

УДК 621.762:621.777+620.178.15+544.45

ВЛИЯНИЕ Al НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВС-КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti–V

© 2022 г. Ю. В. Богатов¹, В. А. Щербаков¹, *, Д. Ю. Ковалев¹, А. Е. Сычев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: vladimir@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

После доработки 13.07.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

Изучено влияние малой добавки алюминия на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические характеристики металлокерамического композита на основе системы Ti–V, полученного методом СВС-компактирования. Показано, что добавка алюминия в количестве 2 мас. % повышает содержание TiB₂ и α-Ti в структуре композитов. Оценка параметров ячейки титана по методу Ритвельда (пакет Japa2006) показала, что при совокупном легировании кислородом и алюминием происходит уменьшение объема ячейки титана и стабилизация α-Ti. Композиты, легированные Al, вследствие повышенного содержания Ti-связки, обладают более высокой прочностью при сжатии и низкой микротвердостью (HV).

Ключевые слова: СВС-компактирование, скорость и температура горения, металлокерамика Ti–V, фазовый состав, предел прочности при сжатии, микротвердость

DOI: 10.31857/S0002337X2212003X

ВВЕДЕНИЕ

Металлокерамические композиты на основе системы Ti–V обладают высокой твердостью, жаропрочностью, износостойкостью, высокими электро- и теплопроводностью в сочетании с низким удельным весом [1–5] и широко используются в различных областях техники: ракетостроении, авиационной технике, автомобильной промышленности и медицине [6–8]. Эффективным методом получения этих композитов является прессование в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-компактирование) [9]. Экзотермическое взаимодействие в системе Ti–V происходит в широком интервале содержания бора: от 8.3 до 56 мас. % [10]. Несмотря на возможность горения реакционной смеси при широком изменении соотношения титана и бора, на основе этой системы был разработан один металлокерамический композит – твердый инструментальный материал (СТИМ-4) с мольным содержанием бора 0.4–0.6 [11, 12]. При мольном содержании бора в реакционной смеси Ti + V от 0.4 до 1.0, согласно [4, 5, 12], фазовый состав композитов соответствует диаграмме Ti–V [13] (рис. 1). Механическая активация (МА) порошков Ti + 18.5 мас. % V приводит к изменению фазового состава металлокерамических композитов [14, 15]. Без МА основными фазами являлись TiV с размером частиц

30–50 мкм и Ti. После МА СВС-композит состоит из TiB₂ с размером зерен менее 2 мкм и Ti. Основной причиной формирования неравновесного фазового состава в композитах TiB₂–Ti может являться повышение содержания примесей O и N. Кислород и азот, являясь примесями внедрения, повышают температуру полиморфного превращения Ti [16]. Увеличение концентрации O и N в титановой связке после МА стабилизирует диборид титана в структуре СВС-композита. Недостатками легирования титановой связки в композитах Ti–V кислородом и азотом является снижение пластичности титана и увеличение хрупкости композита. Таких недостатков можно избежать при использовании Al в качестве легирующего элемента. Алюминий повышает пластичность, прочность, жаропрочность, модуль упругости титана, уменьшает склонность к водородной хрупкости [17].

Целью работы является исследование влияния Al на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства металлокерамических композитов на основе системы Ti–V.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакционные смеси готовили с использованием порошков титана, алюминия и бора. Характеристики исходных порошков представлены в табл. 1.

