

УДК 669.018.95

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-5-10

А.А. Берлин¹, А.С. Штейнберг¹, Е.И. Краснов²,
А.А. Шавнев², С.Б. Ломов², В.М. Серпова²

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛОГО ВЗРЫВА. ОЦЕНКА ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

Описаны результаты экспериментального исследования синтеза слоистого металлического композиционного материала системы $Ti-TiAl_3$, полученные методом электротеплового взрыва. Эксперименты проводили на электротермическом анализаторе $ETA-100$, который относится к классу приборов термического анализа (ДТА, ДСК, ТГА и др.), используемых для изучения закономерностей физико-химических превращений в конденсированных системах. На примере двух слоистых композиционных материалов (титан–диборид титана и титан–карбид титана) показано влияние остаточных напряжений, возникающих при охлаждении материала в процессе синтеза, на свойства получаемых композитов. Приведена количественная оценка этого эффекта при охлаждении синтезированных материалов с температуры плавления титана до комнатной температуры.

Ключевые слова: слоистый композиционный материал, титан, алюминий, диборид титана, карбид титана, интерметаллид, электротермический анализатор, синтез, остаточные напряжения.

Described the study of the synthesis of layered metal composite material systems $Ti-TiAl_3$ obtained by the method of electro-thermal explosion. Research conducted at the facility electrothermal analyzer ($ETA-100$) belongs to the class of devices of thermal analysis (DTA, DSC and TGA), used to study mechanisms of physical-chemical transformations in condensed systems. For example, two systems layered composite materials: titanium–titanium diboride and titanium–titanium carbide shows the influence of residual stresses arising during cooling of the material in the process of synthesis and properties of layered materials, quantitative assessment of the impact of cooling from the temperature of the melting of titanium to room temperature.

Keywords: layered composite material, titanium, aluminium, titanium diboride, titanium carbide, intermetallide, electrothermal analyzer, synthesis, residual stresses.

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук [Institute of Chemical Physics, N.N. Semenov of the Russian Academy of Sciences] E-mail: icp@chph.ras.ru

²Федеральное 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

Введение

В современной технике, в том числе и в авиационной, все более широкое применение находят композиционные материалы, обладающие более высокими показателями статической и динамической прочности, вязкости разрушения по сравнению с традиционными гомогенными материалами. Среди композиционных материалов большой интерес представляют многослойные композиционные материалы, содержащие чередующиеся слои металла и интерметаллида или керамики [1–5].

При организации синтеза слоистых композиционных материалов (СКМ) необходимо разделять два основных аспекта – структурный и химический.

Под структурными проблемами подразумеваются вопросы, относящиеся к толщине слоев СКМ (δ_i), а также к строению каждого индивидуально-слоя. Так, в случае бинарной системы СКМ, состоящей только из двух компонентов A и B ,

соотношение $K_{AB}=\delta_A/\delta_B$ определяющим образом влияет на основные физико-механические свойства всего СКМ. Поиск оптимальной величины K_{AB} , обеспечивающей максимальный уровень таких важнейших характеристик СКМ, как приведенная прочность (отношение прочности при разрыве к плотности материала) и ударная вязкость, является одной из главных задач при решении структурного аспекта проблемы.

Вместе с тем в фундаментальном и прикладном отношениях не менее важным является ответ на вопрос о внутреннем строении индивидуальных слоев СКМ.

В связи с тем, что физико-механические свойства компонентов композита существенно различаются, для получения высокопрочного металлического композиционного материала (МКМ) необходимы специальные условия для осуществления реакции синтеза интерметаллида (или керамики) и их соединения с металлами, что связано с высокими температурами и давлением. Речь идет

об изучении кинетики реакций синтеза интерметаллида и керамики. Необходимы также исследования закономерностей прочного соединения интерметаллида и керамики с металлами. Таким образом, поиск удовлетворительного решения проблемы синтеза МКМ должен быть только комплексным [5–10]. В данной работе исследования формирования СКМ проводили на установке электротермического анализа ЕТА-100.

