

УДК 621.762

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ СИСТЕМЫ Al-Ti

Г.Н. Романов, П.П. Тарасов, П.К. Дьячковский, А.П. Савицкий*, Л.С. Марцунова**

Якутский государственный университет, г. Якутск

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

E-mail: arnold_savitskii@mail.ru

**Сибирский физико-технический институт, г. Томск

Прессовки на основе порошка алюминия, содержащие порошок титана в количестве от 5 до 20 ат. %, подвергались вакуумному спеканию в кварцевой трубке дилатометра при 700, 800 и 900 °С. Одновременно с изменением температуры спекаемой прессовки вследствие выделения теплоты при сплавообразовании сложным образом изменяются и размеры образца. Анализ дилатометрических кривых и термограмм спекания проведен с привлечением рентгеновских и микроструктурных исследований. Рассмотрена возможная связь наблюдаемых объемных и температурных изменений прессовок с образованием интерметаллидного соединения $TiAl_3$ при спекании и явлением перегруппировки частиц твердой фазы в расплаве.

Введение

Спекание смесей порошков в связи со сложностью и недостаточной изученностью сопровождающих его процессов является одним из важнейших научных направлений порошковой металлургии, требующих дальнейшего развития. Явление спекания смесей, как правило, сопровождается образованием сплава, выделением теплоты смешения, химическим массопереносом и изменением пористости материала. Вследствие слабой изученности особого внимания заслуживает жидкофазное спекание систем, в которых образуются интерметаллиды.

Обычно явление жидкофазного спекания, в том числе систем с интерметаллидами, исследуется на спрессованных из смесей порошковых телах, основой которых является компонент с более высокой температурой плавления, чем точка плавления легирующей добавки. Большое содержание твердой фазы, образующей каркас порошкового тела, позволяет сохранять исходную форму прессовки при расплавлении добавки.

В отличие от традиционного подхода к выбору соотношения количеств тугоплавкого и легкоплавкого компонентов в смеси нами успешно апробировано жидкофазное спекание смесей на основе легкоплавкого компонента, в качестве которого использовался алюминий [1–4]. Легирующими добавками, вводимыми в порошок алюминия в количестве 10...20 ат. %, служили порошки переходных металлов Ti, Ni и Fe. Спрессованные смеси спекались при температурах выше точки плавления алюминия. Интерметаллиды, образующиеся при взаимодействии жидкого алюминия с частицами тугоплавкого компонента, существенно увеличивают объем твердой фазы и, таким образом, в дальнейшем обеспечивают сохранение исходной формы прессовки при спекании в присутствии жидкой фазы.

В данной работе процесс жидкофазного спекания порошковых тел системы Al-Ti, также спрессованных на основе порошка алюминия, исследован с помощью дилатометра. Статья посвящена анализу результатов измерений линейных размеров прессовок, изменений их пористости и фазового состава в зависимости от состава смеси в результа-

те спекания при температурах выше точки плавления алюминия.

Материалы и методы исследования

В качестве основы для приготовления смеси использовался порошок алюминия марки ПА-4 с размером частиц менее 100 мкм. Добавкой служил порошок титана марки ПТОМ со средним размером частиц 40 мкм. Содержание титана в смесях составляло от 5 до 20 ат. %. Цилиндрические прессовки порошковых смесей высотой 10 и диаметром 10 мм имели начальную пористость 20 %. Для удаления адсорбированных газов перед спеканием прессовки подвергались часовому отжигу при остаточном давлении 10^{-2} Па и температуре 500 °С.

Спекание образцов с целью исследования изменений их линейных размеров производилось в вакуумном дилатометре собственной конструкции [5] в течение 20 мин. Кварцевая трубка дилатометра с образцом помещалась в печь, предварительно нагретую до заданной температуры, которая поддерживалась постоянной в течение всего спекания. Вследствие образования интерметаллида, сопровождаемого тепловыделением, интенсивность которого зависела от концентрации титана в смеси, при высоких температурах спекания происходило временное повышение температуры прессовок выше температуры печи.

При спекании в дилатометре под действием пружины, обеспечивающей постоянный контакт образца с измерительной системой прибора, прессовки подвергались некоторому деформированию на стадии усадки. Поэтому полученные дилатограммы отражают главным образом качественный характер объемных изменений прессовок при спекании и лишь в некоторой степени – количественный.

