

УДК 546

DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-21-29

Формирование структуры и фазового состава материалов на основе Ti–Al–Ta

© 2015 г. **О.К. Камынина, С.А. Божко, О.Д. Боярченко, С.Г. Вадченко, А.Е. Сычев, Л.М. Умаров, Н.В. Сачкова, Е.В. Голосов, А.А. Горяинов**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) РАН, г. Черноголовка, Московская обл. Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»)

Статья поступила в редакцию 30.07.14 г., доработана 30.12.14 г., подписана в печать 12.01.15 г.

Камынина О.К. – канд. физ.-мат. наук, ученый секретарь ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). Тел.: (496) 524-65-25. E-mail: sci-secretary@ism.ac.ru.

Сычев А.Е. – канд. техн. наук, зам. директора ИСМАН. E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

Боярченко О.Д. – мл. науч. сотр. лаборатории физического материаловедения ИСМАН. E-mail: boyarchenko@ism.ac.ru.

Сачкова Н.В. – науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: sem@ism.ac.ru

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Умаров Л.М. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: sci-secretary@ism.ac.ru.

Божко С.А. – аспирант, инженер центра «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» НИУ «БелГУ» (308015, г. Белгород, ул. Победы, 85). E-mail: sambusa@inbox.ru.

Голосов Е.В. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. того же центра. E-mail: golosov@bsu.edu.ru.

Горяинов А.А. – студент того же центра. E-mail: goryainov@bsu.edu.ru.

Проведены эксперименты по получению материалов на основе систем Ti–3Al–0,5Ta и 3Ti–2Al–Ta методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исследовано влияние состава исходной смеси, дисперсности порошков, предварительной механической активации на фазовый состав и структуру СВС-продукта. Определено оптимальное соотношение механоактивированного и исходного порошков в смеси для синтеза материалов. Установлена зависимость структуры конечных продуктов от структуры исходных порошков. Использование пористого тантала приводит к формированию интерметаллидной матрицы на основе алюминиды титана с равномерным распределением Ta-частиц. При этом стоит отметить, что порошки тантала обеих исследуемых серий (отличавшихся дисперсностью и морфологией) частично прореагировали уже на стадии механической активации с образованием фазы Al₂Ta. Показано, что алюминий играет ведущую роль в процессах механической активации в реакционных смесях Ti–Al–Ta. Действительно, при уменьшении количества алюминия в реакционной смеси наблюдается значительный рост непрореагировавших частиц тантала в микроструктуре синтезированных образцов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, интерметаллиды, тантал, структура, микроструктура, фазовый состав, сплавы Ti–Ta, Ti–Ta–Al, дисперсность, морфология частиц.

The experiments on the preparation of materials based on Ti–3Al–0,5Ta and 3Ti–2Al–Ta systems by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) are performed. The influence of the composition of the initial mixture, dispersity of powders, and preliminary mechanical activation on the phase composition and structure of the SHS product are investigated. The optimal ratio of mechanically activated and initial powders in the mixture for the synthesis of materials is determined. The dependence of the structure of final products on the structure of initial powders is established. The use of porous tantalum leads to the formation of the intermetallic matrix based on titanium aluminide with the uniform distribution of Ta particles. It should be noted that tantalum powders of both series under study (which differ by dispersity and morphology) partially reacted already at the stage of mechanical activation with the formation of the Al₂Ta phase. It is shown that aluminum plays the leading role in mechanical activation processes in Ti–Al–Ta reaction mixtures. Indeed, as the amount of aluminum in the reaction mixture decreases, a considerable rise of unreacted tantalum particles in the microstructure of synthesized samples is observed.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, intermetallic compounds, tantalum, structure, microstructure, phase composition, Ti–Ta and Ti–Ta–Al alloys, dispersity, particle morphology.

Введение

Быстрое развитие науки и техники требует разработки и создания новых функциональных и конструкционных материалов, сочетающих в себе оптимальный комплекс свойств, таких как: низкая плотность, высокая температура плавления, стойкость к окислению, высокие прочность

и твердость в сочетании с высокими пластическими характеристиками, химическая стойкость, биологическая совместимость и др. [1]. В качестве подобных материалов наибольшее распространение получили сплавы на основе титана и тантала (системы Ti—Ta и Ti—Al—Ta). В настоящее время они широко применяются в различных областях промышленности — авиационной, космической, медицинской и др. Титан — один из немногих металлов, который используется в качестве материала для имплантатов вот уже более 60 лет [2]. Его сплавы обладают стойкостью к коррозии и высокой биосовместимостью. В настоящее время в медицине в качестве имплантационных материалов часто применяется сплав Ti—6Al—4V, однако ванадий, входящий в его состав, известен своей токсичностью. Для решения этой проблемы разрабатываются методы нанесения биосовместимых покрытий на изделия из этого сплава [3].

