

Структурообразование в порошковых материалах системы Ti-Al-O в условиях реакционного спекания

*Е. Коростелева, И. Николаев**

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

**rmkast97@gmail.com*

Аннотация. Представлены результаты реакционного спекания порошковых материалов системы Ti-Al-O, где присутствие кислорода обеспечивалось за счет использования оксида TiO₂. Соотношение компонентов рассчитывалось с учетом возможных протекающих реакций в данной системе элементов, включая возможные реакции образования алюминидов титана и реакции восстановления титана из оксида за счет замещения его алюминием. Было рассмотрено два варианта подготовки порошковых смесей: а) совместное перемешивание всех трех взаимодействующих компонентов; б) двухэтапное смешивание с предварительной механоактивацией порошков (Al+TiO₂) и последующим добавлением порошка титана. Показано, что способ смешивания компонентов, последовательность их введения в смесь играет важную роль при структурообразовании и объемных изменениях спеченных прессовок. Обнаружено, что предполагаемая реакция восстановления в двухкомпонентной смеси (Al+TiO₂) в выбранных условиях механоактивации не реализуется в полном объеме. Добавление к этой смеси порошка титана не приводило к возможным реакциям образования алюминидов титана при последующем спекании, а усадка спеченных образцов была в два раза ниже, чем у прессовок из обычной трехкомпонентной смеси Ti+ Al+TiO₂.

Ключевые слова: металлокерамические композиты, вакуумное спекание, реакция восстановления, структурно-фазовое состояние, объемные изменения.

1. Введение

Композиционные порошковые материалы на основе титана вызывают большой интерес благодаря уникальным свойствам, возникающим в результате синергетического эффекта сочетания свойств структурных элементов. Наиболее востребованными и актуальными являются металлокерамические композиты, где сочетание свойств металлов и керамики позволяет демонстрировать широкие возможности материала в различных областях применения [1–3]. Несмотря на большое количество исследований в этой области, остается открытым вопрос влияния некоторых сложных компонентов на структурно-фазовый состав и физико-механические характеристики порошкового композита на основе титана. К таким компонентам относятся оксиды как самого титана, так и других металлов (Al₂O₃, Fe₂O₃), с которым титан хорошо взаимодействует. В частности, соединение Al₂O₃ имеет близкие с титаном температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР), что решает проблему остаточных напряжений при обработке [4–7]. Кроме того, оксидная фаза в титановых композитах может присутствовать не только в качестве инертной добавки, но и участвовать в реакциях восстановления [4, 7]. Особенно это актуально при рассмотрении структурообразования композита в условиях неравновесных комбинированных технологий, связанных со спеканием и реакциями восстановления. Неоднозначность протекающих процессов затрудняет их феноменологическое описание и прогнозировать физико-химические свойства металлокерамических композитов. Проблема усугубляется еще и отсутствием адекватных моделей технологических совместных процессов спекания и восстановления, сопровождающихся сложными физико-химическими явлениями в неравновесных условиях в условиях высокоэнергетического воздействия [8]. Сложность формулирования таких моделей обусловлена недостатком экспериментальных исследований с более широким анализом влияния различных физико-химических параметров на формирование структуры порошкового композита с оксидной фазой в процессе вакуумного спекания. В связи с этим представленная работа позволяет расширить понимание некоторых моментов, которые

связаны с взаимодействием компонентов порошковых материалов на титановой основе с оксидными добавками в условиях реакционного спекания.