Для исследования количественной зависимости конечной пористости материала от концентрации титана образцы спекались в вакуумной печи СНВЭ при 700, 800 и 865 °С при давлении 10^{-2} Па с выдержкой в течение 1 ч. Исследования структуры спеченных сплавов проведены методом растровой электронной микроскопии во вторичных электронах на приборе Philips SEM.

Результаты исследований

Дилатометрия при 700 °С. При нагреве прессовки из смеси, содержащей 5 ат. % Ti, после достижения точки плавления алюминия, 660 °С, пока он плавится, температура прессовки остается постоянной примерно в течение 7 мин, и лишь затем она достигает температуры в трубке дилатометра 700 °С (рис. 1, кривая 1').

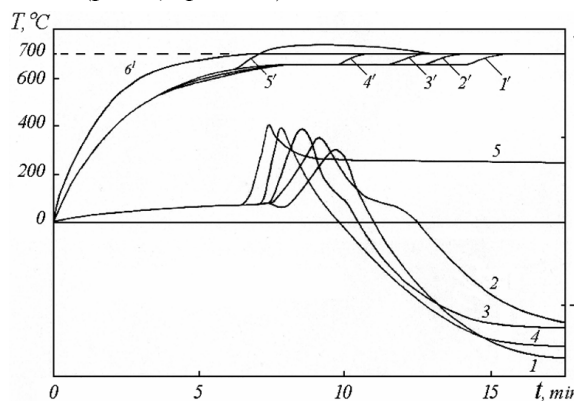


Рис. 1. Изменение относительных линейных размеров (1–5) и температуры прессовок (1'–5') системы Al–Ti от времени спекания при 700 °С: 1, 1') 5; 2, 2') 10; 3, 3') 12,5; 4, 4') 15; 5, 5') 20 ат. % Ti; 6') температура в трубке дилатометра

Начало плавления алюминия сопровождается медленным ростом образца, который затем сменяется усадкой, обусловленной образованием жидкой фазы. Под действием собственного веса и пружины, прижимающей измерительный шток дилатометра, образец в конечном счете полностью теряет исходную форму из-за избыточного количества жидкой фазы.

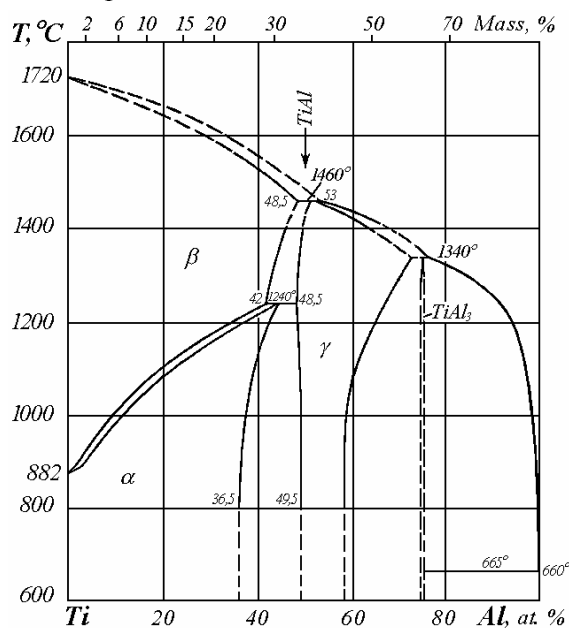


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Al–Ti [6]

Как следует из диаграммы состояния системы Al–Ti, представленной на рис. 2, титан с алюми-

ем образуют два типа интерметаллидов: TiAl и TiAl₃ [6]. Однако количество титана в данной смеси оказывается не достаточным, чтобы в прессовке образовался твердофазный скелет из интерметаллидов, который бы мог предотвратить ее смятие. При концентрации титана 7,5 % и более высоком его содержании прессовки сохраняют исходную форму, хотя и испытывают некоторую деформацию под действием пружины.

Особенностью спекания в дилатометре прессовок из смеси Al–20 % Ti при 700 °С является то, что в результате саморазогрева их температура в момент образования интерметаллида (ниже показано, что это — интерметаллид TiAl₃) превышает температуру в трубке дилатометра, а рост образцов превосходит их усадку (рис. 1, кривая 5). Рост прессовок обусловлен диффузией атомов алюминия из расплава в частицы титана и увеличением в 4 раза объема твердой фазы при образовании интерметаллида. Чем выше концентрация титана в смеси, тем в большем количестве образуется его соединение с алюминием, и тем больше теплоты выделяется в единицу времени. В результате с увеличением содержания титана скорость и величина роста образца несколько увеличиваются, а начало роста смещается в сторону меньших времен. Поскольку выделяющаяся теплота тратится на плавление алюминия, продолжительность этого процесса оказывается тем меньше, чем больше содержание титана в прессовке.