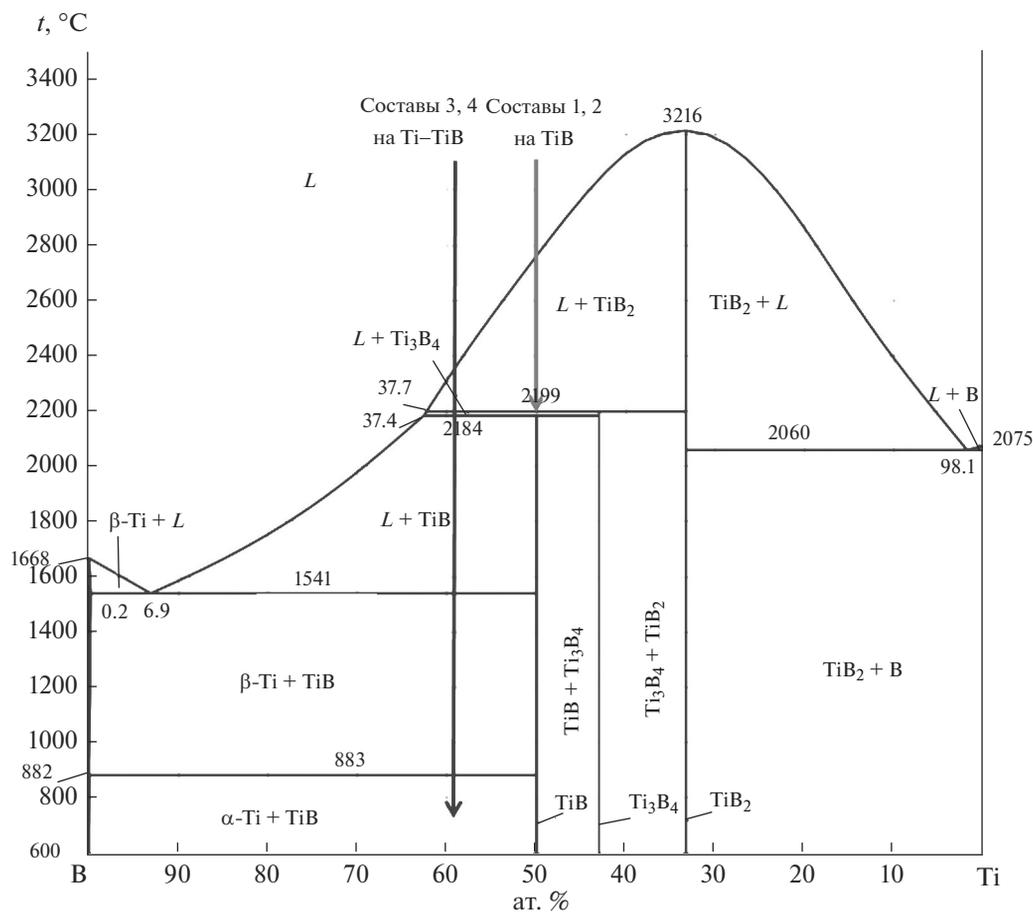


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ti–B.

В качестве объектов исследования выбраны две смеси (без Al), составы которых рассчитывали на образование однофазного (TiB) или двухфазного (TiB и Ti) продукта. Для модификации фазовых составов в смеси вводили 2 мас. % Al. Составы реакционных смесей представлены в табл. 2.

Реакционные смеси готовили следующим образом. Смеси 1 и 3 смешивали в стальной шаровой мельнице объемом 2.5 л при скорости вращения барабана 60 об./мин и массовом соотношении шихты и шаров 1 : 4 в течение 20 ч. Для получения смесей 2 и 4 в приготовленные смеси 1 и 3 добавляли порошок Al и дополнительно смешивали в течение 10 ч в тех же условиях. Материал шаров – сталь ШХ15, диаметр шаров – 25 мм. Образцы массой 100 г и диаметром 58 мм прессо-

вали из смесей 1–4 под давлением 20 МПа до относительной плотности 0.62–0.65.

Прессованные образцы помещали в реакционную пресс-форму в окружении теплоизолятора из кварцевого песка дисперсностью 200–500 мкм. Крупнодисперсный теплоизолятор обеспечивал удаление примесного газа, выделяющегося в волне горения, и квазиизостатическое прессование конечного продукта. Реакцию горения инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью на цилиндрической поверхности образца. После завершения горения горячий продукт выдерживали под давлением 100 МПа в течение 10 с. Получение композитов методом СВС-компактирования описано в [9].

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Реагент	Марка порошка		Содержание, мас. %	d, мкм
Ti	ПТМ	ТУ 14-22-57-92	99	45
Al	АСД-1	ТУ 14-22-592	99.7	40
B	Бор аморфный	ТУ 113-12-132-83	93	0.2

Таблица 2. Состав и параметры горения реакционных смесей

Смесь	Состав, мас. %			U_r , см/с	t_r , °С
	Ti	B	Al		
1	81.5	18.5	—	5.0	2100
2	79.9	18.1	2	5.0	2050
3	87.5	12.5	—	1.5	1650
4	85.75	12.25	2	1.6	1600

Температуру (t_r) и скорость горения (U_r) в условиях технологической схемы СВС-компактирования измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар диаметром 200 мкм по методике [18]. Сигналы термопар регистрировали аналого-цифровым преобразователем с частотой регистрации 1 кГц. Полученные значения U_r и t_r усредняли по результатам трех экспериментов. Ошибка измерений не превышала 3%.

