

# Электродные материалы на основе интерметаллидов титана: получение и свойства

\* Т. Б. Ершова, М. А. Теслина, \*\* Н. М. Власова, И. А. Астапов

ФГБУН Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН,  
ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия,  
\* e-mail: [secretar@im.febras.net](mailto:secretar@im.febras.net); \*\* e-mail: [vlasova64@yandex.ru](mailto:vlasova64@yandex.ru)

Изучен процесс получения электродных материалов на основе  $Ti_3Al$  методами порошковой металлургии. Показано, что при использовании продуктов переработки отходов производства титана – титановой стружки – возможно получение тройной системы Ti-Al-N, так называемой МАХ-фазы. Исследовано влияние режимов спекания на процессы фазо- и структурообразования, состав и свойства металлокерамического материала.

*Ключевые слова:* титановая стружка, алюминиды титана, порошковая металлургия, слоистые тройные соединения, состав, технология, структура, свойства.

УДК 621.9.047

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перспективными являются сплавы на основе интерметаллидов, в частности алюминиды титана, обладающие уникальной комбинацией высоких физико-химических и механических свойств, что делает их весьма привлекательными для различных областей применения [1–4]. Сплавы на основе интерметаллидов титана можно использовать в авиа- и автомобилестроении, а также для создания защитных покрытий. Есть сведения о применении спеченных интерметаллидных сплавов в качестве мишеней (катодов) для нанесения ионно-плазменных покрытий [5] и катодов для электроискрового легирования поверхностей материалов [6]. Благодаря покрытиям достигаются особые свойства рабочей поверхности изделий (износостойкость, жаростойкость, жаропрочность, коррозионная стойкость и др.), экономятся дефицитные и дорогостоящие металлы, используемые для объемного легирования. Среди перспективных методов нанесения покрытий можно назвать метод электроискрового легирования (ЭИЛ), который обладает рядом преимуществ и основан на полярном переносе материала катода на анод при импульсном воздействии электрических разрядов с формированием однородного по составу поверхностного слоя с высокой адгезией к подложке. Показано, что технология ЭИЛ сталей, титановых сплавов позволяет повысить их коррозионную стойкость, а также жаростойкость [7, 8]. Так, методом ЭИЛ на стали 30 и 20Х13 были нанесены интерметаллидные сплавы никеля, алюминия и титана [9]. Установлено, что покрытие на основе сплава 79%Ni-20%Al обладает высокими жаростойкостью и сплошностью. Наноструктурное электроискровое покрытие на основе Al и  $Al_3Ni$  получили, воспользовавшись

эвтектическим сплавом алюминия и никеля, изготовленного литьем в кокиле [10].

Для создания электродных материалов различных классов, а именно интерметаллидов титана с алюминием применяют различные методы. Интерметаллидные электродные материалы, получаемые литейными методами, отличаются низкой пластичностью, плохой обрабатываемостью при нормальной температуре (труднообрабатываемые материалы), что приводит к сложностям при изготовлении электродов. Электроды, получаемые методами порошковой металлургии, имеют ряд преимуществ: использование технических приемов формирования высококонравновесных материалов в порошковой металлургии интерметаллических соединений на основе титана позволяет создавать материалы с необходимой структурой и заданными свойствами.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

В качестве исходных материалов использовались стружка технического титана ВТ1-0 и порошок алюминия (ГОСТ 6058-73).

Среди интерметаллидных сплавов на основе Ti-Al наибольший интерес представляет  $Ti_3Al$ , имеющий наибольшую твердость вследствие наличия сильной ковалентной связи. При проведении экспериментов при стехиометрическом соотношении 3Ti:Al получали для системы Ti-Al фазы на основе  $Ti_3Al$ .

