УДК 621.762

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМЕ Al–Ti–Zn

В.В.КАМИНСКИЙ¹, С.Ю.ПЕТРОВИЧ², В.А.ЛИПИН³

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

Двойные интерметаллиды – алюминиды титана (TiAl, Ti₃Al), добавленные в сплавы, заметно повышают их прочностные и специальные свойства. Наиболее перспективным направлением получения интерметаллидов являются механохимические технологии, включающие механическое легирование сплавов. Механическое легирование позволяет ввести в металлическую матрицу значительно более мелкие частицы, чем можно добиться с помощью стандартных технологий порошковой металлургии. Помимо механического синтеза, способом получения интерметаллидов на основе алюминия является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений. Синтез был осуществлен по многостадийной схеме: приготовление порошка титана и алюминия, их смешивание; синтез интерметаллида Al₃Ti методом СВС в вакууме с последующей механической активацией стехиометрических шихт. Целью работы являлось изучение динамики развития нанодисперсных фаз в процессе синтеза при механолегировании. Была рассчитана мощность, поглощаемая единицей массы материала за разное время обработки шихты. При уровне удельной мощности (дозы) механообработки 3,5 кДж/г достигается максимальное содержание интерметаллида в получаемом материале. Благодаря этим расчетам и данным, полученным в ходе рентгенофазового анализа, определена зависимость изменения содержания тройных интерметаллидов в конечном продукте от поглощаемой мощности. В результате выполненных исследований с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеновского анализа было установлено, что методом механолегирования порошков в системе Al–Ti–Zn могут быть получены наноструктурированные интерметаллиды Ti₄ZnAl₁₁ и Ti₂₅Zn₉Al₆₆ с размером нанодисперсных фаз менее 12 нм, причем с увеличением продолжительности в условиях эксперимента доля последнего достигает 74 % от массы образца.

Ключевые слова: механохимия; механолегирование; порошковые материалы; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; алюминиевые сплавы; алюминий; титан; цинк

Как цитировать эту статью: Каминский В.В. Получение интерметаллидов в системе Al–Ti–Zn / В.В.Каминский, С.Ю.Петрович, В.А.Липин // Записки Горного института. 2018. Т. 233. С. 512-517. DOI: 10.31897/PMI.2018.5.512

Введение. Металлические соединения на основе алюминия, входя в состав алюминиевых, магниевых и титановых сплавов, оказывают большое влияние на их прочностные и специальные свойства – износостойкость, коррозионностойкость, жаропрочность. Наибольший эффект достигается при наличии в сплаве двойных и тройных металлических соединений в виде интерметаллидов. Интерметаллиды могут присутствовать в структурно-свободном состоянии, входить в структуру эвтектик или находиться в форме рассеянных частиц, выделившихся в процессе дисперсионного распада закаленных сплавов [1, 2, 4, 5, 10-15].

Двойные интерметаллиды – алюминиды титана (TiAl, Ti₃Al), добавленные в сплавы, заметно повышают их прочностные и специальные свойства. Сплавы, легированные алюминиды титана, применяют там, где нужно получить наиболее легкую конструкцию в сочетании с необходимой прочностью (авиационная техника, ракетостроение), а также, где необходимы высокие жаропрочность и сопротивление коррозии (химическая промышленность и судостроение) [6].

Тройные металлические соединения также оказывают существенное влияние на механические свойства некоторых алюминиевых сплавов, в частности, могут существенно изменить модуль упругости [3].

Образование интерметаллидов, их концентрация, величина и морфология их зерен существенно зависят от химического состава сплава – наличия и содержания в требуемой пропорции необходимых металлических компонентов – и режима кристаллизации сплава. Имеется лишь ограниченная возможность воздействовать на эти параметры в процессе плавления и кристаллизации расплава.

