

ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА В УСЛОВИЯХ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

И. В. Милюкова, П. Ю. Гуляев, В. И. Иордан, Т. С. Сыч

Работа выполнена частично при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (задание № 2014/505) и РФФИ (грант № 15-42-00106).

Введение

Технология получения керамических материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) основана на прямом синтезе тугоплавких неорганических соединений и интерметаллидов, сопровождающегося волновым процессом горения в гетерогенной порошковой смеси [1–3]. Большой интерес вызывают СВС-соединения на основе алюминидов титана, обладающие малым удельным весом, высокой жаростойкостью и конкурирующие с соединениями на основе алюминидов никеля [1].

Цель работы заключалась в исследовании влияния дисперсности, удельной поверхности и режима теплового взрыва на изменение условий теплоотвода, на реакционную способность гетерогенной системы и свойства полученных продуктов СВС на основе эквивалентного алюминидов титана.

Методика и результаты экспериментов

Смеси для спекания были приготовлены смешиванием в течение 4–5 часов порошков титана марок ПТК, ПТОМ, ПТС и алюминия марки АСД-4 (средние размеры Al и мелких частиц ПТОМ – порядка 30 мкм, средних частиц ПТС – порядка 50–60 мкм и крупных частиц ПТК – свыше 100 мкм). Заготовки были спрессованы в виде цилиндров 30x10 мм давлением ~ 24,5 МПа на гидравлическом прессе, затем выдерживались в вакууме 30 минут, и окончательно спекались при температуре 900–1000 °С в вакуумной шахтной электропечи. Металлографические шлифы готовились механической шлифовкой и последующей полировкой на бумаге с алмазными пастами.

При нагреве образцов смесей в режиме теплового взрыва во всех случаях после достижения температуры плавления алюминия 660 °С происходил резкий подъем температуры до температур образования фаз (рис. 1): 1250 °С (TiAl_2) – с применением ПТОМ, 1375 °С (TiAl_3) – с применением ПТС, 1475 °С (TiAl) – с применением ПТК. Связь температур с интерметаллическими фазами устанавливалась по диаграмме фазовых состояний системы Ti-Al [1].