Исследования фазового состава образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) с использованием дифрактометра ДРОН-7 в  $Cu-K_{\alpha}$ -излучении. Размер частиц определяли на лазерном микроанализаторе размеров частиц «Analysette 22». Металлографические исследования полученных образцов, после выявления их структуры травлением по стан-

дартной методике, проводились с помощью микроскопа МИМ-10, с использованием цифровой камеры «Альтами», на атомно-силовом микроскопе НТ-МДТ «Интегра Прима» полуконтактной методикой сканирования поверхности. Микротвердость определялась с помощью микротвердомера ПМТ-3 по стандартной методике.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Титановая стружка размалывалась в планетарной шаровой мельнице РМ 400 в атмосфере аргона до среднего размера частиц 10 мкм. Порошковые смеси состава 3Ti-Al (моль) смешивались в РМ400 в течение 4 часов в атмосфере аргона при соотношении масс мелющих тел к обрабатываемому материалу 13:1 при частоте вращения 250 об/мин. Из механоактивированной смеси спрессовали образцы и спекали их в интервале температур 1000–1400°C в течение 1–6 часов в вакууме  $10^{-2}$  Па и аргоне с последующим охлаждением печью. Фазовый состав исходных порошков представлен на рис. 1.

Исходный порошок алюминия по результатам рентгенофазового анализа состоит только из фазы алюминия, а порошок, полученный из титановой стружки, содержит фазу Ti (как основную), а также фазы TiN и TiO ( $TiO_2$ ) (по условным концентрациям в сумме не менее 30–35%).

Исследована эволюция фазового состава и микроструктуры сплавов на основе  $Ti_3Al$  в зависимости от режимов спекания (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных при 1000°C, показал, что они имеют сложное многофазное строение: идентифицированы исходные компоненты (Ti) и новые фазы – интерметаллидные фазы  $Ti_3Al$ ,  $Ti_2Al$ , нитрид  $Ti_2AlN$ , оксид  $Al_2O_3$ . Увеличение продолжительности спекания от 1 до 3 часов приводит к изменениям линейных параметров кристаллической решетки основных фаз, однако относительное их соотношение в образце практически не меняется (рис. 2).

Наличие в порошке титана фазы Ti (как основной), а также фаз TiN и TiO ( $TiO_2$ ), связанных с процессом механической обработки титановых сплавов (по условным концентрациям в сумме не менее 30–35%), открывает возможности получения новых классов соединений  $Ti_2AlN$ , так называемых МАХ-фаз, для которых характерны высокая термостабильность и жаростойкость в аргоне (до 1700°C) и на воздухе (до 1200–1500°C) [11], высокая теплопроводность и хорошая обрабатываемость на металло-режущем оборудовании без использования смазочных материалов [12], в отличие от нитридов и карбидов. Использование порошка титана,

полученного из стружки, решает проблему утилизации стружки, а наличие в порошке титана фазы TiN открывает перспективы для разработки простой и дешевой технологии получения МАХ-фазы  $Ti_2AlN$ .

Исследование спеченных при различных температурах (рис. 2) образцов показало, что процесс фазообразования интерметаллида  $Ti_3Al$  и МАХ-фазы состава  $Ti_2AlN$  начинается при температуре 1000°C и выдержке 2 часа. Однако полученный материал является многофазным. Кроме этих двух фаз, также идентифицируются фазы Ti,  $Ti_2Al$ ,  $Al_2O_3$ . Материал образцов имеет хрупкое пористое строение, в структуре выявляются отдельные металлические частицы размером 19–65 мкм. При температуре 1000–1100°C начинается процесс образования интерметаллидов, однако она недостаточна для полного протекания процесса фазообразования. При температуре спекания 1100°C преобладающими фазами становятся  $Ti_2AlN$  и  $Ti_3Al$ .

Материал, полученный при температуре спекания 1200–1300°C, по данным РФА, состоит из двух фаз –  $Ti_2AlN$  и  $Ti_3Al$  (рис. 3). Матрица представлена зернами  $Ti_2AlN$ . По телу зерна и границам зерен расположены дисперсные включения интерметаллида  $Ti_3Al$ . Размеры дисперсных включений составляют 1,5–3 мкм (рис. 3а), однако результаты исследования микроструктуры на атомно-силовом микроскопе свидетельствуют и о наличии включений размером около 0,1 мкм (рис. 3б). Микроструктура образцов, спеченных при температуре 1200°C, практически полностью представлена включением интерметаллида  $Ti_3Al$ .

