

УДК 536.46539.26

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА Al–Ti–Mg МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2021 г. П. А. Лазарев<sup>1,2,\*</sup>, А. Е. Сычѳв<sup>1</sup>, Н. А. Кочетов<sup>1</sup>, Н. В. Сачкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова

Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>2</sup>Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, 600000 Россия

\*e-mail: Diego1205@inbox.ru

Поступила в редакцию 16.07.2020 г.

После доработки 30.10.2020 г.

Принята к публикации 02.11.2020 г.

Впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Ti–Al–Mg получен легкий интерметаллидный сплав, содержащий тройную фазу  $Al_{18}Ti_2Mg_3$ . В двухкомпонентной системе Ti–Al синтез реализован в режиме теплового взрыва, а в тройной системе Ti–Al–Mg – в режиме послойного горения. Пористость синтезированного материала составляет 43.3%, а его плотность – 2.4 г/см<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** интерметаллиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, микроструктура, система Al–Ti–Mg, рентгенофазовый анализ

**DOI:** 10.31857/S0002337X21030076

### ВВЕДЕНИЕ

Легкие конструкционные материалы на основе сплавов алюминия, магния и титана широко используются в современной промышленности [1]. Магниево-титановые сплавы являются самыми легкими, обладают низкой плотностью, высокой механической прочностью и большим модулем упругости [2]. Алюминиево-титановые сплавы также обладают низкой плотностью, высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, ударной прочностью и низким энергопотреблением при производстве [3–8]. Титановые сплавы характеризуются высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, теплостойкостью и перспективны не только для транспортной отрасли, но и для нефтехимической, ядерной и медицинской промышленности [9, 10]. В настоящее время большой интерес вызывает получение новых легких сплавов на основе алюминия, магния и титана. Как правило, снижение веса на 10% может уменьшить удельный расход топлива транспортных средств на 3–7% [11–14].

Существуют различные способы получения интерметаллидных сплавов на основе тройной системы Al–Ti–Mg: плавление, механоактивация, реакционное спекание и прокатка [15–17]. Наибольшее развитие получили металлургиче-

ские методы и горячая прокатка, которые имеют существенные недостатки, заключающиеся в отсутствии взаимодействия магния и титана и невозможности образования из этих химических элементов интерметаллидных соединений [18]. В связи с этим актуальны разработка и применение новых способов синтеза интерметаллидных сплавов на основе тройной системы Al–Ti–Mg, которые позволят получить легкий материал с новыми свойствами. Одним из таких способов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [19–21].

Цель работы – получение легкого интерметаллидного сплава на основе тройной системы Ti–Al–Mg методом СВС как альтернативного способа существующим методам (металлургическое плавление, механоактивация, реакционное спекание и горячая прокатка) и исследование его свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза сплавов применялись элементарные порошки металлов: Mg (марка МПФ-3, размер частиц около 170 мкм, не менее 99 мас. %), Ti (ПТМ, размер частиц менее 100 мкм, 99.2 мас. %) и Al (АСД-4, размер частиц около 10 мкм, 99.2 мас. %). Порош-

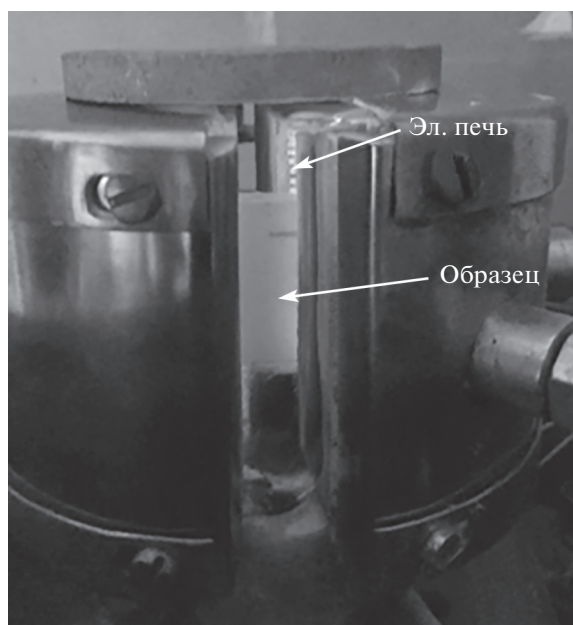


Рис. 1. Внешний вид СВС-установки.

