

УДК 669.018.95

*Е.И. Краснов<sup>1</sup>, А.С. Штейнберг<sup>2</sup>, А.А. Шавнев<sup>1</sup>, В.М. Сернова<sup>1</sup>, А.Н. Жабин<sup>1</sup>***ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ Ti–TiAl<sub>3</sub>**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-3-3

*Проведены исследования синтеза слоистого металлического композиционного материала системы Ti–TiAl<sub>3</sub> методами вакуумного реакционного синтеза и электротеплового взрыва. Определены оптимальные температурно-временные параметры образования интерметаллидной фазы в слоистом композиционном материале. Рассмотрены причины газовыделения и возможности дегазации в процессе подготовки к синтезу интерметаллидов.*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 12.2. «Слоистые металлические композиционные материалы (МКМ) систем металл–интерметаллид и металл–керамика для легковесной защиты» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:** слоистый композиционный материал, титан, алюминий, интерметаллид, поверхности заготовок из фольги, дегазация, диффузия.

*Research work on synthesis of layered metal composite material of the Ti–TiAl<sub>3</sub> system by the method of vacuum reaction synthesis and the method of electrothermal explosion are conducted. The optimal temperature and time parameters of formation of intermetallic phase in the layered composite material are determined. The underlying conditions of gas emission and the possibility of outgassing treatment in the process of preparation to the intermetallides synthesis are considered.*

*The work is performed within the framework of an integrated research direction 12.2. «Metal intermetallic and metal–ceramics systems layered metal matrix composites (MMC) for light-weight protection» («Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030») [1].*

**Keywords:** layered composite material, titanium, aluminum, intermetallic, surface foil blanks, degassing, diffusion.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН» [Federal State Budgetary Institution of Science «Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences» Institute of Chemical Physics named after N.N. Semanova RAN] E-mail: icp@chph.ras.ru

**Введение**

Возможность реализации перспективных проектов создания новой техники, определяющих уровень научно-технического прогресса общества, в значительной мере обусловлена наличием материалов, отвечающих условиям работы их в конструкциях. В последние годы, несмотря на успехи теоретического и практического материаловедения, проблема создания и внедрения новых материалов стоит не менее остро, чем 50 лет назад [2–4].

Один из эффективных путей решения этой задачи – разработка технологий и создание слоистых композиционных материалов (СКМ), состоящих из чередующихся слоев металла и интерметаллида или керамики [5, 6]. Высокие свойства СКМ обусловлены сочетанием повышенных значений твердости и жесткости интерметаллидной фазы, которая чередуется с высокопрочными, вязкими и пластичными слоями металлического сплава, что делает использование таких материалов перспективным в аэрокосмической технике. [7]

При изготовлении СКМ необходимо учитывать два основополагающих фактора – физический и химический.

Под *физическим* фактором подразумеваются структурные вопросы, относящиеся к толщине слоев СКМ ( $\delta_i$ ), а также к строению каждого индивидуального слоя. Так, в случае бинарной системы, состоящей только из двух компонентов *A* и *B*, соотношение  $K_{AB} = \delta_A / \delta_B$  определяющим образом влияет на основные физико-механические свойства СКМ. Поиск оптимальной величины  $K_{AB}$ , обеспечивающей максимальный уровень таких важнейших характеристик СКМ, как удельная прочность (отношение предела прочности к плотности материала) и ударная вязкость, является одной из главных задач структурного аспекта проблемы.

Под *химическим* фактором подразумеваются вопросы, относящиеся к реакционному взаимодействию между компонентами. Поскольку физико-механические свойства компонентов композиционного материала существенно различаются, для получения высокопрочного СКМ необходимо обеспечить образование интерметаллида (или керамики) и их соединения с металлами и исследовать закономерности прочного соединения интерметаллида с металлами. Таким образом, к решению проблемы синтеза СКМ необходимо подходить комплексно.

Из научно-технических литературных данных следует, что перспективным является СКМ на основе системы Ti–TiAl<sub>3</sub> [8, 9]. Выбор интерметаллидной фазы TiAl<sub>3</sub> связан с ее термодинамической стабильностью и близкому по значению к титану температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР). Такое преимущественное образование TiAl<sub>3</sub> удачно, так как его модуль упругости (216 ГПа) и стойкость к окислению выше, а плотность (3,3 г/см<sup>3</sup>) ниже, чем у других интерметаллидов, таких как Ti<sub>3</sub>Al и TiAl [10–12].

Слоистые композиционные материалы могут быть получены путем магнетронного распыления [13], электронно-лучевого испарения [14], вакуумным плазменным напылением [15] и реакционным спеканием на воздухе [9].

### Материалы и методы

В качестве исходных компонентов для формирования СКМ использовали титановую фольгу марки ВТ1-0 толщиной 50 и 100 мкм, а также алюминиевую фольгу марки А5М толщиной 50 мкм.

