

ВПЛИВ МЕХАНІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ШИХТИ НА СТРУКТУРУ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД СПЕЧЕНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТИТАНУ

О. В. БАРАНОВСЬКА, О. І. БИКОВ, Г. А. БАГЛЮК, С. Ф. КИРИЛЮК

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Наведено результати досліджень особливостей фазо- та структуроутворення після механоактивації із порошкової шихти композита TiH_2 -FeSiMn- B_4C за термічного синтезу. Механоактивували в планетарному млині в спирті 5; 9; 12 та 18 min. Для порівняння впливу механоактивації на фазо- та структуроутворення таку ж суміш розмелювали у кульовому млині типу “п’яна бочка”. Термічний синтез виконували у вакуумі двома послідовними стадіями: нагрівання до 600°C і до 1250°C. Встановили, що основними фазами після низькоенергетичного розмелювання в кульовому млині є карбід титану TiC та силіцидні фази Ti_5Si_3 та Ti_5Si_4 . Виявили, що під час механоактивації суміші зменшується вміст карбіду титану і з’являється боридна фаза TiB, яка стає основною. Збільшувати час розмелювання під час подрібнення порошкової шихти більше 12 min недоцільно, оскільки це призводить до підвищеного вмісту кисневих сполук. Механоактивація також впливає і на усадку матеріалу.

Ключові слова: механоактивація, гідрид титану, карбід титану, борид титану, рентгенофазовий аналіз, усадка.

The results of investigation of the formation of phases and structure after mechanical activation of powder mixture TiH_2 -FeSiMn- B_4C produced by thermal synthesis are presented. Mechanical activation is performed in a planetary mill in alcohol for 5; 9; 12 and 18 min. To compare the effect of mechanical activation on phase and structure formation, the same mixture is ground in a ball mill type “drunken barrel”. The alloys are thermally synthesized in vacuum in two successive stages: heating to 600°C and further heating to 1250°C. It is established that titanium carbide TiC and silicide Ti_5Si_3 and Ti_5Si_4 phases are the major phase in the alloy after low-energy grinding. It is found that during activation the titanium carbide content decreases and a TiB boride phase appears in the alloy, which is a main one. An increase in the grinding time during mechanical activation of powder mixture more than 12 min leads to an increased content of oxygen compounds, which is inappropriate. It is shown that mechanical activation also affects the shrinkage of the material.

Keywords: mechanical activation, titanium hydride, titanium carbide, titanium boride, X-ray diffraction analysis, shrinkage.

Вступ. Функціональні матеріали та композити на основі сплавів титану все частіше застосовують у транспортному та аерокосмічному машинобудуванні, енергетиці, медицині, хімічній і нафтовій промисловості тощо. Це обумовлено унікальною комбінацією їх властивостей – питомою вагою, тривкістю до корозії, високою питомою міцністю в широкому інтервалі температур порівняно зі сталями та жароміцними нікелевими сплавами [1–3].

Для їх виготовлення використовують методи порошкової металургії [4–6], а щоб отримати спечені титановмісні матеріали як вихідну сировину застосовують

порошки гідриду титану [7–9]. Це забезпечує активацію дифузійних процесів під час спікання, а також дає можливість додатково очистити міжфазні межі через утворення атомарного водню [10].

Значно пришвидшити дифузійні процеси під час спікання можна, приводячи структуру вихідних порошків до суттєво нерівноважного (метастабільного) стану механолегуванням (механоактивацією) [11, 12], коли вдається не тільки отримувати високодисперсні та високоактивні порошки, але й синтезувати композиційні порошки на основі різнорідних класів матеріалів легуванням на атомному рівні. Фазовий склад, форма і розміри виготовлених так порошків (окрім вихідних) залежать від режимів механічної активації. Хімічний склад сучасних титанових сплавів дуже різниться, однак, в останні роки все більшу увагу приділяють багатоконпонентним сплавам, зокрема, легованим бором, залізом та кремнієм [13, 14].

