

## ПОРОШКОВЫЕ ТИТАНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Исследованы процессы получения и свойства порошковых титановых сплавов Ti-Al, Ti-Al-Mn и композиционных материалов на основе атритированных титановых порошков. Оптимизированы составы, структура, свойства материалов.**

Титан и его сплавы применяются в промышленности благодаря таким их свойствам, как малый удельный вес, высокая удельная прочность, коррозионная стойкость и жаропрочность.

Титан имеет две аллотропические модификации: высокотемпературную –  $\beta$  (с решеткой ОЦК) и низкотемпературную –  $\alpha$  (с решеткой ГПУ). При температурах ниже  $882^\circ\text{C}$  существует  $\alpha$ -титан, выше температуры аллотропического превращения вплоть до температуры плавления –  $\beta$ -титан [1].

Прочность технического титана повышается в основном за счет кислорода и азота и в меньшей степени за счет углерода и кремния.

Титан обладает высокой пластичностью даже при сравнительно низких температурах. Это объясняется тем, что в нем имеется несколько систем скольжения и двойникования.

Скольжение во всех случаях происходит в направлении наибольшей плотности упаковки атомов. При пластической деформации в титане развивается текстура деформации [2]. Рекристаллизация приводит к разупрочнению титана. При температуре конца рекристаллизации степень разупрочнения составляет около 80%.

Наилучшее сочетание механических свойств наблюдается после отжига при температурах  $650\text{--}700^\circ\text{C}$ . Отжиг при температурах выше  $700^\circ\text{C}$  вызывает укрупнение зерна, что обуславливает ухудшение механических свойств. Уменьшение размера зерна приводит к повышению пределов прочности и текучести титана и к увеличению пластичности [3].

Повысить прочность титана можно легированием. Эффект повышения прочности более значителен при легировании титана элементами, стабилизирующими  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы [4].

### Титан-алюминиевые сплавы

Алюминий – основной легирующий элемент для титана. По диаграмме состояния Ti-Al [5] алюминий повышает температуру аллотропического превращения титана, которое простирается до 6% Al. Сплавы, содержащие 6–12% Al, расположены в двухфазной области ( $\alpha + \alpha_2$ ), где  $\alpha_2$  – сверхструктура ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ).

Алюминий увеличивает растворимость изоморфных и эвтектоидообразующих  $\beta$ -стабилизато-

ров в  $\alpha$ -Ti [6]. Поэтому система Ti-Al является базисной при создании многих титановых сплавов промышленного применения. С увеличением алюминия прочность сплава возрастает, пластичность падает. Заметное снижение пластических свойств наблюдается для сплавов с 6–8% Al, сплавы с 10% Al разрушаются хрупко, что связано с образованием второй  $\alpha_2$ -фазы. Сплавы с двухфазной структурой ( $\alpha + \alpha_2$ ) нестабильны, подвержены старению и имеют большую охрупчиваемость, тогда как однофазные  $\alpha$ -сплавы остаются стабильными в широком интервале температур и выдержек [7].

В работе порошковые Ti-Al композиции получали путем введения в атритированный титановый порошок дисперсностью менее 45 мкм титан-алюминиевой лигатуры, в которой содержание алюминия составляло 46%.

В соответствии с диаграммой состояния данный сплав относится к сплавам титана с  $\gamma$ -фазой (TiAl), содержащей 44,5% алюминия и характеризующейся упорядоченной тетрагональной кристаллической структурой [8]. Металлографический анализ лигатуры показал наличие в ней небольшого количества второй фазы, очевидно,  $\text{TiAl}_3$ , показанной на рис. 1 стрелками.