Основными фазами являются  $Ti_2AlN$  и  $Ti_3Al$ , при этом относительная (расчетная) концентрация фазы  $Ti_3Al$  в этом случае максимальна по сравнению с содержанием ее в образцах, полученных при других режимах. Кроме этого, обнаружено небольшое количество фазы  $Al_2O_3$ .

Увеличение продолжительности спекания до 3 часов приводит к заметным микроструктурным и фазовым изменениям: происходит резкий рост содержания оксидной фазы, размеров пор и металлических частиц. По данным рентгенофазового анализа, содержание фазы  $Al_2O_3$  значительно возрастает (до 1/3 объема по условным концентрациям), а фаза  $Ti_3Al$  уже не является доминирующей. Для уменьшения процессов окисления компактные образцы интерметаллидов обрабатывались в науглероженной среде, создаваемой таблетками активированного угля. Показано, что фазовый состав образцов практически не меняется. Таким образом, увеличение оксида  $Al_2O_3$  связано не с натеканием кислорода в вакуумную камеру, а с кислородом, адсорбированным исходными порошками, а также с кисло-

Таблица 1. Режимы спекания образцов

Номер образца	Температура спекания (°С) / продолжительность спекания (ч)	Номер образца	Температура спекания (°С) / продолжительность спекания (ч)
1	1000 / 1	9	1200 / 3
2	1000 / 2	10	1300 / 1
3	1000 / 3	11	1300 / 2
4	1100 / 1	12	1300 / 3
5	1100 / 2	13	1400 / 1
6	1100 / 3	14	1400 / 2
7	1200 / 1	15	1100 / 3
8	1200 / 2		

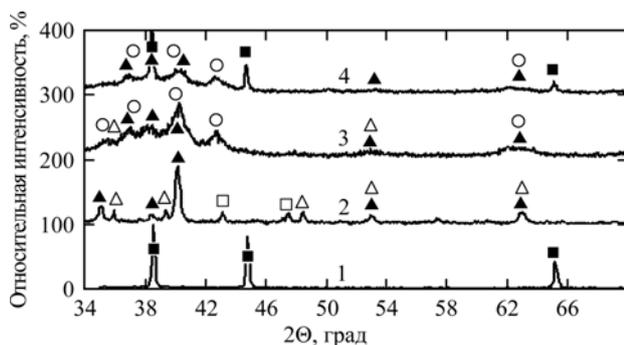


Рис. 1. Фазовый состав исходных порошков: 1 – порошок алюминия; 2 – стружка титановая; 3 – порошок титана из стружки; 4 – смесь стехиометрического состава 3 Ti: 1 Al, 300 об/мин, 1 час: ■ – Al; ▲ – Ti; ▽ – TiO; □ – CaCO<sub>3</sub> (материал для закрепления стружки).

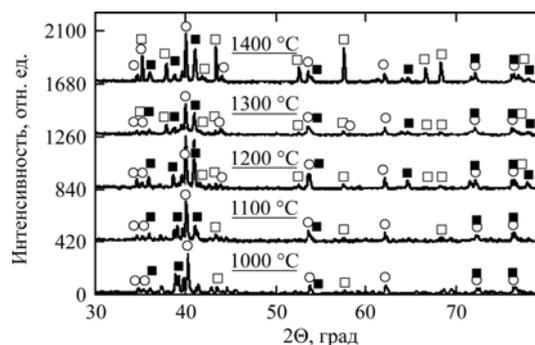
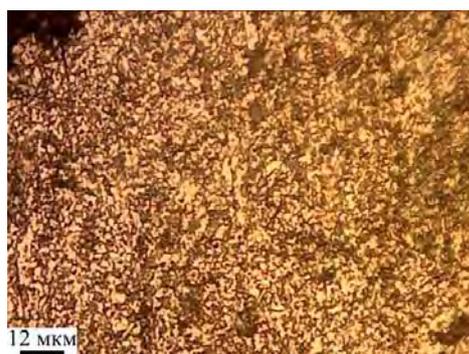
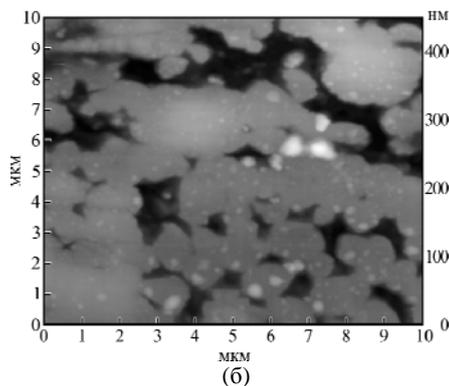


