимости титана и алюминия возможно проявление эффекта Киркендалла.

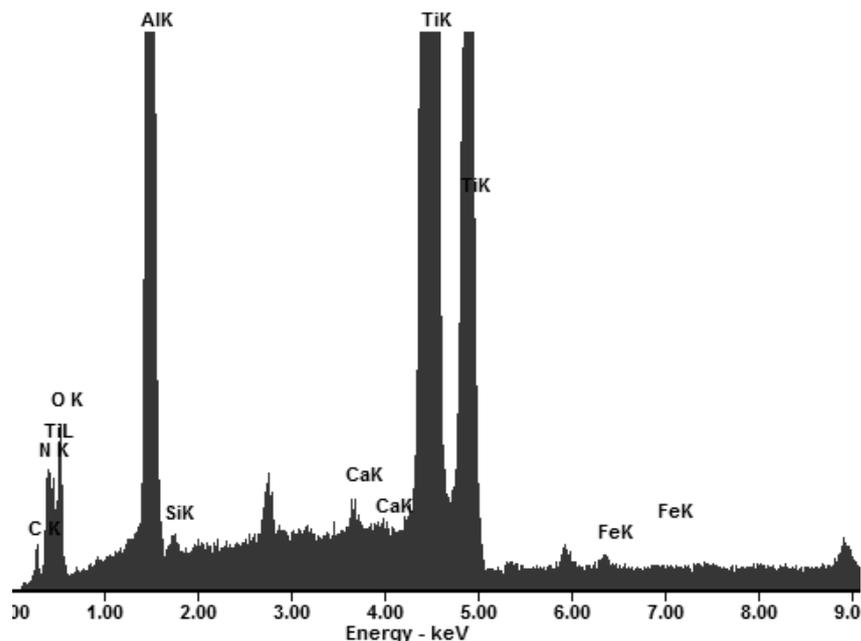


Рис. 7. Энергодисперсионный спектр (Ti,Al)-композита

2. Различия в положении дифракционных линий титана и алюминия относительно соответствующих для порошковых материалов связаны с возникновением макронапряжений при формовании, отжигом и рекристаллизационными процессами при твердофазном спекании.

3. Низкие значения коэффициента температуропроводности связаны с наличием пор и межфазных границ, которые приводят к диссипации теплового потока. Значения твердости (по Бреннелю), плотности и температуропроводности определяются содержанием алюминия в композиционном материале.

Список литературы

1. **Либенсон, Г. А.** Процессы порошковой металлургии. Т. 2. Формирование и спекание / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. – М. : МИСИС, 2002. – 503 с.
2. **Фишгойт, Л. А.** Коррозионно-электрохимические свойства интерметаллидов системы титан-азот /Л. А. Фишгойт, Л. Л. Мешков // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 1999. – Т. 40, № 6. – С. 369–372.
3. **Поварова, К. Б.** К вопросу о формировании оксидных пленок на поверхности γ -TiAl на воздухе и при воздействии кислот / К. Б. Поварова, И. Д. Марчукова, Г. С. Браславская // Металлы. – 1994. – № 5. – С. 148–151.
4. **Пачин, С. А.** Формирование и исследование электроискровых покрытий на основе алюминидов титана / С. А. Пачин, А. А. Бурков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 6. – С. 16–24.
5. **Максимова, С. В.** Формирование паяных соединений алюминида титана / С. В. Максимова // Автоматическая сварка. – 2009. – № 3. – С. 7–13.

6. **Панькин, Н. А.** Влияние местоположения образца в межэлектродном пространстве на структуру и свойства TiN-покрытий / Н. А. Панькин, Н. А. Смоланов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 10. – С. 54–57.
7. **Смоланов, Н. А.** Остаточные напряжения и микротвердость конденсата, полученного вблизи титанового катода при нанесении TiN-покрытий методом конденсации с ионной бомбардировкой / Н. А. Панькин, Н. А. Смоланов // Прикладная физика. – 2009. – № 3. – С. 99–101.
8. **Прибытков, Г. А.** Структурные превращения на поверхности катодов Al-Ti под воздействием вакуумной дуги / Г. А. Прибытков, И. А. Андреева, В. В. Коржова // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 1. – С. 18–25.
9. Получение многокомпонентных СВС-прессованных катодов на основе тугоплавких соединений титана для нанесения вакуумно-дуговых покрытий / А. П. Амосов, Е. И. Латухин, А. Ф. Федотов, А. А. Ермошкин, С. И. Алтухов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 1. – С. 46–50.
10. **Трыков, Ю. П.** Особенности деформирования и кинетика диффузии в сваренном взрывом титано-алюминиевом композите / Ю. П. Трыков, Л. М. Гуревич, А. Н. Жоров, В. Д. Рогозин // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 3. – С. 50–54.
11. **Дульнев, Г. Н.** Теплопроводность смесей и композиционных материалов / Г. Н. Дульнев, Ю. П. Заричняк. – Л. : Энергия, 1974. – 264 с.
12. **Сорокова, С. Н.** Связанная модель спекания порошков системы Ti-TiAl₃ / С. Н. Сорокова, А. Г. Князева // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314, № 2. – С. 96–101.
13. **Гегузин, Я. Е.** Диффузионная зона / Я. Е. Гегузин. – М. : Наука, 1979. – 344 с.
14. **Лоо, Ф. Дж.** Diffusion in the titanium-aluminium system – interdiffusion in the composition range between 25 and 100 at.% Ti. Part II / F. J. J. Loo, G. D. Rieck // Acta Metall. – 1973. – Vol. 21. – P. 73–84.