Предел прочности при сжатии определяли с помощью универсальной испытательной машины Instron-1195 на образцах размером $5 \times 5 \times 8$ мм при скорости нагружения 2 мм/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных композитов проводили на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с использованием порошковой базы данных PDF-2. Количественный РФА проводился методом Ритвельда (пакет Jana2006) [19]. В качестве исходной модели для уточнения использовались структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database [20]. Уточнялись профильные параметры рефлексов, фон, параметры элементарной ячейки, текстура и содержание фаз.

Микроструктуру и элементный состав композитов исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT. Средний размер структурных составляющих в композитах определяли методом хорд по выборке не менее 150 зерен [21]. Микротвердость композитов по Виккерсу измеряли на твердомере ПМТ-3 (вдавливание четырехгранной алмазной пирамидки с нагрузкой 1 Н) согласно ГОСТ 2999-75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры горения и фазовый состав композитов. В табл. 2 представлены параметры горения образцов, спрессованных из смесей 1–4. Видно, что скорость (U_r) и температура горения (t_r) образцов, спрессованных из смесей 1 и 2, выше по сравнению с образцами из смесей 3 и 4 вследствие более высокого содержания бора. Добавка 2 мас. % Al не приводит к существенным изменениям параметров горения смесей.

На рис. 2 представлены дифрактограммы синтезированных композитов. По данным РФА, в зависимости от соотношения титана и бора композиты содержат Ti, TiB, Ti_3B_4 и TiB_2 (табл. 3). Рефлексы Ti во всех композитах существенно смещены в область меньших углов, что указывает на увеличение параметров элементарной ячейки Ti по сравнению со стандартным значением, представленным в базе PDF2. Из данных табл. 4 видно, что композиты 1 и 3 содержат титан с наибольшим объемом элементарной ячейки (рис. 3). Можно предположить, что при сохранении гексагональной структуры объем ячейки титана зависит от содержания в ней атомов кислорода, бора и алюминия. Отметим, что влиянием атомов бора можно пренебречь из-за ничтожно малой растворимости бора в титане (0.003–0.005 мас. %). Влияние кислорода может быть более значительным, т.к. он образует с титаном растворы внедрения состава TiO_x ($x = 0-0.5$) с сохранением структурного типа Ti и понижением симметрии его кристаллической структуры.

Состав и параметры ячейки α -Ti уточняли по методу Ритвельда, используя структурные данные Ti_3O (PDF2 000-73-1583), известную пр. гр. $P\bar{3}1c$ и параметры элементарной ячейки, близкие к полученным экспериментальным значениям. Анализ заселенности позиций атомов кислорода в Ti_3O показал, что содержание кислорода (x) симбатно изменению метрики и объема (V) элементарной ячейки TiO_x (табл. 4). Полученные результаты указывают на то, что объем элементарной ячейки TiO_x в легированных композитах 2 и 4 меньше, чем в нелегированных 1 и 3. Уменьшение содер-

Таблица 3. Содержание структурных составляющих в композитах

Композит	C, мас. %			
	TiB_2 ($P6/mmm$)	TiB ($Pnma$)	Ti_3B_4 ($Immm$)	TiO_x ($P\bar{3}1c$)
1	15	40	29.2	15.8
2	57.6	0	0	42.4
3	1.1	73.6	0	25.3
4	17.3	52	0	30.7

