

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ Ti-Si ПРИ СПЕКАНИИ

Коростелева Е.Н.^а, Коржова В.В.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055

E-mail: elenak@ispms.tsc.ru

Введение

В последнее десятилетие интенсивное развитие получили технологии, связанные с формированием сложных многоуровневых гетерогенных и гетерофазных структур в материалах и конструкциях. Исследования показывают, что такие структуры обеспечивают наиболее предпочтительные функциональные свойства [1-3]. Многокомпонентные металлматричные композиты (ММК), в составе которых присутствуют тугоплавкие соединения типа карбидов, силицидов, боридов и т.п. вызывают наибольший интерес. Их использование обеспечивает высокие физико-механические, химические и триботехнические свойства [4]. Используя разные способы получения ММК из одних и тех же элементов, можно формировать различную по своим характеристикам структуру композиционного материала. Как правило, в качестве прекурсоров металлматричного композита используют порошковые смеси титана, кремния, бора, углерода. Это может быть как смесь элементарных (монокомпонентных) порошков, так и смеси с порошками уже готовых тугоплавких соединений [5-7]. Среди технологических процессов порошковой металлургии наиболее широкое использование получил самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в многокомпонентных порошковых смесях [8]. В результате СВС можно сформировать металлматричную структуру с тугоплавкими твердыми фазами, образованными непосредственно в процессе синтеза. Основным условием в данном случае является концентрация компонентов, которая обеспечивает экзотермические реакции образования простых или сложных соединений (карбидов, боридов, силицидов, интерметаллидов) в зависимости от выбранного элементного состава порошковой смеси [9-10]. Получение металлматричных композитов на основе системы «титан – кремний» традиционным спеканием из смесей элементарных порошков наталкивается на трудности, связанные с большим объемным ростом из-за образования жесткого каркаса из их соединений при сопровождении значительного тепловыделения [11]. Для того чтобы уменьшить объемный рост и получить приемлемую пористость спеченного материала, можно заменить порошок второго компонента на порошок его тугоплавкого соединения Ti_mSi_n что позволит перейти от неконтролируемого жидкофазного спекания к твердофазному [12-13]. Дополнительный интерес к представленным материалам вызывает перспектива использования их в аддитивных технологиях. В этом случае возникает целый ряд научных вопросов, связанных с особенностями поведения металлматричных композиций в условиях дополнительных термических процессов (различные виды наплавов, спекания и т.п.), включая вопрос стабильности или степени трансформации гетерогенной структуры при таком внешнем воздействии. Использование упрочняющих добавок в смесях порошков или синтезирование металлматричной структуры непосредственно в процессе формирования изделий сталкиваются с дополнительными проблемами [14-15], которые могут быть связаны с рядом физико-химических характеристик материалов (смачиваемость включений расплавами металлов, разные температуры плавления и коэффициенты теплового расширения и т.д.). Применение синтезированных композиционных порошков с уже сформированной структурой вместо механических смесей позволяет исключить сегрегацию (разделение) порошковых компонентов. При этом микроструктура и фазовый состав композиционного порошка при термическом воздействии в процессе наплавления могут значительно измениться. С точки зрения аддитивного производства изделий и деталей важную роль играет процесс послойного сплавления или «припекания» композиционных порошковых материалов. В этом случае актуальна оценка спекаемости с определением

возможных доминирующих механизмов структурообразования. В связи с этим представляет интерес исследование поведения металломатричных порошковых композитов в условиях вакуумного спекания при разных способах сочетания компонентов. С целью анализа поведения ММК в условиях спекания при различных способах введения силицида Ti_5Si_3 были проведены исследования изменения пористости и структуры спеченных порошковых компактов системы $Ti - Si$, где кремний присутствует в виде отдельного порошка, его соединения с титаном Ti_5Si_3 или синтезированного порошкового материала $Ti + (Ti_5Si_3)$. Структура компактов была сформирована различными способами синтеза силицида Ti_5Si_3 , в том числе непосредственно в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Эксперимент