Мета цього дослідження – вивчити вплив попередньої механічної активації багатоконпонентних порошкових сумішей на основі гідриду титану на структуру і фазовий склад сплаву, отриманого реакційним спіканням із цих сумішей.

Матеріали та методики експерименту. Як основу шихти використовували порошки гідриду титану марки ПТХ-80 з розміром частинок $\leq 63 \mu\text{m}$. Основні легувальні елементи вводили в шихту у вигляді порошку феросилікомарганцю (ФСМ) марки МнС-17 (62,5 mass% Mn; 14,1 Si; 21 Fe; 2,1 C) з розміром частинок $\leq 80 \mu\text{m}$ та карбиду бору ($\leq 50 \mu\text{m}$).

Механоактивували суміш $\text{TiH}_2 + 30 \text{ mass\% ФСМ} + 5 \text{ mass\% B}_4\text{C}$ у планетарному млині в середовищі спирту 5; 9; 12 та 18 min з розмельними тілами у вигляді кульок зі сталі ШХ15 діаметром 4...12 mm. Відношення мас куль і порошку складало 6:1. Для оцінки впливу механоактивації на фазо- та структуроутворення таку ж саму суміш розмелювали 2 h у кульовому млині типу “п’яна бочка”, використовуючи аналогічні розмельні тіла з відношенням їх мас до маси порошку 1:1. Із отриманої суміші пресували зразки розміром $43 \times 6 \times 6 \text{ mm}$ під тиском 500 МПа. Далі їх спікали у вакуумній печі типу СШВЛ-1.2,5/25-М04 зі швидкістю нагрівання $5...7^\circ\text{C}/\text{min}$ у дві послідовні стадії: нагрівали до 600°C з ізотермічною витримкою 30 min (для видалення основної кількості водню) і до 1250°C з витримкою 60 min. Мікроструктуру вихідних сумішей після механоактивації досліджували на сканівному електронному мікроскопі РЕМ-106И, а структуру спечених зразків – на оптичному ХЛ-17АТ. Для мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА) застосовували електронно-зондовий мікроаналізатор Superprobe 733 фірми JEOL, а для рентгенівського – дифрактометр ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання ($\lambda = 0,15418$) та фокусування за схемою Бреґга–Брентано). Густина спечених заготовок після пресування та спікання визначали методом гідростатичного зважування.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 подано СЕМ зображення морфології вихідних сумішей, отриманих за різних режимів оброблення. Розмелювання суміші в млині типу “п’яна бочка” супроводжувалося утворенням агломератів розгалуженої форми (рис. 1a) з великим розсіюванням розмірів та неоднорідним розподіленням вихідних матеріалів. Водночас під час механоактивації в планетарному млині навіть упродовж мінімального часу оброблення (5 min) порошок значно подрібнюється (рис. 1b) та формуються лускаті шаруваті агрегати зі збільшенням тривалості розмелювання від 5 до 18 min (рис. 1c–e).

Результати рентгенофазового аналізу засвідчили, що вихідний гідрид титану відповідає формулі $\text{TiH}_{1,97}$ (PDFfile 89-4071). ФСМ складається з двох фаз з гексагональною кристалічною структурою: $\text{Mn}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_3$ (PDFfile 46-1314) та Mn_4FeSi_3 (PDFfile 89-1899). Вихідний карбід бору відповідає формулі B_{13}C_2

(PDFfile 71-0585). Дифрактограма фіксує в ньому також деяку кількість вільного вуглецю (рис. 2).