В настоящей работе предлагается в качестве альтернативы заменить в данной композиции ванадий танталом. В последние годы наметилось применение Ta в медицине, в частности в восстановительной хирургии, благодаря сочетанию высоких прочности и твердости с хорошими пластическими характеристиками, а также химической стойкости и биологической совместимости. Сплавы системы Ti—Ta обладают лучшими механическими и биохимическими свойствами по сравнению с чистым титаном за счет более низкого модуля упругости и высокой прочности [3], а также эффектом памяти формы [4]. Показатели коррозионной стойкости сплава Ti—Ta также превосходят таковые чистого титана.

Так как тантал имеет высокую температуру плавления, то получение сплавов с ним — это, как правило, энергозатратный и технически сложный процесс (литье и обработка давлением).

Одним из перспективных методов получения материалов на основе титана и тантала является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1, 2, 5]. А для системы Ti—Ta—Al, из-за небольшого теплового эффекта, может быть полезным использование предварительной механической активации, как, например, при СВС силицидов тантала [6].

Цель данной работы — исследование влияния

параметров исходной смеси и предварительной механической активации на структуру и свойства материалов на основе Ti—Al—Ta, синтезированных методом СВС в режиме теплового взрыва. Для ее достижения решались следующие задачи:

— определение оптимальных параметров исходной смеси (в ходе экспериментов варьировались дисперсность и морфология порошков, а также состав исходной смеси);

— исследование зависимости структуры, микроструктуры и фазового состава исходных и полученных материалов от дисперсности, состава и количества активированной смеси.

Методика эксперимента

В экспериментах использовали порошки алюминия (марки АСД-4 дисперсностью менее 20 мкм), титана (ПТС, $d < 100$ мкм) и тантала ($d < 300$ мкм).

Элементарные порошки в мольных соотношениях Ti : 3Al : 0,5Ta и 3Ti : 2Al : Ta смешивали в фарфоровой ступке в течение 20 мин. Затем часть смесей активировали в механоактиваторе планетарного типа АГО-2 в течение 5 мин под нагрузкой 90 г (соотношение смеси и шаров 1 : 20) в воздушной среде. Исходные и активированные порошки вновь смешивали в ступке с различным содержанием активированной добавки (0, 25, 50, 75 и 100 мас.%). Из полученных смесей прессовали таблетки цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 5 мм с относительной плотностью 0,65. Образцы устанавливали в камеру, которую вакуумировали и заполняли аргоном до атмосферного давления, и подогревали снизу раскаленной молибденовой спиралью до их самовоспламенения. Таким образом, реакции проходили в режиме теплового взрыва. Полученные материалы исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ, режим обратнорассеянных электронов), рентгеноспектрального (РСА) и рентгенофазового (РФА) анализов.

Для оценки влияния свойств исходных порошков на продукты реакции в работе были использованы порошки Ta различной дисперсности и морфологии (рис. 1).

Тантал серии 1 характеризовался более широким распределением частиц по размеру (от единиц

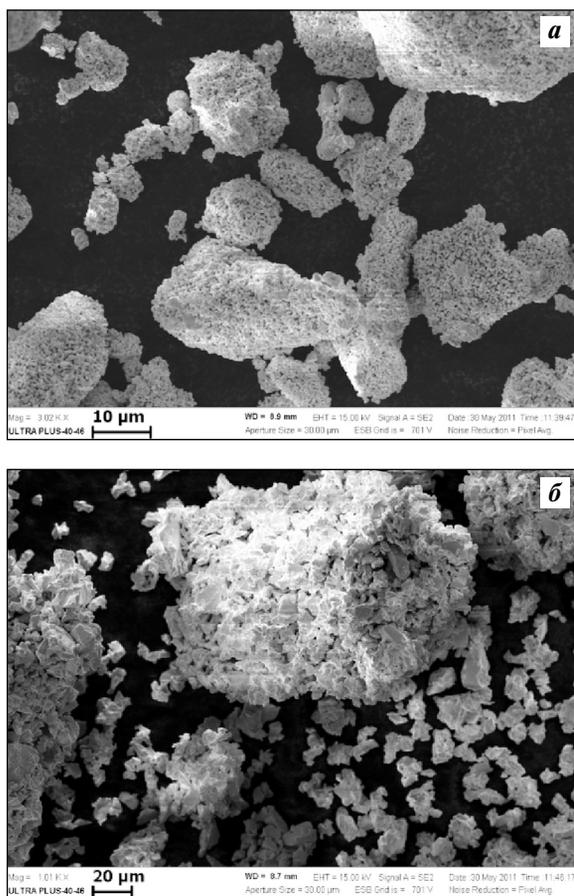


Рис. 1. Внешний вид исходных порошков тантала серии 1 (а) и 2 (б)

до нескольких десятков микрометров) и пористостью частиц. Форма частиц преимущественно глобулярная, а их средний размер плавно меняется при переходе от одной группы (фракции) к другой.