Для исследований металломатричных материалов $Ti - Si$ были выбраны три группы порошковых смесей. Для приготовления порошковых смесей использовали порошки титана и кремния. Порошок силицида Ti_5Si_3 получали реакционным спеканием прессовок из смеси элементарных порошков титана и кремния в пропорциях, соответствующих стехиометрическому составу силицида Ti_5Si_3 . Соотношение титана и кремния было выбрано таким образом, чтобы гарантировать синтез соединения в композите не менее 50 об.%. Для последующего спекания образцы прессовали в цилиндрической пресс-форме с диаметром и высотой 10 мм. Исходная пористость составляла от 25-30 %. Прессовки спекали в вакууме при температуре 1200-1350°C с выдержкой до 180 минут. Композиционный металломатричный материал получали в процессе вакуумного спекания прессовок, полученных тремя способами: а) из смесей элементарных порошков титана и кремния; б) из смесей порошков титана и силицида Ti_5Si_3 ; в) из синтезированных в режиме послойного горения композиционных порошков композиции $Ti + (Ti_5Si_3)$. Для последнего варианта порошковые смеси получали путем дробления СВС-прессовок, содержащих расчетную объемную долю тугоплавкого соединения. Остаточную пористость, уплотнение, размер зерен и фазовый состав до и после спекания оценивали в качестве основных параметров изменения структуры металломатричного композита. Была рассчитана пористость спеченных композитов из предположения о соответствии состава расчетному объемному соотношению сформированных в результате синтеза тугоплавких фаз и непрореагировавшего (свободного) титана. При расчете пористости спеченных композиций $Ti + (Ti_5Si_3)$ в качестве теоретической плотности использовали справочные значения плотности титана (4,51 г/см³) и силицида Ti_5Si_3 (4,32 г/см³). Дополнительно был проведен металлографический анализ пористости спеченных компактов. Структурные исследования проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН (микроскоп AXIOVERT-200MAT и рентгеновский дифрактометр ДРОН-7). Для определения фазового состава использовали рентгеноструктурный анализ в $Co K_{\alpha}$ – излучении.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены сравнительные результаты изменения пористости спеченных композитов из порошковых составов $Ti + (Ti_5Si_3)$, полученных разными технологическими способами. Спекание простой смеси элементарных порошков титана и кремния приводит к значительному объемному росту прессовок и увеличению остаточной пористости. Основной причиной объемных изменений в этом случае является препятствование сплавлению смежных частиц титана в результате образования между ними прослоек силицида Ti_5Si_3 путем реакционной диффузии кремния в титан. При замене в порошковой смеси элементарного кремния его соединением Ti_5Si_3 процесс спекания происходит более интенсивно, так как силицидные частицы уже не образуют барьерную зону для смежных частиц титана. Это приводит к заметному снижению пористости [12]. Наиболее интенсивное уплотнение и снижение пористости происходило при третьем варианте использования этого состава, когда сначала были получены металломатричные

порошки с аналогичным объемным содержанием силицида методом СВС, а затем были спечены из них компакты.

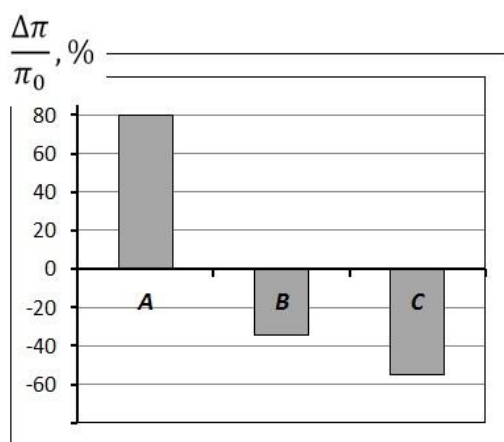


Рисунок 1. Изменение пористости спеченных при 1250 °С прессовок из порошковых материалов состава Ti + 60 об.% (Ti₅Si₃): (A) – смесь порошков титана и кремния; (B) – смесь порошков титана и силицида Ti₅Si₃; (C) – порошковый металлматричный материал, синтезированный в процессе СВС (режим послойного горения заготовки из смеси титана и кремния)

Микроструктура, представленная на рисунке 2 показывает, что наиболее неравновесное состояние с незавершенностью процессов гомогенизации проявляется при реакционном спекании чистых компонентов титана и кремния. При спекании простой смеси кремния и титана наблюдаются протяженные обособленные участки сформированного силицида, окружающие, в основном, частицы непрореагировавшего титана (рис.2, а). Микроструктура композитов, спеченных из порошковых смесей Ti+Ti₅Si₃ (рис. 2, б), радикально отличается от вышеописанной микроструктуры спеченных композиций титан-кремний. В этом случае силицид присутствует в виде включений различной формы и размеров в титановой матрице, микроструктура которой значительно более дисперсная, чем микроструктура частиц титана в спеченных композитах (рис. 2, а). Более дисперсная и плотная структура формируется при спекании синтезированных порошков этого же состава. Дополнительная предварительная операция СВС позволила сформировать мелкодисперсную структуру с практически однородным распределением фаз при пониженном содержании пор (рис.2,в).