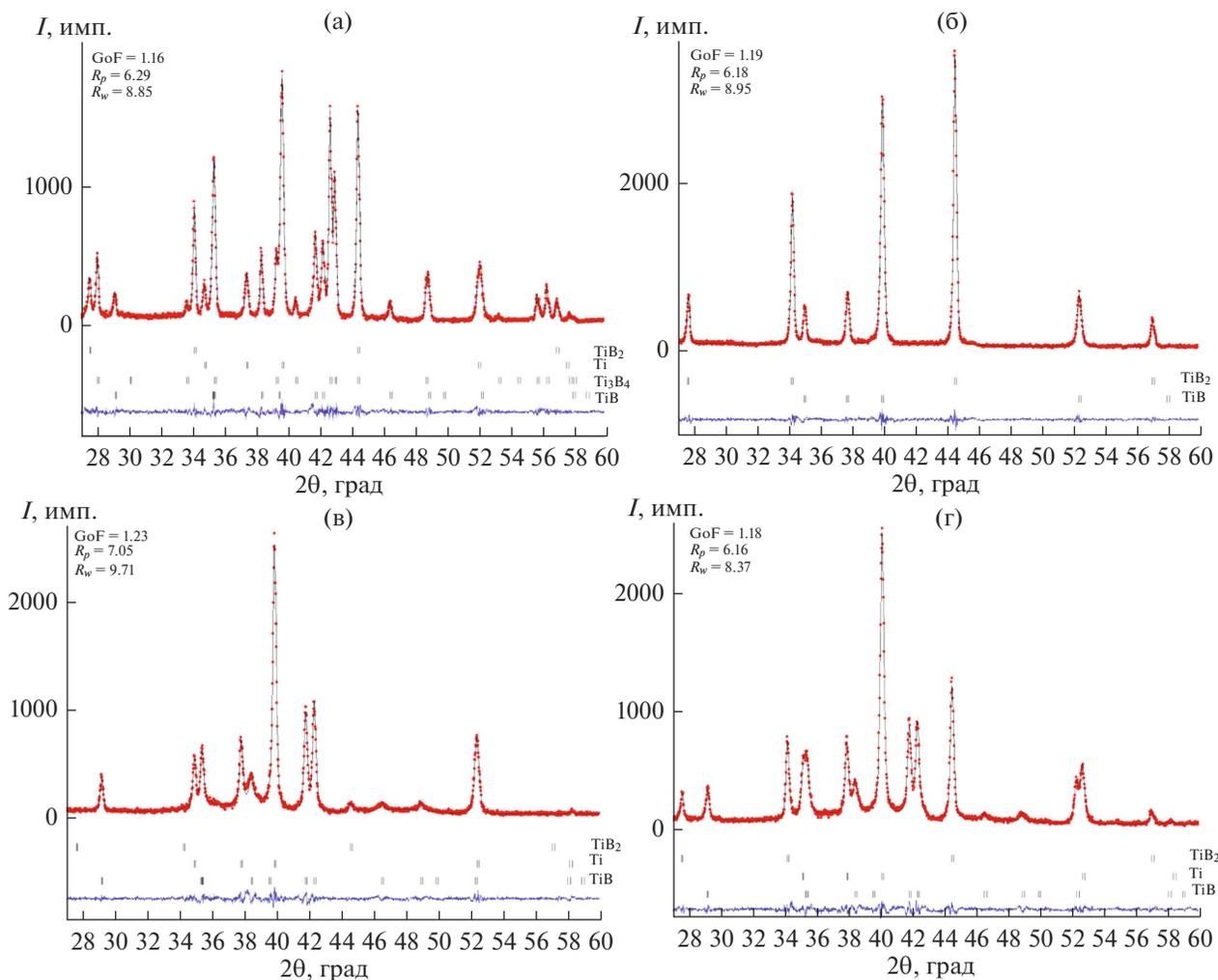


Рис. 2. Дифрактограммы композитов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).

жания кислорода в α -Ti, по-видимому, связано с образованием оксида алюминия. Однако низкое содержание затрудняет определение оксида алюминия в композите. Важно отметить, что небольшая добавка алюминия позволяет значительно увеличить содержания в композитах α -Ti и TiB_2 (табл. 3).

Микроструктура металлокерамических композитов. Легирование алюминием изменяет не только фазовый состав, но и микроструктуру композитов.

На рис. 4 представлена микроструктура синтезированных композитов. Видно, что композит 1 содержит зерна TiB игольчатой формы длиной 20–50 мкм, зерна Ti_3B_4 размером 5–10 мкм и зерна TiB_2 размером 0.5–2.0 мкм (рис. 4а). Зерна боридных фаз окружены титановой связкой. Легированный алюминием композит 2 содержит только одну боридную фазу – TiB_2 с размером зерен 0.1–2.0 мкм (рис. 4б). Композит 3 содержит фазы

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки фазы TiO_x в композитах

Композит	x	Пр. гр.	a , Å	c , Å	V , Å ³
Ti, PDF2 44-1294	0	$R\bar{6}_3/mmc$	2.9505	4.6826	35.3
1	0.33	$P\bar{3}1c$	2.9745(1)	4.7980(3)	36.8
2	0.24		2.9578(3)	4.7677(6)	36.1
3	0.3		2.9693(2)	4.7626(4)	36.4
4	0.12		2.9467(4)	4.7451(7)	35.7