ки исходных металлов в требуемых пропорциях (мас. %): Ti – 61, Al – 34, Mg – 5 перемешивались в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей для получения смеси Ti + Al + Mg, Ti – 64, Al – 36 – для получения смеси Ti + Al и Ti – 20, Mg – 80 – для получения смеси Ti + Mg.

Для каждой исследованной системы Al–Mg, Ti–Mg и Ti–Al прессовались цилиндрические образцы массой 3 г и диаметром 10 мм до относительной плотности 0.65–0.70. СВС-эксперименты проводились в нагревательной печи на воздухе и в среде аргона при давлении 1 атм. Образцы помещали в печь (рис. 1), предварительно нагретую до 800°C. Внутренний диаметр печи составлял 15 мм, высота – 70 мм. Изменение температуры образца регистрировали W–Re-термопарой. После начала СВС-реакции питание печи отключалось.

Синтезированные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 и электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения ZeissUltraplus на базе Ultra 55. Плотность синтезированных образцов измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Испытания на прочность при сжатии проводились на установке INSTRON-1195. Микротвердость измеряли на приборе МПТ-3 по стандартной методике.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА синтезированных образцов различного состава представлены на рис. 2 и 3.

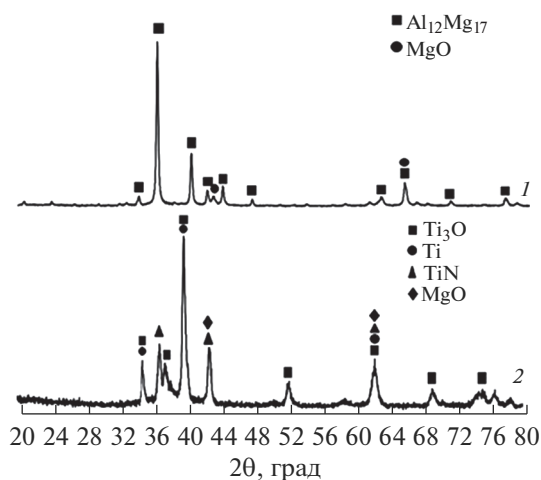


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов, синтезированных на воздухе: Al–Mg (1) и Ti–Mg (2).

РФА образца Al–Mg (рис. 2а) показал, что в продуктах СВС-реакции присутствуют фазы  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  и MgO. На поверхности синтезированного образца наблюдается покрытие белого цвета, которое, по данным энергодисперсионного анализа, содержит кислород и магний и, по-видимому, является оксидом магния. РФА показал (рис. 2, дифрактограмма 2), что в образце Ti–Mg реакция не протекает ввиду малой взаимной растворимости Mg и Ti [22]. В результате нагрева происходит образование оксидов MgO,  $\text{Ti}_3\text{O}$  и нитрида титана TiN.

На рис. 3 представлены дифрактограммы продуктов синтеза в системе Ti–Al. В состав синтезированного на воздухе материала входят фазы

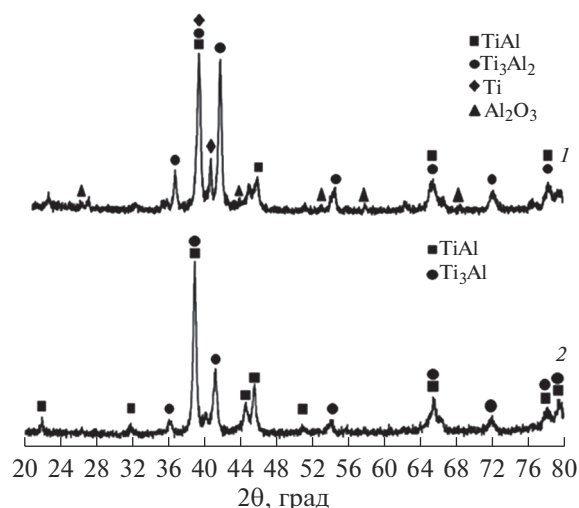


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов системы Ti–Al: 1 – на воздухе, 2 – в среде аргона (1 атм).