Материалы и методы

Электротермический анализатор ЕТА-100 относится к классу приборов термического анализа (ДТА, ДСК, ТГА и др.), используемых для изучения закономерностей физико-химических превращений в конденсированных системах. Как в традиционных приборах, так и в установке ЕТА-100, исследуемая реакция протекает в неизотермических условиях. Однако, если основной подъем температуры образца исследуемого вещества в классических термоанализаторах осуществляется в одну стадию путем сравнительно медленного (минуты, часы) нагрева печи, внутри которой находится образец, то нагрев в электротермографе осуществляется качественно иначе и протекает двухстадийно.

На первой стадии процесса путем пропускания сильного электрического тока через электропроводный образец реализуется его быстрый (несколько секунд) пространственно-однородный нагрев до высокой температуры. После того как температура образца достигнет столь высокого уровня, что мощность тепловыделения, обусловленного химической реакцией, становится соизмеримой с заданной извне мощностью электротермического нагрева, ток может быть уменьшен или выключен. Дальнейший саморазогрев образца осуществляется исключительно за счет тепла изучаемой химической реакции. В зависимости от состава исходных и конечных продуктов реакции, максимальные температуры саморазогрева могут достигать нескольких тысяч градусов. Уровень тепловой мощности химической реакции превращения также может быть очень велик – до 100 кВт/г смеси, а продолжительность реакции очень мала – менее 100 мкс.

Таким образом, в приборе ЕТА-100 может возникать явление так называемого электротеплового взрыва (ЭТВ), что дает возможность измерять с помощью этого прибора скорость реакции синтеза в различных гетерогенных системах в условиях, соответствующих реальным технологическим процессам [11], в том числе при температурах, намного превышающих максимальные температуры современных приборов термического анализа. Скорости реакций, измеряемых с использованием прибора ЕТА-100, на несколько порядков превосходят максимальные скорости, регистрируемые традиционными термоанализаторами. Применение в приборе ЕТА-100 скоростной пирометрии

существенно расширяет диапазон рабочих температур исследуемых процессов. Управление экспериментом и регистрация развития процесса ЭТВ осуществляются с помощью компьютера.

Использование прибора ЕТА-100 дает возможность изучать кинетические и макрокинетические параметры реакции экзотермического превращения в порошковых и слоистых системах. Кроме измерения фундаментальных кинетических констант прибор ЕТА-100 позволяет осуществлять такие важные материаловедческие исследования прикладного характера, как внепечной синтез высокопрочных, тугоплавких и функциональных градиентных материалов, сварка разнородных металлов и металлокерамик и др.

Фазовый состав полученных материалов контролировали рентгенофазовым методом по ММ1.595-17-222–2004 на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Результаты

Для изготовления сборочного фольгового образца подбирали фольги из титана и алюминия разной толщины. В первом случае толщина титановой и алюминиевой фольг составила 200 мкм (1), во втором случае 100 мкм (2), в третьем случае взяты титановая фольга толщиной 100 мкм и пищевая алюминиевая фольга (3) толщиной ~10 мкм. Во всех случаях нарезанные фольги промывали, сушили и обезжиривали ацетоном [12, 13].

Перед началом эксперимента на торцы собранного из фольг образца устанавливали бронзовые прокладки (таблетки), и такую сборку размещали между электродами в приборе ЕТА-100. Далее опускали верхний электрод и, включая клапан подачи сжатого воздуха, осуществляли плотный зажим образца из фольг между электродами. Затем в реакционную камеру подавали газ аргон, задавали рабочие параметры процесса и проводили нагрев образца под действием электрического тока.