References

1. Libenson G. A., Lopatin V. Yu., Komarnitskiy G. V. *Protsessy poroshkovoy metallurgii. T. 2. Formirovanie i spekanie* [Powder metallurgy processes. Vol. 2. Formation and sintering]. Moscow: MISIS, 2002, 503 p.
2. Fishgoyt L. A., Meshkov L. L. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 2. Khimiya* [Bulletin of Moscow University. Series 2. Chemistry]. 1999, vol. 40, no. 6, pp. 369–372.
3. Povarova K. B., Marchukova I. D., Braslavskaya G. S. *K voprosu o formirovanii oksidnykh plenok na poverkhnosti γ -TiAl na vozdukh i pri vozdeystvii kislot* [On the issue of formation of oxide films on the γ -TiAl surface in the air and effected by acids]. Metall. 1994, no. 5, pp. 148–151.
4. Pachin S. A., Burkov A. A. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya* [Surface. X-ray, synchrotron and neutron research]. 2013, no. 6, pp. 16–24.
5. Maksimova S. V. *Avtomaticheskaya svarka* [Automatic welding]. 2009, no. 3, pp. 7–13.
6. Pan'kin N. A., Smolanov N. A. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neytronnye issledovaniya* [Surface. X-ray, synchrotron and neutron research]. 2006, no. 10, pp. 54–57.
7. Smolanov N. A., Pan'kin N. A. *Prikladnaya fizika* [Applied physics]. 2009, no. 3, pp. 99–101.
8. Pribytkov G. A., Andreeva I. A., Korzhova V. V. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and chemistry of material processing]. 2011, no. 1, pp. 18–25.

9. Amosov A. P., Latukhin E. I., Fedotov A. F., Ermoshkin A. A., Altukhov S. I. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya* [University proceedings. Powder metallurgy and functional coating]. 2011, no. 1, pp. 46–50.
 10. Trykov Yu. P., Gurevich L. M., Zhorov A. N., Rogozin V. D. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and chemistry of material processing]. 2004, no. 3, pp. 50–54.
 11. Dul'nev G. N., Zarichnyak Yu. P. *Teploprovodnost' smesey i kompozitsionnykh materialov* [Heat conductivity of mixtures and composite materials]. Leningrad: Energiya, 1974, 264 p.
 12. Sorokova S. N., Knyazeva A. G. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of Tomsk Polytechnic University]. 2009, vol. 314, no. 2, pp. 96–101.
 13. Geguzin Ya. E. *Diffuzionnaya zona* [Diffusion area]. Moscow: Nauka, 1979, 344 p.
 14. Loo F. J. J., Rieck G. D. *Acta Metall.* 1973, vol. 21, pp. 73–84.
-

Панькин Николай Александрович

кандидат физико-математических наук,
доцент, кафедра физики твердого тела,
Мордовский государственный
университет имени Н. П. Огарева
(Россия, г. Саранск,
ул. Большевикская, 68)

E-mail: panjkinna@yandex.ru

Pan'kin Nikolay Aleksandrovich

Candidate of physical and mathematical
sciences, associate professor,
sub-department of solid state physics,
Ogarev Mordovia State University
(68 Bolshevistskaya street, Saransk, Russia)

Мишкин Владимир Петрович

младший научный сотрудник, кафедра
общей физики, Мордовский
государственный университет
имени Н. П. Огарева (Россия,
г. Саранск, ул. Большевикская, 68)

E-mail: vladimirm1978@mail.ru

Mishkin Vladimir Petrovich

Junior researcher, sub-department
of general physics, Ogarev Mordovia
State University (68 Bolshevistskaya
street, Saransk, Russia)

Окин Максим Александрович

кандидат технических наук, доцент,
кафедра физики твердого тела,
Мордовский государственный
университет имени Н. П. Огарева
(Россия, г. Саранск,
ул. Большевикская, 68)

E-mail: okinma@mail.ru

Okin Maksim Aleksandrovich

Candidate of engineering sciences,
associate professor, sub-department
of solid state physics, Ogarev Mordovia
State University (68 Bolshevistskaya
street, Saransk, Russia)

Сигачев Александр Федорович

ведущий инженер, кафедра физики
твердого тела, Мордовский
государственный университет
имени Н. П. Огарева (Россия,
г. Саранск, ул. Большевикская, 68)

E-mail: siaf@mail.ru

Sigachev Aleksandr Fedorovich

Leading engineer, sub-department of solid
state physics, Ogarev Mordovia State
University (68 Bolshevistskaya street,
Saransk, Russia)

УДК 621.762.4.045, 621.762.52

Панькин, Н. А.

(Ti,Al)-композиционные материалы, полученные прессованием с последующим спеканием на воздухе. Структура и свойства / Н. А. Панькин, В. П. Мишкин, М. А. Окин, А. Ф. Сигачев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2015. – № 1 (33). – С. 156–167.