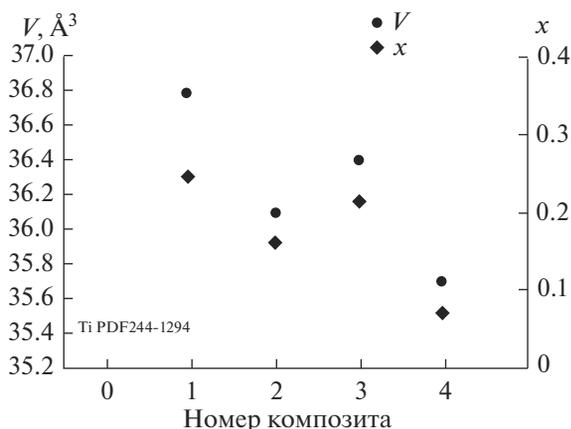


Рис. 3. Объем элементарной ячейки TiO_x и доля кислорода x в композитах 1–4.

Ti и TiB с размером частиц 0.1–1.0 мкм (рис. 4в). В легированном композите 4 формируется дополнительная по отношению к композиту 3 фаза – TiB_2 . На рис. 4г видно, что частицы TiB_2 с размером менее 1 мкм образуют агломераты размером ≈ 100 мкм.

Анализ показал, что легирование алюминием приводит к изменению фазового состава и размера структурных составляющих. Добавка Al к смеси 1, рассчитанной на синтез моноборида титана TiB, приводит к формированию композита 2, содержащего α -Ti и TiB_2 .

Композит 3 содержит фазы Ti, TiB и минимальное (~ 1 мас. %) количество TiB_2 (табл. 3). При содержании 12.5 мас. % бора фазовый состав композита 3 является равновесным и соответствует диаграмме состояния (рис. 1). Отметим, что легирование алюминием композита 3 приводит к появлению TiB_2 , в результате СВС-продукт содержит фазы Ti, TiB и TiB_2 (табл. 3, рис. 4г).

Известно [17, 22], что на начальной стадии взаимодействия титана и бора образуются первичные кристаллиты TiB_2 . Затем они растворяются в расплавленном титане с образованием низших боридов TiB и Ti_3B_4 . Фаза TiB_2 образуется в конечном продукте [14] при стабилизации α -Ti легирующими элементами: кислородом, азотом или алюминием [16].

Рассмотрим содержание легирующих элементов в композитах. Согласно фазовой диаграмме