Порошковая металлургия открывает широкие возможности создания искусственных («синтетических») сплавов, упрочненных двойными или тройными интерметаллидами, что может быть реализовано введением в порошки чистого алюминия (а также титана или цинка) или малолегированных его сплавов заранее синтезированных порошков интерметаллидов заданного хи-

мического состава. При этом система может значительно отличаться от равновесной и содержать существенно большее, чем в классической диаграмме состояния, количество упрочняющих фаз. Это содержание определяется только интересами исследователя и получаемым после термопластической обработки смеси комплексом прочностных и служебных характеристик.

Кроме того, упрочнение алюминиевого сплава алюминийсодержащим упрочняющим компонентом, основную долю которого составляет алюминий, позволяет получать более однородный композиционный материал в противоположность упрочнению «неродственными» фазами – карбидами, нитридами, оксидами, боридами и т.д. кремния, хрома, вольфрама и других металлов.

Термопластическая обработка смеси порошков алюминия с интерметаллидами, несомненно, приведет к некоторому изменению в количестве и фазовом составе последних, поскольку они частично растворяются в сплаве, однако все это нуждается в экспериментальной апробации.

Для изучения возможности упрочнения различных сплавов алюминия, содержащих титан или цинк, предпринята попытка создания тройных интерметаллидов, состоящих из этих трех металлов.

Наиболее перспективным направлением получения интерметаллидов являются механохимические технологии, включающие механическое легирование сплавов. Механическое легирование позволяет ввести в металлическую матрицу частицы значительно более мелкие, чем можно добиться посредством стандартных технологий порошковой металлургии. Процесс реализуется при высокоскоростной обработке элементарных порошков или порошков простых сплавов в размольных аппаратах высокой удельной мощности. Чередование разрушения частиц и их сварки в сочетании с усиливающей диффузией деформацией все больше и больше гомогенизирует порошки, приводя в конечном итоге к образованию нового сплава. Обработка металлических и керамических порошков в высокоэнергетических аппаратах позволяет достичь четырех взаимосвязанных эффектов – диспергирование, активация поверхности, механическое образование сплавов, механохимическое образование соединений. Наблюдаемые механохимические реакции приводят к возникновению новых соединений, появление которых совершенно невозможно в реакциях, стимулированных, например, только температурным фактором [3, 7].

Методы исследования. Помимо механического синтеза, существует способ получения интерметаллидов на основе алюминия – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений. Этот технологический процесс основан на экзотермической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения. Для СВС реагенты используются в виде порошков. Вопрос о процессах, происходящих в системе Al–Ti и более сложных системах, определяющих фазовый состав и структуру конечного продукта, остается малоизученным [1, 7].

Цель работы – изучение возможности синтеза тройных интерметаллидов в системе Al–Ti–Zn, в частности $Al_{11}Ti_4Zn$ и $Al_{66}Ti_{25}Zn_9$, из порошкообразных материалов с использованием методов механохимии и СВС и определение условий для их получения.

Синтез был осуществлен по оригинальной многостадийной схеме: приготовление порошков титана и алюминия, их смешивание; синтез интерметаллида Al_3Ti методом СВС в вакууме с последующей механической активацией стехиометрических шихт.

На первой стадии измельчением в воде в атриторе стандартной конструкции [3] из титанового порошка марки ТПП-8 фракции 0-160 мкм был получен тонкодисперсный порошок. Обезвоживание порошка осуществлялось сначала фильтрованием на вакуумном фильтре, затем сушкой при температуре 100-105 °С в течение нескольких часов. Из высушенного тонкодисперсного порошка была выделена заданная фракция 0-63 мкм.

После этого в необходимой пропорции смешивался порошок алюминия марки ПА-4 фракции 0-63 мкм с порошком титана в шаровой мельнице и прессовался в таблетки под давлением 300 МПа.

Далее был проведен сам синтез интерметаллида Al_3Ti из таблеток методом СВС в вакууме. Установка для проведения СВС в вакууме состоит из стальной герметичной реторты с водоохлаждаемой верхней крышкой, помещенной в лабораторную печь сопротивления СШОЛ-2,5, вакуум-насоса, масляной ловушки, расширительной склянки, вакуумных шлангов и вентилях. Контроль глубины вакуума производится мановакуумметром ОБМВ1-100. Реторта была заполнена ровными слоями прессованных таблеток, пересыпанных глиноземом.