2. Методика эксперимента

В качестве объекта исследования была рассмотрена система Ti – Al – O, где присутствие кислорода обеспечивалось оксидом титана TiO₂. Для эксперимента были приготовлены смеси порошков с разной процедурой смешивания. В качестве порошковых материалов использовали порошки титана (ТПП8, с дисперсностью <125–160 мкм), алюминия (ПА-4, <100 мкм) и оксида титана (А-01, <25 мкм). Соотношение компонентов рассчитывалось с учетом возможных протекающих реакций в данной системе элементов, включая возможные реакции образования алюминидов титана и реакции восстановления титана из оксида за счет замещения его алюминием (мол.): $\text{TiO}_2 + 4/3\text{Al} = 2/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$. Причем, предполагаемое количество образованного оксида алюминия не должно превышать 10 вес.%. Исходя из этих предположений был определен экспериментальный состав порошковой смеси, состоящий из 5.3 вес.% Al, 11.7 вес.% TiO₂, остальное – Ti.

Поскольку важным моментом при спекании порошкового материала из взаимодействующих компонентов является состояние их межчастичных контактов, то особое внимание было уделено процедуре смешивания, включая последовательность введения взаимодействующих компонентов. В нашем случае смешивание осуществляли в двух вариантах, используя стационарный режим в аксиальном смесителе и динамический режим в активаторе. Для механоактивации использовали высокоскоростную планетарную мельницу «Активатор-2S» (Новосибирск, НТК «Активатор»). В первом варианте проводили смешивание компонентов порошковой смеси Ti+Al+TiO₂ в аксиальном смесителе в течение 4 часов с последующей обработкой в активаторе с режимом 40 g на протяжении 20 мин. Во втором варианте способ смешивания был разбит на два этапа: а) предварительное смешивание двухкомпонентной смеси (Al+TiO₂) в течение 4 часов в стационарном смесителе с последующим динамическим смешиванием в активаторе (40 g, 20 мин.); б) добавление порошка титана к активированной смеси (Al+TiO₂) с простым смешиванием в течение 2 часов.

Полученные смеси прессовали с использованием цилиндрической пресс-формы с плавающим пуансоном высотой 10–15 мм и диаметром 10 мм. Исследуемые образцы с начальной пористостью 30–35% спекали в вакуумной печи с выдержкой 60 мин при температуре 1150 °С. Поскольку скорость нагрева в реагирующих системах с образованием соединений имеет большое значение, то для прессовок из элементарных порошков с участием чистого алюминия интенсивность нагрева варьировалась на разных этапах спекания: от комнатной температуры до 450–500 °С приращение температуры было со скоростью 5–10 °/мин; далее с 450–500 °С нагрев замедляли до 2–4 °С/мин до достижения заданной температуры спекания. Такой двухэтапный нагрев обусловлен тем, что при сохранении высокой скорости нагрева (5–10 °С/мин) при достижении температуры образования жидкой фазы алюминия (650–670 °С) происходит ее бурное выделение, и она не успевает равномерно растекаться по всему объему, формируя высокий градиент концентраций алюминия. В результате могут сформироваться препятствующие дальнейшему взаимодействию промежуточные фазы в виде «жестких» каркасов. Замедление скорости нагрева дает возможность сбалансировать приток внешней тепловой энергии и потенциальный вклад экзоэффекта. В этом и состоит регулируемое спекание.

Структурные исследования были проведены с использованием оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа (оптический микроскоп AXIOVERT-200MAT, рентгеновский дифрактометр XRD-6000, CuK_α-излучение). Анализ фазового состава проведен с

использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Дополнительным косвенным показателем структурно-фазовых изменений в спеченных порошковых материалах являются изменения объема спекаемых прессовок и трансформация поровой структур. Поэтому были рассчитаны изменения пористости и объема.

3. Результаты и их обсуждение

Спекание прессовок из порошковых композиций $\text{Ti}+\text{Al}+\text{TiO}_2$ показало заметное влияние способа смешивания на объемную усадку образцов (Рис.1.). Разница в изменении объемов при одной и той же температуре спекания составляла более чем в два раза. Такое поведение можно объяснить характером распределения и физико-химическими особенностями зон контактов используемых порошковых компонентов в первом и втором варианте смешивания. Отдельная дополнительная механоактивация пары порошковых компонентов ($\text{Al}+\text{TiO}_2$) формирует свою конфигурацию межчастичных контактов, что может отражаться на условиях контактного взаимодействия. Появляются дополнительные поверхности не только за счет диспергирования порошковых частиц, но и за счет внутривчастичных границ (межкристаллитных) как элемента внутренней дефектной структуры. Не исключено и частичное фазообразование.