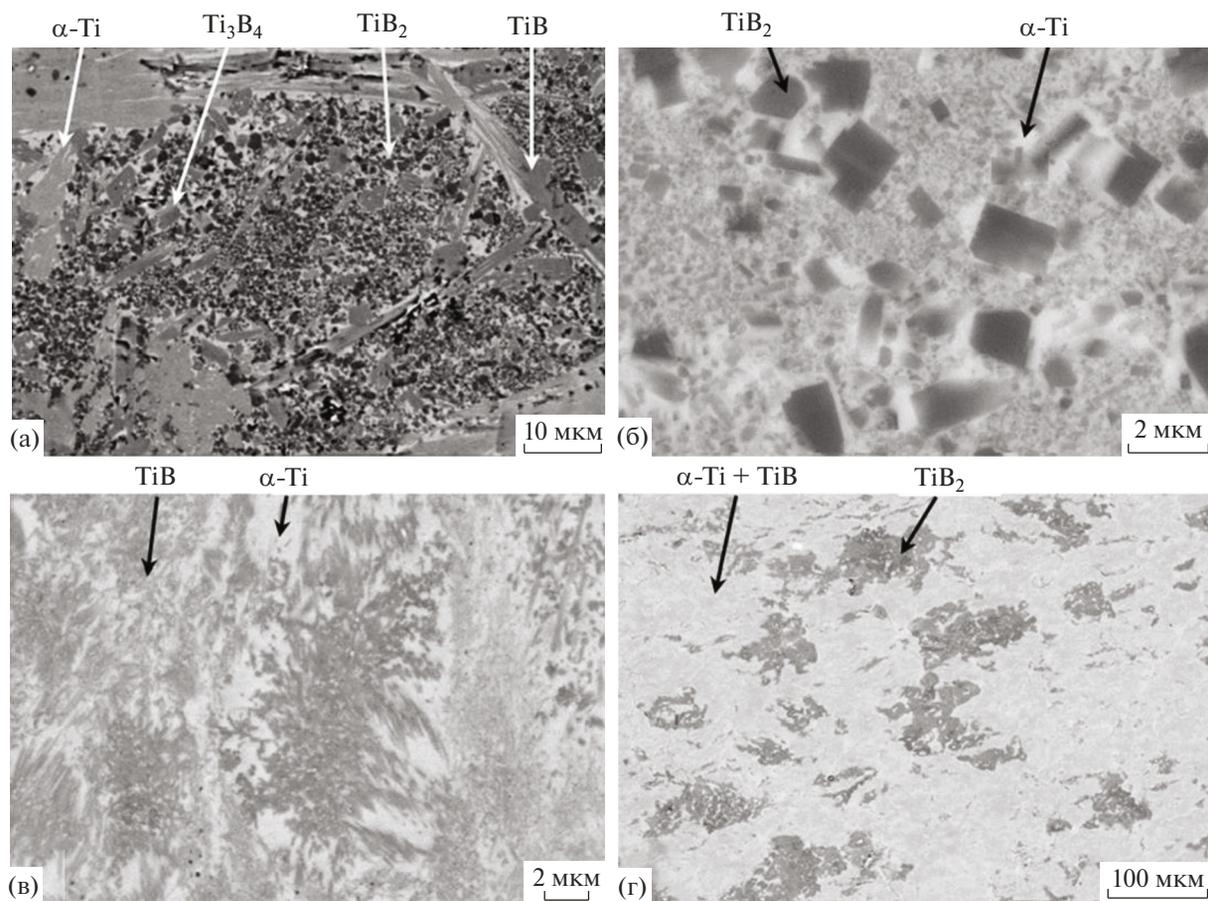


Рис. 4. Микроструктуры композитов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).

Таблица 5. Фазовый состав и характеристики композитов

Композит	Фазовый состав	Размер зерен, мкм			$\sigma_{сж}$, МПа	HV, ГПа
		TiB	Ti ₃ B ₄	TiB ₂		
1	Ti, TiB, Ti ₃ B ₄ , TiB ₂	1–50	5–10	0.5–2	950	17.0–18.5
2	Ti, TiB ₂	–	–	0.5–2	1200	14.0–16.0
3	Ti, TiB	0.1–1	–	–	1250	16.0–17.5
4	Ti, TiB, TiB ₂	0.1–2	–	0.1–1	1620	15.5–21.5

Ti–Al [23, 24], максимальная растворимость алюминия в титане составляет 7 мас. %. Вместе с тем, в псевдобинарной системе TiB₂–AlB₂ [25] наблюдается непрерывный ряд твердых растворов с изоморфным замещением атомов металлов. Следовательно, возможно как образование твердого раствора Al в металлической фазе TiO_x, так и формирование (Ti,Al)B₂ вследствие легирования Al фазы TiB₂. Существенное изменение параметров элементарной ячейки TiO_x в композитах 2 и 4 по сравнению с композитами 1 и 3 без добавки Al (табл. 4) свидетельствует в пользу первого предположения. Метрика элементарной ячейки TiB₂ во всех композитах в пределах точности анализа сохраняется постоянной и близка к значению, приведенному в базе PDF2 (card 000-35-0741). Таким образом, алюминий в композитах 2 и 4 входит в состав металлической связки.

Физико-механические характеристики композитов. В табл. 5 представлены физико-механические характеристики композитов 1–4. Увеличение содержания титановой связки повышает предел прочности на сжатие и уменьшает твердость композитов. Предел прочности при сжатии нелегированных композитов 1 и 3 составляет 950 и 1250 МПа, а легированных 2 и 4 – 1200 и до 1620 МПа соответственно.

Твердость по Виккерсу композита 2 составляет 14.0–16.0 ГПа, что ниже, чем твердость композита 1 (17.0–18.5 ГПа). Это обусловлено тем, что содержание титановой связки в легированном композите 2 выше, чем в нелегированном 1 (табл. 3). В легированном композите 4 также содержание титановой связки выше, чем в нелегированном 3. Композит 4 имеет значительный разброс значений микротвердости (15.5–21.5), что связано с более высоким содержанием Ti по сравнению с композитом 3, а также образованием агломератов из TiB₂ (рис. 4г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты показали, что малая добавка Al оказывает существенное влияние на фазовый состав, микроструктуру и механические характеристики металлокерамических

композитов Ti–B. Показано, что добавка алюминия в количестве 2 мас. %, уменьшает содержание низших боридов и увеличивает содержание TiB₂ и α -Ti в композитах. Это позволяет осуществлять целенаправленный синтез металлокерамических композитов и эффективно управлять их фазовым составом и микроструктурой. Методом РФА определены фазовый состав композитов, параметры кристаллической решетки титана в зависимости от концентрации Al.