Дилатометрия при 800 °С. На рис. 3 приведены дилатограммы и изменения температуры (термограммы) прессовок, содержащих от 12,5 до 20 ат. % титана, в условиях спекания, когда температура в трубке дилатометра поддерживается при 800 °С. Как и при температуре 700 °С, рост прессовок, обусловленный формированием интерметаллида TiAl₃, начинается в процессе плавления алюминия. Однако вскоре этот рост сменяется усадкой, и происходит это тем раньше, чем выше концентрация титана в образце. Вследствие образования значительного количества расплава каркас прессовки, состоящий в основном из пленок оксида Al₂O₃, разрушается. В результате явления перегруппировки частиц твердой фазы образец уплотняется и деформируется до тех пор, пока при образовании достаточного количества интерметаллида не сформируется новый каркас.

Восстановление каркаса из фазы TiAl₃, оксидных пленок и не прореагировавшего титана приводит к продолжению роста прессовки за счет последующего образования TiAl₃. К этому моменту времени процесс плавления алюминия завершается, и вся теплота, обусловленная образованием интерметаллида, тратится на саморазогрев образца. Повышение температуры прессовки увеличивает коэффициент диффузии алюминия в титан и, следовательно, ускоряет образование интерметаллида. В свою очередь, интенсификация реакции стимулирует тепловыделение. В конечном счете, процесс

формирования интерметаллида становится самоускоряющимся, что проявляется на dilatометрической кривой как скачкообразный рост, а на кривой нагрева – как температурный всплеск.

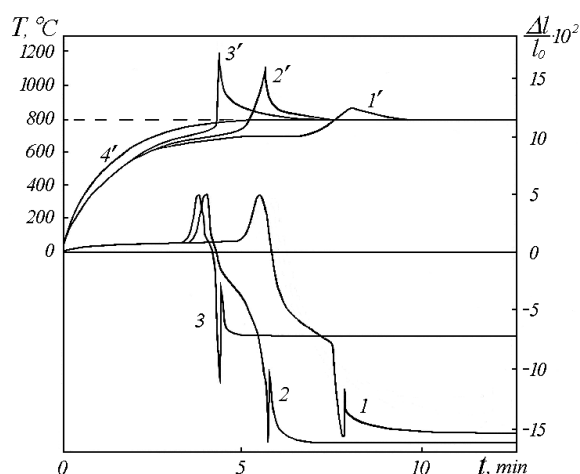


Рис. 3. Изменение относительных линейных размеров (1–3) и температуры прессовок (1'–3') системы Al–Ti от времени спекания при 800 °C: 1, 1') 12,5; 2, 2') 15; 3, 3') 20 ат. % Ti; 4') температура в трубке dilatометра

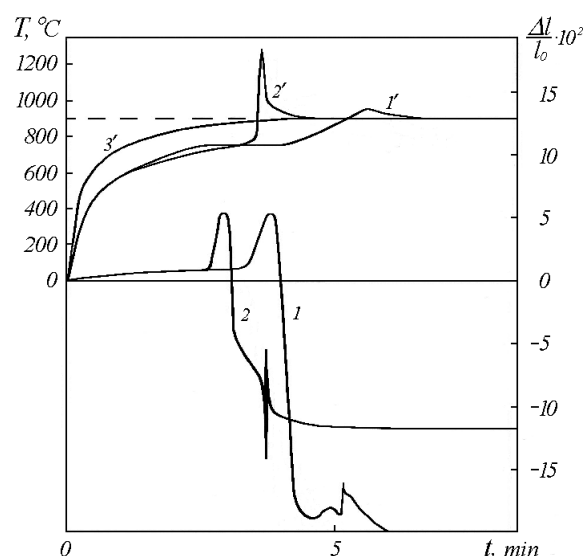


Рис. 4. Изменение относительных линейных размеров (1, 2) и температуры прессовок (1', 2') системы Al–Ti от времени спекания при 900 °C: 1, 1') 12,5; 2, 2') 20 ат. % Ti; 3') температура в трубке dilatометра

Исчерпание титана вызывает постепенное падение температуры образца до температуры в трубке dilatометра. При этом перегруппировка частиц твердой фазы при наличии жидкого алюминия приводит к новой усадке, на которую накладывается деформация прессовки под действием измерительной системы прибора. Усадка завершается образованием нового каркаса, так что dilatометрические кривые становятся практически горизонтальными. По-видимому, в основном на горизонтальном участке dilatометрических кривых интерметаллидные частицы увеличиваются в размерах в результате процессов растворения-осаждения.