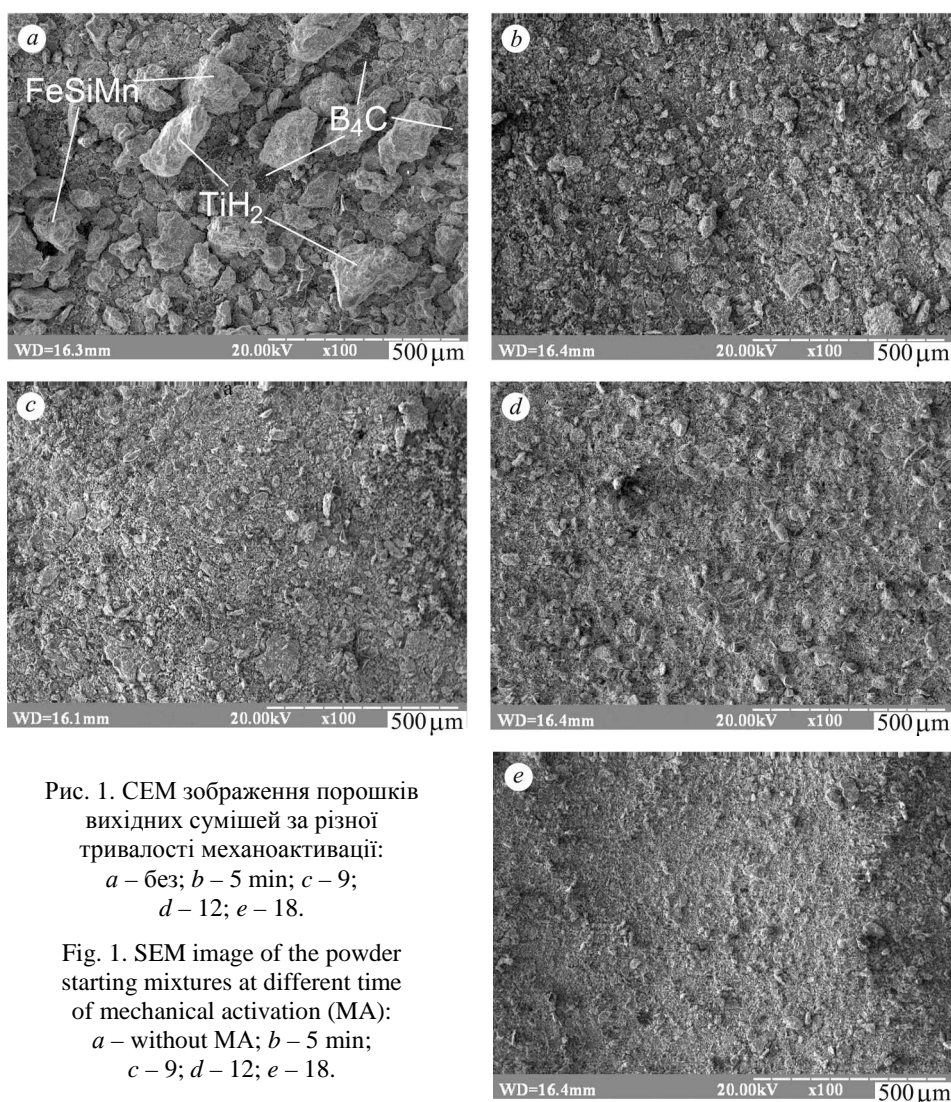


Рис. 1. СЕМ зображення порошків вихідних сумішей за різної тривалості механоактивації:
a – без; *b* – 5 min; *c* – 9;
d – 12; *e* – 18.

Fig. 1. SEM image of the powder starting mixtures at different time of mechanical activation (MA):
a – without MA; *b* – 5 min;
c – 9; *d* – 12; *e* – 18.

Під час розмелювання шихти в кульовому млині вихідні речовини дещо змінюються: гідрид титану втрачає частку водню, періоди його кристалічної ґратки зменшуються і він відповідає формулі $TiH_{1.5}$. Розмелювання у планетарному млині 9 min суттєво впливає на його кристалічну структуру, а отже, на інтенсивність піків. Найінтенсивніше відбиття (111) зменшується від 91,2 до 80,2. Зі збільшенням часу розмелювання до 18 min воно продовжує зменшуватися до 67. Таким чином, деформаційні процеси в порошок гідриду титану відбуваються як під час отримання суміші вихідних порошків, так і під час розмелювання і обумовлені його високою крихкістю.