Тантал серии 2 отличался более узким распределением частиц по размеру. Они имеют преимущественно осколочную форму и агломерированы в гранулы. Также имеет место довольно четкое разделение на две фракции: крупную — со средним размером 100—200 мкм и мелкую ~10—20 мкм. По-видимому, в процессе приготовления смесей часть крупных агломератов разрушалась.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Проведение предварительной механоактивации (МА) порошковой смеси привело к интенсификации диффузионного взаимодействия реа-

гентов вследствие повышения степени измельчения исходного материала (уменьшения размера кристаллитов и увеличения общей величины поверхности раздела фаз, роста избыточной поверхностной энергии и концентрации дефектов). Результаты рентгенофазового анализа механоактивированной порошковой смеси (рис. 2) показали присутствие фазы Al_2Ta , что указывает на формирование промежуточного продукта реакции на стадии механической активации для тантала обеих серий.

Для смеси с танталом сер. 1 наблюдалось более высокое значение интенсивности линии спектра. Образование промежуточной фазы в результате МА порошков подтверждается данными энергодисперсионного анализа (рис. 3). В ходе механоак-

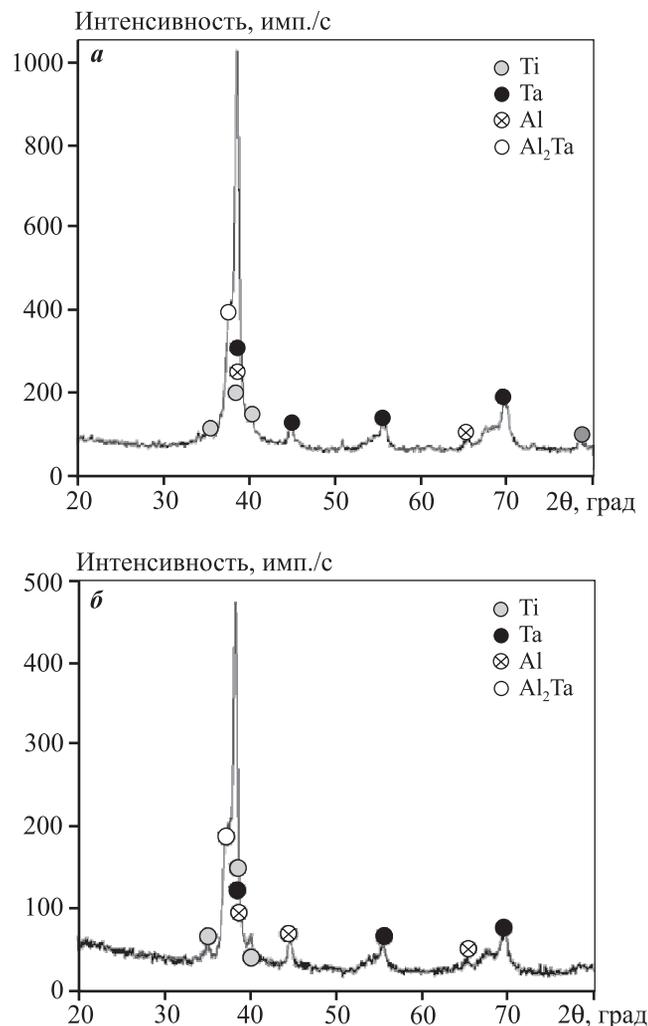
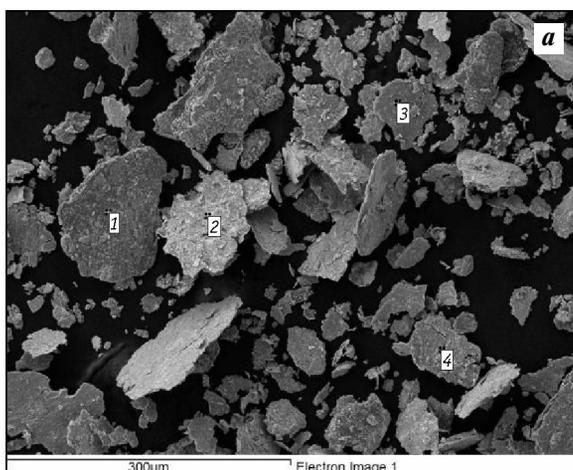
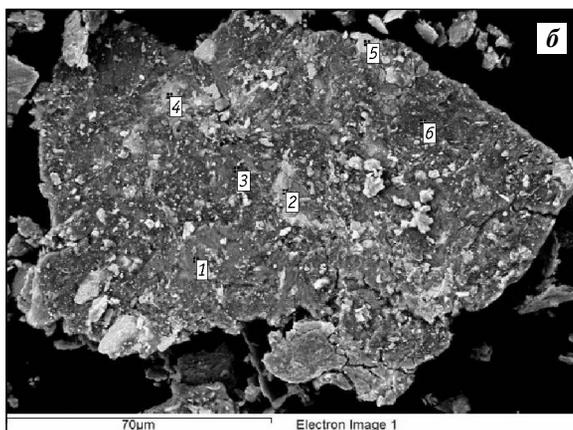


