

УДК 621.762.4.045, 621.762.52

## Структура и фазовый состав титан-алюминиевого композиционного материала, полученного холодным прессованием и твердофазным спеканием

Н. А. Панькин, А. Ф. Сигачев, В. П. Мишкин

*Методами растровой электронной микроскопии, металлографии и рентгенографии исследована структура и фазовый состав (Ti, Al)-композитов. Они были приготовлены прессованием смеси порошков титана и алюминия и их последующим твердофазным спеканием на воздухе. Получены зависимости пористости, содержания интерметаллоида  $TiAl_3$  и микроструктуры от состава, давления прессования и времени спекания. Описаны возможные механизмы формирования структуры и фазового состава.*

PACS: 61.05.C-

*Ключевые слова:* композит, диффузия, интерметаллоид, микроструктура, фазовый состав.

### Введение

В настоящее время композиционные материалы широко изучаются в научных лабораториях и применяются в производстве. Это обусловлено набором уникальных физико-механических, химических и эксплуатационных свойств, который затруднительно получить для чистых металлов, а также их сплавов. К подобным материалам можно отнести системы «титан-алюминий» [1–8]. Основные методы их получения включают, как один из этапов, применение высоких температур и требуют значительных затрат энергии и использования дорогостоящего оборудования. При этом композиты выходят однородными по элементному и фазовому составам. Однако в ряде случаев неоднородность материала не является существенным препятствием для последующего его применения. Например, при использовании (Ti, Al)-материалов для изготовления композиционных катодов для генерирования многокомпонентной плазмы [6–8]. Здесь необходимо чтобы структурные элементы распыляемой мишени были меньше соответствующих размеров катодных пятен вакуумной дуги (порядка 100 мкм) [8]. Такую дисперсную структуру можно обеспечить применением холодного прессования порошковых смесей соответствующих фракций с последующим их спеканием [9].

Кроме того, получение данного материала на цельнолитой основе позволяет смягчить требование к конечной его пористости.

Цель настоящей работы — исследование влияния состава, давления прессования и времени твердофазного спекания на структуру (Ti, Al)-композиционных материалов, полученных холодным прессованием смеси порошков титана и алюминия и последующим твердофазным спеканием на воздухе.

### Методика эксперимента

В качестве исходных материалов использовали порошки титана (марки ПТМ-1 по ТУ 14-22-57-92) и алюминия (марки ПА-4 по ГОСТ 6058-73). Их механическое смешивание проводили на планетарной шаровой мельнице в течение 15 минут при соотношении порошка и размольных тел 1:10 и частоте вращения 200 об/мин.

Формование порошков в образцы цилиндрической формы осуществляли на машине для механических испытаний Shimadzu AG-X100kN. Длительность прессования при комнатной температуре составляла 5 минут и превышала время достижения постоянства значений линейных размеров вдоль оси прессования (определено из предварительных испытаний). Скорость движения верхнего пуансона — 2 мм/мин. Далее образцы подвергали термической обработке на воздухе при постоянной температуре 600 °С (т. н. твердофазное спекание).

При проведении исследований и обработке их результатов использовали центральное композиционное планирование эксперимента второго порядка для трех факторов (состав, нагрузка прессования  $F$  и время спекания  $t$ ). Содержание титана  $C_{Ti}$  изменялось от 57 до 93 ат. %,  $F$  — от 24 до

Панькин Николай Александрович, доцент.  
Сигачев Александр Федорович, ведущий инженер.  
Мишкин Владимир Петрович, ведущий инженер.  
Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева.  
Россия, 430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Боровицкая, 68.  
Тел. +7 (8342) 29-05-97.  
E-mail: panjkinna@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 23 сентября 2015 г.

© Панькин Н. А., Сигачев А. Ф., Мишкин В. П., 2015

97 кН (соответствующее давление менялось от 185 до 780 МПа),  $t$  — от 47 до 193 минут. При этом давление прессования значительно превышало пределы прочности и текучести массивного алюминия и сравнимо с соответствующими данными для титана [10].