Средний размер частиц TiAl_3 практически не зависит от концентрации титана при заданной температуре спекания и полностью определяется температурой выдержки. Чем выше температура спекания, тем крупнее интерметаллидные включения.

Дилатометрия при 900 °C. Дилатограммы спекания прессовок, содержащих 12,5 и 20 ат. % титана, при температуре, равной 900 °C, представлены на рис. 4. Качественно кривые изменения размеров и температуры прессовок в ходе спекания имеют тот же характер, что и в результате спекания при 800 °C. Однако по абсолютному значению температурный пик при том же содержании титана становится больше. В частности, для смеси Al–20 % Ti он заметно превышает температуру 1200 °C. Кроме того, в этом случае размер интерметаллидных включений оказывается заметно больше, чем после спекания при 800 и тем более 700 °C. Так, средний размер частиц интерметаллида в сплаве, спекшем при 700 °C, равен 3 мкм, при 800 °C – 7 мкм, а при 900 °C – 15 мкм.

Пористость спеченных сплавов. На рис. 5 представлена зависимость конечной пористости сплавов, спеченных не в dilatометре, а в вакуумной печи СНВЭ при трех температурах, от концентрации титана. Все образцы испытывают усадку при спекании, величина которой зависит от температуры спекания и содержания добавки. Чем выше температура спекания, тем в большей степени уплотняются прессовки. Остаточная пористость спеченных сплавов меняется по кривым с максимумом, который примерно соответствует интервалу концентраций титана 7,5...10,0 ат. %. При меньшем содержании добавки усадка возрастает с уменьшением концентрации титана. Этот факт указывает на то, что при уменьшении содержания титана интерметаллидных включений образуется меньше, и они в меньшей степени препятствуют уплотнению материала. Однако при содержании титана в смеси более чем 10 %, усадка возрастает по мере увеличения его концентрации. Предположительно это возрастание обусловлено интенсификацией усадки вследствие возникновения экзотермического эффекта, благодаря которому температура прессовки достигает порядка 1200 °C и даже выше.

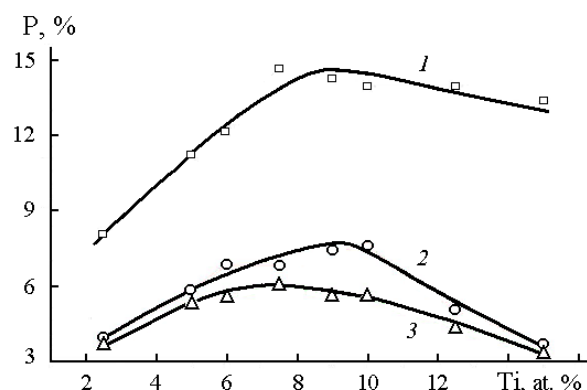


Рис. 5. Зависимость пористости сплавов системы Al–Ti, спеченных при 1) 700, 2) 800 и 3) 865 °C от содержания титана

Рентгенофазовый анализ. Результаты рентгеновского фазового анализа сплавов, содержащих 10 и 20 ат. % Ti, после спекания в печи СНВЭ при 700 и 900 °С представлены на рис. 6. Полученные рентгенограммы свидетельствуют о том, что все сплавы состоят из двух фаз – алюминия и интерметаллида $TiAl_3$. Интерметаллид $TiAl$ не обнаруживается. Судя по интенсивности отражений, независимо от температуры спекания в сплавах, содержащих 20 % Ti, алюминия остается заметно меньше, чем в сплавах с меньшей концентрацией титана. В этом случае основная часть алюминия связывается титаном в соединение $TiAl_3$. В свободном виде титан на рентгенограммах также не обнаруживается, в том числе после спекания при 700 °С. Это может указывать на то, что если он и остается после спекания в чистом виде, то его содержание в сплавах оказывается не достаточным, чтобы быть обнаруженным с помощью рентгенофазового анализа.