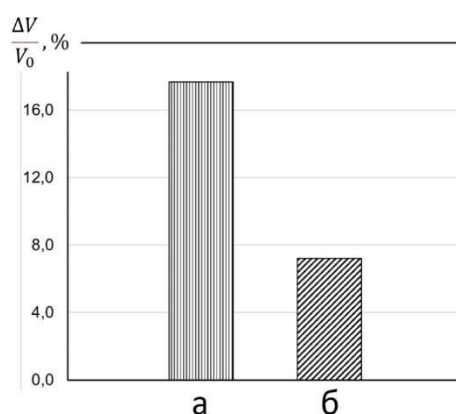


Рис.1. Объемные изменения спеченных прессовок из порошковых смесей: (а) совместное смешивание компонентов $\text{Ti} + \text{Al}+\text{TiO}_2$; (б) двухэтапное смешивание композиции $\text{Ti} + (\text{Al}+\text{TiO}_2)$.

Анализ фазового состава предварительно обработанной в активаторе порошковой смеси ($\text{Al}+\text{TiO}_2$), используемого во втором варианте смешивания, приведен в Таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав предварительно обработанной смеси ($\text{Al}+\text{TiO}_2$) в активаторе			
Соотношение порошковых компонентов в смеси	Фазовый состав после МА, вес. %		
69% TiO_2 +31% Al	TiO_2 65	Al 30	Al_2O_3 5

Как видно из результатов, представленных в Таблице 1, ожидаемой полноценной реакции восстановления $\text{TiO}_2 + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$ в условиях используемых режимов механоактивации не произошло, хотя и образовалось небольшое количество оксида алюминия, но заметного количества высвободившегося титана не было зафиксировано. Причина здесь может быть и в низкой энергоемкости самой реакции, и в недостаточно «жесткой» механоактивации. С другой стороны, процесс предварительной динамической обработки привел к изменению конфигурации контактных зон между частицами (Рис.2.), что отразилось на характере протекания реакционно-диффузионных процессов при последующем спекании.

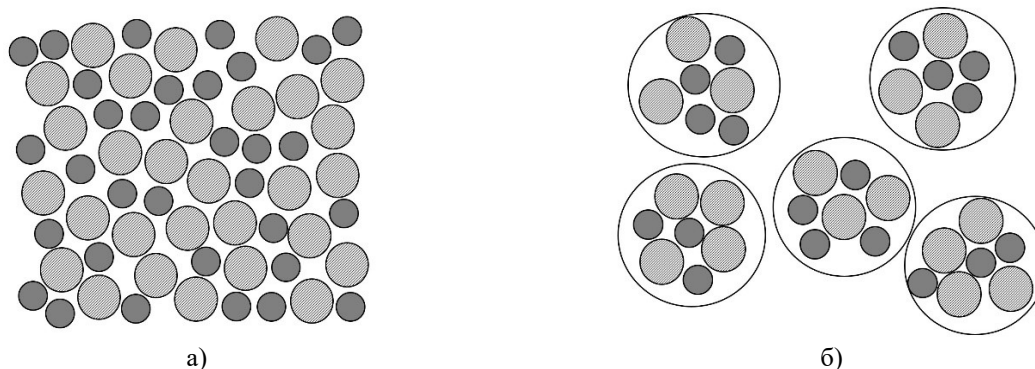


Рис.2. Схема, иллюстрирующая агломерирование порошков в процессе механоактивации (а) исходное состояние порошковых компонентов Al+TiO₂; (б) агломераты композиции (Al+TiO₂).