В итоге изготовленный сборочный образец 1 состоял из слоев фольги Ti–Al (количество слоев 49) с толщиной фольг из титана и алюминия по 200 мкм и размерами: диаметр исходного образца 5 мм; высота до проведения эксперимента ~10 мм, после окончания 7 мм; давление на зажиме 250 кПа. В течение эксперимента (продолжительность ~2,5 с), термограмма которого приведена на рис. 1, максимальная температура образца не превышала 950 К, при которой осуществлялось отключение нагрева. Очевидно, что, ввиду сравнительно большой толщины обеих фольговых лент (по 200 мкм каждая), диффузионный синтез интерметаллида протекал медленно и самоускоряющийся процесс ЭТВ с большим саморазогревом не реализовывался. Однако мощность тепловыделения, обусловленного химической реакцией, была все-таки достаточно большой, чем и объясняется отсутствие заметного спада температуры образца после отключения тока.

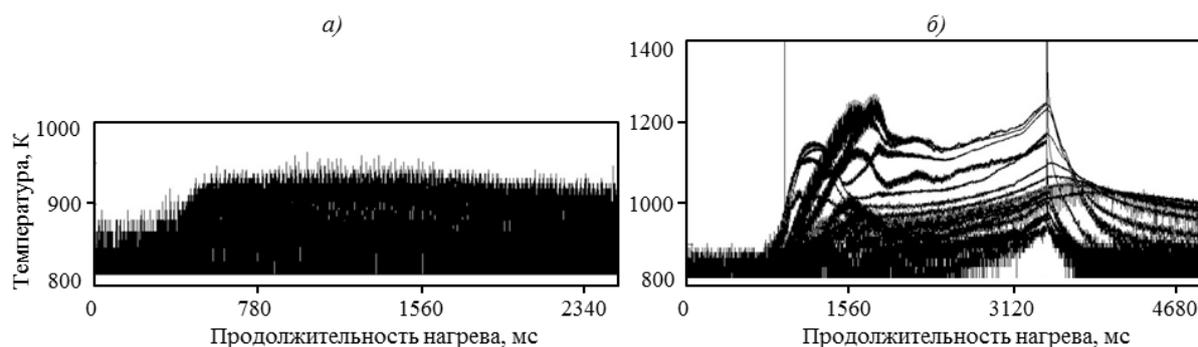


Рис. 1. Термограммы сборочных образцов (1 и 2) из фольги Ti–Al с толщиной каждого слоя 200 (а) и 100 мкм (б)

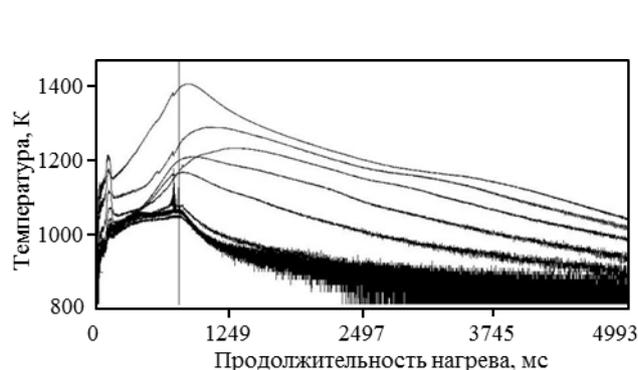


Рис. 2. Термограмма процесса электротермического взрыва в сборочном образце 3 с толщиной фольги из титана и алюминия соответственно 100 и 10 мкм

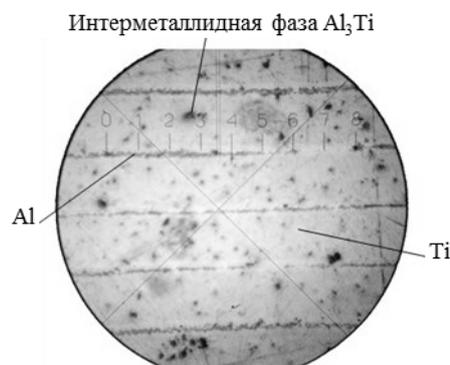


Рис. 3. Микроструктура (×400) образца из фольги Ti–Al после электротермического взрыва