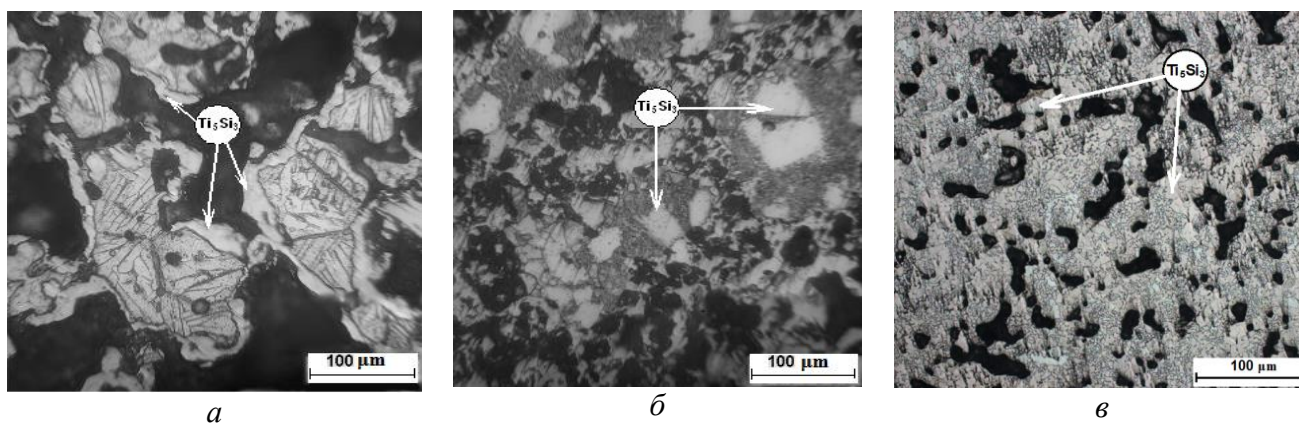


Рисунок 2. Микроструктура спеченных композитов составов Ti + 60 об% Ti₅Si₃ из порошковых смесей титан – кремний (а); из смеси титан – силицид Ti₅Si₃ (б); из СВС композиционных порошков. Температура спекания 1250 °С.

Рентгеноструктурный анализ спеченных композиций из смеси элементарных порошков титана и кремния в соотношении, гарантирующем образование не менее 50 об. % силицида Ti₅Si₃, показал его преимущественное формирование в процессе спекания при незначительной доли свободного титана (не более 3-6 %). Использование смеси с порошком готового силицида Ti + Ti₅Si₃ показало, что при спекании прессовок из нее каких-либо изменений фазового состава компакта не происходит [12]. На рентгенограммах исходной порошковой смеси, так же как и на рентгенограммах всех спеченных образцов вне

зависимости от содержания силицида и температуры спекания, присутствуют только отражения α -Ti и Ti_5Si_3 . Синтез в режиме волнового горения порошковой смеси с исследуемым расчетным соотношением компонентов также приводит к образованию силицида Ti_5Si_3 и непрореагировавшего титана. Этот фазовый состав сохраняется и после спекания синтезированных композиционных порошков с тем же интегральным содержанием кремния в составе силицида (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Фазовый состав (масс.%) порошковых материалов Ti + 60 об.% Ti_5Si_3 после синтеза и спекания.

Материал	$T_{\text{спекания}}$	Ti_5Si_3	Ti	TiO
СВС-порошок до спекания	-	61.7	30.7	7.6
СВС-порошок после спекания	1200 °C	66.1	14.7	11.7
	1350 °C	81.4-75.7	7.6-13.3	10.9

Рисунок 3 показывает изменение плотности порошкового компакта из синтезированного порошка Ti + Ti_5Si_3 в зависимости от температуры спекания. Когда порошковую композицию предварительно подвергают СВ синтезу, а затем измельчают до получения порошкового продукта, который снова подвергается прессованию и спеканию, то в результате получается более плотный материал со значительной степенью усадки (рис. 3).