Исследования фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 с фокусировкой по Бреггу-Брентано в медном фильтрованном излучении. Для обработки рентгенографических данных использовался программный комплекс PdWin. При изучении микроструктуры шлифов композитов применяли оптический металлографический микроскоп OLYMPUS GX-71. Исследование структуры излома и определение элементного состава проводили 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). Пористость материалов  $P$  рассчитывалась по формуле  $P = (1 - \rho / \rho_0) \times 100 \%$ , где  $\rho$  — измеренная плотность,  $\rho_0$  — плотность для безпористого образца. Плотность (Ti, Al)-композитов определялась гидростатическим взвешиванием на аналитических весах XS-204.

### Результаты и их обсуждение

Металлография (см. вкладки на рис. 1) и электронная микроскопия (рис. 1) указывают на наличие довольно значительного количества пор в

(Ti, Al)-композите. При этом можно отметить, что уменьшение содержания титана приводит к заметному снижению доли порового пространства. Данный факт подтверждается данными определения величины пористости (рис. 2). При этом, как показывает анализ, отмечается меньший рост пористости в зависимости от содержания титана при увеличении давления прессования ( $\sim 22 \%$  при  $F = 30$  кН и  $\sim 9 \%$  при  $F = 90$  кН,  $t = 180$  мин). К более существенным изменениям доли пор приводит повышение нагрузки прессования при фиксированном составе. Например, при  $C_{Ti} = 60$  ат. % и времени спекания 180 мин пористость изменялась от 11 до 18 % (рост  $\sim 63 \%$ ), а при  $C_{Ti} = 90$  ат. % и тем же временем термической обработки — повышалась от 12 до 22 % (рост  $\sim 83 \%$ ). Увеличение времени спекания при больших  $C_{Ti}$  сопровождается небольшим снижением конечной пористости. В тоже время увеличение  $t$  при  $C_{Ti}$  до 70 ат. % приводит к заметному росту доли порового пространства ( $\sim 10 \%$ ). Максимальные значения пористости принимает при большом содержании титана и малых  $F$ , а минимальные — при минимальных значениях  $C_{Ti}$  и максимальном значении давления прессования. Вышеуказанные факты связаны с тем, что алюминий является более пластичным материалом, чем титан [10]. Это приводит к тому, что при увеличении нагрузки он лучше деформируется и заполняет соответствующее поровое пространство — и, как следствие, увеличение нагрузки и содержания алюминия приводит к уменьшению пористости.