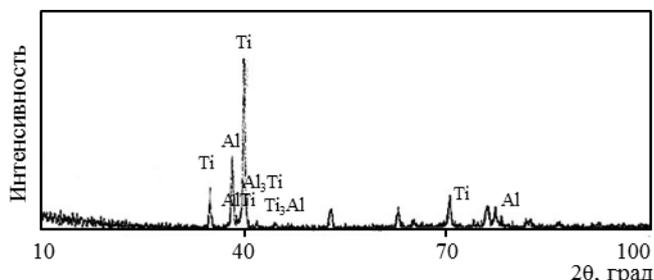


Рис. 4. Рентгенограмма фазового состава слоистого композиционного материала

Изготовленный сборочный образец 2 состоял из слоев фольги (количество слоев 103) с одинаковой толщиной, но меньше, чем толщина лент из титана и алюминия – по 100 мкм каждая; размеры образца: \varnothing 5 мм; высота до проведения эксперимента ~10 мм, после окончания 7 мм; давление на зажиме 160 кПа.

При предварительном нагреве сборочный образец нагревали до температуры 950 К (рис. 1, б – первая вертикальная линия). Затем нагрев прекращали и дальнейший разогрев образца протекал без подвода тепла, т. е. реализовывался режим ЭТВ с достижением максимальной температуры 1250 К.

Очевидно, что различие термограмм сборочных образцов 1 и 2 обусловлено более интенсивным диффузионным процессом в образце 2 с более тонкими слоями фольг.

Изготовленный сборочный образец 3 состоял из слоев фольги (количество слоев 83) с толщиной слоя титана 100 мкм и алюминия ~10 мкм; размеры образца: \varnothing 5 мм, высота до проведения эксперимента ~9 мм, после ЭТВ 6 мм; давление на зажиме 200 кПа. Отключение нагрева осуществляли при 950 К. Из данных термограммы (рис. 2) видно, что саморазогрев протекал очень интенсивно и развивался в режиме двухстадийного ЭТВ с достижением максимальной температуры 1400 К – вертикальная линия на термограмме. Такое сильное отличие режима разогрева сборочного образца 3 от термограмм сборочных образцов 1 и 2 обусловлено предельно высокой скоростью диффузионных процессов в тонких расплавленных слоях алюминия сборочного образца 3. Известно, что характерная продолжительность

Таблица 1

Свойства титана, диборида и карбида титана

Материал слоя	Модуль упругости, ГПа	ТКЛР: $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К
Титан	100	10,5	549	0,8	4,5	1941
Диборид титана	540,5	4,6	1830	0,34	4,45	3123
Карбид титана	500	8,6	65	0,01	4,92	3054

Таблица 2

Остаточные деформации и напряжения в системе «титан–диборид титана»

Соотношение толщин $K=\delta_k/\delta_m$	Остаточная деформация в слое, %		Остаточное напряжение в слое, МПа	
	металл	керамика	растяжение в металле	сжатие в керамике
0,05	0,20	0,77	200	4160
0,1	0,33	0,64	330	3450
0,5	0,70	0,04	700	195

Таблица 3

Остаточные деформации и напряжения в системе «титан–карбид титана»

Соотношение толщин $K=\delta_k/\delta_m$	Остаточная деформация в слое, %		Остаточное напряжение в слое, МПа	
	металл	керамика	растяжение в металле	сжатие в керамике
0,05	0,20	0,77	200	3800
0,1	0,33	0,64	330	3200
0,5	0,70	0,04	700	200

диффузии титана в жидком алюминии пропорциональна квадрату толщины алюминиевой фольги.

Исследование микроструктуры (рис. 3) сборочного образца 3 проводили на оптическом микроскопе после электротеплового взрыва (ЭТВ). Видно, что на данном образце присутствуют интерметаллидные фазы и слои исходных продуктов – титана и алюминия. Таким образом, предварительный анализ микроструктуры показал, что благодаря химической реакции образуются интерметаллидные фазы.

После расшифровки рентгенограммы (рис. 4), полученной с помощью фазового анализа, установлено, что в составе слоевого композиционного материала 3 присутствуют как интерметаллидная фаза Al_3Ti , так и фазы $AlTi$, Ti_3Al , а также чистые металлы – алюминий и титан, что свидетельствует о частичном протекании электротеплового синтеза в слоевом композите.