Исследовали сплавы с разным содержанием алюминия. Смешивание композиций проводили в титановых смесителях в вакууме ( $\sim 8\text{Па}$ ). Образцы прессовали при давлении 800 Мпа и спекали в вакууме не ниже 0,05 Па. После спекания продолжительностью от 1 до 3 часов при температуре

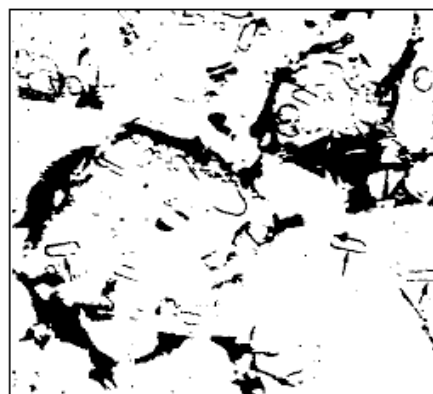


Рисунок 1. Микроструктура сплава Ti + 46 вес. % Al

1100°С в сплаве присутствуют нерастворившиеся частицы лигатуры, растворимость которых повышается с увеличением времени, выдержки, рис. 2, а, б. Однако следует отметить низкую скорость растворения частиц TiAl при этой температуре. Нерастворившиеся частицы окружены сосредоточенной зоной пор, которая возникает, вероятно, в результате неравенства коэффициентов диффузии алюминия и титана [9]. Очевидно, диффузионный поток в основном направлен от алюминия к титану, атомы которого не успевают диффундировать в алюминий, в результате на месте растворившейся лигатуры алюминия образуются поры. Повышение температуры спекания до 1200-1300°С приводит к заметному ускорению процесса растворения алюминия. При этом вокруг нерастворившихся частиц лигатуры алюминия, окруженных зоной диффузионной пористости, образуется светлая, слабо травящаяся область с повышенной микротвердостью ( $H_c = 470-520 \text{ кг/мм}^2$ ), которая, по-видимому, является областью  $\alpha_2$ -фазы, рис. 2, в. По мере растворения алюминия ширина этой области увеличивается, а после 3-часовой выдержки при температуре 1200°С и 1-часовой – при 1300°С структурно-свободный алюминий в сплаве не об-

наруживается. При дальнейшей диффузии алюминия происходит выравнивание его концентрации в  $\alpha$ -твердом растворе. По своей структуре сплав титана с алюминием аналогичен нелегированному титану, рис. 2, г, и имеет в микроструктуре равноосные зерна  $\alpha$ -фазы.

#### Ti-Al-Mn сплавы

На основе порошковой Ti-Al-композиции исследован порошковый сплав с содержанием 3,0-4,5% алюминия и 0,8-1,5% марганца. Спрессованные при 800 МПа брикеты спекали в вакууме  $\sim 0,05 \text{ Па}$ .

При выборе режимов спекания добивались получения максимально возможной плотности сплава и гомогенизации его структуры.

Для легирования сплава титана алюминием использовали лигатуру TiAl, марганец вводили в виде порошка.

Результаты микроструктурного и микрорентгеноспектрального анализов показали, что процесс растворения легирующих элементов происходит в широком интервале температур и изотермических выдержек. Для исследуемых сплавов спекание при температуре 1100°С с изотермической выдержкой

