

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТИТАНОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ,
ГОРЯЧЕУПЛОТНЕННЫХ ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ
СМЕСИ ТИТАНА С ТОЛУОЛОМ**

Д.В. ЕРШОВ¹, А.В. БАРАНОВСКИЙ²,

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: dve12@tpu.ru

Титан и композиты на его основе широко известны своей высокой удельной прочностью, коррозионной и термической стойкостью и широко используются в авиационном и космическом машиностроении [1, 2] и в аддитивных технологиях [3]. Существенным недостатком титановых сплавов является проблема схватывания материала в трибосопряжениях, трудоемкость механической обработки и высокая стоимость сырья. Формирование плотных композиционных изделий с сохранением отличительных свойств титана наравне с повышением его механических и трибологических свойств является современной и актуальной задачей. Упрочнение композитов на основе титановых сплавов осуществляют при помощи различных добавок, таких как углеродные нанотрубки, TiC, TiB, SiC, Al₂O₃, TiN и Si₃N₄ [4-6]. При этом упрочняющие компоненты на данный момент наиболее предпочтительно получать in-situ методами, в связи с чем широко распространены процессы механоактивации элементарных порошков с фазообразующими средами. Такой подход, в отличие от использования обычной механической смеси порошков и их спекания, позволяет получать достаточно мелкую (субмикронную) и однородно распределенную упрочняющую фазу, что положительно сказывается на свойствах композита.

Наибольший интерес в качестве упрочняющей фазы в титаноматричных композитах представляет карбид титана TiC_x. Данный карбид обладает самой высокой среди металлических карбидов твердостью, которая зависит от содержания углерода в решетке карбида в области гомогенности TiC_{0.46}-TiC₁ [7]. Благодаря кубической сингонии карбида в структуре композита формируются округлые включения, имеющие прочное сцепление с титановой связкой [8].

Целью данной работы являлось исследование структуры и свойств композиционных пластин, полученных методом горячего уплотнения (ГУ) механоактивированной смеси титана и толуола (C₆H₈).

В качестве исходного материала использовался порошок ТПП-8 фракции <160 мкм, полученный рассевом измельченной титановой губки, рисунок 1. Механоактивацию порошков производили на установке “Активатор-2S” в барабанах из нержавеющей стали шарами из стали ШХ15 с диаметром 6мм при соотношении шары-смесь 20:1. Скорость вращения планетарного диска шаровой мельницы 755 об/мин (центробежное ускорение 40 g). В каждый барабан на 15 г порошка добавляли по 1см³ толуола. Барабаны продували аргоном в течение 1 мин при скорости потока 4л/мин, и оставляли под избыточным давлением 1 атм. Время обработки варьировали от 5 до 30 мин. После каждого цикла обработки каждый из двух барабанов охлаждали в течение 5 минут под струей холодной воды.

Порошки, механоактивированные в среде толуола, подвергали отжигу в вакууме в течение 2 часов при 600 °С с целью отгонки водорода – продукта деструкции толуола в процессе механоактивации.

Для горячего уплотнения порошки плотно набивали в сплюсненные с одного конца отрезки тонкостенной стальной трубки внешним диаметром 14 мм и сплющивали с другого конца. Температура нагрева подготовленных сборок с порошком (900 °С) была выбрана с учетом известных данных по горячей ковке титана, а время нагрева в печи перед горячим уплотнением (15 минут) было оценено с использованием справочных данных по термообработке. Нагретые до 900°С в печи сборки прессовали давлением 600 МПа. Сборки

выдерживали под давлением 10 секунд. Для предотвращения быстрого охлаждения при прессовании между плитами пресса и поверхностью сборок помещали теплоизолирующие прокладки из плотного асбестового картона толщиной 0,8 мм. После охлаждения пластинки из спрессованного порошка освобождали от стальной оболочки. Пористость прессовок составляла 1,0 - 1,5 %.

Испытания на трехточечный изгиб производили в ИФПМ СО РАН по ГОСТ 57749-2017 на установке Instron 1185. Скорость нагружения - 0,5 мм/мин. Преднагрузка – 20 Н. Для сравнения испытания на изгиб проводили также на горячеуплотненных пластинах из исходного порошка титана ТПП-8.

На рисунках 2-3 показана структура прессовок, полученных из МА порошков ТПП-8 с толуолом. Видны вытянутые в перпендикулярном прессованию направлении зерна и округлые светлые включения TiC. После отжига, рисунок 3, наблюдается сращивание спрессованных порошинок с рекристаллизацией, приводящей к размытию границ зерен. Также заметно большое количество существенно мелких округлых включений (1 мкм и менее), являющихся мелкодисперсными включениями карбида титана и видны небольшие поры.