Рис. 1. Шихта, соответствующая составу интерметаллида $\text{Al}_{66}\text{Ti}_{25}\text{Zn}_9$: а – исходная смесь; б – после 4 кс обработки содержание $\text{Al}_{66}\text{Ti}_{25}\text{Zn}_9$ 66 % по массе; в – после 8 кс обработки содержание $\text{Al}_{66}\text{Ti}_{25}\text{Zn}_9$ 74 % по массе

Динамика развития нанодисперсных фаз в процессе синтеза при механолегировании исследовалась рентгенофазовым методом с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance с вертикальным θ - θ -гониометром на β -фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр), регистрация дифракционной картины проводилась высокоскоростным детектором LynxEye (угол захвата $3,2^\circ$) фирмы «Bruker», шаг сканирования $0,02^\circ$ по 2θ и время накопления сигнала 0,7 с/шаг. Режимы работы трубки $U = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$. Съемка велась с фокусировкой по Бреггу – Брентано при вращении образцов (30 об/мин). Обработка полученных рентгенограмм производилась с помощью пакета программ DiffractionPlus фирмы «Bruker».

Фазовый состав определяли путем сравнения набора межплоскостных расстояний экспериментально полученной рентгенограммы с рентгенометрическими данными фаз порошковой базы PDF-2 (ICDD). Дальнейшая обработка дифракционных данных осуществлялась по методу Ритвельда с помощью программы Diffraction Plus Topas. Метод основан на построении модельной дифрактограммы, в которой учитываются все особенности структуры фазовых составляющих изучаемого объекта и инструментальные параметры съемки, и сравнительном анализе ее с экспериментальной картиной рассеяния. Путем уточнения профильных (параметры ячейки, сдвиг нуля и параметр преимущественной ориентировки) и структурных параметров модели (координаты и заселенности атомов) в ходе ряда итераций добивались наилучшего соответствия наблюдаемой и расчетной дифракционной картины. Добротность обработки (Goodness of Fit) показывает критерий $GOF = R_{wp}/R_{exp}$, характеризующий несоответствие модели экспериментальным данным. Уточнение проводилось до тех пор, пока значение GOF не превышало 1,5–2,5 %. В результате расчета по Ритвельду были определены количества фаз и размер их кристаллитов.

Изменения размера частиц порошка после активации фиксировались также с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки SUPRA 55VP-25-78.

В результате эксперимента было установлено, что при осуществлении СВС имеет место высокоскоростной характер реакции образования Al_3Ti : после продолжительного нагрева до 220 °С в течение 2 ч температура пространства внутри реторты поднималась в течение 80 с до 870 °С.

После нагрева материал приобрел неравномерную структуру, которая представляет собой прочное «ядро» и хрупкую «скорлупу». По данным рентгеновского анализа «ядро» состояло на 90 % из Al_3Ti , а «скорлупа» на 65 % из Al_3Ti . Этот интерметаллид получился наноструктурированным с размерами кристаллитов ≈ 40 –90 нм.

«Ядра» материала были измельчены в вибрационной мельнице до фракции 0–63 мкм. Из порошков

Рис.2. Шихта, соответствующая составу интерметаллида $Al_{11}Ti_4Zn$: а – исходная смесь; б – после 4 кс обработки содержание $Al_{11}Ti_4Zn$ 26 % по массе; в – после 8 кс обработки содержание $Al_{11}Ti_4Zn$ 54 % по массе

сплава 88,4 Al–11,6 Zn (в процентах по массе), цинка ПЦ1 и Al_3Ti были приготовлены шихты из расчета получения интерметаллидов $\text{Al}_{11}\text{Ti}_4\text{Zn}$ и $\text{Al}_{66}\text{Ti}_{25}\text{Zn}_9$. Механолегирование шихт осуществлялось в атриторе по методике [3] стальными шарами диаметром 7–10 мм общей массой 20 кг на 1150 г порошковой смеси. Каждая порошковая смесь была обработана по 8 кс.