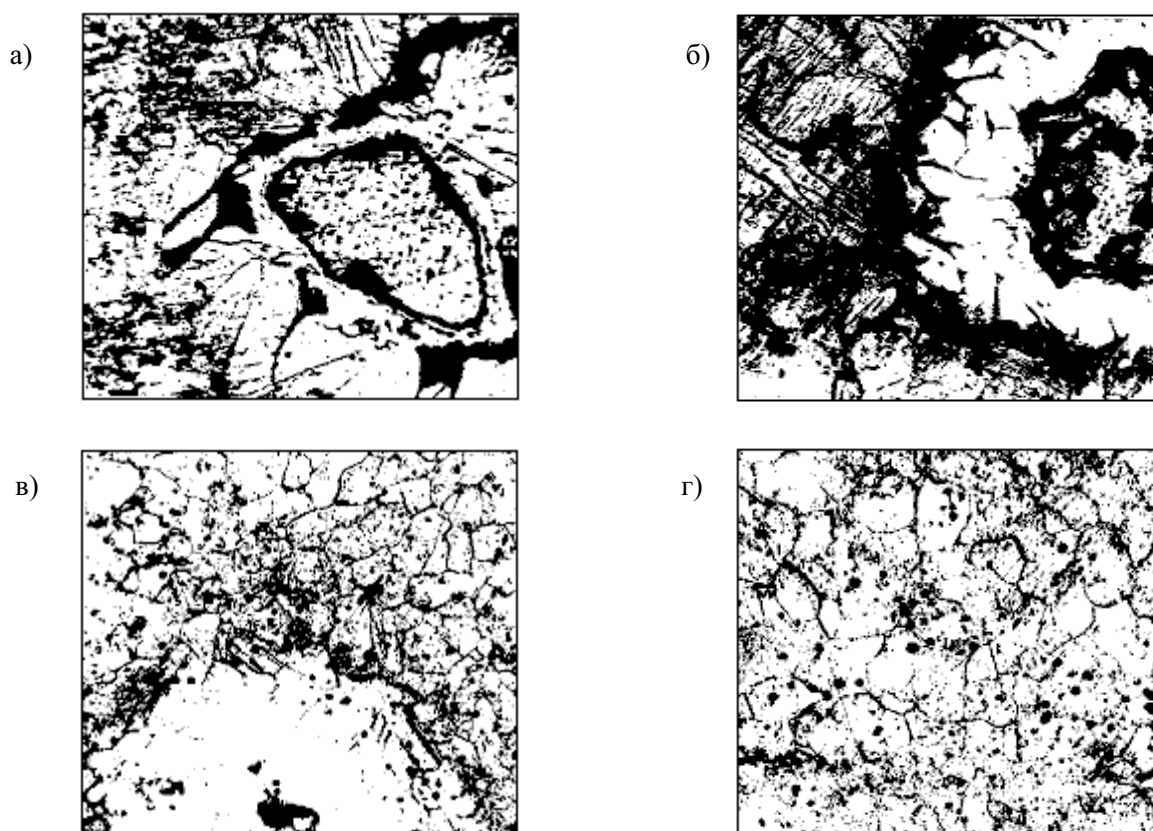


Рисунок 2. Микроструктура сплава Ti + 3 вес. % Al после спекания  
– при 1100°С в течение 1 (а) и 3 (б) час., X225  
– при 1300°С в течение 1 (в) и 3 (г) час., X120

2 или 4 часа не обеспечивает полного растворения легирующих элементов. С повышением температуры спекания до 1200°С степень растворения легирующих элементов в исследованных сплавах повышается. Однако даже после растворения введенных легирующих элементов при времени выдержки 2 или 4 часа при 1200°С в сплавах наблюдается гетерогенность структуры. Достаточно однородную структуру и гомогенный твердый раствор исследуемые сплавы имели после спекания при температуре 1300°С с изотермической выдержкой 4 часа, рис. 3, при этом обеспечивалась относительная плотность образцов порядка 93-96%.

Для определения состава сплава и времени спекания, а также характера влияния этих факторов на механические свойства проводились эксперименты в соответствии с матрицей некомпозиционного планирования второго порядка. У варьированных сплавов содержание алюминия составляло 2, 3, 4%, содержание марганца – 0,5, 1,0, 1,5%, спекание проводилось в течение 4, 6, 8 часов.

За параметры оптимизации были взяты прочность ( $\sigma_b$ ) и вязкость разрушения при плоской деформации ( $K_{IC}$ ). Обработанные результаты экспериментов представляют собой зависимости каждого из параметров оптимизации от варьированных факторов.

Параметр оптимизации выражен в квадратичном по приведенным координатам уравнении регрессии. Приведенные координаты соответствуют варьировемым факторам.



Рисунок 3. Микроструктура спекенного титанового сплава типа Ti-Al-Mn

При вычислении коэффициентов уравнения регрессии для прочности оказалось, что все они статистически не значимы, то есть при имеющемся разбросе значений предела прочности последняя не зависит от задававшихся факторов – состава сплава и времени спекания в области их варьирования.