Измерены предел прочности при сжатии и микротвердость полученных композитов. Показано, что композиты, легированные Al, вследствие повышенного содержания Ti-связки обладают более высокой прочностью при сжатии и низкой микротвердостью (HV).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ronald G. Munro.* Material Properties of Titanium Diboride // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2000. V. 105. № 5. P. 709–720.
2. *Cutler R.A.* Engineering Properties of Borides // Eng. Mater. Handbook: Ceramics and Glasses. V. 4 / Ed. Schneider S.J. Materials Park: ASM International 1991. P. 787–803.
3. *Raju G.B., Basu B.* Development of High Temperature TiB₂-based Ceramics // Key Eng. Mater. 2009. V. 395. P. 89–124.
4. *Zhang Xinghong, Xu Qianga, Han Jiecai, Kvanin V.L.* Self-Propagating High Temperature Combustion Synthesis of TiB/Ti Composites // Mater. Sci. Eng. 2003. V. 348. № 1–2. P. 41–46.
5. *Sytshev A.E., Chashechkin I.D., Rogachev A.S.* Structure and Mechanical Properties of SHS Cermets // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1992. V. 1. № 1. P. 141–146.
6. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
7. *Zhang L.C., Attar H.* Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites for Biomedical Applications // A Review: Adv. Eng. Mater. 2016. V. 18. № 4. P. 463–475.
8. *Hayat M.D., Singh H., He Z., Cao P.* Titanium Metal Matrix Composites // Composites, Part A. 2019. V. 121. P. 418–438.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.005>

9. *Питюлин А.Н.* Силовое компактирование в СВС-процессах // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика. Черно-голова: Территория, 2001. С. 333–353.
10. *Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П.* Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения // Физика горения и взрыва. 1978. № 3. С. 70–75.
11. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Штейнберг А.С., Щербаков В.А., Тавадзе Ф.Н., Тавадзе Г.Ф., Хвадзгвани А.И.* Твердый сплав: А.с. 1253159 (СССР). 1986.
12. *Tavazde G.F., Shteinberg A.S.* Production of Advanced Materials by Methods of Self-Propagating High-Temperature Synthesis // SpringerBriefs Series in Materials: N.Y.: Springer, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-35205-8>
13. *Murray J.L., Liao P.K., Spear K.E.* The B–Ti (Boron–Titanium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. № 7. P. 550–555.
14. *Богатов Ю.В., Щербаков В.А.* Влияние режимов смешения порошков Ti и B на характеристики смесей и микроструктуру СВС-композитов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. № 4. С. 44–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X2020-4-44-54>
15. *Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A.* Forced SHS Compaction of Ti–B Blends: Influence of Mixing Conditions and Sample Mass // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2020. V. 29. № 2. P. 100–103. <https://doi.org/10.3103/S106138622002003X>
16. *Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. 520 с.
17. *Вадченко С.Г., Мухина Н.И., Шукин А.С.* Исследование кинетики взаимодействия бора с расплавленным титаном. http://www.ism.ac.ru/events/ism2016/pdf/Vadchenko_2.pdf
18. *Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Щербаков В.А.* Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана // Перспективные материалы. 2020. № 3. С. 50–60. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-3-50-60>
19. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Crystallographic Computing System JANA2006: General features // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
20. *Crystallography Open Database.* <http://www.crystallography.net/cod>
21. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 269 с.
22. *Ковалев Д.Ю., Константинов А.С., Коновалихин С.В., Болоцкая А.В.* Фазообразование при СВС смеси Ti–B с добавкой Si₃N₄ // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 6. С. 33–39.
23. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 1 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. С. 225–227.
24. *Okamoto H.* Al–Ti (aluminum–titanium) // J. Phase Equilibria. 2000. № 21. P. 311. <https://doi.org/10.1361/105497100770340101>
25. *Zupanic F., Spaic S., Krizman A.* Contribution to Ternary System Al–Ti–B Part 2 – Study of Alloys in Al–AlB₂–TiB₂ Triangle // Mater. Sci. Technol. 1998. V. 14. № 2. P. 1203–1212.