Очистку поверхности фольги осуществляли с помощью органических и хлорированных растворителей, синтетическими средствами и щелочными растворами.

Дегазацию ненагруженного многослойного сборочного пакета из фольги осуществляли перед проведением синтеза СКМ на первой стадии технологического процесса – при глубоком вакууме 10<sup>-3</sup> мбар (10<sup>-7</sup> МПа) в печи СНВГ-4/22.

Фазовый состав СКМ контролировали рентгенофазовым методом по ММ1.595-17-222 на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

## Результаты и обсуждение

### *Исследование кинетики синтеза слоистого композиционного материала методом электротеплового взрыва (ЭТВ)*

На закономерности протекания целевой реакции и состав получаемого СКМ большое влияние оказывает процесс плавления алюминия, обусловленный выделением тепла при химическом взаимодействии между компонентами сборочного пакета из фольги. Необходимыми условиями для обеспечения достаточно быстрого и полного протекания реакции взаимодействия между металлами в сборочном пакете из фольги являются:

- высокая температура;
- физический контакт компонентов.

При получении целевого продукта синтеза в случае реакции в бинарной системе Ti+Al, протекающей с участием сравнительно низкоплавкого алюминия ( $T_{пл}=660^{\circ}\text{C}$ ), следует учесть опасность отклонения состава продукта синтеза от состава исходной смеси вследствие вытекания (точнее – выдавливания) жидкого металла из зоны контакта с твердым титаном. При начальных температурах  $>600^{\circ}\text{C}$  на торцах многослойных цилиндрических образцов из фольги отчетливо наблюдались следы выдавливания заметной части алюминия. Более того, как было зафиксировано на видеограммах ЭТВ, в ходе этого процесса отдельные капельки с большой скоростью вылетали с раскаленной торцевой поверхности образца.

При одинаковых геометрических параметрах в бислойном сборочном пакете из фольги «титан–алюминий» вблизи температуры плавления алюминия диффузия титана в алюминий протекает на порядки быстрее, чем диффузия алюминия в титан. Этот механизм остается в силе и при температурах, существенно превышающих температуру плавления алюминия. Лишь при температурах, близких к температуре плавления титана, т. е. более тугоплавкого металла, оба рассматриваемых процесса идут с соизмеримыми скоростями.

Исследование кинетики синтеза СКМ методом ЭТВ проводили на электротермоанализаторе ЕТА-100. Прибор относится к классу приборов термического анализа (ДТА, ДСК и ТГА), используемых для изучения закономерностей физико-химических превращений в конденсированных системах.

Сборочный пакет разрезанной фольги  $\varnothing 5$  мм помещается в свернутую трубкой алюминиевую фольгу. С двух сторон этой трубки устанавливается бронзовая вставка (для исключения повреждений электродов установки). Количество слоев нечетное, поэтому в собранном пакете слои из титановой фольги (краевые) прилегают к бронзовым вставкам. После укладки слоев трубка устанавливается в зажим прибора, и фольга аккуратно разворачивается и удаляется из камеры.

До электротеплового взрыва (ЭТВ) сборочный образец из фольги помещали в камеру прибора, на который устанавливали бронзовые вставки и размещали между электродами. Опускали верхний электрод и включением клапана подачи сжатого воздуха осуществляли плотный зажим образца из фольги между электродами. Затем в реакционную камеру подавали аргон, задавали параметры эксперимента и производили ЭТВ образца. После этого полученный образец извлекали из реакционной камеры и проводили шлифование для изучения фазового состава и структуры.

По данным МРСА установлен локальный химический состав двух образцов (1 и 2), полученных после ЭТВ, который представлен в табл. 1 и подтвержден точечными участками сканирования и микроструктурой тех же образцов (рис. 1) – показано присутствие интерметаллидных фаз, а также металлов (титана и алюминия).

Таблица 1

## Локальный химический состав образцов при различной толщине прослойки титана

Образец	Место анализа (зона – см. рис. 1)	Содержание элементов, % (по массе)			
		Al	Si	Ti	$\Sigma$
1 ( $T=1800$ К; 50 мкм Ti)	1	52,2	0,3	47,5	100
	2	95	Н/о*	5	100
	3	69,4	0,6	30	100
	4	62,7	0,3	37,1	100,1
	5	2,1	Н/о	97,9	100
2 ( $T=1600$ К; 100 мкм Ti)	1**	46,7	1,5	34,8	83
	2	61,7	Н/о	38,3	100
	3	61,4	Н/о	38,4	99,8
	4	69,4	0,6	30	100
	5**	0	Н/о	100	100
	6	57	Н/о	41	98

\* Не обнаружен.

\*\* По данным качественного анализа в зоне также содержится кислород, хлор, калий, кальций.