На кривых нагружения пластин из порошка ТПП-8 хорошо видно, что разрушению пластины предшествует пластическая деформация, величина которой особенно велика на отожженных образцах. При отжиге происходит диффузионное сращивание смежных зерен, плотно прижатых друг к другу в процессе горячего уплотнения. Сращивание смежных зерен начинается уже при выдержке под давлением при горячем уплотнении, но из-за кратковременности этой выдержки (10 секунд) и снижения температуры из-за теплоотвода его влияние на прочность и пластичность незначительно.

Пластины, полученные уплотнением МА смеси ТПП-8 с толуолом разрушаются исключительно по хрупкому механизму, изменить который не позволяет даже дополнительный отжиг, что связано с наличием мелкодисперсного карбида в структуре пластин, а также с присутствием водорода в твердом растворе в титане или в виде гидридов.

С ростом продолжительности механоактивации наблюдается постепенный рост предела прочности на изгиб пластин из ТПП+толуол, таблица 1. При этом твердость пластин остается одинаковой в пределах разброса вне зависимости от длительности механоактивации и в среднем в 2 раза превышает твердость горячеуплотненных пластин из порошка ТПП-8.

Прочность пластин из МА смеси ТПП-8 с толуолом монотонно возрастает по мере роста времени механоактивации, но по величине уступает результатам, полученным на пластинах из ТПП-8. Приблизить прочность на изгиб пластинок из МА смесей до уровня прочности ГУ исходного порошка удалось путем дополнительного высокотемпературного отжига пластин, полученных ГУ смесей ТПП+толуол, МА в течение 20 и 30 минут.

Секция 2. Функциональные материалы

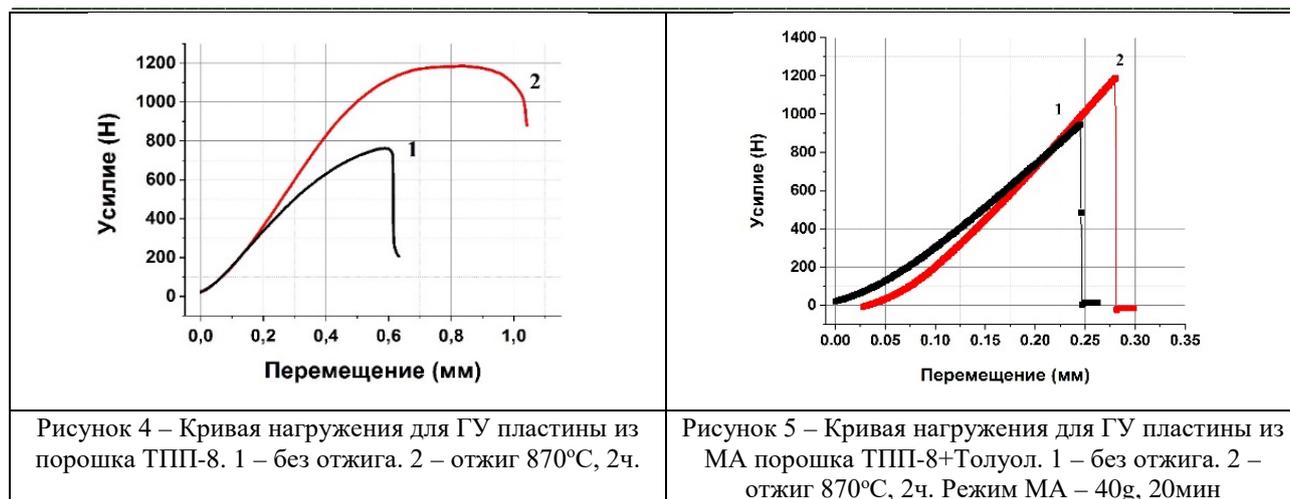


Таблица 1 – Механические свойства горячеуплотненных пластин из ТПП 8

| Длительность МА 40г | Обработка | HV ₂₀₀ , ГПа | σ_u , МПа |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| без МА | ГУ | 2,1±0,2 | 509±23 |
| | ГУ+отжиг 870 °С, 2 часа | 2,2±0,2 | 712±25 |
| 5 мин | ГУ | 4,2±0,5 | 268±12 |
| 5мин | ГУ+отжиг 870 °С, 2 часа | 4,1±0,3 | 330±15 |
| 10мин | ГУ | 4,2±0,5 | 294±20 |
| 10мин | ГУ+отжиг 870 °С, 2 часа | 3,9±0,4 | 473±20 |
| 20мин | ГУ | 4,5±0,2 | 312±37 |
| 20мин | ГУ+отжиг 870 °С, 2 часа | 4,6±0,3 | 526±28 |
| 30мин | ГУ | 4,4±0,4 | 360±85 |
| 30мин | ГУ+отжиг 870 °С, 2 часа | 4,1±0,4 | 659±30 |

В результате выполнения работы показано, что твердость ГУ пластин из механоактивированных смесей порошка ТПП-8 с толуолом вдвое больше твердости пластинки, спрессованной из исходного порошка, вне зависимости от длительности механоактивации. Высокотемпературный отжиг пластин из порошка ТПП-8 и МА смесей ТПП+толуол незначительно влияет на твердость. Высокая твердость пластин из ТПП+т обеспечивается как формированием округлых мелкодисперсных включений карбида титана, которые образуются при соединении титана с углеродом - продуктом деструкции толуола, так и присутствием водорода в растворенном виде и в виде гидридов.