В результате, при спекании в контактной зоне сопряженных частиц Ti и (Al+TiO₂) реакционные процессы могут происходить с торможением или вообще блокироваться. Так как в системе титан-алюминий присутствует заметная область твердого раствора алюминия в титане, то практически весь активированный алюминий в процессе спекания переходит в твердый раствор в титане. Там же может быть растворен и кислород. На это указывает результат рентгенофазового анализа спеченных образцов из смеси (Al+TiO₂) + Ti, где основной фазой является фаза на основе титана (до 99%), и дополнительно отмечены отдельные рефлексy алюминия (не более 1 %). Оксидных фаз не зарегистрировано ни в исходном состоянии (TiO₂), ни как продукт реакции (Al₂O₃). При формировании твердых растворов в порошковых системах с заметной взаимной растворимостью компонентов, к которым относится и система Ti – Al, может происходить увеличение объема кристаллитов [9], что в свою очередь может уменьшать итоговую усадку прессовки в целом после спекания, даже если она состоит практически из одной металлической матрицы (Рис. 1, столбец б.).

В случае простого одноэтапного смешивания всех порошковых компонентов формируется более разнообразный фазовый состав (Таблица 2).

Таблица 2. Фазовый состав спеченных образцов из смеси Ti+Al+TiO₂

Совместное смешивание компонентов	Обнаруженные фазы после спекания	Содержание фаз, вес.%
83% Ti+5.3% Al+11.7% TiO ₂	Ti	60
	TiAl	15
	Ti ₂ O	22
	Al ₂ O ₃	3

В отличие от двухэтапной процедуры смешивания, в данном случае все компоненты имели более широкий набор вариантов межчастичных контактов, включая ситуацию с соответствующей пропорцией оксида титана и алюминия, которая может спровоцировать реакцию восстановления при нагреве. Так как титан находится в избытке, то основная его часть не участвует в реакциях, выступая основой для твердого раствора, и остается основной фазой после спекания. Алюмотермическая реакция восстановления титана из оксида TiO₂ не реализуется полностью, а завершается на промежуточной стадии TiO₂ → Ti₂O. Доля фазы Ti₂O доходит до 22 вес.%. Часть алюминия реагирует с титаном с образованием моноалюминида титана TiAl. Оксид Al₂O₃ также формируется, но в незначительном количестве (не более 3%), часть алюминия может перейти как в твердый раствор в титане, так и в моноалюминид.

Структура, сформированная при спекании таких прессовок, приведена на Рис.3.

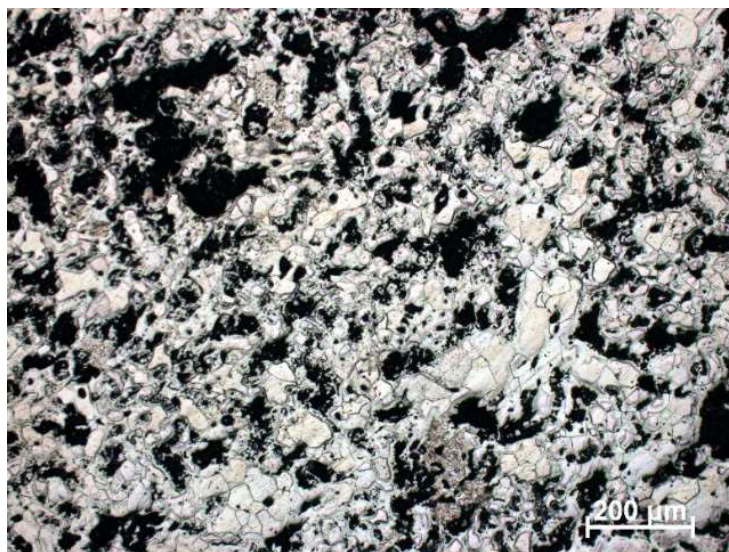


Рис.3. Микроструктура спеченных образцов из порошковой смеси $Ti + Al+TiO_2$ с одновременным смешиванием всех компонентов.