ФСМ та карбід бору демонструють більший опір деформаційним процесам, що проявляється у зростанні відносної інтенсивності їх піків, порівняно з гідридом, на дифрактограмі суміші після розмелювання у планетарному млині 9 min (рис. 2).

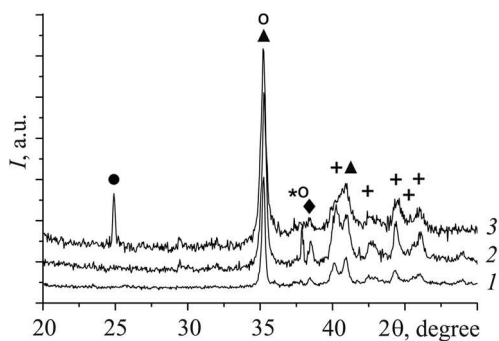


Рис. 2. Порівняння фрагментів дифрактограм суміші вихідних порошків (1) та розмеленої в планетарному млині 9 (2) та 18 min (3): \blacktriangle – $\text{TiH}_{1,5}$; \circ – $\text{B}_{6,5}\text{C}$; $+$ – $\text{Mn}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_3$; $*$ – Mn_4FeSi_3 ; \blacklozenge – Ti ; \bullet – TiO_2 .

Fig. 2. Comparison of fragments of the X-ray diffraction patterns of the powder starting mixtures (1) and after a planetary mill for 9 (2) and 18 min (3): \blacktriangle – $\text{TiH}_{1,5}$; \circ – $\text{B}_{6,5}\text{C}$; $+$ – $\text{Mn}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_3$; $*$ – Mn_4FeSi_3 ; \blacklozenge – Ti ; \bullet – TiO_2 .

За подальшого розмелювання 18 min всі вихідні речовини суттєво деформуються. В діапазоні кутів $2\theta = 37^\circ \dots 50^\circ$ всі піки складників фаз розмиваються, а за початкового кута 25° (101) з'являється чіткий пік оксидної фази TiO_2 , що формується, ймовірно, в результаті каталітичної дегідратації спирту. Тому недоцільно перевищувати тривалість розмелювання цієї суміші в планетарному млині понад 12 min через інтенсифікацію утворення діоксиду титану, який стримує розкладання карбіду бору та призводить до окиснення матеріалу.

Спінання пресовок із порошків, заздалегідь оброблених за різними режимами, супроводжується об'ємною усадкою. Зокрема, після розмелювання шихти в кульовому млині 120 min вона не перевищує 8%, тоді як за інтенсивної механоактивації в планетарному млині навіть впродовж 5 min зростає до 25%. Зі збільшенням тривалості механоактивації до 12 min рівень усадки збільшується до 30%, а після 18 min практично такий самий.

Виявили, що під час спікання при 1250°C фазовий склад сплавів, одержаних із розмелених за різними режимами порошкових сумішей, суттєво змінюється. Зокрема, у зразках, отриманих зі суміші після низькоенергетичного розмелювання (рис. 3a) в кульовому млині, з'являється значна кількість чітких ліній карбіду титану та силіцидних фаз, представлених сполуками Ti_5Si_3 та Ti_5Si_4 . Матрична фаза представлена системою Ti-Mn . Спостерігали також рефлекси титанокремнієвого карбіду Ti_3SiC_2 .

Дифрактограми спечених зі сумішею зразків після 5; 9 та 12 min механоактивації у планетарному млині (рис. 3b) подібні. Якщо під час розмелювання в кульовому млині основною фазою є карбід титану, то під час механоактивації дифракційна картина міняється – з'являються лінії бориду титану TiB , який змінює відносну інтенсивність рефлексів на фоні зменшення відносної інтенсивності ліній карбіду титану. Карбід титану на всіх трьох рентгенограмах знаходиться в кутах 36° ; 41° ; 61° і 72° , дифракційні максимуми яких становлять (111), (200), (220), (311) відповідно. З'являється також силіцидна фаза Ti_5Si_3 , збільшується кількість ліній карбіду Ti_3SiC_2 , інтенсивність якого зростає з тривалістю механоактивації.