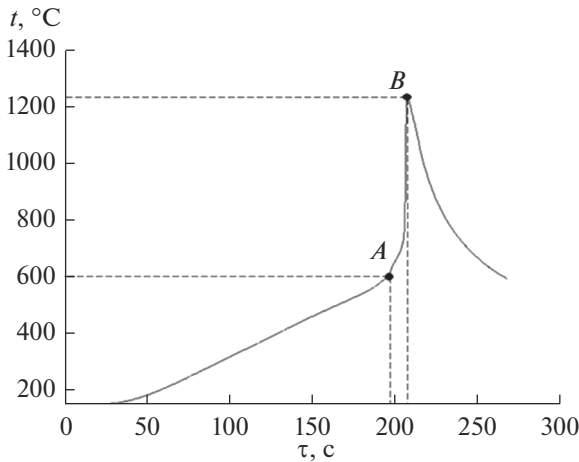


Рис. 4. ДТА-кривая теплового взрыва в системе Ti–Al.

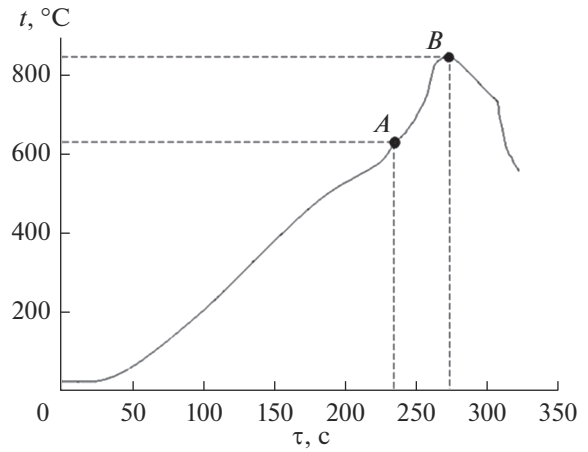


Рис. 5. ДТА-кривая СВС-реакции в системе Al–Ti–5% мас. Mg.

Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, TiAl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и непрореагировавший Ti (дифрактограмма 1). Наличие фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> объясняется проведением СВС-реакции на воздухе. РФА образцов, синтезированных в среде аргона (дифрактограмма 2), обнаружил присутствие двух интерметаллидных фаз: TiAl и Ti<sub>3</sub>Al.

С целью предотвращения образования оксидов MgO, Ti<sub>3</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> СВС-эксперименты были проведены в атмосфере аргона (1 атм). Для точной регистрации температуры в образце делалось отверстие, в которое вводился спай W–Re-термопары. Установка для проведения СВС-экспериментов предварительно вакуумировалась, после чего заполнялась Ag до давления 1 атм.

На рис. 4 представлена термограмма СВС-процесса в системе Ti–Al, который протекал в режиме теплового взрыва. При достижении 600°C (точка А) образец начинал ярко светиться и происходило инициирование СВС-реакции. Температура образца резко поднималась до 1250°C (точка В).

СВС-реакция в системе Al–Ti–5% мас. Mg инициируется при 630°C (рис. 5, точка А), далее температура продолжает плавно подниматься до температуры 850°C, что указывает на протекание высокотемпературной экзотермической реакции.

В результате нагрева до температуры плавления Mg ( $t_{пл} = 650^\circ\text{C}$ ) и Al ( $t_{пл} = 655^\circ\text{C}$ ) плавятся и растекаются по частицам Ti. Расплав Al–Mg взаимодействует с титаном Ti с образованием алюминидов титана и магния. РФА продуктов, синтезированных на воздухе (рис. 6, дифрактограмма 1), показал наличие TiAl<sub>2</sub>, Al<sub>3,16</sub>Mg<sub>1,84</sub>, Ti<sub>2</sub>AlN и MgO. При проведении СВС-синтеза в среде Ar (1 атм) в продуктах горения образуются тройная фаза Al<sub>18</sub>Ti<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub> и двойная фаза TiAl<sub>3</sub>, а также незначительное количество MgO (рис. 6, дифрактограм-

ма 2). Пористость синтезированного материала составляет 43.3%, а его гидростатическая плотность равна 2.4 г/см<sup>3</sup>. Средний размер пор составляет примерно 5.5 мкм. Исследование микроструктуры синтезированного сплава показало также, что в некоторых областях присутствуют частицы Mg, которые до конца не прореагировали, что скорее всего связано с их большим (более 100 мкм) размером.