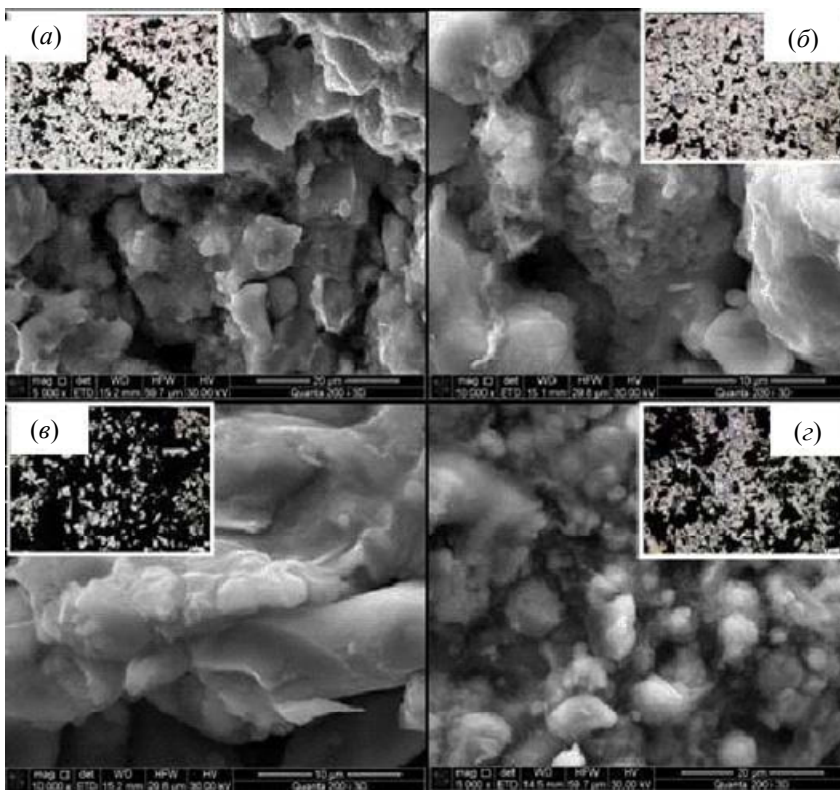


Рис. 1. Результаты исследования микроструктуры РЭМ и металлографии (на вкладке): (а) —  $F = 90$  кН,  $C_{Ti} = 90$  ат. %; (б) —  $F = 90$  кН,  $C_{Ti} = 60$  ат. %; (в) —  $F = 30$  кН,  $C_{Ti} = 90$  ат. %; (г) —  $F = 30$  кН,  $C_{Ti} = 60$  ат. %. Время спекания 180 мин

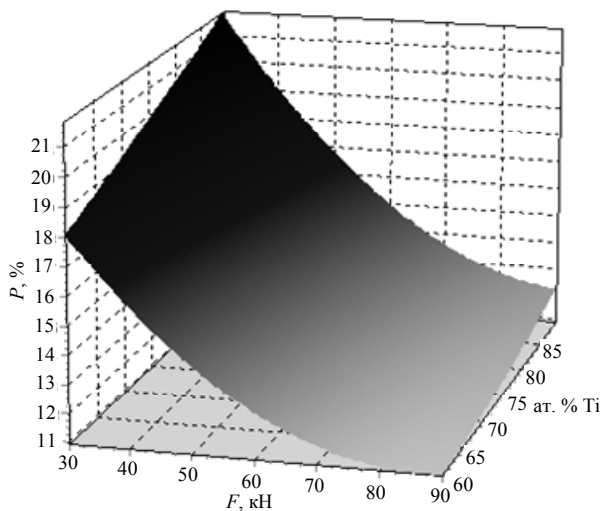


Рис. 2. Зависимость пористости  $P$  для (Ti, Al)-композитов от нагрузки ( $F$ ) и содержания титана. Время спекания — 180 мин

Ранее проведенные исследования методом РЭМ излома композита [11, 12] показали присутствие пластинчатых кристаллитов интерметаллоида  $TiAl_3$  в интервале концентраций  $C_{Al}$  от 5 до 15 мас. % Al. Дальнейшее увеличение  $C_{Al}$  сопровождается замуровыванием последних под слоем алюминия. В настоящей работе даже при малых концентрациях алюминия отмечаются лишь только следы их замуровывания. Данное различие в структуре связано с предварительной подготовкой порошков перед формованием. Так, в работах [11, 12] проводили смешивание порошков в смесителе, а в настоящем исследовании применяли для этого шаровую мельницу. В результате подобной механической обработки проходило обволакивание алюминием частиц титана (что отсутствовало в [11, 12]). Тем самым, наблюдалось увеличение площади контакта Ti-Al и прочности его сцепления. Рентгенографический анализ смеси непосредственно после механоактивации не выявил присутствия новых кристаллографических фаз по сравнению с фазовым составом исходных порошков —  $\alpha$ -титана (ГПУ, пространственная группа —  $R\bar{6}3/mmc$ ) и алюминия (ГЦК, пространственная группа —  $Fm\bar{3}m$ ).

Для системы «титан–алюминий» взаимная растворимость компонентов сильно различается. Так, алюминий хорошо растворяется как в жидком, так и в твердом титане, но растворимость титана в алюминии очень невелика. Данный факт способствует проявлению эффекта Киркендалла для (Ti, Al)-систем. На его возможность указано при исследовании границы контакта  $TiAl_3/Ti$  [13]. Проведенные нами рентгенографические исследования свидетельствуют также о преимущественном направлении диффузии  $Al \rightarrow Ti$ . Была выявлена асимметричность/раздвоение формы рентгенов-