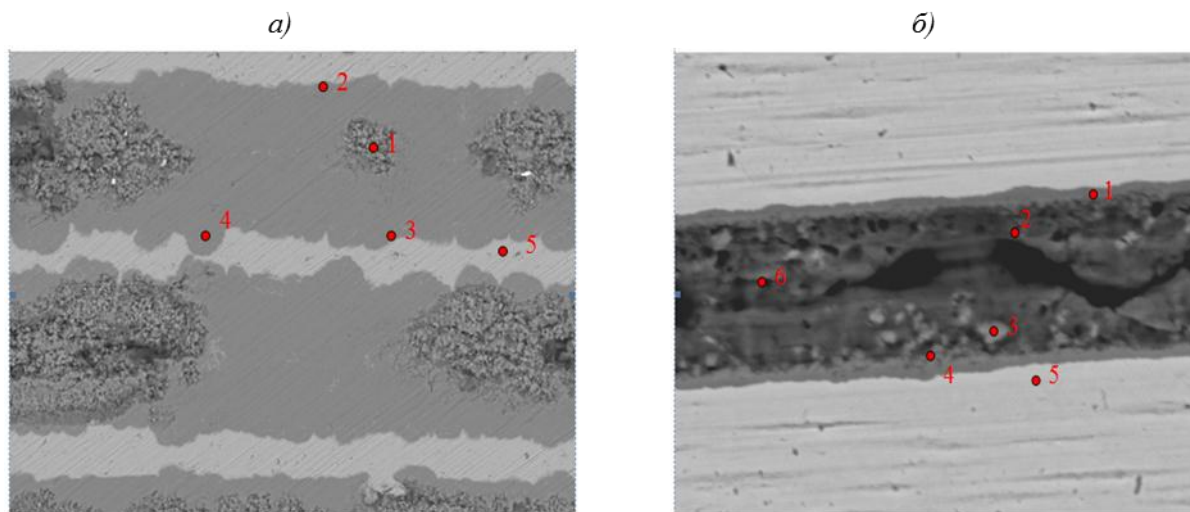


Рис. 1. Микроструктура слоистого металлического композиционного материала образцов 1 (а) и 2 (б) с различной толщиной титанового слоя (см. табл. 1)

Большое количество трещин в слое интерметаллида титана, частично образовавшемся на месте алюминиевой фольги, может быть объяснено выделением газа (преимущественно водорода), адсорбированного в поверхностном слое фольги – прежде всего в алюминии. Этот процесс обусловлен тем фактом, что растворимость газа в металле падает с ростом температуры, и тем, что, как правило, в чистом металле она выше, чем в интерметаллиде.

Исследовали кинетику синтеза образца 1 диаметром 5 мм и высотой 5 мм. После ЭВТ высота образца уменьшилась до 4 мм, давление на зажиме прибора составило 50 кПа. Образец нагрели до температуры 1100 К и охладил – термограмма на рис. 2. Дальнейший разогрев до температуры 1800 К (первая вертикальная линия на термограмме) свидетельствует о реализации процесса ЭТВ. Изменение высоты образца связано с частичным выдавливанием расплавленного алюминия.

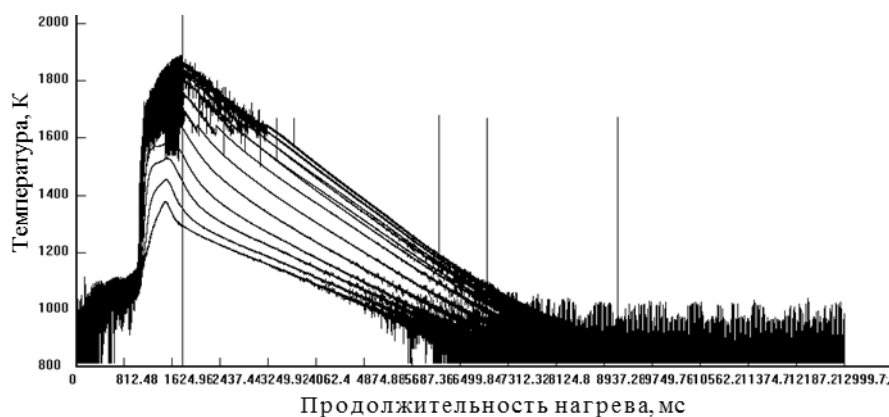


Рис. 2. Термограмма образца слоистого металлического композиционного материала, полученного после электротеплового взрыва

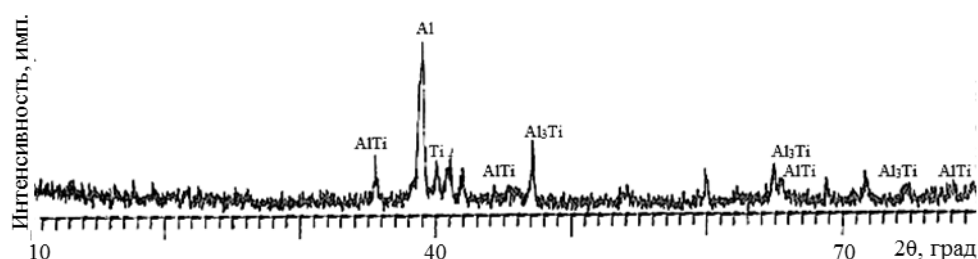


Рис. 3. Рентгенограмма фазового состава полученного слоистого металлического композиционного материала