Сплав, отриманий з механоактивованої 18 min суміші, за фазовим складом суттєво відрізняється від інших і характеризується великою кількістю силіцидної фази Ti_5Si_3 , яка стає основною на рентгенограмі. Також з'являються піки нерозкладеного карбіду бору, ймовірно, як результат впливу діоксиду титану, який утворився під час тривалого процесу. Присутні рефлекси карбіду та бориду титану.

Результати локального МРСА сплаву, одержаного після термічного синтезу з порошкової суміші, механоактивованої 9 min, вказують на формування щонайменше чотирьох структурних складників (див. таблицю): 1 – матричної фази на основі TiMn ; 2 – дисперсних глобулярних зерен карбіду титану; 3 – відносно

великих включень розміром 20..40 μm , подібних на силіцидні фази; 4 – голкоподібних зерен монобориду титану.

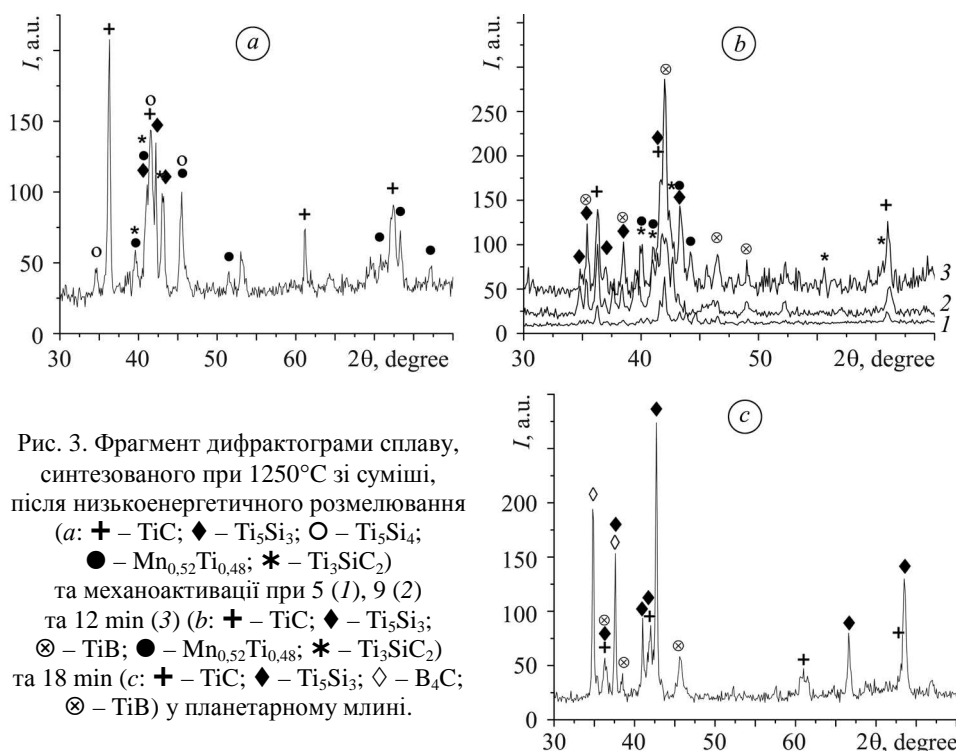
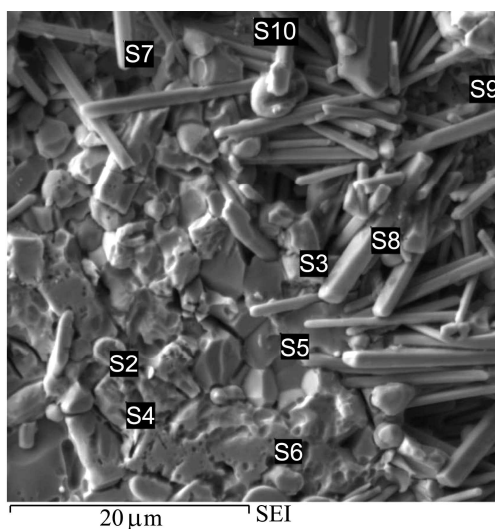