Уравнение регрессии для  $K_{IC}$ , после отбрасывания статистически незначимых коэффициентов, имеет следующий вид

$$K_{IC} = 174 - 14x_1x_2 - 15x_1x_3, \quad (1)$$

где переменные  $x_1, x_2, x_3$  – координаты, соответствующие содержанию алюминия, марганца и времени спекания.

Сечения поверхностей равных значений  $K_{IC}$  для тех же периодов времени спекания приведены на рис. 4.

При времени выдержки 4 часа увеличение содержания алюминия вызывает повышение  $K_{IC}$ . Увеличение содержания марганца при малом содержании алюминия также приводит к небольшому приросту вязкости разрушения, а при повышении содержания алюминия наблюдается некоторое снижение значений  $K_{IC}$ .

При увеличении выдержки до 6 часов среднему содержанию алюминия и марганца соответствует среднее значение  $K_{IC}$ , повышенные же значения вязкости разрушения соответствуют максимуму содержания марганца при минимуме алюминия и, наоборот, максимуму содержания алюминия при минимальном содержании марганца.

При времени спекания 8 часов увеличение содержания марганца способствует росту значений  $K_{IC}$ , а увеличение содержания алюминия – его снижению.

Вычисление соответствующих критериев Фишера показало адекватность математической модели для всех трех параметров оптимизации. Поэтому целесообразно было выбрать в качестве оптимального состава сплав, дающий средние значения этих параметров.

Сплав Ti + 3% Al + 1% Mn, спекенный при температуре 1300°С с изотермической выдержкой 6 часов, имеет комплекс механических свойств:  $\sigma_b = 700-720$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 615-635$  МПа,  $K_{IC} = 170$  МПа·м<sup>1/2</sup>, позволяющий рекомендовать его для изготовления деталей конструкционного назначения.

### Композиционные материалы

Известно, что титан и его сплавы недостаточно жаропрочны [10], но благодаря малой удельной плотности имеют преимущества перед спла-

вами на основе никеля, железа при температурах 500-650°С. При высоких температурах происходит огрубление или растворение частиц упрочняющей фазы, что приводит к потере высокотемпературных свойств.

В последнее время в порошковой металлургии развивается перспективное направление, связанное с изменением путей и принципов создания (на основе сочетания различных металлических и неметаллических компонентов) композиционных материалов, обладающих в ряде случаев значительно более высокими физико-механическими свойствами, чем ныне применяемые материалы.

В большинстве случаев композиционные материалы разрабатывают для улучшения таких механических свойств, как прочность, вязкость и жаропрочность. Среди этих материалов большое место в научных и практических исследованиях занимают высокотемпературные дисперсноупрочненные материалы, создаваемые путем введения в металлическую матрицу второй фазы в виде тонкодисперсных тугоплавких соединений (диспергированная фаза). В подобных материалах в качестве металлической основы используют, как правило, алюминий, серебро, медь, никель, кобальт, титан, железо, хром и их сплавы. В качестве дисперсной фазы применяют различные тугоплавкие окислы ( $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ThO_2$  и др.), карбиды ( $WC$ ,  $TiC$ ,  $UC$ ), нитриды, бориды, силициды, интерметаллические соединения и тугоплавкие металлы ( $W$ ,  $Mo$ ).

В ряде проведенных исследований [11-13] высокотемпературная стабильность структуры и высокая прочность дисперсноупрочненных материалов при повышенных температурах достигнуты только после горячей обработки давлением при больших степенях обжатия (прокатка или горячее экструдирование). Между тем практический интерес представляет изучение возможности повышения высокотемпературной прочности металлической матрицы, содержащей дисперсную фазу, непосредственно в спеченном состоянии. Это позволило бы не только расширить области применения этих материалов, но и изготавливать изделия из них более простыми традиционными методами порошковой металлургии (прессованием и спеканием).