Рис. 2. Результаты РФА механоактивированной смеси $Ti + 0,5Ta + 3Al$

а — тантал сер. 1, б — сер. 2

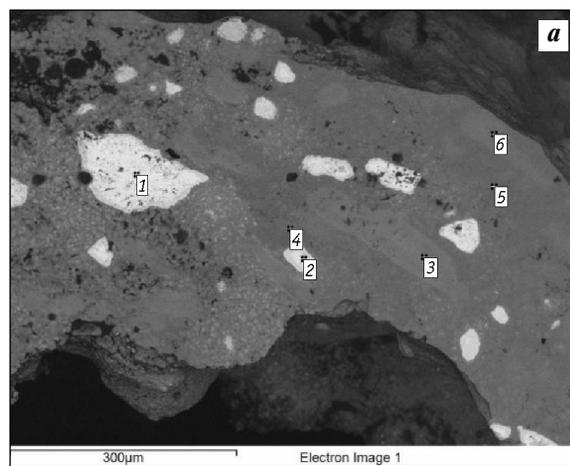


Точка съемки	Содержание, мас.%		
	Al	Ti	Ta
1	18,8	3,1	61,7
2	43,7	15,0	24,0
3	39,2	22,6	26,7
4	38,2	44,9	3,6

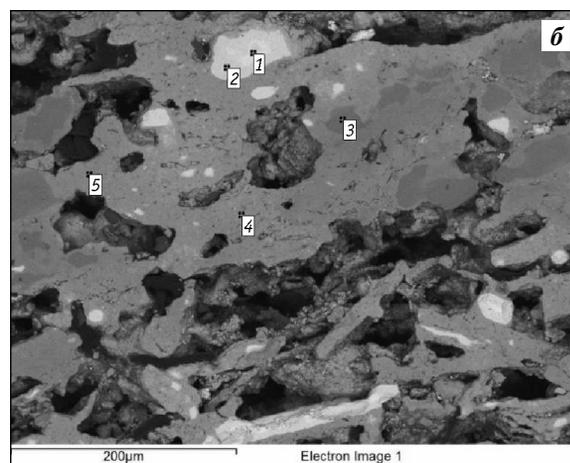


Точка съемки	Содержание, мас.%		
	Al	Ti	Ta
1	8,7	83,4	1,8
2	13,4	1,4	80,9
3	66,1	16,0	11,5
4	28,3	7,9	58,4
5	1,7	0,6	93,4
6	74,4	11,5	7,9

Рис. 3. Смеси Ti + 0,5Ta + 3Al после предварительной механической активации
a – тантал сер. 1, *б* – сер. 2



Точка съемки	Содержание, мас.%		
	Al	Ti	Ta
1	1,8		95,9
2	8,2		90,9
3	11,1	88,8	0,4
4	61,1	39,5	
5	49,3	50,5	
6	12,7	87,5	



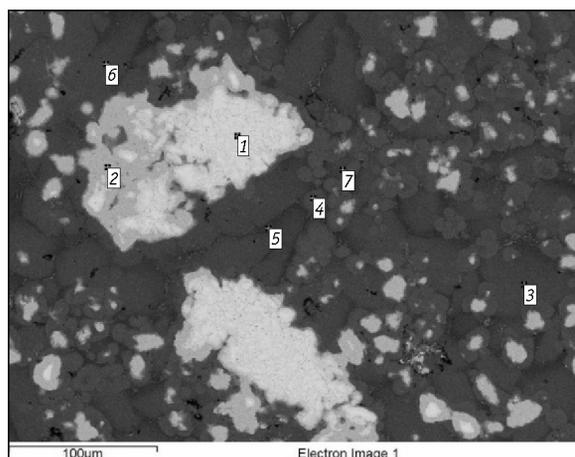
Точка съемки	Содержание, мас.%		
	Al	Ti	Ta
1	10,4	2,7	85,3
2	18,6	5,7	75,1
3	27,0	71,2	0,9
5	39,9	31,2	28,4

Рис. 4. Микроструктуры шлифов образца, полученного из смеси с танталом сер. 1 и содержащего 0 % (*a*) и 50 % (*б*) активированной смеси

тивации формируются конгломераты со слоистой структурой независимо от начальной структуры и исходных размеров частиц порошка тантала (рис. 3). Анализ их поверхности показал присутствие всех трех элементов (Ti, Ta и Al) и областей с Al_2Ta .

Методом растровой электронной микроскопии были изучены микроструктура и фазовый состав полученных образцов. Образцы, содержащие $\leq 50\%$ активированного порошка от общей массы, исследовались в виде шлифов и на изломе, а образцы с 75 и 100 % смеси — только на изломе, так как хрупкая структура синтезированных материалов не позволяла подготовить шлифы.