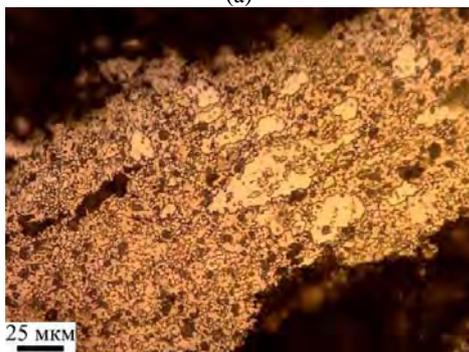
Рис. 2. Дифрактограммы образцов, спекаемых при температурах 1000–1400°С, продолжительность спекания 2 часа: ■ – Ti<sub>3</sub>Al; ○ – Ti<sub>2</sub>AlN; □ – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



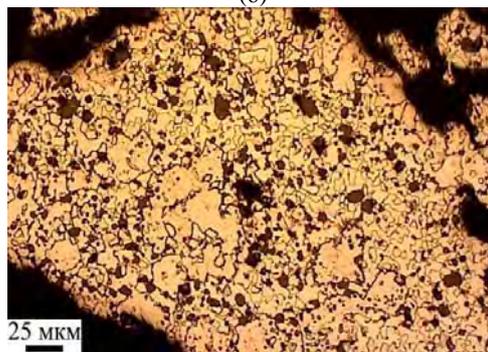
(a)



(б)



(в)



(г)

Рис. 3. Микроструктура частиц: (а) – 1200°С, 3 часа; (б) – 1200°С, 2 часа, полученная на атомно-силовом микроскопе НТ-МДТ «Интегра Прима» полуконтактной методикой сканирования поверхности; (в) – 1300°С, 3 часа; (г) – 1400°С, 1 час.

родом, содержащимся в порах прессовок. При повышении температуры спекания до 1300–1400°С (рис. 3в,г) в структуре появляются крупные участки, свободные от дисперсных включений. Кроме этого, изменяется расположение дисперсных включений – в основном они располагаются по границам зерен матрицы.

Результаты металлографического исследования согласуются с данными рентгенофазового анализа, из которых следует, что относительное содержание фазы Ti<sub>3</sub>Al уменьшилось, а основной фазой является слоистый тройной нитрид Ti<sub>2</sub>AlN. Содержание фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается в зависимости от продолжительности спекания и

Таблица 2. Микротвердость образцов

Образец (температура спекания, °С / время спекания, ч)	Микротвердость $H = 20$ г (разброс значений, среднее значение), ГПа	
	матрица ( $Ti_2AlN$ ) с включениями ( $Ti_3Al$ )	матрица без крупных включений
1000/2	(3,8–8,4); 5,7	–
1100/1	темные области (4,8–5,7); 5,4 светлые области (2,2–4,3); 2,9	–
1200/2	(4,9–6,7); 5,5	(7,3–9,7); 8,76
1200/3	(4,6–8,8); 5,6	(4,3–11,9); 7,6
1300/1	(5,1–8,0); 6,1	(4,6–8,8); 6,6
1300/2	(3,6–7,3); 5,0	(7,3–9,7); 8,5
1300/3	–	(2,9–8,0); 5,5
1400/1	–	(4,0–8,0); 5,4

достигает максимума ~ 40–45% по условным концентрациям при 1400°С. Образование оксида алюминия обусловлено наличием в составе исходных компонентов  $TiO-TiO_2$ .

Проводилось измерение микротвердости полученных образцов (табл. 2). С увеличением температуры и продолжительности спекания микротвердость образцов уменьшается. В первую очередь это связано с уменьшением количества дисперсных включений в теле зерна матрицы и расположением их в основном по границам зерен матрицы при более высоких температурах. Значения микротвердости согласуются с данными о микротвердости материалов на основе МАХ-фазы системы  $Ti-Al-C$  без каких-либо примесей и составляют 4,0–4,5 ГПа [13]. Повышенную микротвердость материала обуславливают дисперсные включения  $Ti_3Al$ , находящиеся в структуре материала.