После расшифровки рентгенограммы (рис. 3) установлено, что в составе слоистого металлического композиционного материала (МКМ) присутствуют интерметаллидные фазы  $TiAl$  и  $TiAl_3$ , а также чистые металлы – титан и алюминий, что свидетельствует не только о полном протекании электротеплового синтеза, но и о химическом взаимодействии компонентов фольги с последующим образованием интерметаллидных фаз.

#### ***Исследование кинетики синтеза слоистых композитов методом вакуумного реакционного спекания***

Для поиска оптимальных условий осуществления технологического процесса получения укрупненных образцов для дальнейших испытаний проводили расчеты и экспериментальные исследования, направленные на установление кинетического механизма синтеза СКМ системы «титан–алюминий». Далее представлены основные параметры, полученные при экспериментах, и результаты анализа полученных образцов.

Подобрали фольгу с разным соотношением толщины титана (50 и 100 мкм) и алюминия (50 мкм), алюминиевую и титановую фольгу нарезали размером 25×60 мм. Для синтеза исходной фольги из титана и алюминия проведена подготовка поверхности фольги – промывка в воде, сушка, очищение поверхности фольги ацетоном. После чего фольгу собирали в пакет и проводили процесс вакуумного реакционного синтеза в вакуумной электропечи.

Исследование влияния продолжительности и температуры нагрева на процесс вакуумного реакционного синтеза проводили в вакуумной электропечи, в которой осуществляли нагрев до температуры 640, 670 и 700°C с давлением, оказываемым на сборку, 30 МПа при вакууме  $10^{-3}$  мбар ( $10^{-7}$  МПа) и выдерживали в течение 1; 2; 3 и 4 ч.

Полученные слоистые МКМ извлекали из вакуумной печи и подвергали механической обработке пластину, которую разрезали на образцы размером 25×20 мм на

фрезерном станке с помощью установленного на нем приспособления алмазной резки. Для получения шлифа поверхность образцов шлифовали наждачной бумагой с различной зернистостью.

На рис. 4 представлена микроструктура исходных компонентов. Видно, что на поверхности титановой и алюминиевой фольги после прокатки присутствуют поры и микротрещины.

На рис. 5 представлена микроструктура слоистого МКМ после 1 ч выдержки при температуре 640°C в вакууме  $10^{-3}$  мбар ( $10^{-7}$  МПа). Толщина слоя интерметаллидной фазы составляет 2–3 мкм.