Рис. 3. Фрагмент дифрактограми сплаву, синтезованого при 1250°C зі суміші, після низькоенергетичного розмелювання (а: + – TiC; \blacklozenge – Ti_5Si_3 ; \circ – Ti_5Si_4 ; \bullet – $\text{Mn}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}$; * – Ti_3SiC_2) та механоактивації при 5 (1), 9 (2) та 12 min (3) (b: + – TiC; \blacklozenge – Ti_5Si_3 ; \otimes – TiB; \bullet – $\text{Mn}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}$; * – Ti_3SiC_2) та 18 min (c: + – TiC; \blacklozenge – Ti_5Si_3 ; \diamond – B_4C ; \otimes – TiB) у планетарному млині.

Fig. 3. Fragments of the X-ray diffraction patterns synthesized at 1250°C from powder mixture after low energy grinding (a: + – TiC; \blacklozenge – Ti_5Si_3 ; \circ – Ti_5Si_4 ; \bullet – $\text{Mn}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}$; * – Ti_3SiC_2) and mechanical activation at 5 (1), 9 (2) and 12 min (3) (b: + – TiC; \blacklozenge – Ti_5Si_3 ; \otimes – TiB; \bullet – $\text{Mn}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}$; * – Ti_3SiC_2) and 18 min (c: + – TiC; \blacklozenge – Ti_5Si_3 ; \diamond – B_4C ; \otimes – TiB) in a planetary mill.

СЕМ зображення структури зразка та локальний МРСА структурних складників спеченого композита при 1250°C із механоактивованої 9 min суміші (mass%)



	C	B	Ti	Si	Fe	Mn
S2	13,15	6,27	75,18	–	–	–
S3	4,75	6,44	64,64	20,4	–	2,2
S4	3,45	3,43	68,14	22,59	–	1,9
S5	3,33	4,84	60,89	3,86	3,89	17,96
S6	2,54	4,14	62,26	3,31	4,15	20
S7	2,76	23,69	73,55	–	–	–
S8	3,75	22,26	73,71	–	–	–
S9	3,07	3,63	40,31	3,9	7,46	40,13
S10	2,56	3,09	39,04	5,12	8,13	41,68

За результатами рентгенофазового та мікрорентгеноспектрального аналізу можна зробити висновок, що під час термічного синтезу сплавів, отриманих зі суміші гідриду титану з ФСМ та карбідом бору, ФСМ, активно взаємодіючи з титаном, дисоціює з подальшим утворенням суттєво гетерофазної структури [14].

Порівняльний аналіз мікроструктур зразків (рис. 4), отриманих зі шихти за різних режимів оброблення, засвідчив, що попередня механоактивація порошкової суміші з одночасним подрібненням зерен фазових складників сплаву призводить також і до деякої їх конгломерації, ступінь якої зростає зі збільшенням тривалості розмелювання до 12 min (рис. 4a–c). Це можна пояснити як утворенням під час інтенсивного розмелювання лускоподібних конгломератів, так і значною активацією дифузійних процесів під час спікання зі збільшенням ступеня спотворення кристалічної ґратки сплаву через інтенсивну пластичну деформацію часток внаслідок розмелювання.