ских дифракционных линий от  $\alpha$ -Ti, которая указывает на присутствие для титана двух подрешеток. Они принадлежат одной пространственной группе симметрии. Подобного раздвоения рентгеновской дифракционной линии от алюминия не зафиксировано. Вышеуказанные факты косвенно свидетельствуют о диффузии алюминия в  $\alpha$ -титан, а не наоборот. Возможный механизм данного процесса следующий. На начальном этапе, при диффузии, алюминий занимает тетраэдрические и октаэдрические пустоты кристаллической решетки титана. Так как диаметр атомов алюминия больше размеров соответствующих пустот, то его внедрение сопровождается деформациями решетки и увеличением её параметров. На рентгенограмме это приводит к сдвигу положения дифракционной линии в сторону меньших брэгговских углов отражения (больших межплоскостных расстояний). При этом, первоначально диффузия протекает для (Ti, Al)-композита в области непосредственного контакта разрушенных частиц титана и алюминия. Это связано с наличием на поверхности исходных зерен оксидов соответствующих металлов (титана, алюминия) вследствие большого их сродства к кислороду. Они существенно замедляют или могут полностью остановить диффузионный процесс. При приложении высокого давления на стадии формования, которое превышает соответствующие пределы прочности оксидной пленки, происходит её разрушение. Это приводит к увеличению площади непосредственного контакта титана и алюминия и увеличению скорости диффузии. По мере проникновения алюминия в кристаллическую решетку происходит её трансформация и в конечном итоге появляется новая кристаллографическая фаза —  $TiAl_3$  (пространственная группа симметрии —  $I4/mmm$ ) [3, 6, 7].

На наличие  $TiAl_3$  указывают результаты рентгенографических исследований (Ti, Al)-композитов. Было отмечено присутствие (помимо вышеуказанных фаз исходных порошков) линий соответствующих интерметаллическому соединению  $TiAl_3$ . Зависимости интегральной интенсивности фазы  $TiAl_3$  от нагрузки прессования и состава композита при времени спекания 180 мин представлены на рис. 3. Её значения можно использовать в качестве оценки содержания кристаллитов соответствующей фазы в исследуемом композите. Данные рис. 3 подтверждают факт ускорения диффузионных процессов при увеличении давления прессования, т. е. при больших нагрузках наблюдается бóльший выход интерметаллоида (при прочих равных условиях). Увеличение содержания алюминия  $C_{Al}$  также приводит к возрастанию содержания данной фазы в (Ti, Al)-композите, что также связано с увеличением границ контакта титан–алюминий. Кроме того, дифракци-

онные максимумы от интерметаллического соединения значительно уширены, и это свидетельствует о наличии микродеформаций и дисперсности субблоков. Разделить их вклады не представляется возможным из-за сильного перекрытия с другими дифракционными линиями.

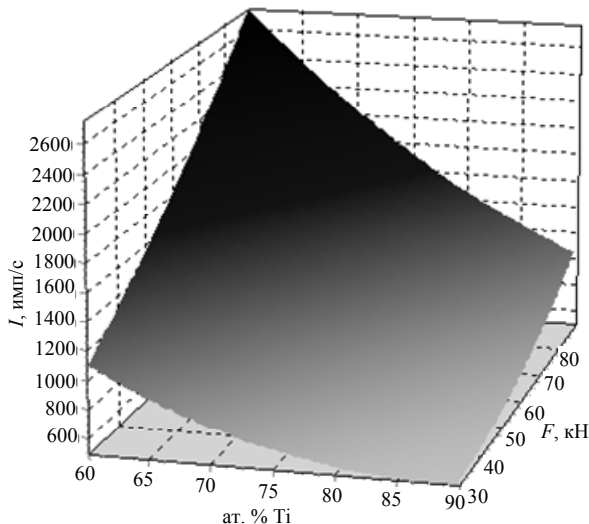


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности дифракционных линий интерметаллоида  $TiAl_3$  от нагрузки  $F$  и содержания титана. Время спекания — 180 мин

Стоит отметить, что при образовании интерметаллоида протекает экзотермическая реакция  $3Al+Ti \rightarrow TiAl_3$  [1—8]. Она сопровождается локальным разогревом композита до температур, превышающих температуру плавления алюминия. Например, в работе [1], показано, что при сплавлении титана и алюминия может наблюдаться заметное повышение температуры прессовок (до 400 °С) относительно температуры печи. При этом данный эффект определяется концентрацией титана и температурой спекания. Данный разогрев приводит к интенсификации диффузионных процессов и возможности реализации механизма, предложенного авторами [1, 14] при исследовании сваренных взрывом титано-алюминиевых композитов. Он заключается в последовательном протекании следующих стадий: малоактивного образования и роста сплошной интерметаллидной прослойки на границе Ti-Al вследствие диффузии алюминия по изолированным друг от друга каналам в оксидной пленке; образование и оттеснение в расплавленный алюминий частиц  $TiAl_3$  (образуются в результате фрагментации под действием внутренних напряжений интерметаллидной прослойки); роста в расплаве толщины слоя с постоянным для данной температуры содержанием фрагментов  $TiAl_3$ .