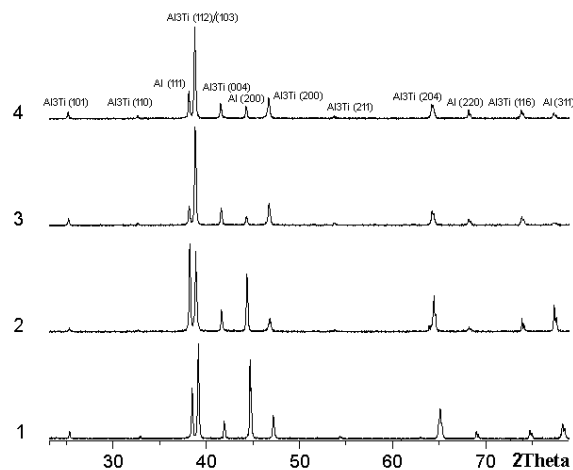


Рис. 6. Рентгенограммы прессовок Al-Ti, содержащих 10 (1, 2) и 20 ат. % Ti (3, 4), после спекания при 700 (1, 3) и 900 °С (2, 4)

Микроструктура. Результаты исследования микроструктуры образцов, содержащих 10 и 20 ат. % Ti, после спекания в печи СНВЭ при 700 и 900 °С представлены на рис. 7. При малом увеличении двухфазное строение сплавов не обнаруживается. После спекания при 700 °С поры имеют сложную неправильную, часто вытянутую, форму. В результате спекания при температуре 900 °С поры приобретают более округлую равноосную форму. При большом увеличении можно видеть, что сплавы состоят из двух фаз: светлая фаза представляет собой интерметаллид $TiAl_3$, более темная – алюминий. Видны также поры, которые сосредоточены главным образом в алюминии.

Обсуждение результатов

При концентрациях титана в смеси более 20 ат. % рост прессовок совпадает во времени с интенсивным их саморазогревом в результате выделения теплоты при образовании интерметаллида [6]. Как следует из дилатометрических исследований

(рис. 1, 3–4), на стадии плавления алюминия особенностью спекания смесей Al-Ti, содержащих титан в пределах 20 ат. %, является временный рост прессовок. Он обусловлен диффузией атомов алюминия в частицы титана при образовании интерметаллидной фазы [6]. Поскольку при этом вся теплота, связанная с реакцией образования интерметаллида, тратится на процесс плавления алюминия, никакого температурного всплеска не наблюдается. При образовании некоторого критического количества расплава возникает перегруппировка частиц твердой фазы, в результате которой рост прессовок сменяется их быстрой усадкой. При достаточной концентрации титана после окончания плавления алюминия выделяющаяся теплота тратится на разогрев прессовки, который, в свою очередь, интенсифицирует диффузионный процесс образования интерметаллида. Так как возникновение экзотермического эффекта происходит в ходе усадки, она прерывается новым ростом прессовки, совпадающим во времени с ее максимальным разогревом. Затем усадка, вызванная перегруппировкой, возобновляется.

Возникает весьма важный вопрос, почему при спекании системы Al-Ti обнаруживается интерметаллид $TiAl_3$ с наибольшим количеством легкоплавкого компонента, а не $TiAl$ или твердый раствор на основе титана как фазы, присущие промежуточным состояниям спекаемых смесей [7]. Дело в том, что коэффициент гетеродиффузии в значительной степени зависит от концентрации диффузанта в диффузионной зоне. Это связано, во-первых, с изменением сил связей между атомами в решетке в результате присутствия чужеродных атомов. Если диффундирующий компонент понижает температуру плавления растворителя, что имеет место в данном случае, это означает уменьшение межатомных сил связей в решетке. Энергия активации диффузии складывается из энергии образования вакансии, зависящей от межатомных сил связи, и энергии перескока в нее атома, которая тоже зависит от этих сил. Если силы связи в твердой фазе уменьшаются при диффузии в нее атомов из расплава (температура ее плавления уменьшается), то энергия активации диффузии тоже падает и тем значительнее, чем выше концентрация второго компонента. Соответственно и коэффициент гетеродиффузии будет тем больше, чем выше эта концентрация. Во-вторых, увеличение коэффициента гетеродиффузии обусловлено резким возрастанием равновесной концентрации вакансий в решетке, например, металла А, содержащего атомы диффундирующего компонента В. Поскольку в решетке силы связи типа А-В меньше, чем А-А, то вероятность образования вакансии вблизи атома В больше, чем около А. Таким образом, концентрация вакансий в решетке будет тем выше, чем выше концентрация диффундирующего в нее компонента.