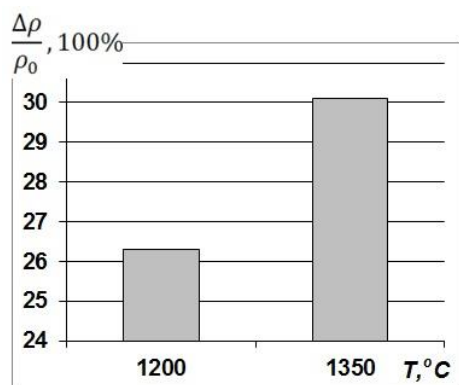
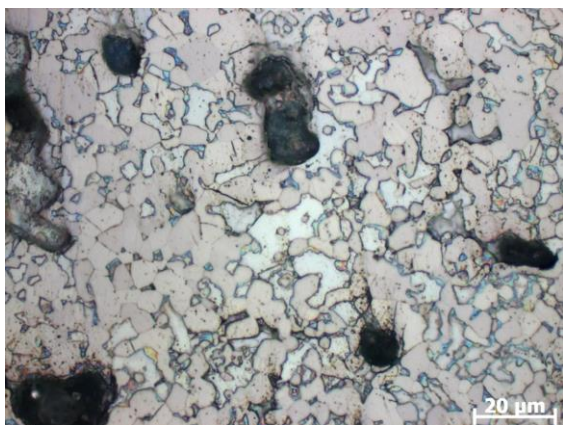


Рисунок 3. Изменение плотности прессовок из СВС порошков расчетного состава Ti + 60 об.% Ti_5Si_3 , спекенных при разных температурах.

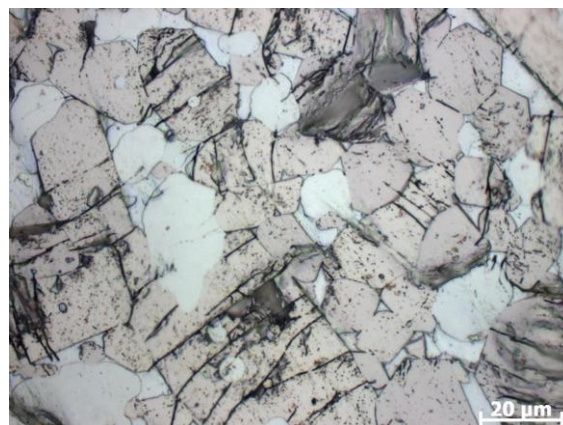
При этом температура спекания оказывает заметное влияние на уплотняемость композита и морфологию зерен. Особенность спекания титан-кремниевый композита состоит в том, что при достижении 1350°C порошковый компакт испытывает существенное уплотнение не только за счет основных твердофазных процессов спекания, но и появления в ограниченный период времени жидкой фазы в локальных микрообъемах с соответствующим соотношением атомов титана и кремния. Согласно известным равновесным диаграммам состояния системы Ti – Si, эта температура превышает значения эвтектической температуры исследуемой системы (1330°C). Появление жидкой фазы стимулирует уплотнение порошкового материала и снижает пористость. В результате появления жидкости происходит более интенсивный массоперенос и перекристаллизация или вторичная кристаллизация силицидов с заметным ростом зерен (рис.4).

Заключение

Анализ поведения порошковых материалов системы Ti – Si при вакуумном спекании показал, что способ сочетания компонентов в порошковых смесях имеет существенное влияние на объемные дилатации и формирование зеренной и поровой структуры. При этом качественный фазовый состав практически остается идентичным не зависимо от того каким образом были введены компоненты в смесь. Таким образом, можно оптимизировать плотность и остаточную пористость порошковых компактов за счет использования синтезированных порошков с уже сформированным фазовым составом.



а



б

Рисунок 4. Микроструктура спеченных прессовок из синтезированных порошков Ti + 60 об.% Ti₅Si₃: а) - 1200°C; б) - 1350°C.