Следует отметить, что в области контакта Ti-Al (чаще всего на заключительной стадии диффузионного процесса) с меньшим содержанием

алюминия возможно появление фаз  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  [1—3]. Так как спекание проводилось на воздухе, то в композитах возможно образование оксидов титана и алюминия. На возможность появления последних указывают результаты исследований элементного состава, где отмечается большое содержание кислорода. Кроме того, в композитах обнаружено присутствие (помимо титана и алюминия) других элементов, а именно, кремния, кальция, углерода (входят в состав исходных порошков), железа (элемент материала пресс-формы), азота (элемент атмосферы). Данные рентгенографии показали, что присутствие дифракционных линий от фаз  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ , а также оксидов титана и алюминия не выявлено. Вероятно, их содержание не превышает пределов обнаружения используемого рентгеновского метода исследования.

Кроме того, на рентгеновской дифракционной картине отмечается сдвиг положений линий от  $\alpha$ -Ti. Данный факт свидетельствует о наличии в зернах титана остаточных напряжений. Их количественное определение рентгеновским методом крайне затруднено. Это связано с сильным перекрытием дифракционных линий. Можно только отметить, что увеличение времени спекания от 60 до 180 мин (при прочих равных условиях) сопровождается существенным уменьшением сдвига дифракционных линий относительно соответствующих положений для порошковых материалов. Видимо, это связано с термической обработкой, которая приводит к частичному снятию макронапряжений вследствие отжига и рекристаллизационных процессов.

Положение линий алюминия практически совпадает с положением соответствующих рефлексов от порошкового материала. Это объясняется тем, что температура спекания близка к температуре плавления алюминия (660 °С), и превышает соответствующую температуру для протекания рекристаллизационных процессов. Именно это и приводит к практически полному снятию внутренних напряжений.

### Заключение

Проведенная работа и её результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Результаты гидростатического взвешивания, и анализ металлографических и РЭМ-изображений указывают на наличие в (Ti, Al)-композитах порового пространства. Максимальная пористость соответствует наибольшему содержанию титана при малых давлениях прессования. Данный факт связан с тем, что алюминий вследствие большей пластичности при увеличении нагрузки деформируется и заполняет соответствующее поровое пространство.

2. Рентгенографические исследования указывают на существование для титана двух подрешеток, что свидетельствует о преимущественной диффузии алюминия в  $\alpha$ -титан и последующим образованием интерметаллоида  $TiAl_3$ .

3. Протекание экзотермической реакции  $3Al+Ti \rightarrow TiAl_3$  приводит к возможности (локально) наличия жидкого алюминия в композите и, соответственно, к возможности роста интерметаллоида на границе  $Ti-Al$  вследствие диффузии алюминия по изолированным друг от друга каналам в оксидной пленке.

4. Сдвиг дифракционных линий от титана свидетельствует о присутствии в композите остаточных напряжений. Положение линий алюминия практически совпадает с положением соответствующих рефлексов от порошкового материала. Это связано с тем, что температура спекания близка к температуре плавления алюминия и превышает соответствующую температуру для протекания рекристаллизационных процессов.