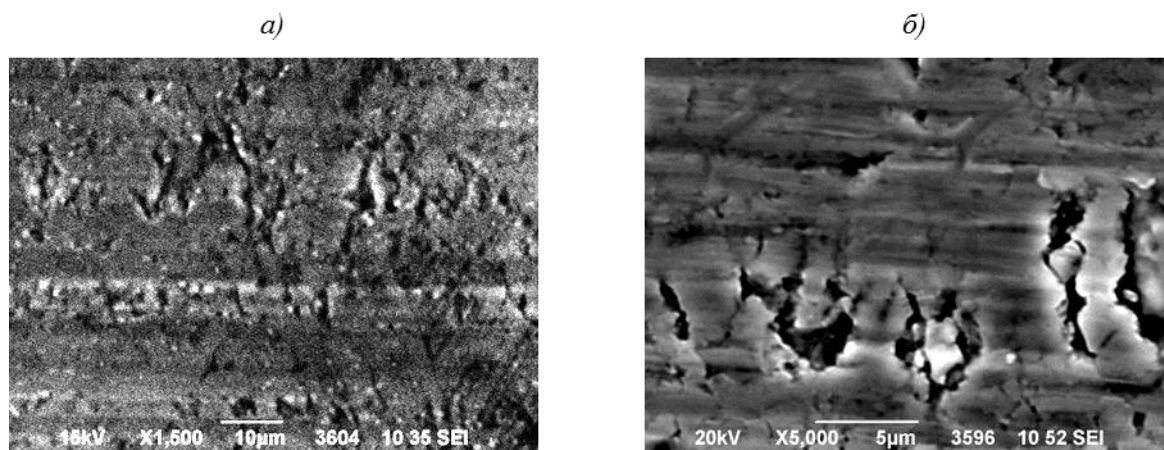


Рис. 4. Микроструктура фольги марок VT1-0 (a) и A5 (б) в исходном состоянии

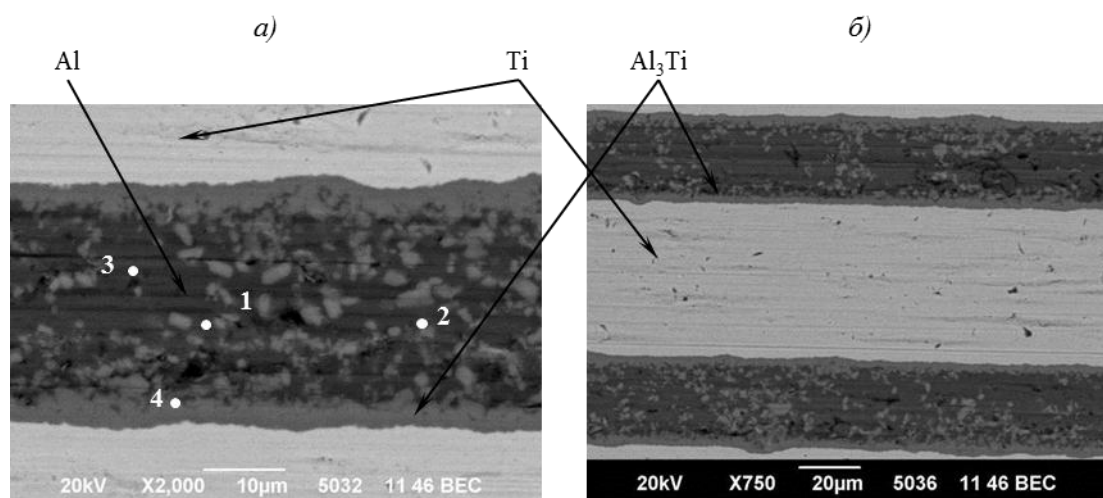


Рис. 5. Микроструктура образца слоистого металлического композиционного материала после 1 ч синтеза

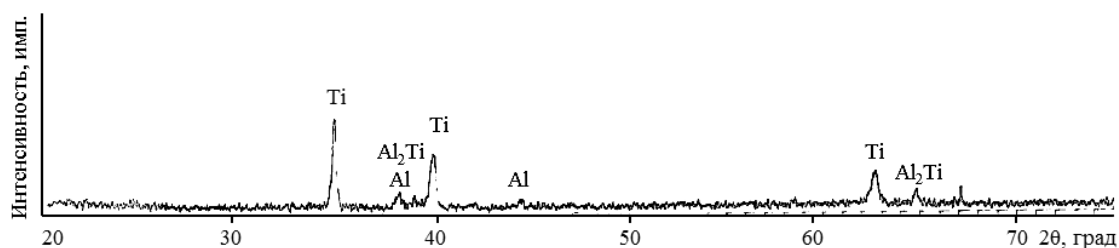


Рис. 6. Рентгенограмма фазового состава полученного слоистого композиционного материала после 1 ч синтеза

По данным МРСА и расшифровки рентгенограммы (рис. 6) установлен химический состав образца, полученного после вакуумного синтеза, который представлен в табл. 2 и подтвержден точечными участками сканирования и микроструктурой того же образца (рис. 5) – показано присутствие интерметаллидных фаз  $TiAl$ ,  $TiAl_3$  и  $Al_2Ti$ , а также металлов (титана и алюминия).

Таблица 2

Локальный химический состав образца после 1 ч выдержки при  $640^\circ C$  в вакууме

Место анализа (зона – см. рис. 5)	Содержание элементов, % (по массе)		
	Al	Ti	$\Sigma$
1	69,4	30	100
2	62,7	37	100
3	0	99	99
4	97	3	100

На рис. 7 представлена микроструктура слоистого МКМ после 4 ч выдержки при температуре  $640^\circ C$  в вакууме  $10^{-3}$  мбар ( $10^{-7}$  МПа). Получен однородный образец слоистого МКМ. Алюминий прореагировал полностью, и слоистый МКМ состоит из одинаковых по толщине слоев титана и интерметаллида  $TiAl_3$ . На рентгенограмме (рис. 8) четко фиксируются лишь пики титана и интерметаллида титана  $TiAl_3$ .

Для проведения синтеза при температуре выше температуры плавления алюминия применяли следующую схему укладки фольги – рис. 9. По краям образца устанавливали ограничители для предотвращения выдавливания жидкого алюминия.

На рис. 10 представлены микроструктуры слоистого МКМ после 2 и 3 ч выдержки при температуре  $700^\circ C$  в вакууме  $10^{-3}$  мбар ( $10^{-7}$  МПа).

Получен однородный образец слоистого МКМ. Алюминий прореагировал полностью и слоистый МКМ состоит из одинаковых по толщине слоев титана и интерметаллида  $TiAl_3$ . На рентгенограмме (рис. 11) четко фиксируются лишь пики титана и интерметаллида титана  $TiAl_3$ .