Проведенный анализ выявил различие в структурах образцов в зависимости от исходного состава смесей. Так, в отсутствие механоактивированных компонентов в исходной смеси частицы тантала равномерно распределены в интерметаллидной матрице Ti—Al (рис. 4, а). Образцы, содержащие



Точка съемки	Содержание, мас.%		
	Al	Ti	Ta
1	6,4		91,5
2	18,6	5,9	75,5
3	44,2	34,8	21,0
4	45,5	26,5	28,1
5	46,2	37,8	16,1
6	44,0	33,1	22,9
7	44,9	34,4	20,6

Рис. 5. Микроструктура шлифа образца, полученного из смеси с танталом сер. 2 и содержащего 50 % активированного порошка

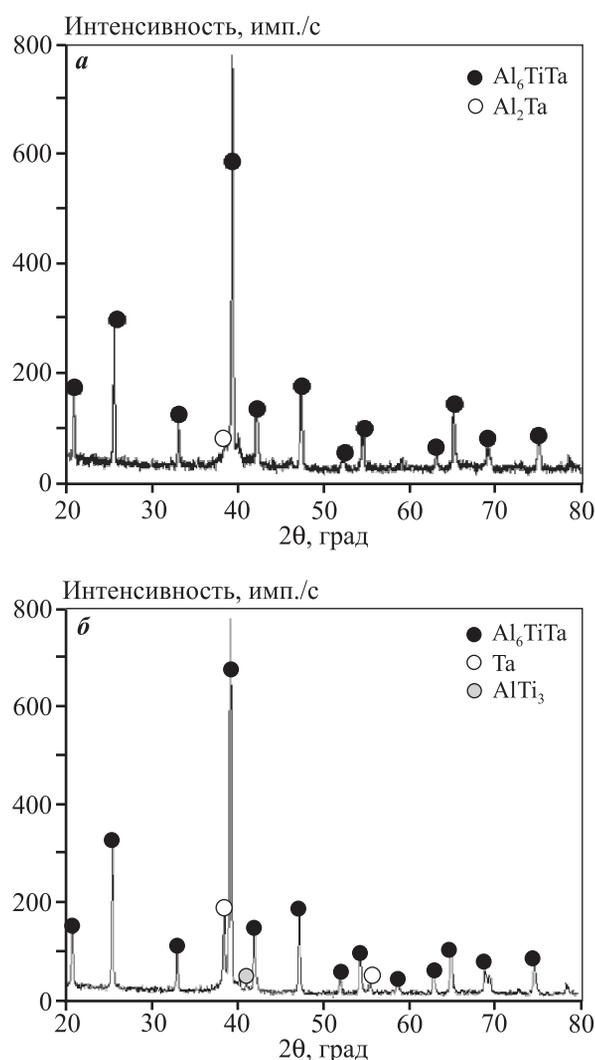
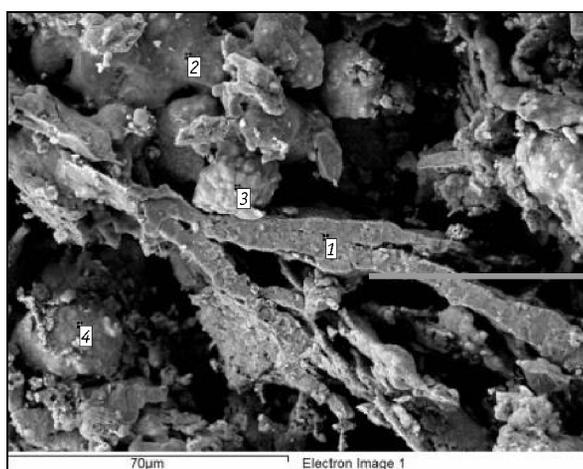


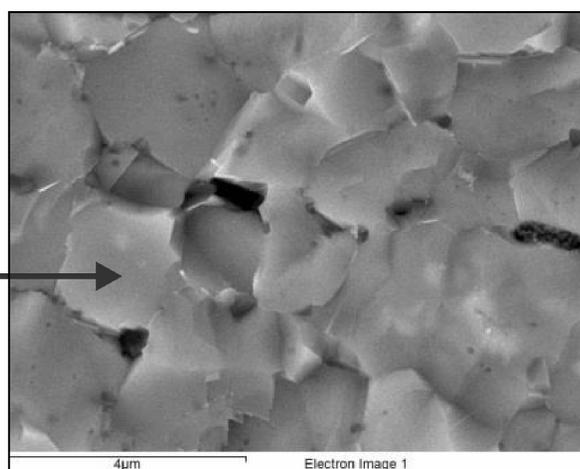
Рис. 6. Результаты РФА образца, полученного из смеси с танталом сер. 1 (а) и 2 (б) и содержащего 50 % активированного порошка

МА-добавки, отличаются более высокой растворимостью частиц Ta (рис. 4, б). Их микроструктура характеризуется достаточно высокой пористостью и представляет сплошной каркас из вытянутых образований пластинчатой формы, повторяющих исходную форму частиц механоактивированного порошка. Из таблиц энергодисперсионного анализа по соотношению концентраций элементов в точках съемки можно предположить наличие фаз Al_xTi_y , $Al_xTi_yTa_z$ и Al_xTa_y .