Результаты данной работы могут быть использованы при оптимизации состава и режимов получения методом прессования композиционных материалов системы «титан-алюминий» для последующего их практического применения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Трыков Ю. П., Гуревич Л. М., Жоров А. Н. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 3. С. 50.
2. Пачин С. А., Бурков А. А., Комарова В. С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 6. С. 16.
3. Максимова С. В. // Автоматическая сварка. 2009. № 3. С. 7.
4. Курзина И. А., Козлов Э. В., Попова Н. А. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 11. С. 1384.
5. Прибытков Г. А., Андреева И. А., Коржова В. В. // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 1. С. 18.
6. Kimura A., Murakami T., Yamada K., et al. // Thin Solid Films. 2001. V. 282. No. 1–2. P. 101.
7. Shtansky D. V., Levashov E. A., Sheveiko A. N., et al. // J. Mater. Syn. Proc. 1998. V. 6. No. 1. P. 61.
8. Амосов А. П., Латухин Е. И., Федотов А. Ф. и др. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 1. С. 46.
9. Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г. В. Процессы порошковой металлургии. Т. 2. Формирование и спекание. — М.: МИСИС, 2002.
10. Бобылев А. В. Механические и технологические свойства металлов. — М.: Металлургия, 1987.
11. Панькин Н. А., Сигачев А. Ф., Носов Ю. С. и др. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2015. № 1. С. 27.
12. Панькин Н. А., Мишкин В. П., Окин М. А. и др. // Известия ВУЗов. Поволжский регион, сер. Физико-математические науки. 2015. № 1. С. 156.
13. Loo F. J. J., Rieck G. D. // Acta Metall. 1973. V. 21. P. 73.
14. Арисова В. Н., Трыков Ю. П., Гуревич Л. М. и др. // Технология металлов. 2005. № 8. С. 39.

## The structure and phase composition of a titanium-aluminum composite material obtained by cold pressing and sintering the solid phase

*N. A. Pankin, A. F. Sigachev, and V. P. Mishkin*

Ogarev Mordovia State University  
68 Bolshevistskaya str., Republic of Mordovia, Saransk, 430005, Russia  
E-mail: panjkinna@yandex.ru

*Received September 23, 2015*

*The structure and phase composition of the (Ti, Al)-composites have been investigated by the scanning electron microscopy, metallography and X-ray diffraction. Experimental samples have been made by pressing a mixture of powders of titanium and aluminum and their subsequent solid-phase sintering on air. The dependence of porosity, content of intermetallic compound  $TiAl_3$  and microstructure on the composition were obtained from pressure, time of pressing and sintering. Possible mechanisms of formation of structure and phase composition were proposed by authors.*

PACS: 61.05.C-

*Keywords:* composite, diffusion, intermetalloid, microstructure, phase composition.

## REFERENCES

1. Yu. P. Trykov, L. M. Gurevich, A. N. Zhorov, et al., *Fizik. Khim. Obrab. Material.*, No. 3, 50 (2004).
2. S. A. Pachin, A. A. Burkov, and V. S. Komarova, *Surf. X-ray. Invest.*, No. 6, 16 (2013).
3. S. V. Maksimova, *Avtomat. Svarka*, No. 3, 7 (2009).
4. B. A. Kurzina, E. V. Kozlov, N. A. Popova, et al., *Bull. RAS. Ser. Phys.* **76**, 1384 (2012).
5. G. A. Pribytkov, I. A. Andreeva, and V. V. Korzhova, *Fizik. Khim. Obrab. Material.*, No. 1, 18 (2011).
6. A. Kimura, T. Murakami, K. Yamada, et al., *Thin Solid Films* **282** (1–2), 101 (2001).
7. D. V. Shtansky, E. A. Levashov, A. N. Sheveiko, et al., *J. Mater. Syn. Proc.* **6** (1), 61 (1998).
8. A. P. Amosov, E. I. Latukin, A. F. Fedotov, et al., *Izv. Vuzov. Ser. Poroshk. Metallurg.*, No. 1, 46 (2011).
9. G. A. Libenson, V. Yu. Lopatin, and G. V. Komarnitskii, *Processes of Dust Metallurgy. Vol. 2.* (MISIS, Moscow, 2002) [in Russian].
10. A. V. Bobylev, *Mechanical and Technological Features of Metals* (Metallurgiya, Moscow, 1987) [in Russian].
11. N. A. Pankin, A. F. Sigachev, Yu. S. Nosov, et al., *Izv. Vuzov. Ser. Poroshk. Metallurg.*, No. 1, 27 (2015).
12. N. A. Pankin, V. P. Mishkin, M. A. Okin, et al., *Izv. Vuzov. Povolzhskii Region. Ser. Fiz-Mat.*, No. 1, 156 (2015).
13. F. J. J. Loo and G. D. Rieck, *Acta Metall.* **21**, 73 (1973).
14. V. N. Arisova, Yu. P. Trykov, L. M. Gurevich, et al., *Tekhnologiya Metallov*, No. 8, 39 (2005).