В проведенных в работе исследованиях в качестве способа получения композиций, содержащих дисперсные включения оксидов, использовали метод высокоэнергетического механического смешивания в вакуумном атриторе, позволяющий частицам упрочняющей фазы внедряться в тело металлической матрицы и таким образом обеспе-

чивать возможность получения структуры, близкой к дисперсной [14].

В дисперсноупрочненных композициях упрочняющая дисперсная фаза, в нашем случае  $Al_2O_3$ , принимает на себя роль компоненты, регулирующей и оптимизирующей в заданном направлении свойства матричной среды. Метод порошковой технологии позволяет синтезировать поэтапно композиции заданного состава, вида, формы, величины и взаиморасположения дисперсных частиц в матричной фазе, predeterminedляемой рациональным расчетом структуры дисперсноупрочненной композиции. Для получения рекомендуемого размера

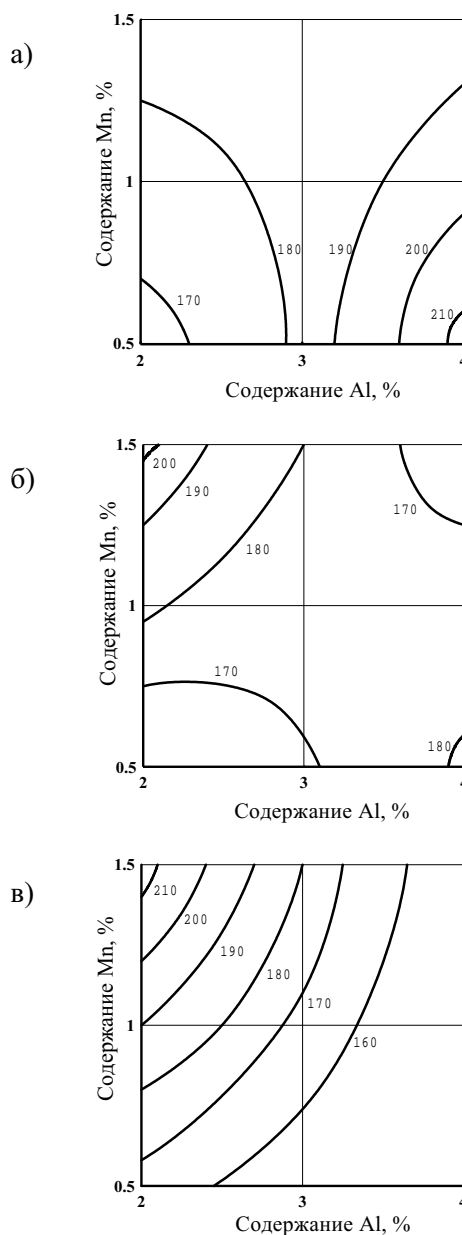


Рисунок 4. Сечение поверхностей равных значений вязкости разрушения ( $K_{1C}$ ) при времени спекания: а – 4 часа, б – 6 часов, в – 8 часов

дисперсной фазы, не более 1 мкм, с целью упрочнения титана [15], порошок оксида алюминия получали путем измельчения в дезинтеграторной установке IA12.

В качестве исходного материала использовали оксид алюминия марки ЧДА со средним размером частиц 10 мкм, который подвергали отжигу при температуре 1400° С в течение 2-х часов для перевода  $\gamma$ -модификации  $Al_2O_3$  в  $\alpha$ -фазу  $Al_2O_3$ . Порошок измельчали до среднего размера частиц порядка 0,1 мкм. Отмывка измельченного порошка от намолотого металла проводилась в 10%-ном растворе соляной кислоты. Порошковые композиции Ti-1 об. %  $Al_2O_3$  готовили путем смешивания атритированного титанового порошка крупностью 5 мкм и порошка оксида алюминия крупностью 0,1 мкм в вакуумном атриторе в течение 10 часов.

В процессе механического легирования композиции Ti- $Al_2O_3$  формируется структура с частицами оксида алюминия, внедренными в титановую матрицу.