Аналогичные исследования были проведены и для образцов, полученных на основе смеси с танталом сер. 2 (рис. 5). В этом случае наблюдалась плохая растворимость частиц Ta по сравнению с порошком сер. 1. Среди продуктов реакции об-



Точка съемки	Содержание, мас. %		
	Al	Ti	Ta
1	42,6	17,6	39,9
2	55,8	44,2	
3	40,0	16,8	43,2
4	38,9	14,4	46,7



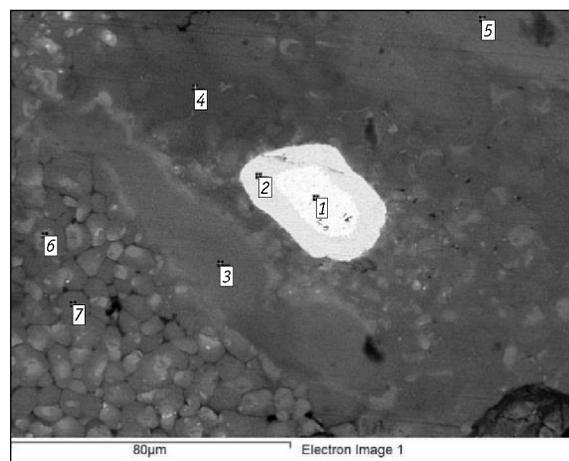
Точка съемки	Содержание, мас. %		
	Al	Ti	Ta
1	41,2	15,6	43,2

Рис. 7. Микроструктура излома образца, полученного из смеси с танталом сер. 1 и содержащего 50 % механоактивированного компонента

наружены непрореагировавшие частицы тантала размером около 5–15 мкм, равномерно распределенные в объеме образца, что подтверждено данными РФА (рис. 6). Можно предположить, что пористая структура порошка сер. 1 способствует лучшему растворению частиц Ta в ходе реакции.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов показали наличие большого количества тройной фазы Al_6TiTa , особенно для образцов с содержанием механоактивированных компонентов 50 % (см. рис. 6), что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии.

В ходе синтеза получены образцы, состоящие из хлопьевидных частиц тройной фазы Al_6TiTa (рис. 7). Последняя формируется в виде равноосной зернистой структуры, зерно имеет приблизительно одинаковые размеры во всех направлениях, отсутствует направленность их формы. Можно отметить, что фаза Al_6TiTa образуется в результате высокотемпературной реакции в образцах, либо вообще не содержащих механоактивированных частиц, либо имеющих их в количестве до 50 % (рис. 8). Однако ее содержание в продукте реакции незначительное, но с увеличением активиро-



Точка съемки	Содержание, мас. %		
	Al	Ti	Ta
1	8,0	0,2	91,8
2	18,2	4,5	77,3
3	24,8	72,1	3,1
4	58,6	38,6	2,8
5	21,2	78,3	0,5
6	49,1	25,0	25,9
7	54,8	31,2	14,0

Рис. 8. Микроструктура образца из порошка с Ta сер. 1, не содержащего активированной смеси

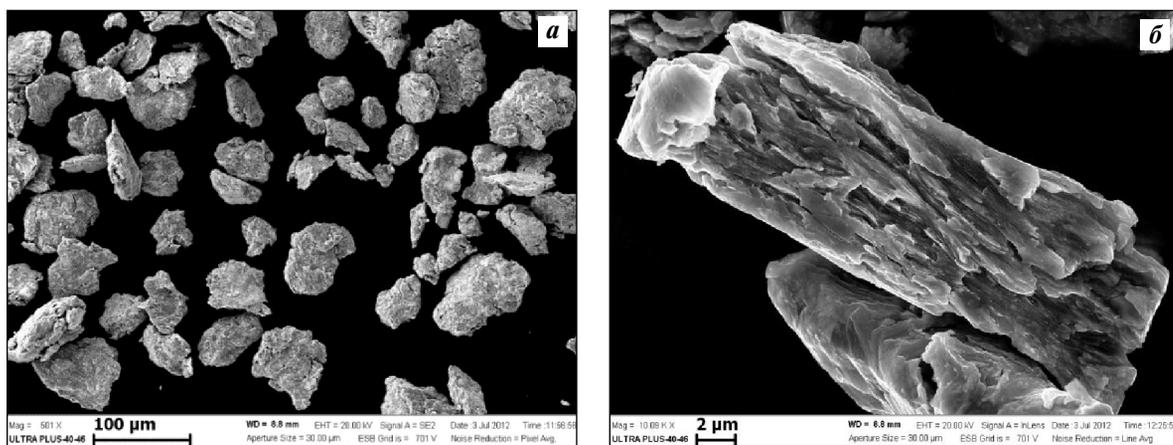


Рис. 9. Макро- (*a*) и микроструктура (*б*) частиц исходной смеси $3\text{Ti}-2\text{Al}-\text{Ta}$ (тантал сер. *I*) после механической активации