При рассмотрении химической стороны проблемы следует подчеркнуть неразрывную связь химического состава компонентов СКМ с физико-механическими параметрами как индивидуальных слоев, так и СКМ в целом. СКМ является типичным композитом, составленным из качественно различных материалов, поэтому его прочностные свойства зависят не только от свойств компонентов, находящихся в ненагруженном состоянии. Не менее важен вопрос о том, каким является нагружение каждого слоя данного СКМ.

Применительно к рассматриваемому классу СКМ исследование влияния сложного нагружения отдельных слоев на прочность композицион-

ного СКМ в целом является главной задачей.

По своему строению рассматриваемые слоистые композиционные материалы близки к железобетонным изделиям. Так, основными компонентами СКМ являются пластическая арматура (металл) и более или менее хрупкая керамическая, металлокерамическая или интерметаллическая составляющие. Тот факт, что в железобетоне используются металлические стержни («струны»), а в СКМ – пластины (фольги), не является принципиальным. Уровень конструкционной прочности СКМ может быть обеспечен лишь при наличии в хрупкой составляющей многослойного композита сжимающих напряжений.

Оценим преимущество в предельном удлинении и соответственно в прочности керамического слоя в СКМ по сравнению с самой керамикой. В СКМ оба слоя после охлаждения с температуры синтеза до рабочей (комнатной) температуры испытывают одинаковую усадку, поэтому для определения напряжения и деформации в охлажденном СКМ необходимо приравнять две величины – деформацию слоев и значение силы на границе фаз. Деформации слоев металла и керамики после охлаждения равны соответственно:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = -\Delta T \cdot \alpha_m + \frac{\sigma_m}{E_m} = -\Delta T \cdot \alpha_k - \frac{\sigma_k}{E_k}, \quad (1)$$

где σ_m и σ_k – абсолютные значения напряжений в слое металла и керамики соответственно; α_m , α_k – температурный коэффициент линейного расширения в слое металла и керамики соответственно.

Силы на границе фаз удерживают слои вместе и равны

$$F_S = \sigma_m \cdot \delta_m = \sigma_k \cdot \delta_k. \quad (2)$$

Решая уравнения (1) и (2), получаем выражение для определения остаточных деформаций в металле и керамике:

$$\varepsilon_m + \varepsilon_k = \Delta T (\alpha_m - \alpha_k),$$

где $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$ – абсолютное значение деформаций.

Окончательно можно записать следующие выражения:

$$\varepsilon_m \left(1 + \frac{E_m \cdot \delta_m}{E_k \cdot \delta_k} \right) = \Delta T (\alpha_m - \alpha_k), \quad (3)$$

$$\varepsilon_k \left(1 + \frac{E_k \cdot \delta_k}{E_m \cdot \delta_m} \right) = \Delta T (\alpha_m - \alpha_k). \quad (4)$$

Затем эти деформации необходимо сравнить с деформациями разрушения металла и керамики. Так, при растяжении деформация металла в композите уменьшается, а керамики – увеличивается на ε_m и ε_k соответственно.

Проведем количественную оценку остаточных напряжений в слое «металл–керамика» для двух систем СКМ: титан–диборид титана и титан–карбид титана, охлажденных с температуры синтеза до комнатной температуры. В табл. 1 приведены данные по исходным составляющим СКМ [14–16].

Расчеты, проведенные по формулам (3) и (4), для трех соотношений толщин $K = \delta_k / \delta_m$, равных 0,05; 0,1 и 0,5, представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно существенное упрочнение керамического слоя в слоистом композите для системы «титан–диборид титана», особенно для тонких керамических слоев. Очевидно, еще больший эффект наблюдается для системы «титан–

карбид титана», даже для сравнительно толстых керамических слоев (табл. 3). При этом растяжение в металлическом титановом слое не превышает критических значений, т. е. металлические слои остаются не разрушенными.