Полученные материалы были использованы в качестве электродных для создания износостойких и жаростойких покрытий на сталях [6].

## ВЫВОДЫ

1. Исследована эволюция состава, микроструктуры и свойств сплавов на основе  $Ti_3Al$  в различных температурно-временных условиях. Показано, что интерметаллиды начинают образовываться при 1000°С и имеют сложное многофазное строение: идентифицированы исходные компоненты ( $Ti$ ) и новые фазы – интерметаллидные фазы  $Ti_3Al$ ,  $Ti_2Al$ , слоистый тройной нитрид  $Ti_2AlN$ , оксид алюминия  $Al_2O_3$ .

2. Использование титановой стружки в качестве одного из компонентов приводит к образованию слоистого тройного нитрида  $Ti_2AlN$ , так называемой МАХ-фазы, которая становится основной фазой при увеличении температуры, при этом относительное содержание фазы  $Ti_3Al$  уменьшается. Установлены оптимальные режимы спекания образцов для получения макси-

мального содержания интерметаллидной фазы  $Ti_3Al$ : температура спекания 1200°С, продолжительность спекания 2 часа.

3. Выявлены зависимости физико-химических и механических свойств интерметаллидных сплавов от размера зерна, наличия пор и включений. Установлено, что микротвердость интерметаллидного сплава определяется количеством и распределением дисперсных включений интерметаллидной фазы  $Ti_3Al$  в теле матрицы  $Ti_2AlN$ : при температуре 1200°С дисперсная фаза располагается по телу зерна матрицы и границам зерен, при увеличении температуры относительное содержание фазы  $Ti_3Al$  уменьшается и она располагается только по границам зерен, что приводит к общему снижению микротвердости материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Поварова К.Б., Банных О.А. *Материаловедение*. 1999, (2), 27–33 (Ч. 1).
2. Поварова К.Б., Банных О.А. *Материаловедение*. 1999, (3), 29–37 (Ч. 2).
3. Поварова К.Б. *Материаловедение*. 2007, (12), 20–27.
4. Гринберг Б.А., Иванов М.А. *Интерметаллиды  $Ni_3Al$  и  $Ti_3Al$ : микроструктура и деформационное поведение*. Екатеринбург: УРО РАН, 2002. 360 с.
5. Прибытков Г.А., Андреева И.А., Коржова В.В. *Порошковая металлургия*. 2008, (11/12), 79–86.
6. Пячин С.А., Ершова Т.Б., Бурков А.А., Власова Н.М., Комарова В.С. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2015, (1), 55–61.
7. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
8. Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Маркус М.М., Лазаренко Б.Р., и др. *ЭОМ*. 1974, (5), 23–25.

9. Ри Хосен, Еремина К.П., Химухин С.Н., Астапов И.А. *Литье и металлургия*. 2014, (1), 95–99.
10. Heard D.W., Brochu M. *J Mater Process Technol*. 2010, **210**(6–7), 892–898.
11. An Pei, He Zhilei, Qin Jiaqian, Li Ziyang, et al. *J Wuhan Univ Technol*. 2011, **26**(5), 914–918.
12. Гальшев С.Н., Бажин П.М., Столин А.М., Сычев А.Е. *Перспективные материалы*. 2010, (2), 81–86.
13. Гальшев С.Н., Зарипов Н.Г., Попов В.А., Бажин П.М., и др. *Композиты и наноструктуры*. 2012, (2), 5–10.

Поступила 06.04.15  
После доработки 01.06.15

### Summary

Under study was the process of producing an alloy based on  $Ti_3Al$  by the powder metallurgy methods. It is shown that the use of waste products from the production of titanium – titanium chips makes it possible to obtain the ternary system Ti-Al-N, the so-called MACH-phase. The effect of the modes of sintering on the processes of phase and structure formation, composition and properties of the sintered material is investigated.

*Keywords: titanium swarf, titanium aluminides, powder metallurgy, layered ternary compounds, composition, technology, structure, properties.*