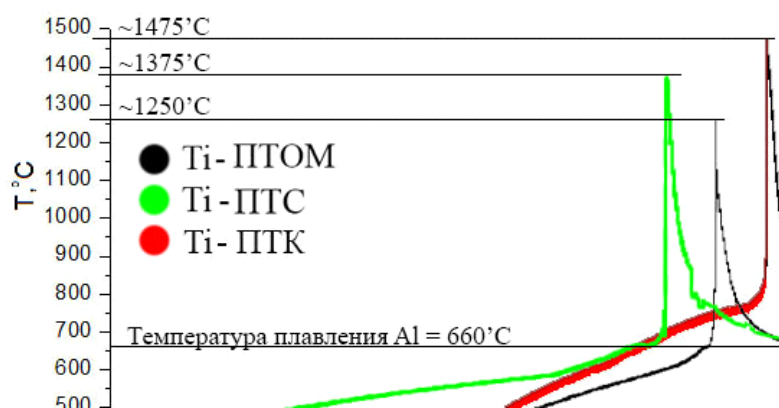


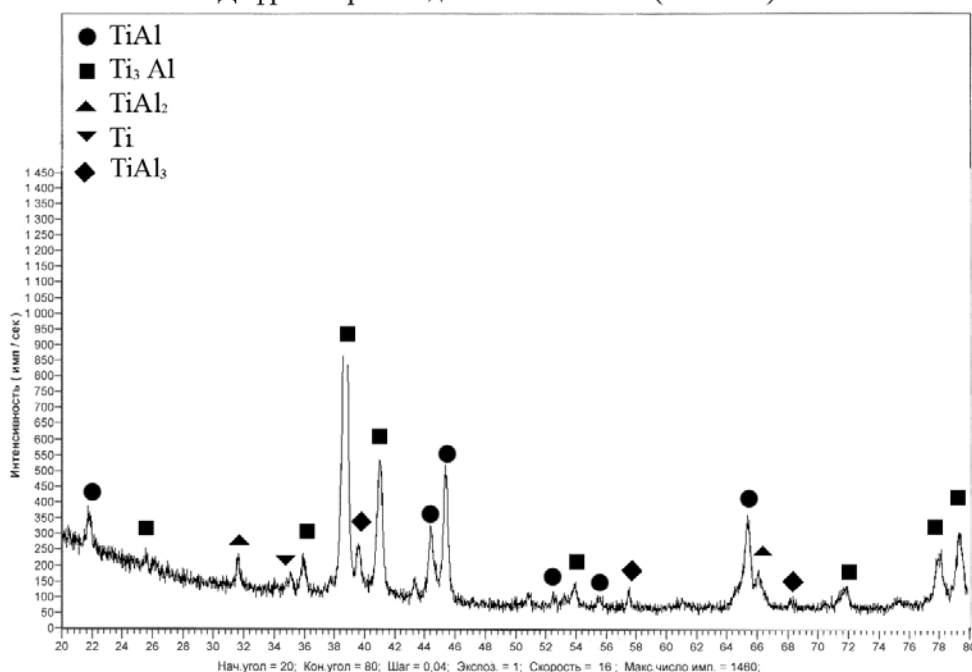
Рисунок 1 – Температурные кривые синтеза сжиганием смеси Ti-Al

Вывод

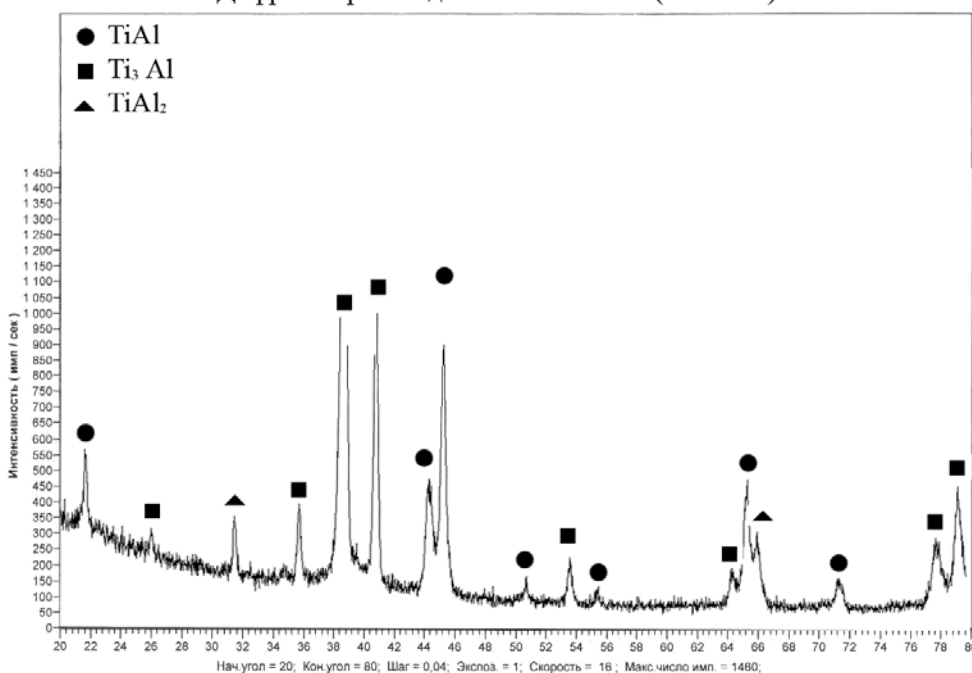
Реакция начинается быстрее в мелкодисперсном порошке ПТОМ. У образца с крупными частицами титана ПТК начало роста температуры имеет некоторую задержку, что можно связать с меньшей удельной поверхностью контакта у более крупных частиц, вследствие чего, по-видимому, в общем энергетическом балансе начинает преобладать процесс поглощения теплоты при плавлении алюминия.