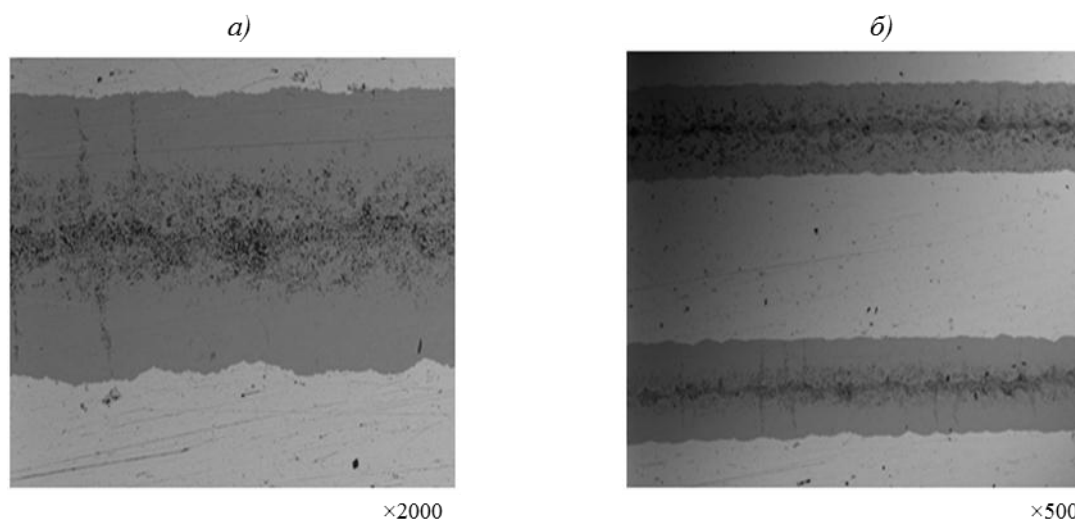


Рис. 7. Микроструктура образца слоистого металлического композиционного материала после 4 ч синтеза

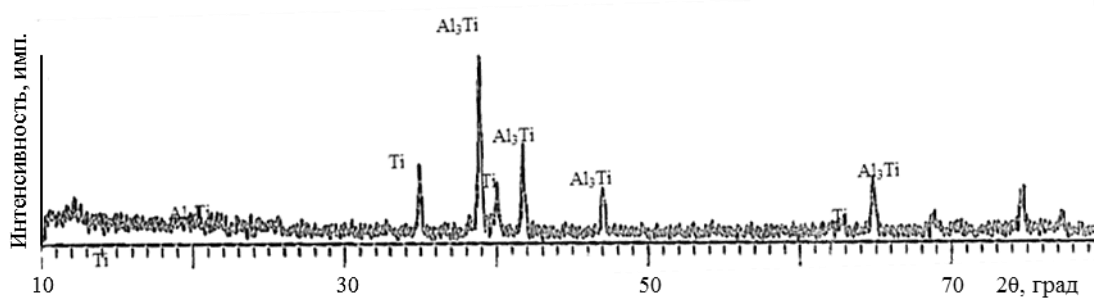


Рис. 8. Рентгенограмма фазового состава полученного слоистого металлического композиционного материала после 4 ч синтеза