Обсуждение и заключения

Установлено, что в составе слоевого композиционного материала присутствует как интерметаллидная фаза Al_3Ti , так и фазы $AlTi$, Ti_3Al , а также чистые металлы – алюминий и титан, что свидетельствует о частичном протекании электротеплового синтеза в слоевом композите.

При синтезе в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) повышение температуры во всем объеме реакционной системы приводит к развивающемуся во времени саморазогреву, который подобен тепловому взрыву. Максимальные температуры определяются энергетическими возможностями системы. Но малые размеры образца не дают образовываться фронту горения и способствуют быстрому охлаждению – высокой теплоотдаче, что не позволяет Al_3Ti образовываться в полном объеме. Этому также способствует выброс при тепловом взрыве расплавленного алюминия.

В работе дана оценка деформационным напряжениям после синтеза МКМ. Видно существенное упрочнение керамического слоя в слоистом композите для системы «титан–диборид титана», особенно для тонких керамических слоев. Очевидно, еще больший эффект наблюдается для системы «титан–карбид титана», даже для сравнительно толстых керамических слоев. При этом растяжение в металлическом титановом слое не превышает критических значений, т. е. металлические слои остаются не разрушенными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование мелкодисперсных порошков припоев для диффузионной вакуумной пайки, полученных методом атомизации расплава // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 79–88.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Оспенникова О.Г. Сварка и пайка в авиакосмической промышленности / В сб. материалов Всероссийской науч.-практич. конф. «Сварка и безопасность». Т. 1. Якутск: Офсет. 2012. С. 21–30.
4. Ключков Г.Г., Грушко О.Е., Попов В.И., Овчинников В.В., Шамрай В.Ф. Структура, технологические свойства и свариваемость листов из сплава В-1341 системы $Al-Mg-Si$ // Авиационные материалы и технологии. 2011. №1. С. 3–8.
5. 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.
6. Ковтунов А.И., Мямин С.В. Исследование технологических и механических свойств слоистых титаноалюминиевых композиционных материалов, полученных жидкофазным способом // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 9–12.
7. Оглодков М.С., Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Алексеев А.А., Лукина Е.А. Влияние термомеханической обработки на свойства и структуру сплава системы $Al-Cu-Mg-Li-Zn$ // Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 7–11.
8. Чирков Е.Ф. Темп разупрочнения при нагревах – критерий оценки жаропрочности конструкционных сплавов систем $Al-Cu-Mg$ и $Al-Cu$ // Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 02 (viam-works.ru).

-
9. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 04 (viam-works.ru).
 10. Лукин В.И., Иода Е.Н., Базескин А.В. и др. Повышение надежности сварных соединений из высокопрочного алюминиево-литиевого сплава В-1461 //Сварочное производство. 2010. №11. С. 14–17.
 11. Свойства тугоплавких соединений: Справочник /Под ред. Г.В. Самсонова. К.: Наукова думка. 1988. С. 32–33.
 12. Petrovic M., Veljic D., Rakin M., Radovic N., Sedmak A., Bajic N. Friction-stir welding of high-strength aluminium alloys and a numerical simulation of plunge stage //Materials in technology. 2012. V. 46. №3. P. 215–221.
 13. Лукин В.И., Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Орехов Н.Г. Особенности пайки монокристаллического сплава ЖС32 //Сварочное производство. 2011. №5. С. 19–22.
 14. Лукин В.И., Иода Е.Н., Базескин А.В. и др. Особенности формирования сварного соединения при сварке трением с перемешиванием алюминиевого сплава В-1469 //Сварочное производство. 2012. №6. С. 30–36.
 15. Свойства элементов: Справочник /Под ред. Г.В. Самсонова. К.: Наукова думка. 1985. 43 с.
 16. Краснов Е.И., Штейнберг А.С., Шавнев А.А., Березовский В.В. Исследование слоистого металлического композиционного материала системы Ti–TiAl₃ //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 16–19.
-