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX – 2500V/PC с вращающимся анодом ultraX18. На рентгенограммах образцов после СВ-синтеза четко выражены пики $TiAl$, Ti_3Al , $TiAl_2$ (рис. 2), т. е. в режиме теплового взрыва фаза $TiAl$ реализуема. Кроме того, очевидна связь фазового состава продуктов синтеза с марками порошка титана [4]: наибольший пик $TiAl_2$ соответствует смеси с частицами титана марки ПТОМ, а наибольшие пики Ti_3Al с частицами титана марок ПТС и ПТК.

Дифрактограмма для системы Ti-Al (Ti - ПТК)



Дифрактограмма для системы Ti-Al (Ti - ПТС)



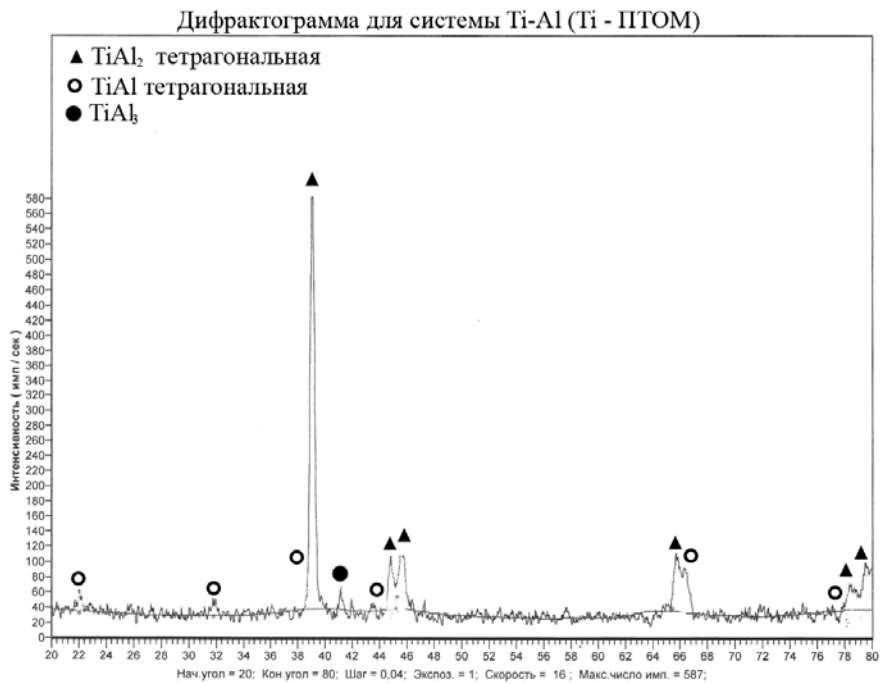


Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов СВС-спеков с Ti марки ПТК, марки ПТС, марки ПТОМ

Анализ микроструктуры и микрорентгеноспектральный анализ синтезированных образцов (на нетравленных шлифах) проводились на растровом электронном микроскопе Zeiss Ultra Plus (рис. 3 а, б), а соответствующие им структуры упаковки смеси частиц Ti и Al, полученные в результате 3D-моделирования [5], изображены на рис. 3 в, г. Светлые участки на фотографиях (рис. 3 а, б) указывают на доминирование Ti в содержании компонентов, менее светлые участки – на повышение доли частиц Al и понижение доли частиц Ti (вплоть до выравнивания их соотношения). В табл. 1 указано соотношение компонентов в окрестностях выделенных точек, отмеченных на фотографиях.