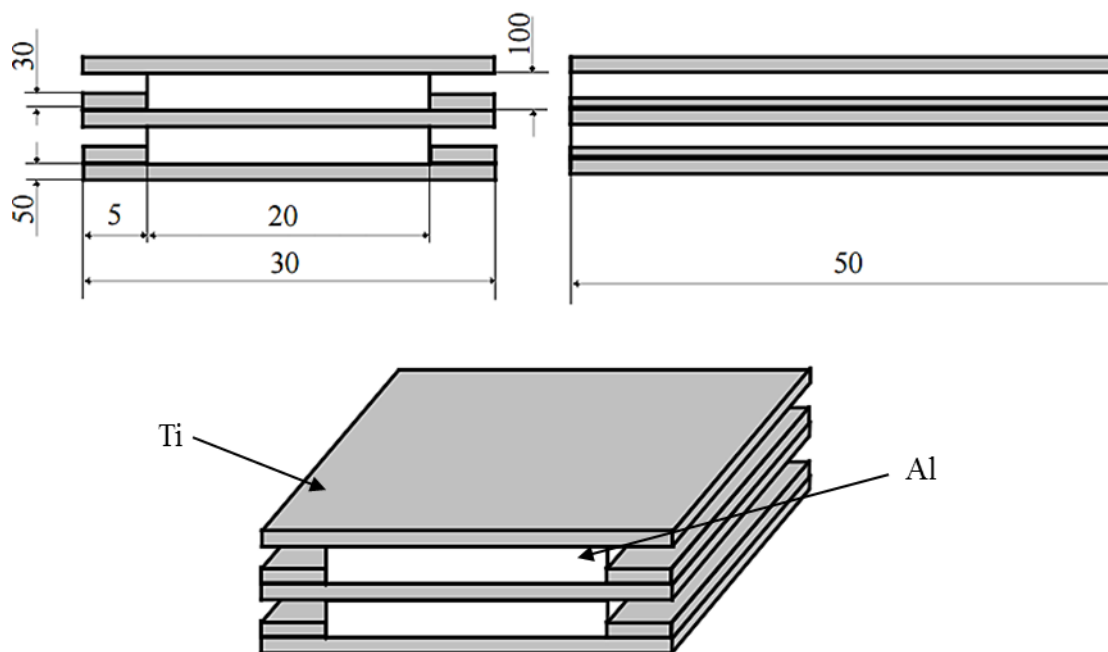


Рис. 9. Схема формирования слоистого металлического композиционного материала

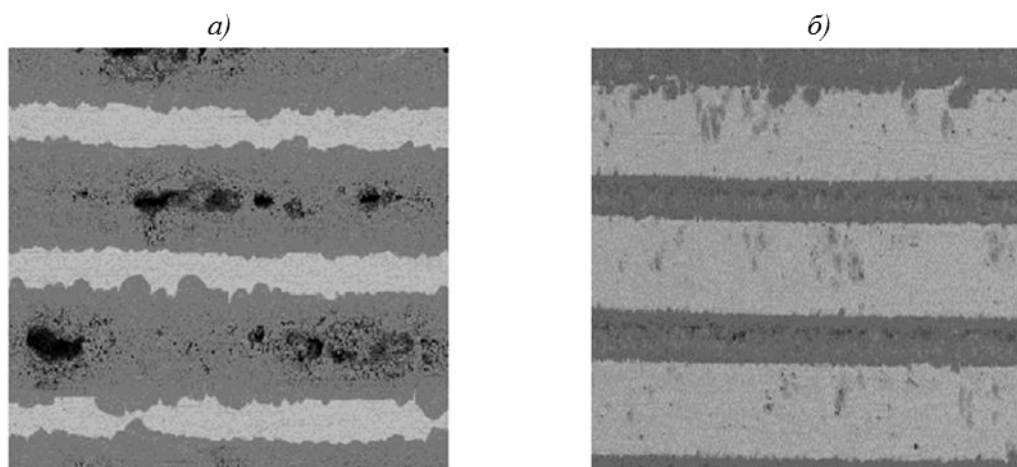


Рис. 10. Микроструктура образца слоистого металлического композиционного материала после выдержки в течение 3 (а) и 2 ч (б) в вакууме

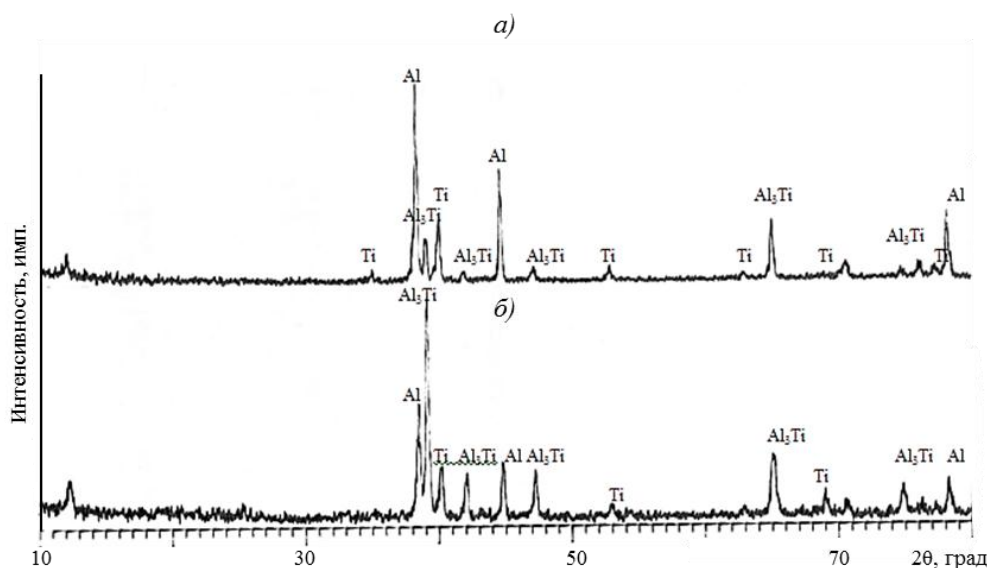


Рис. 11. Рентгенограмма фазового состава полученного слоистого металлического композиционного материала после выдержки в течение 3 (а) и 2 ч (б) в вакууме

Установление причин появления пор в слое синтезированного  $TiAl_3$  является чрезвычайно важным. Анализ научно-технической литературы показывает, что источником газообразования в процессе синтеза являются газы, сорбированные на поверхности и в объеме исходной металлической фольги. Проведение десорбции путем предварительного прогрева сборочного пакета фольги в достаточно глубоком вакууме – реальный путь снижения количества пор в итоговом слоистом МКМ. Важным является проведение такой дегазации в несжатом сборочном пакете фольги, т. е. щелевые зазоры между слоями фольги на стадии предварительного прогрева (в процессе десорбции) должны быть достаточно большими, чтобы обеспечить необходимую эффективность газоотвода из этих зазоров.