Интерметаллидные сплавы на основе Ti–Al и Ti–Al–Mg при комнатной температуре обладают невысокими прочностными характеристиками, что подтверждается результатами испытания на сжатие. Прочность на сжатие сплава Ti–Al равна 5.1 МПа, сплава Ti–Al–Mg – 12.1 МПа, а предел текучести 9.87 МПа.

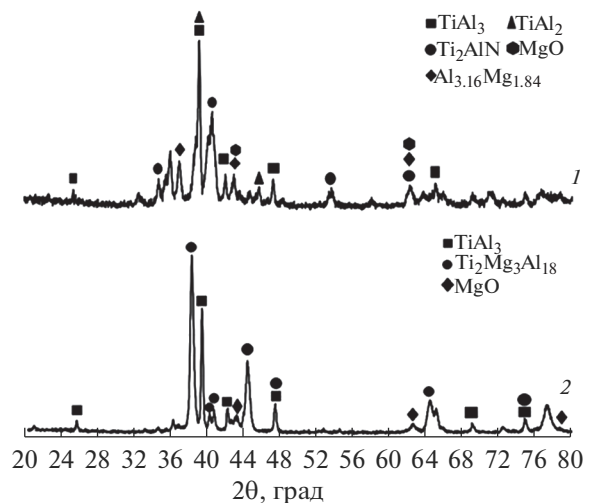


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов системы Ti–Al–Mg: 1 – на воздухе, 2 – в среде аргона (1 атм).