Характерные участки дифрактограмм при различном времени активации представлены на рис.1 и 2.

В ходе высокоэнергетической механической обработки обнаружено возникновение и увеличение до 74 % по массе и более содержания тройного интерметаллида $\text{Al}_{66}\text{Ti}_{25}\text{Zn}_9$ (см. рис.1), размер частиц которого 0–40 мкм (рис.3). Эти частицы состояли из нанокристаллических кластеров не более 3–4 нм на любой стадии обработки. Во второй смеси содержание интерметаллида $\text{Al}_{11}\text{Ti}_4\text{Zn}$ достигло 54 % по массе (после 8 кс обработки), размер кластеров составил от 5 до 12 нм.

Сопоставление морфологии и дисперсности исходных шихт и продуктов их обработки в течение 8 кс (рис.3) показало существенное уменьшение размеров частиц при незначительном изменении их формы. Это характерно для обоих изученных интерметаллидов.

Гранулометрический состав порошков $\text{Al}_{11}\text{Ti}_4\text{Zn}$ до и после механообработки был проанализирован на лазерном дифрактометре Microsizer 201A в среде 1 %-ного раствора виннокислого калия в дистиллированной воде, являющегося ингибитором коррозии порошков на основе алюминия в воде. Результаты определения гранулометрического состава порошков $\text{Al}_{11}\text{Ti}_4\text{Zn}$ приведены на рис.4.

Энергетическими характеристиками механолегирования являются энергонапряженность – отношение полезной мощности размольного аппарата к массе обрабатываемого материала и доза – удельная энергия, поглощаемая единицей массы материала при механической обработке. На рис.5

Рис.3. РЭМ-изображение порошковой шихты, соответствующей составу интерметаллида $\text{Al}_{11}\text{Ti}_4\text{Zn}$ до (а) и после механолегирования в течение 8 кс (б)

Рис.4. Интегральные кривые гранулометрического состава порошков $\text{Al}_{11}\text{Ti}_4\text{Zn}$ до (1) и после (2) механолегирования

Рис.5. Зависимость содержания $\text{Al}_{66}\text{Ti}_{25}\text{Zn}_9$ от дозы высокоэнергетической механической обработки

представлена зависимость изменения содержания $\text{Al}_{66}\text{Ti}_{25}\text{Zn}_9$ от дозы высокоэнергетической механической обработки. Из полученных данных следует, что при уровне удельной мощности (дозы) механообработки 3,5 кДж/г достигается максимальное содержание в получаемом материале.

Полученные интерметаллидные соединения были использованы в качестве легирующей (на уровне 3–7 % по массе) добавки к порошковому сплаву марки Д16 (системы Al–Cu–Mg–Mn) для термопластической переработки изготовленных смесей методом горячей экструзии с получением упрочненных прутковых заготовок [9].