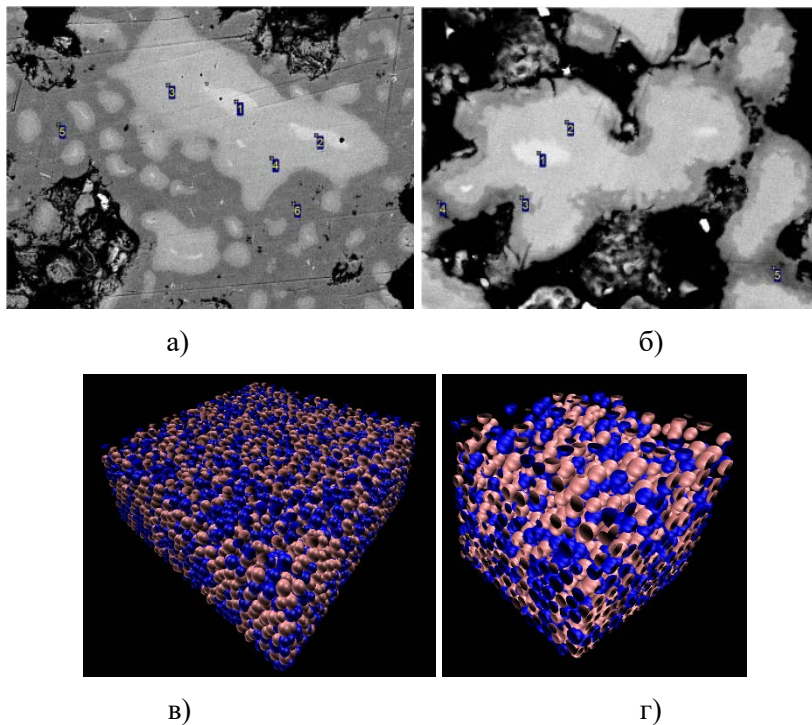


Рисунок 3 – Микроструктуры образцов: а – с титаном марки ПТОМ, б – с титаном марки ПТС, в – модельная 3D-структура упаковки смеси Al-Ti марки ПТОМ, г – модельная 3D-структура упаковки смеси Al-Ti марки ПТС

Оценка пористости экспериментальных синтезированных образцов оказалась порядка 55 %, расчеты пористости по результатам 3D-моделирования структур упаковок соответствующих исходных смесей определили значение порядка 60 %, что указывает на схожесть свойств по стехиометрическим составам исходных смесей и продуктов СВ-синтеза [6–9].

Таблица 1

Соотношение компонентов в окрестности выделенных точек микроструктуры

Образец с Ti марки ПТОМ				Образец с Ti марки ПТС			
№ спектра	C	Al	Ti	№ спектра	C	Al	Ti
1	6.12	6.29	87.58	1	2.84	2.73	94.43
2	6.97	1.36	91.67	2	2.69	20.80	76.52
3	7.50	22.64	69.86	3	2.81	37.00	60.19
4	9.66	22.66	67.68	4	3.45	44.75	51.80
5	12.48	36.17	51.35	5	2.70	48.99	48.31

Механические испытания проводились на приборе INSTRON 1195. Результаты испытаний на изгиб и сжатие приведены в таблице 2. Кластерный и факторный анализ измельченных продуктов реакции проводился по методикам [10–12] по тепловым и фототермическим параметрам СВ-синтеза.

Таблица 2

Предельная нагрузка перед разрушением образца

Тип порошка	П.п на изгиб, Мпа	П.п на сжатие, МПа	Погрешность
ПТОМ	38.00	38.50	6.35
ПТС	30.00	87.00	25.40
ПТК	33.00	44.50	7.65

Выводы

1. Стехиометрический состав синтезируемых интерметаллидов отличается от стехиометрии исходной смеси, что обусловлено неполным участием в реакции ее компонентов: при плавлении обоих компонентов смеси конечный состав композиции зависит от их соотношения. При преобладании Ti образуется соединение Ti_3Al ; в области примерно равных концентраций образуется $TiAl$; при избытке Al образуется $TiAl_3$; если температура спекания ниже температуры плавления Ti формируется система $TiAl_3-Al-Ti$ при любых соотношениях Ti/Al.