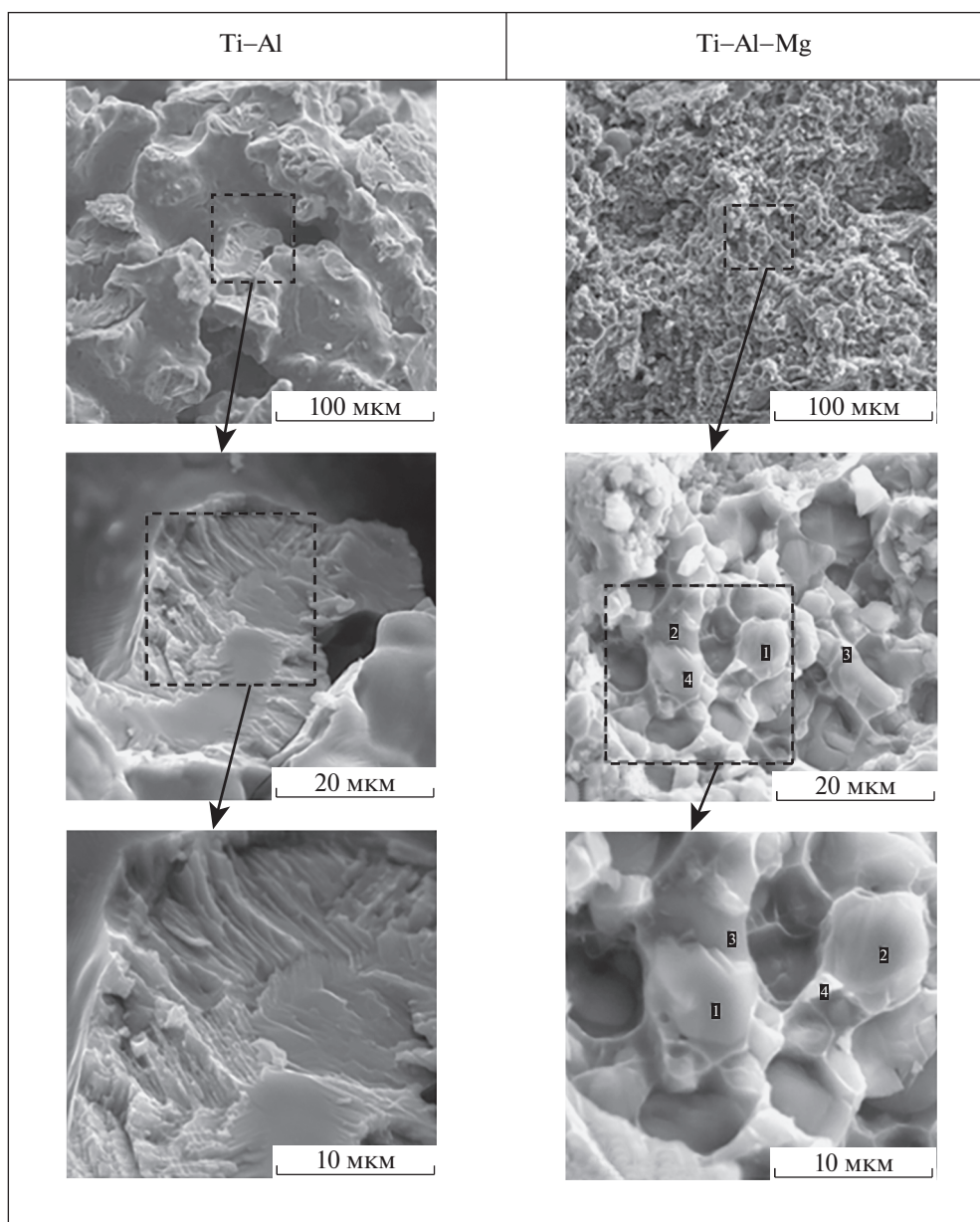


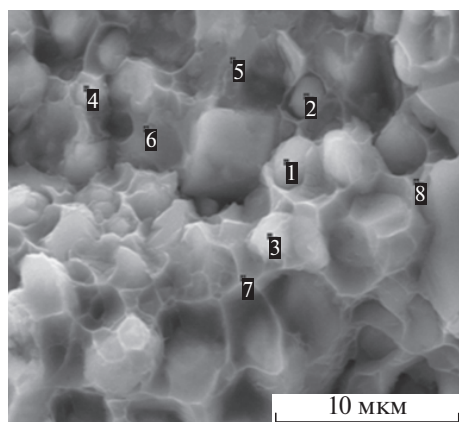
Рис. 7. Микроструктура поверхности изломов сплавов, синтезированных в аргоне: Ti-Al и Ti-Al-Mg.

На рис. 7 представлены микроструктуры поверхности изломов синтезированных материалов на основе Ti-Al и Ti-Al-Mg. Полученный методом СВС сплав Ti-Al обладает однородной структурой, представленной ламельными зёрнами из чередующихся слоев фаз алюминидов титана субмикронной толщины. Проведенный энергодисперсионный анализ сплава Ti-Al показал, что интерметаллидные зёрна имеют следующий состав (мас. %): Ti – 66.2, Al – 33.8. Связка между интерметаллидными зёрнами близка по составу к фазе  $Ti_3Al$  – 15.1 мас. % Al и 84.9 мас. % Ti. Для сплава Ti-Al-Mg состав зёрен имеет состав, близ-

кий к расчетному для фазы  $Al_{18}Ti_2Mg_3$  (рис. 8). Оба синтезированных образца имеют достаточно высокую остаточную пористость. Для сплава Ti-Al поверхность излома имеет четко выраженный характер внутризеренного хрупкого разрушения (рис. 7) с характерной поверхностью ручьистого излома. У сплава Ti-Al-Mg поверхность излома имеет ямочный микрорельеф, характеризующийся вязким разрушением.