В данном случае наблюдается большой объем вторичной пористости, которая образовалась за счет миграции жидкого алюминия и его взаимодействия с титаном и оксидом титана. Кроме того, по периферии титановых зерен могут находиться зерна алюминидов титана и оксида титана Ti_2O .

4. Заключение

В результате проведенных исследований спеченных порошковых материалов системы $Ti - Al - O$ было показано, что процедура подготовки смеси из взаимодействующих компонентов играет заметную роль в структурообразовании спеченного композита. Несмотря на динамическую обработку реакционной смеси ($Al+TiO_2$) в активаторе с режимом 40 g на протяжении 20 мин, реализовать полноценную реакцию восстановления не получилось, так как условия оказались несколько «мягкими» для этой металлотермической композиции. При последующем добавлении к двухкомпонентной активированной смеси порошка титана спеченные прессовки ($Al+TiO_2$) + Ti демонстрируют усадку (уменьшение своего объема и сокращение пористости) меньше чем в два раза по сравнению с объемными изменениями спеченных прессовок из смеси $Al+TiO_2+Ti$, где компоненты смешивались одновременно. Различие в объемных деформациях отражает существенную разницу в фазовом составе спеченных прессовок. При одновременном смешивании всех трех компонентов в порошковой смеси распределение частиц компонентов таково, что позволяет частично реализовывать реакции восстановления с образованием Al_2O_3 , синтез интерметаллидов ($TiAl$) и перераспределение кислорода в титане из TiO_2 в Ti_2O . При двухэтапной процедуре смешивания предварительная механоактивация ($Al+TiO_2$) вместо стимулирования реакционных процессов при последующем спекании наоборот тормозит эти реакции, гарантируя лишь диффузионные процессы с формированием широкого ряда твердых растворов на основе титана.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и средств субсидии Администрации Томской области (грант № 22-13-20031), <https://rscf.ru/project/22-13-20031>

5. Литература

- [1] Leyens C., Peters M., *Titanium and titanium alloys*. (Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH Co., 2003).
[http://www.eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS&COMPONENTS/Pressure_vessels/edited_by_C._Leyens_and_M._Peters.-Titanium_and_Titanium_Alloys-Wiley-VCH\(2001\).pdf](http://www.eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS&COMPONENTS/Pressure_vessels/edited_by_C._Leyens_and_M._Peters.-Titanium_and_Titanium_Alloys-Wiley-VCH(2001).pdf)
- [2] Falodun O.E., Obadele B.A., Oke S.R., Okoro A.M., Olubambi P.A., *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **102**, 1689, 2019; doi: 10.1007/s00170-018-03281-x
- [3] Kolli R.P., Devaraj A.A., *Metals*, **8**(7), 506, 2018; doi: 10.3390/met8070506
- [4] Yeh Ch.-L., Ke Ch.-Y., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **30**, 2510, 2020; doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65397-3
- [5] Yeh C.L., Ke C.Y., *Ceram. Int.*, **44**, 16030, 2018; doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.040
- [6] Cai Z.H., Zhang D.L., *Mater. Sci. Eng., A*, **419**, 310, 2006; doi:10.1016/j.msea.2006.01.030
- [7] Кобяков В.П., Зозуля В.Д., Сичинава М.А., Сачкова Н.В., Беликова А.Ф., Ковалев Д.Ю., *Физика горения и взрыва*, **41**(4), 60, 2005;
- [8] Евстигнеев В.В., Филимонов В.Ю., Кошелев К.Б., *Физика горения и взрыва*, **43**(2), 52, 2007; <https://www.sibran.ru/upload/iblock/2de/2de790e1e392dc4aeec1779170b073a2.pdf>
- [9] Савицкий А.П., *Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами*. (Новосибирск: Наука, 1991).