### Заключение

Таким образом, определены некоторые ранее неясные особенности макрокинетики процесса синтеза СКМ, которые вместе с практическими рекомендациями кратко сформулированы далее.

Как известно, в случае реакционной диффузии, осуществляемой в процессе высокотемпературного контакта поверхностей двух твердых веществ (например, металлов), диффузия более тугоплавкого в менее тугоплавкое протекает существенно быстрее, чем наоборот. Это особенно четко прослеживается при температурах, близких к температуре плавления более легкоплавкого металла. Поэтому при температуре  $640^\circ\text{C}$ , близкой к температуре плавления алюминия ( $660^\circ\text{C}$ ), во всех экспериментах с продолжительностью выдержки 3 ч и более по всей толщине исходной алюминиевой фольги наблюдается однородный слой интерметаллидного состава, который, согласно данным РФА, представляет собой однофазный интерметаллид титана  $TiAl_3$ .

При температурах, превышающих температуру плавления алюминия, использование ограничителей выдавливания жидкого алюминия позволяет быстро синтезировать качественные однородные образцы слоистого МКМ системы  $Ti-TiAl_3$ . Во всех экспериментах с временем выдержки 2 ч и более по всей толщине исходной алюминиевой фольги наблюдается однородный слой интерметаллидного состава. Установлено, что при проведении синтеза при температуре  $>660^\circ\text{C}$  необходимо контролировать температурно-временные характеристики технологического процесса. Это обусловлено

тем, что при температуре  $>660^{\circ}\text{C}$  начинает проявляться твердофазная, термически активированная диффузия алюминия в титан.

Установлено, что, при температурах намного выше температуры плавления алюминиевого сплава в режиме ЭТВ, в слоистом МКМ присутствуют фазы как матричного сплава (интерметаллида), так и непрореагировавшего металла. Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что для получения слоистого МКМ системы Ti–Al с титановой фольгой толщиной 50 и 100 мкм и алюминиевой фольгой толщиной 50 мкм необходима температура в режиме предварительного нагрева до 1100 К с дальнейшим разогревом до 1800 К.

Как показано в первых опытах, проведенных на приборе ETA-100, высокотемпературные интерметаллидные фазы с большим (по сравнению с  $\text{TiAl}_3$ ) содержанием титана могут быстро нарабатываться в процессе электротеплового взрыва.

*Работа выполнена в рамках Российского фонда фундаментальных исследований по проекту №14-03-31838.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 143–156.
3. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
4. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 86. №6. С. 520–530.
5. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 5–6.
6. Шмотин Ю.Н., Старков Р.Ю., Данилов Д.В., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Новые материалы для перспективного двигателя ОАО «НПО „Сатурн”» // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 6–8.
7. Li T., Fenghun J., Olevsky E.A., Vecchio K.S., Meyers M.A. Damage evolution in  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}-\text{Al}_3\text{Ti}$  metal-intermetallic laminate composites // *Materials Science and Engineering: A*. V. 443. 2007. P. 1–15.
8. Vecchio K.S. Synthetic Multifunctional Metallic-Intermetallic Laminate Composites // *JOM*. 2005. March. P. 25–31.
9. Process for making metallic/intermetallic composite laminate material and materials so produced especially for use in lightweight armor: pat. 6357332 US; publ. 19.03.2002.
10. Sauthoff G. Intermetallics. Weinheim: VCH Publishers, 1995. P. 14.
11. Краснов Е.И., Штейнберг А.С., Шавнев А.А., Березовский В.В. Исследование слоистого металлического композиционного материала системы Ti– $\text{TiAl}_3$  // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №3. С. 16–19.
12. Берлин А.А., Штейнберг А.С., Краснов Е.И., Шавнев А.А., Ломов С.Б., Серпова В.М. Экспериментальное исследование получения слоистых композиционных материалов методом электротеплового взрыва. Оценка остаточных напряжений // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S6. С. 5–10.
13. Anderson P.M., Bingert J.F., Misra A., Hirth J.P. Rolling textures in nanoscale Cu/Nb multilayers // *Acta Material*. V. 51. Issue 20. 2003. P. 6059–6075.
14. Dyer T.S., Munir Z.A. The synthesis of nickel aluminides by multilayer self-propagating combustion // *Metallurgical and Materials Transactions B*. V. 26. Issue 3. 1995. P. 603–610.
15. Kalidindi S.R., Smith R.W., Koczak M.J., Hussey T.S. Synthesis of nickel aluminides by vacuum plasma spraying and exothermic in-situ reactions // *Materials Science and Engineering: A*. V. 229. Issue 1–2. 1997. P. 137–146.