На основе приведенных результатов можно предложить следующий механизм формирования сплава Ti-Al-Mg. По мере повышения температуры частицы Al и Mg плавятся, смачивая части-





Точка	Mg	Al	Ti
1	2.17	69.43	28.40
2	2.26	70.23	27.50
3	1.69	69.28	29.03
4	3.80	75.38	20.82
5	5.36	71.29	23.35
6	4.68	71.94	23.38
7	4.62	86.21	9.18
8	3.19	81.28	15.52

**Рис. 8.** Микроструктура и результаты энергодисперсионного анализа синтезированного сплава системы Ti–Al–Mg (мас. %).

цы титана, затем титан начинает растворяться в расплаве Al–Mg. Растворенный Ti вступает в реакцию с расплавом Al–Mg, образуя интерметаллидные зерна  $TiAl_x$  на поверхности и вокруг частиц титана. Интерметаллидные зерна  $TiAl_x$  в расплаве Al–Mg постепенно диспергируются в результате действия капиллярных сил. После охлаждения формируется сплав на основе Ti–Al–Mg, содержащий интерметаллидные фазы  $Al_{18}Ti_2Mg_3$  и  $TiAl_3$ .

Сплав Ti–Al имеет среднее значение микротвердости 3030 МПа. Микротвердость структурных компонентов сплава Ti–Al–Mg имеет следующие значения: для округлых зерен  $Al_{18}Ti_2Mg_3$  – 2040 МПа, для межзеренных прослоек на основе  $TiAl_3$ , MgO и Mg – 1140 МПа, что связано с присутствием не полностью прореагировавшего магния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные СВС-эксперименты на воздухе в двойных системах Al–Mg, Ti–Al показали образование интерметаллидных фаз  $TiAl$ ,  $Ti_3Al_2$ ,  $Al_{12}Mg_{17}$  и большого количества оксидов. Синтез в двойных системах Al–Mg, Ti–Al в среде аргона протекает в режиме теплового взрыва, при этом в системе Al–Mg образуются фазы  $Al_{12}Mg_{17}$ , MgO, а в системе Ti–Al –  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ . Синтезирован интерметаллидный сплав Ti–Al–Mg, содержащий  $TiAl_3$ ,  $Al_{18}Ti_2Mg_3$  и незначительное количество MgO. Пористость синтезированного материала составляет 43.3%, а его плотность – 2.4 г/см<sup>3</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vaidya W.V., Horstmann M., Ventzke V., Petrovski B., Kocak M., Kocik R., Tempus G.* Structure-Property Investigations on a Laser Beam Welded Dissimilar Joint of Aluminium AA6056 and Titanium Ti6Al4V for Aeronautical Applications. Part I: local Gradients in Microstructure, Hardness and Strength. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2009. V. 40. № 8. P. 623–633. <https://doi.org/10.1002/mawe.200900366>
2. *Manladan S., Yusof F., Ramesh S., Fadzil M.* A Review on Resistance Spot Welding of Magnesium Alloys // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. V. 86. № 5. P. 1805–1825. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-8258-9>
3. *Liu L.* Introduction to the Welding and Joining of Magnesium // *Welding and Joining of Magnesium Alloys* / Ed. Liu L. Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. P. 3–8. <https://doi.org/10.1533/9780857090423.1.3>
4. *Manladan S., Yusof F., Ramesh S., Fadzil M., Luo Z., Ao S.* A Review on Resistance Spot Welding of Aluminum Alloys // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2017. V. 90. № 1. P. 605–634. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9225-9>
5. *Han L., Thornton M., Shergold M.* A Comparison of the Mechanical Behaviour of Self-Piercing Riveted and Resistance Spot Welded Aluminium Sheets for the Automotive Industry // *Mater. Des.* 2010. V. 31. № 3. P. 1457–1467. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.08.031>
6. *Ambroziak A., Korzeniowski M.* Using Resistance Spot Welding for Joining Aluminium Elements in Automotive Industry // *Arch. Civil Mech. Eng.* 2010. V. 10. № 1. P. 5–13. [https://doi.org/10.1016/S1644-9665\(12\)60126-5](https://doi.org/10.1016/S1644-9665(12)60126-5)