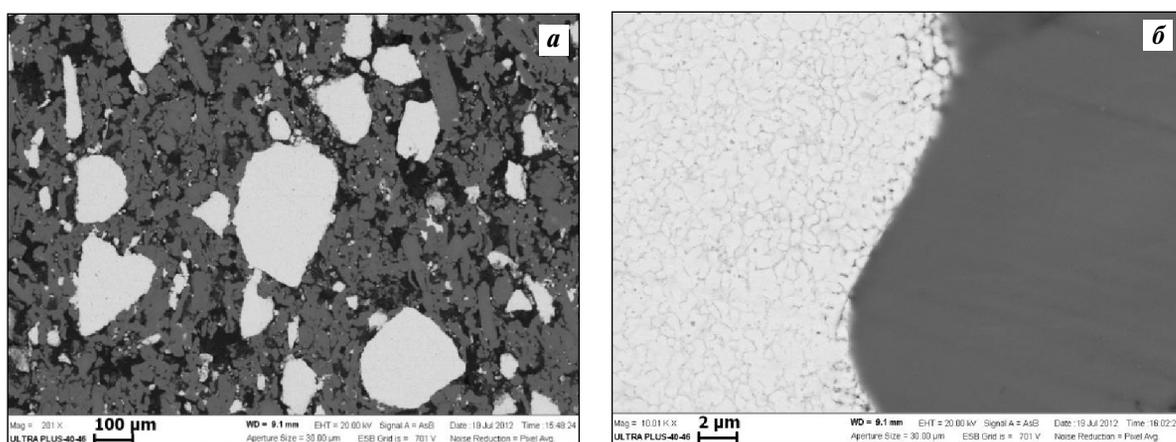


Рис. 10. Микроструктура шлифа образца из смеси с танталом сер. *I* без активированных компонентов (*a*) и граница раздела Ta-частицы (светлая часть) и интерметаллидной матрицы (темная) (*б*)

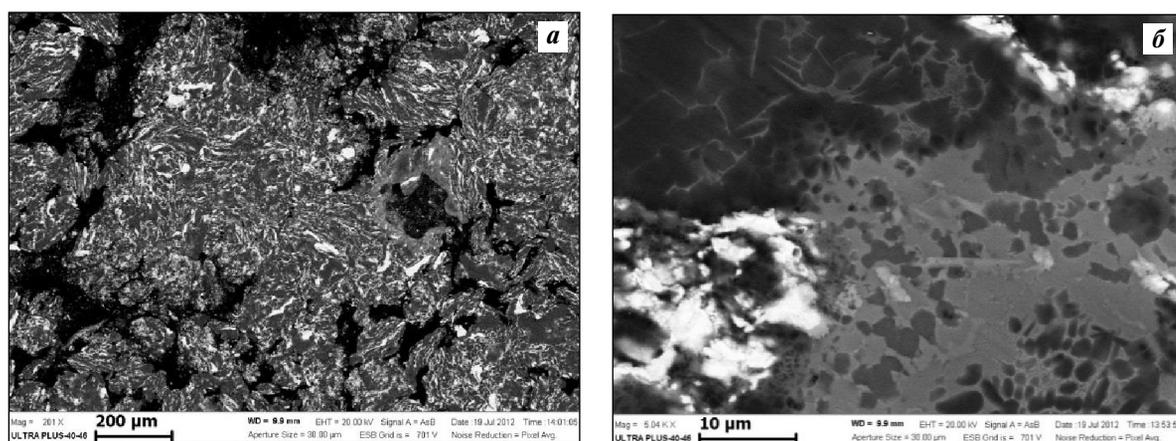


Рис. 11. Макро- (*a*) и микроструктура (*б*) шлифа образца, полученного из смеси с танталом сер. *I* с активированной добавкой

ванных компонентов в исходных смесях содержание фазы Al_6TiTa возрастает.

Для изучения роли состава смеси были проведены эксперименты в системе с меньшим количеством алюминия $3Ti-2Al-Ta$. Учитывая результаты предыдущих экспериментов, в этих исследованиях использовался порошок тантала сер. 1 ввиду его лучшей растворимости. Смесь была предварительно механоактивирована, но размер полученных хлопьевидных частиц оказался меньше, а форма конгломератов стала более округлой по сравнению с предыдущими составами (рис. 9).