Прессование образцов производили двухстороннее в стальной пресс-форме при давлении 800 МПа. Спрессованные образцы спекали в вакууме не менее 0,05 Па при температуре 1200° С в течение 4 часов. При спекании происходит частич-

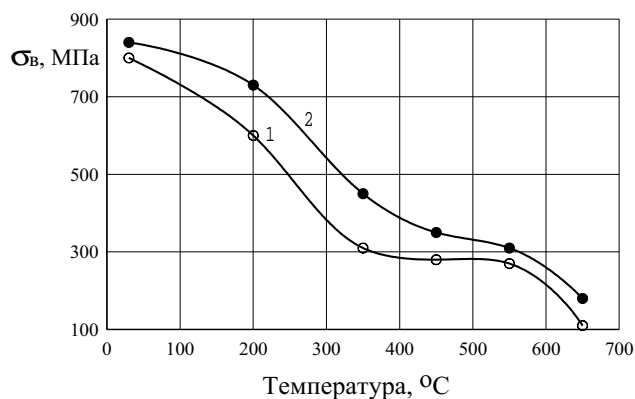


Рисунок 5. Влияние температуры на механические свойства спеченных титана (1) и титана, легированного 1 об.% оксида алюминия (2)

ное взаимодействие оксида алюминия с титаном [16] с увеличением прочности материала при повышенных температурах, рис. 5.

Достаточный уровень механических свойств титана с 1% оксида алюминия позволяет рекомендовать его для изготовления порошковых титановых деталей, работающих при температурах 200-350° С.

Изготовление деталей методом порошковой металлургии повышает коэффициент использования металла до 0,9-0,95.

#### Список использованной литературы:

- Корнилов И.И., Глазова В.В. Исследование некоторых характеристик прочности химической связи соединений  $Ti_6O$ ,  $Ti_3O$ , образующихся из а-твердых растворов системы титан-кислород // Доклады АН СССР. 1964. Т. 154, № 3. С. 638-641.
- Цвикер У. Титан и его сплавы: Пер. с нем. М.: Металлургия, 1979. 520 с.
- Материалы в машиностроении: Справочник. М.: Машиностроение, 1967. Т. 1. 304 с.
- Борисова Е.А., Шашенкова И.И. Исследование свойств сплавов систем Ti-Zr и Ti-Zr-Al // Титановые сплавы для новой техники. М.: Наука, 1968. С. 171-176.
- Титановые сплавы для новой техники. М.: Наука, 1968. 278 с.
- Федотов С.Г. Зависимость упругих свойств титановых сплавов от состава и строения // Титан и его сплавы: Сб. статей. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Вып. 10. С. 188-201.
- Глазова В.В. Легирование титана. М.: Металлургия, 1966. 192 с.
- Молчанова Е.К. Атлас диаграмм состояния титановых сплавов. М.: Машиностроение, 1964. 392 с.
- Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 131 с.
- Солонина О.П., Глазунов С.Г. Жаропрочные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1976. 447 с.
- Портной К.И. Композиционные материалы. М.: Наука, 1981. 305 с.
- Борок Б.А., Карпман Г.М. Порошковая металлургия: Труды ЦНИИЧМ. М.: Металлургия, 1965. Вып. 43. С. 172.
- Портной К.И. Дисперсно-упрочняемые жаропрочные сплавы // Порошковая металлургия: Материалы IX Всесоюзной конф. по порошковой металлургии. Рига, 1968. С. 205-208.
- Композиционные материалы: Справочник / Под ред. М.Д. Карпиноса. Киев: Наукова Думка, 1985. 592 с.
- Портной К.И., Бабич Б.Н. Дисперсно-упрочненные материалы. М.: Металлургия, 1974. 193 с.
- Вакутин А.П. Исследование влияния легирования окислами и упрочняющей термической обработки на свойства спеченного титана: Автореф. дис... канд. техн. наук. Минск, 1978. 20 с.