Список литературы

1. Gu D., Meng G., Li C., Meiners W., Poprawe R. Selective laser melting of TiC/Ti bulk nanocomposites: Influence of nanoscale reinforcement / Scripta Materialia. 2012. – Vol. 67, – P.185-188.
2. Zhang K., Zou J., Li J., Yu Z., Wang H. Surface modification of TC4 Ti alloy by laser cladding with TiC+Ti powders / Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2010. – Vol. 20, P. 2192-2197.
3. Langelier B.C., Esmaeili S. In-situ laser fabrication and characterization of TiC-containing TiC-Co composite in pure Ti substrate / Journal of Alloys and Compounds. 2009. – Vol. 482, P. 246-252.
4. Ranganath S. A Review on Particulate-Reinforced Titanium Matrix Composites / Journal of Materials Science. 1997. – Vol. 32, Iss. 1. – P. 1-16.
5. Byun Ch.S., Bopark S., Kim D.K., et al. Formation mechanism of titanium silicide by mechanical alloying / Journal of materials science. 2001. – Vol. 36. – P.363– 369.
6. Jimoh A., Sigalas I., Hermann M. In Situ Synthesis of Titanium Matrix Composite (Ti-TiB-TiC) through Sintering of TiH₂-B₄C / Materials Sciences and Applications. 2012. – Vol. 3, P. 30-35.
7. Fu Zh., Кос R. Sintering and mechanical properties of TiB₂-TiC-Ni using submicron borides and carbides / Materials Science & Engineering A. 2016. – Vol. 676. – P. 278–288.
8. Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г. Теория теплового взрыва: от Семенова до наших дней / Химическая физика. 1996. – Т.15, №6. – С.3–44.
9. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения / М.: Металлургия, 1976. – 556 с.
10. , Handbook of Refractory Materials: Design, Properties, Testings / Edited by G. Routschka, H. Wuthnow. – UK: Vulkan-Verlag, 2012. – 355 p.
11. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / Новосибирск: Наука. 1991. – 183с.
12. Prybitkov G.A., Vagner M.I., Korzhova V.V., Korosteleva E.N., Gurskikh A.V., Firsina I.A. Sintering of titanium, silicon, and titanium silicide powder mixtures / Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2014. – Vol. 52, Iss. 11-12. – P. 613-619.
13. Rammo N.N., Al-Amery H.R., Abdul-Jabbar T., Jaffer H.I. Adhesion, hardness and structure of thermal sprayed Al/SiC composite coat on graphite / Surface and Coatings Technology. 2009. – Vol. 203. – P. 2891–2895.
14. Батаев В.А., Батаев А.А. Композиционные материалы. Строение. Получение. Применение: учеб. пособие. / М.: Логос. Университетская книга. 2006. – 400 с.
15. Hamedy M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment / Optics and Lasers in Engineering. 2011. – Vol. 49, P. 557-563.

FEATURES OF THE BEHAVIOR OF Ti-Si POWDER MATERIALS DURING SINTERING

E.N. Korosteleva^a, V.V. Korzhova

*Institute of Strength Physics and Materials Scienc SB RAS,
pr. Akademicheskii, 2/1, 634055, Tomsk, Russia*

^aE-mail: elenak@ispms.tsc.ru

In the last decade, technologies associated with the formation of complex multilevel heterogeneous and heterophase structures in materials and structures have received intensive development. Studies show that such structures provide the most preferred functional properties. Multicomponent metal-matrix composites (MMC), which include refractory compounds such as carbides, silicides, borides, etc., cause the greatest interest. Their use provides high physico-mechanical, chemical and tribological properties. Using different methods of obtaining the MMC from the same elements, it is possible to form a structure of a composite material with different characteristics. As a rule, powder mixtures of titanium, silicon, boron, and carbon are used as precursors of the metal-matrix composite. This can be either a mixture of elemental (monocomponent) powders, or a mixture with powders of ready-made refractory compounds. Among the technological processes of powder metallurgy, the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of multicomponent powder mixtures has received the widest use. As a result of SHS, a metal matrix structure can be formed with refractory solid phases formed directly in the synthesis process. The main condition in this case is the concentration of components, which provides exothermic reactions for the formation of simple or complex compounds (carbides, borides, silicides, intermetallic compounds) depending on the selected elemental composition of the powder mixture.

Production of metal-matrix composites based on titanium-refractory element systems from among Si, C or B by traditional sintering from mixtures of elemental powders comes up against difficulties associated with large volume growth due to the formation of a rigid framework from their compounds accompanied by significant heat generation. In order to reduce volumetric growth and obtain an acceptable porosity of the sintered material, the powder of the second component can be replaced by the powder of its refractory compound TimAn, which will make it possible to go from uncontrolled liquid-phase sintering to solid-phase sintering.

Additional interest in the presented materials is caused by the prospect of using them in additive technologies. In this case, a number of questions arise related to the behavior of metal matrix compositions under conditions of additional thermal processes (various types of surfacing, sintering, etc.), including the question of the stability or degree of transformation of a heterogeneous structure under such external influence.

The use of hardening additives in mixtures of powders or the synthesis of metal matrix structure directly in the process of product formation face additional problems that can be associated with a number of physicochemical characteristics of materials (wettability, different melting points and coefficients of thermal expansion, etc.). The use of synthesized composite powders with an already formed structure instead of mechanical mixtures makes it possible to eliminate segregation (separation) of powder components. At the same time, the microstructure and phase composition of the composite powder upon thermal exposure during the fusion process may change significantly. From the point of view of the additive production of products and parts, the process of layer-by-layer melting or “sintering” of composite powder materials plays an important role. In connection with this, it is of interest to study the behavior of metal-matrix powder composites under vacuum sintering conditions for various combinations of components.