2. Наибольшая прочность на сжатие и наименьшая на изгиб достигается при использовании порошка ПТС – анизотропия механических свойств образца в разных направлениях. Эффект анизотропии гораздо ниже с использованием порошка ПТК, и совсем исчезает использованием порошка ПТОМ.

Литература

1. Кузнецов, С. И. Влияние состава порошковой композиции Ti-Al на процессы лазерного спекания и синтеза интерметаллидов [Текст] / С. И. Кузнецов [и др.] // Известия Самарского научного центра РАН. – 2005. – Т. 7, № 1. – С. 35–42.
2. Структурно-фазовые изменения в порошковых СВС-материалах при плазменном нанесении покрытий [Текст] / П. Ю. Гуляев, И. П. Гуляев, И. В. Милюкова [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2007. – № 9. – Приложение. – С. 349–352.
3. Экспериментальное исследование процесса формирования высокопористой металлокерамики с наноструктурированным наполнителем методом СВ-синтеза [Текст] / П. Ю. Гуляев, Ю. И. Реутов, В. И. Иордан // Перспективные материалы. – 2008. – Ч. 2, № 6. – С. 35–40.

4. Моделирование фрактальных структур упаковок порошковых материалов [Текст] / П. Ю. Гуляев, А. В. Долматов, И. В. Милюкова [и др.] // Ползуновский альманах. – № 3. – 2007. – С. 39–41.
5. Иордан, В. И. Использование метода динамики мезочастиц для 3D моделирования структур упаковок сфероидальных частиц в многокомпонентных смесях [Текст] / В. И. Иордан, Т. А. Белов // Информационные технологии и математическое моделирование (ИТММ – 2012): Материалы XI Всероссийской науч.-практ. конф. с межд. участием. – Кемерово : Практика, 2012. – Ч. 1. – С. 45–50.
6. Temperature measurements for Ni-Al and Ti-Al phase control in SHS Synthesis and plasma spray processes / P. Gulyaev, H. Cui, I. Gulyaev, I. Milyukova // High Temperatures-High Pressures. – 2015. – V. 44. – № 2. – P. 83–92.
7. Эффективная теплопроводность неплотно упакованных порошков в волне СВ-синтеза [Текст] / М. П. Бороненко, И. В. Милюкова, А. Е. Серегин // Вестник Югорского государственного университета. – 2013. – № 2 (29). – С. 17–22.
8. Development Prospects of SHS Technologies in Altai State Technical University / V. V. Evstigneev, P. J. Guljaev, I. V. Miljukova et al. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2006. – Т. 15. – № 1. – С. 99–104.
9. In-situ selfpropagating–hightemperature–synthesis controlled by plasma / P. Yu. Gulyaev, I. P. Gulyaev, Cui Hong-zhi, I. V. Milyukova // Вестник Югорского государственного университета. – 2012. – № 2 (25). – С. 28–33.
10. Photothermal effects of laser heating iron oxide and oxide bronze nanoparticles in cartilaginous tissues / P. Y. Gulyaev, M. K. Kotvanova, S. S. Pavlova et al. // Nanotechnologies in Russia. – 2012. – V. 7. – № 3–4. – P. 127–131.
11. Бересток, Г. М. Система оптического контроля тепловых параметров процесса СВ-синтеза [Текст] / Г. М. Бересток, П. Ю. Гуляев, А. В. Долматов, И. В. Милюкова // Современные научные исследования и инновации. – 2015. – № 2–2 (46). – С. 71–81.
12. Гуляев, П. Ю. Кластерный анализ и оптимизация параметров механоактивации в процессах СВ-синтеза [Текст] / П. Ю. Гуляев, И. В. Милюкова // Информационные системы и технологии. – 2009. – № 3. – С. 93–99.