Прочность пластин из МА порошков ТПП-8 с толуолом монотонно возрастает по мере роста времени механоактивации, но по величине уступает результатам, полученных на пластинах из ТПП-8. Приблизить прочность на изгиб пластинок из МА смесей до уровня прочности ГУ исходного порошка удалось путем дополнительного отжига пластин, приводящего к рекристаллизации.

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0005.

Список литературы

- Williams J.C., Boyer R.R. Opportunities and issues in the application of titanium alloys for aerospace components // Metals. – 2020. – Vol.10, №6. – P. 705.
- Хорев А.И., Митрянин А.В. Теоретические и практические основы создания современных конструкционных титановых сплавов и технологий для авиакосмической и ракетной техники// Авиационные материалы и технологии. – 2007. – № 1. – С. 23–40.
- Смелов В.Г. Титановые сплавы в аэрокосмической технике: преимущества и ограничения // Проблемы и перспективы развития двигателестроения: сборник докладов Международной НТК, Самара, 23–25 июня 2021 года. – 2021. – Том 1. – С. 204–206.

4. Okoro A.M., Machaka R. et. al. Nanoindentation studies of the mechanical behaviours of spark plasma sintered multiwall carbon nanotubes reinforced Ti-6Al-4V nanocomposites // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 765. – P.138320.
5. Patil A.S., Hiwarkar V.D., Verma P.K., Khatirkar R.K. Effect of TiB₂ addition on the microstructure and wear resistance of Ti-6Al-4V alloy fabricated through direct metal laser sintering (DMLS) // Journal of Alloys and Compounds. – Vol. 777. – 2019. – pp. 165-173.
6. Pan Y., Li W., Lu X., Hayat M.D., Yin L., Song W., Qu X., Cao P. Microstructure and tribological properties of titanium matrix composites reinforced with in situ synthesized TiC particles // Materials Characterization. – 2020. – Vol. 170. – P. 110633.
7. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение // М.: Металлургия. – 1987. – 216 с.
8. Krinitcyn M., Pribytkov G., Korzhova V., Firsina I. Structure and properties of composite coatings prepared by electron beam melting with “titanium carbide - titanium binder” // Surface and Coatings Technology. – Vol. 358. – 2019. – pp. 706–714.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОД – АЗОТ

Д.Е. ЖИВУЛИН, Д.А. ЖЕРЕБЦОВ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»
ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»
E-mail: zhivulin-74@mail.ru

Монослои графена и графитоподобного нитрида углерода (g-C₃N₄) - перспективные материалы для электроники. Экспериментально установлено, что ширина запрещенной зоны g-C₃N₄ составляет 1,6-2,0 эВ [1], что сравнимо с кремнием или AsGa. Однако получение бездефектных монослоев является технически сложной задачей. Существует большое количество публикаций [2-5], посвященных синтезу углерод-азотных материалов при помощи термолиза различного рода предшественников. В большинстве случаев продуктами такого синтеза являются порошок политриазинимида (ПТИ), содержащий значительное количество водорода. Недостатком таких материалов является отсутствие возможности варьировать концентрацию азота. Варьировать концентрацию азота возможно в твердых растворах азота в графите. Подобные материалы перспективны для изготовления анодов ионисторов [6], к которым предъявляются такие требования, как высокая электропроводность, высокая удельная поверхность, термическая и химическая стабильность. Изучение влияния азота на электропроводность и ширину запрещенной зоны является необходимым условием для выбора возможной сферы применения подобных материалов.

Продуктами синтеза богатых азотом материалов со структурой близкой к графиту являются мелкодисперсные порошки. Изучение электрических свойств порошкообразных материалов является сложной задачей. Электропроводность в значительной мере будет зависеть от насыпной плотности, размера и формы частиц, усилия сдавливания при измерении. Для оценки влияния азота на электрические свойства порошков твердых растворов углерод азот возможно проводить относительные измерения, при которых серия образцов будет иметь схожую морфологию, а также плотность. Для измерения полученных порошков была изготовлена специальная измерительная ячейка, рисунок 1.