Выводы

1. Установлена принципиальная возможность получения в системе Al–Ti–Zn методом механолегирования порошков наноструктурированных интерметаллидов $\text{Al}_{66}\text{Ti}_{25}\text{Zn}_9$ и $\text{Al}_{11}\text{Ti}_4\text{Zn}$.
2. По предлагаемой методике был синтезирован наноструктурированный интерметаллид $\text{Al}_{66}\text{Ti}_{25}\text{Zn}_9$ с размером нанодисперсных фаз 3–4 нм; причем при уровне удельной мощности (дозы) механообработки 3,5 кДж/г его доля в материале может достигать 74 % по массе и более.
3. Синтез интерметаллида $\text{Al}_{11}\text{Ti}_4\text{Zn}$ методом механолегирования по той же методике протекает менее интенсивно: при том же уровне дозы механообработки его доля достигает лишь 54 % по массе. Размер нанодисперсных фаз 5–12 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евстигнеев В.В. Два механизма структурообразования в гетерогенной порошковой смеси Ti–Al при синтезе в режиме теплового взрыва / В.В.Евстигнеев, В.Ю.Филимонов, С.Н.Василенко // Ползуновский вестник. 2004. № 1. С. 239–243.
2. Ермилов А.Г. Предварительная механоактивация / А.Г.Ермилов, Е.В.Богатырева. М.: Изд. дом МИСиС, 2012. 135 с.
3. Закономерности возникновения и изменения наноразмерных упрочняющих фаз в механолегированных порошках системы Al–Mg–Mn–Ti / М.В.Троцкий, С.Ю.Петрович, В.Д.Андреева, В.А.Липин // Сборник докладов МНПК в рамках недели науки СПбПУ. Ч. 1. СПб: Изд-во Политехнического университета, 2014. С. 137–141.
4. Контроль энергии измельчения и механоактивации планетарной мельницы АГО-3 / М.П.Бороненко, В.В.Лавриков, А.Е.Серегин, П.А.Юрукин, Р.Ф.Юхимук // Вестник Юргинского государственного университета. 2016. № 2 (41). С. 7–16.
5. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения / В.Г.Гопиенко, С.Ю.Петрович, В.П.Черепанов, И.Б.Гриценко, В.А.Баранов / Под ред. А.И.Рудской. СПб: Изд-во Политехнического университета, 2012. 356 с.
6. Структура, фазовый состав и свойства перспективных Al-сплавов с Ti, Zr после их высокоскоростного деформирования в твердом и жидком состояниях / Е.А.Козлов, И.Г.Бродова, Д.В.Башлыков, Т.Н.Яблонских, Е.В.Абакшин // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 87. № 3. С. 34–45.
7. Сурков В.А. Анализ методов получения интерметаллидов p, d-металлов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 10. С. 27–33.
8. Третьяков К.В. Фазовые и структурные превращения в алюминиды переходных металлов Fe, Co и Ni при механохимическом синтезе и механоактивации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук / Московский государственный университет. М., 2006. 139 с.
9. Хмелевская В.Б. Получение и применение наноматериалов и наноструктурирования для повышения работы механизмов / В.Б.Хмелевская, Е.С.Мосейко, М.Б.Мяконьков. СПб: Изд-во Политехнического университета, 2012. 140 с.
10. Bozic D. Nanocomposites with unique properties and applications in medicine and industry / D.Bozic, B.Dimcic. Rijeka: InTech, 2011. 360 p.
11. Intermetallics Synthesis in the Fe–Al System via Layer by Layer 3D Laser Cladding / I.Shishkovsky, F.Missemer, N.Kakovkina, I.Smurov // Crystals. 2013. № 3. P. 517–529.
12. Gnanapoongothai T. First-principle study on lithium intercalated antimonides Ag_3Sb and Mg_3Sb_2 / T.Gnanapoongothai, R.Murugan, B.Palanivel // Ionics. 2014. Vol. 21. № 5. P. 1351–1361.
13. Nanocomposite Formation in the Fe_2O_3 –M (M = Al, Ti, Zn, Cu) / C.H.Lee, S.H.Lee, S.Y.Chun, S.J.Lee, Y.S.Kwon // Systems by Mechanical Alloying: Materials Science Forum. 2004. Vol. 449–452. P. 253–256.
14. The influence of alloying additions on interaction of aluminum alloys with aqueous media / A.Yu.Baimakov, S.Yu.Petrovich, V.A.Lipin, A.L.Shahmin, R.A.Seytenov // Light Metals. The Minerals, Metals and Materials Society. 2015. P. 387–391.
15. Zolotarevsky V.S. Casting Aluminium Alloys / V.S.Zolotarevsky, N.A.Belov, M.V.Glazoff. Amsterdam: Elsevier, 2007. 530 p.

Авторы: В.В.Каминский, инженер, kam-vladimiro@yandex.ru (Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия), С.Ю.Петрович, заведующий лабораторией, lmpa2010-new@mail.ru (Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия), В.А.Липин, д-р техн. наук, заведующий кафедрой, vadim.lipin@rambler.ru (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 11.09.2017.

Статья принята к публикации 14.05.2018.