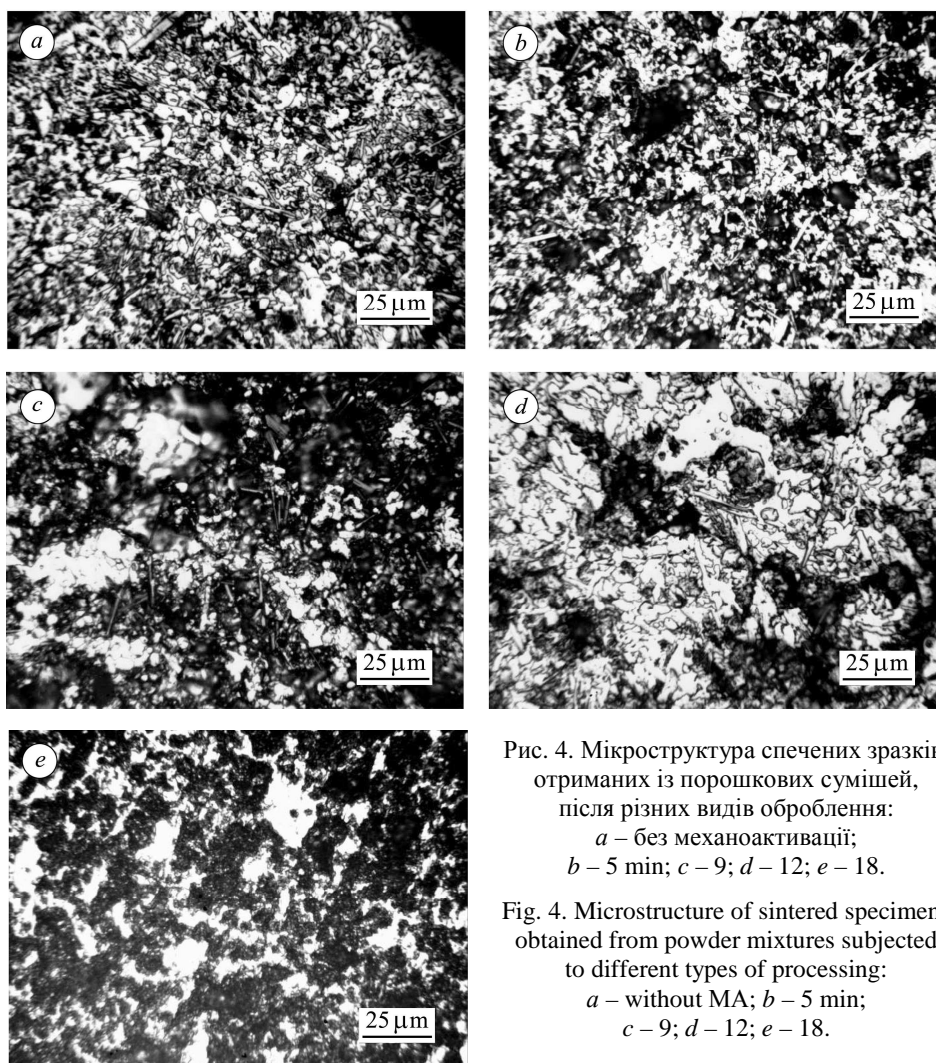


Рис. 4. Мікроструктура спечених зразків, отриманих із порошкових сумішей, після різних видів оброблення:
a – без механоактивації;
b – 5 min; *c* – 9; *d* – 12; *e* – 18.

Fig. 4. Microstructure of sintered specimens obtained from powder mixtures subjected to different types of processing:
a – without MA; *b* – 5 min;
c – 9; *d* – 12; *e* – 18.

Дещо менша конгломерація зерен у матеріалі, отриманому зі шихти, обробленій в планетарному млині 18 min (рис. 4d). Це, вочевидь, можна пояснити більшою крихкістю його фазових складників внаслідок підвищеного вмісту кисневих сполук, які, до того ж, гальмують рекристалізацію під час спікання, створюючи своєрідні бар'єри на міжзеренних межах сплаву [15].