7. *Rodriguez R., Jordan J., Allison P., Rushing T., Garcia L.* Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Friction Stir Welding of 6061-to-7050 Aluminum Alloys // *Mater. Des.* 2015. V. 83. P. 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.074>
8. *Han L., Thornton M., Boomer D., Shergold M.* A Correlation Study of Mechanical Strength of Resistance Spot Welding of AA5754 Aluminium Alloy // *J. Mater. Proc. Technol.* 2011. V. 211. № 3. P. 513–521. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.11.004>
9. *Han L., Thornton M., Li D., Shergold M.* Effect of Governing Metal Thickness and Stack Orientation on Weld Quality and Mechanical Behaviour of Resistance Spot Welding of AA5754 ALuminium // *Mater. Des.* 2011. V. 32. № 4. P. 2107–2114. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.047>
10. *Liu J., Rao Z., Liao S., Wang P.-C.* Modeling of Transport Phenomena and Solidification Cracking in Laser Spot Bead-on-Plate Welding of AA6063-T6 Alloy. Part I. The Mathematical Model // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2014. V. 73. № 9–12. P. 1705–1716. <https://doi.org/10.1007/s00170-014-5924-2>
11. *Humpenöder F., Popp A., Stevanovic M., Müller C., Boudirsky B.L., Bonsch M., Dietrich J.P., Lotze-Campen H., Weindl I., Biewald A.* Land-Use And Carbon Cycle Responses to Moderate Climate Change: Implications for Land-Based Mitigation? // *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. № 11. P. 6731–6739. <https://doi.org/10.1021/es506201r>
12. *Manladan S., Yusof F., Ramesh S., Fadzil M.* A Review on Resistance Spot Welding of Magnesium Alloys // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. V. 86. № 5. P. 1805–1825. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-8258-9>
13. *Kim H.C., Wallington T.J.* Life-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emission Benefits of Lightweighting in Automobiles: Review and Harmonization // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. № 12. P. 6089–6097. <https://doi.org/10.1021/es3042115>
14. *Modaresi R., Pauliuk S., Løvik A.N., Müller D.B.* Global Carbon Benefits of Material Substitution in Passenger Cars until 2050 and the Impact on the Steel and Aluminium Industries // *Environ. Sci. Technol.* 2014. V. 48. № 18. P. 10776–10784. <https://doi.org/10.1021/es502930w>
15. *Zhang F.Y., Yan M.F., You Y., Zhang C.S., Chen. H.T.* Prediction of Elastic and Electronic Properties of Cubic  $Al_{18}Ti_2Mg_3$  Phase Coexisting with  $Al_3Ti$  in Al–Ti–Mg System // *Physica B: Condens. Matter.* 2013. V. 408. P. 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.09.039>
16. *Huashun Yu., Kim J.D., Kang S.B.* The Formation of AlN and TiN Particles during Nitrogen Bearing Gas Injection into Al–Mg–Ti Melt // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2004. V. 386. № 1–2. P. 318–325. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.07.049>
17. *Zhang X.P., Yang T.H., Castagne S., Wang J.T.* Microstructure; Bonding Strength and Thickness Ratio of Al/Mg/Al Alloy Laminated Composites Prepared by Hot Rolling // *Mater. Sci. Eng.: 2011.* V. 528. № 4–5. P. 1954–1960. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.105>
18. *Parisa D.M., Beitallah E.* Microstructure and Mechanical Properties of Tri-metal Al/Ti/Mg Laminated Composite Processed by Accumulative Roll Bonding // *Mater. Sci. Eng.: 2015.* V. 628. P. 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.067>
19. *Merzhanov A.G.* The Chemistry of Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 1779–1791. <https://doi.org/10.1039/B401358C>
20. *Boyarchenko O.D., Kamynina O.K., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Gotman I., Umarov L.M.* Synthesis of Ti–Al Based Materials by Thermal Explosion // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2010. V. 19. P. 285–291. <https://doi.org/10.3103/S1061386210040084>
21. *Kochetov N.A., Sytshev A.E.* Effects of Magnesium on Initial Temperature and Mechanical Activation on Combustion Synthesis in Ti–Al–Mg System // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 257. № 1. P. 12372. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123727>
22. *Murray J.L.* The Mg–Ti (Magnesium-Titanium) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1986. V. 7. P. 245–248. <https://doi.org/10.1007/BF02868999>