Как показали результаты исследований синтезированных образцов методом сканирующей электронной микроскопии, использование активированных компонентов в качестве добавки в общую смесь в данной системе позволило значительно повысить растворимость частиц тантала. С уменьшением содержания МА-частиц в исходном порошке растворимость частиц тантала и их реакция с окружающим веществом ухудшаются (рис. 10). Область диффузионного распространения атомов растворенной фракции частиц тантала представлена на снимках в виде зон повышенного контраста (рис. 11).

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют говорить о важности соотношения компонентов в порошковой смеси, а также влиянии механоактивации на их реакционную способность.

Заключение

В результате проведенных работ продемонстрирована возможность получения материалов на основе $Ti-Al-Ta$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Исследована зависимость структуры синтезированных материалов от морфологии порошков тантала, состава исходной смеси и ее предварительной механической активации. В ходе экспериментов выявлено, что уже на стадии механической активации исходной смеси происходит образование фазы Al_2Ta .

Результаты структурно-фазовых исследований показали, что с увеличением количества механоактивированных компонентов в исходной смеси

возрастает пористость полученных материалов. Действительно, образцы с содержанием МА-добавки 75 и 100 % в исходной смеси характеризовались высокой пористостью, однофазным составом (фаза Al_6TiTa) и, как следствие, обладали низкими прочностными свойствами.

Образцы без добавки или содержащих ее в количестве 25 % обладали меньшей пористостью, а их микроструктура состояла из интерметаллидной матрицы с равномерным распределением непрореагировавших частиц тантала, что соответствует структуре дисперсно-упрочненных материалов.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что реакционная активность частиц тантала выше после предварительной механической активации. При этом более высокую активность в реакциях СВС проявляют частицы тантала, имеющие пористую структуру с более развитой удельной поверхностью (порошок сер. 1).

При изменении параметров исходной смеси в сторону снижения содержания алюминия наблюдается значительный рост количества непрореагировавших частиц тантала в микроструктуре синтезированных образцов. При этом однородность их структуры более высокая уже на стадии механоактивации. Следовательно, алюминий играет ведущую роль в процессах механической активации в реакционных смесях $Ti-Al-Ta$. Это заключение подтверждается структурно-фазовым составом синтезированных образцов.

Таким образом, показана перспективность получения материалов на основе $Ti-Ta$ методом теплового взрыва с предварительной механоактивацией исходной смеси. Результаты исследования структуры синтезированных образцов свидетельствуют о различиях в механизмах реакций в зависимости от соотношения механоактивированной и неактивированной смесей. Проведенные эксперименты позволили установить зависимость структуры конечных продуктов от структуры исходных порошков. Использование пористого тантала приводит к формированию интерметаллидной матрицы на основе алюминиды титана с равномерным распределением Та-частиц. При этом стоит отметить, что тан-

тал обеих серий частично прореагировал уже на стадии механической активации с образованием фазы Al_2Ta .

Результаты данной работы представляют интерес для проведения дальнейших исследований по получению материалов с заданными структурой и свойствами на основе титан-танталовых сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Договор № 02.G25.31.0103).

Авторы выражают благодарность докт. физ.-мат. наук, проф. Ю.Р. Колобову за участие в постановке задач и обсуждение результатов работы.

Литература

1. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Питюлин А.Н., Шехтман В.Ш. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов тантала // Процессы горения в химической технологии и металлургии. М.: ОИХФ, 1975. С. 113—118.
2. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rogachev A.S. et al. Characteristic properties of combustion and structure formation in the Ti—Ta—C system // Rus. J. Non-ferrous Metals. 2008. Vol. 49, № 5. P. 404—413.
3. Gutmanas E.Y., Gotman I. PIRAC Ti nitride coated Ti-6Al-4V head against UHMWPE acetabular cup-hip wear simulator study // J. Mater. Sci.: Mater. in Medicine. 2004. Vol. 15. P. 327—330.
4. Shuichi Miyazaki, Hee Young Kim, Pio John S. Buenconsejo. Development of high temperature Ti—Ta shape memory alloys // 8th European Symp. on Martensitic Transformations «ESOMAT 2009» (Prague, Czech Republic, 7—11 Sept, 2009). 01003-P.1—8
5. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V. Combustion and structure formation in the Ti—Ta—C— $Ca_3(PO_4)_2$ system // Inter. J. SHS. 2007. Vol. 16, № 4. P. 218—224.
6. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Doppio S. et al. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ta—Si system // J. Mater. Res. 2001. Vol. 16, № 4. P. 1074—1082.
7. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. М.: Химия, 1972.
8. Маслов А.А., Оствальд Р.В., Шагалов В.В. и др. Химическая технология ниобия и тантала. Томск: Изд-во ТПУ, 2010.
9. Самсонов Г.В., Константинов В.И. Тантал и ниобий. М.: Металлургиздат, 1959.
10. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. и др. Тантал и ниобий. М.: Металлургия, 1990.