ВИСНОВКИ

Виявлено ефективність високоенергетичного розмелювання вихідної порошкової суміші на планетарному млині порівняно з низькоенергетичним у кульовому та встановлено недоцільність перевищення тривалості розмелювання в ньому понад 12 min через можливість формування лускатих шаруватих агрегатів та інтенсифікацію утворення діоксиду титану. Під час спікання усадку пресовок, отриманих із порошків після розмелювання в кульовому млині, не перевищує 8%, тоді як після інтенсивної механоактивації 5...12 min збільшується до 25...30%. За росту тривалості оброблення до 18 min рівень усадки практично такий самий. Під час механоактивації підвищується інтенсивність ліній бориду титану TiB, який змінює відносну інтенсивність рефлексів на фоні зменшення відносної інтенсивності ліній карбиду титану. З використанням механоактивації в складі сплаву з'являється потрібний карбід Ti_3SiC_2 , інтенсивність якого зростає з тривалістю процесу.

1. Ильин А. А., Колачев Б. А., Польшин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справ. – М.: ВИЛС–МАТИ, 2009. – 520 с.
2. Титановые сплавы в конструкциях авиадвигателей и авиационно-космической технике / Б. А. Колачев, И. С. Елисеев, А. Г. Братухин, В. Д. Таталаев / Под ред. А. Г. Братухина. – М.: Изд-во МАИ, 2001. – 416 с.
3. Lütjering G. and Williams J. C. Titanium. – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – 442 p.
4. Froes F. H. and Eylon D. Powder-metallurgy of titanium alloys // Int. Mater. Rev. – 1990. – 35, № 3. – P. 162–182.
5. Design of powder metallurgy titanium alloys and composites / Y. Liu, L. F. Chen, H. P. Tang, C. T. Liu, B. Liu, and B. Y. Huang // Mat. Sci. and Engng. A. – 2006. – A418, № 1–2. – P. 25–35.
6. Whittaker D. Powder processing, consolidation and metallurgy of titanium // Powder Metallurgy. – 2012. – 55, № 1. – P. 6–10.
7. Ивасишин О. М., Демидик А. Н., Саввакин Д. Г. Использование гидрида титана для синтеза алюминидов титана из порошковых материалов // Порошковая металлургия. – 1999. – № 9/10. – С. 63–70.
8. Особливості структуроутворення при спіканні порошкових сумішей системи TiH_2-TiB_2 / О. М. Івасишин, Г. А. Баглюк, О. О. Стасюк, Д. Г. Саввакін // Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – 18, № 1. – С. 15–20.
9. Баглюк Г. А., Стасюк А. А., Саввакін Д. Г. Структура и фазовый состав спеченных сплавов, полученных из порошковых смесей системы TiH_2+TiB_2 // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые материалы. Сварка. – Минск: Беларуская наука, 2017. – С. 347–359.
10. Ивасишин О. М., Саввакин Д. Г., Гуменьяк Н. М. Дегидрирование порошкового гидрида титана и его роль в активации спекания // Металлофізика та новітні технології. – 2011. – № 33(7). – С. 899–917.
11. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Mat. Sci. – 2001. – 46. – P. 1–184.
12. Murty B. S. and Ranganathan S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling // Int. Mat. Rev. – 1998. – 43, № 3. – P. 101–141.
13. Механические свойства многокомпонентного титанового сплава / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский, Н. И. Даниленко, М. В. Карпец // Проблемы прочности. – 2010. – № 5. – С. 187–198.
14. Баглюк Г. А., Супрун О. В., Мамонова А. А. Особливості структуроутворення при термічному синтезі багатоконпонентних сполук із порошкових сумішей на основі системи $TiH_2-Fe-Si-Mn-C(B_4C)$ // Наук. нотатки. – 2017. – Вип. 58. – С. 27–35.
15. Mechanical and oxidation properties of $Ti-xFe-ySi$ alloys / D. B. Lee, K. B. Park, H. W. Jeong, and S. E. Kim // Mat. Sci. Eng. A. – 2002. – A328, № 1–2. – P. 161–168.

Одержано 15.11.2019