Что происходит в твердой фазе, когда она контактирует с жидкой? В вакантные узлы на поверх-

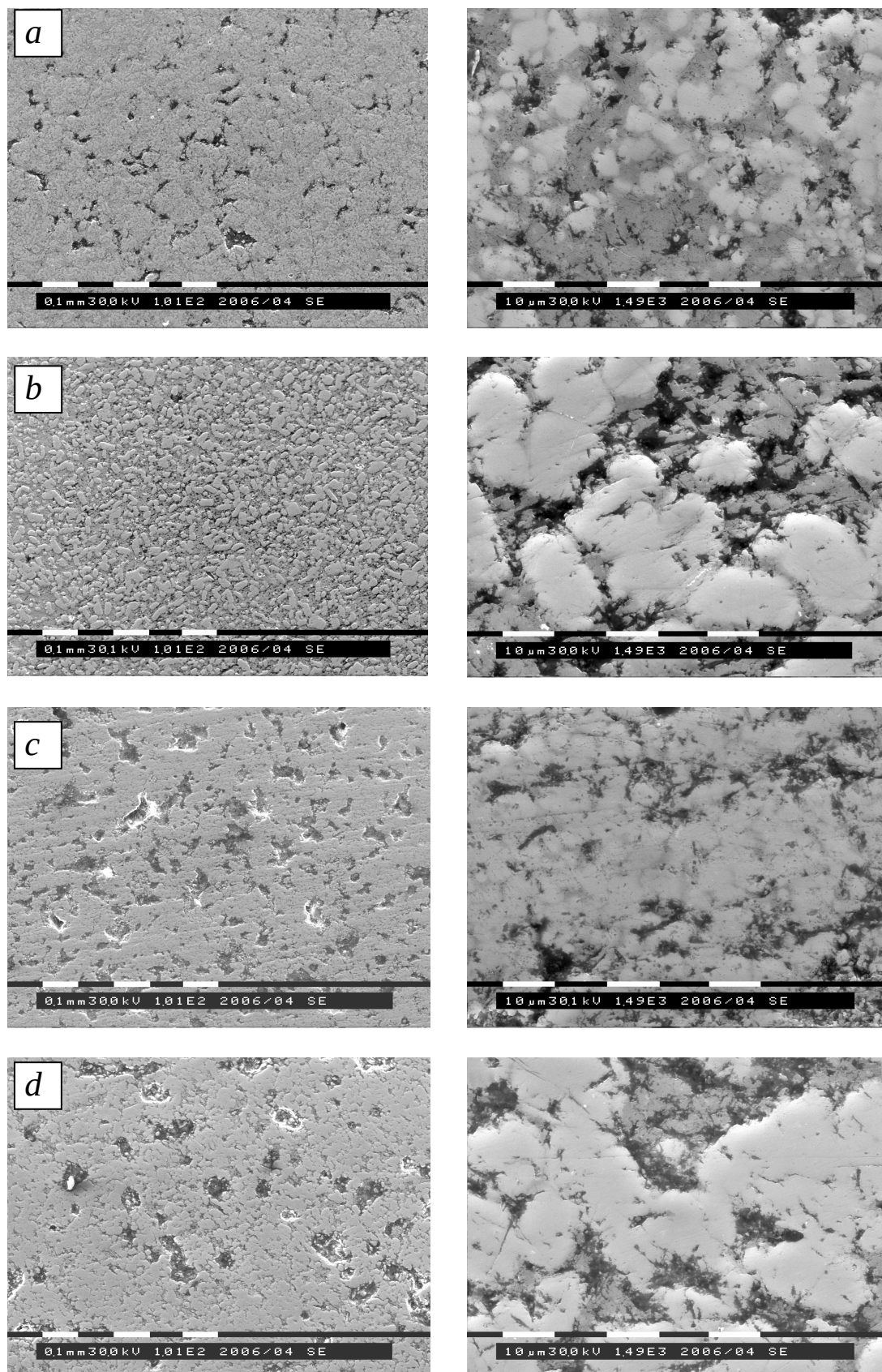


Рис. 7. Микроструктура спеченных сплавов, полученная с помощью растрового микроскопа. Содержание Ti: 10 (a, b) и 20 ат. % (c, d); температура спекания: 700 (a, c) и 900 °C (b, d)

ности перескакивают атомы из расплава, которые затем путем диффузии перемещаются в объем решетки. В результате в поверхностном слое какой-то толщины образуется твердый раствор. Но поскольку коэффициент диффузии в твердом растворе выше, чем в решетке, где нет посторонних атомов, концентрация в нем повышается (в единицу времени атомов из расплава приходит больше, чем их уходит в чистую решетку). В результате при достижении какого-то уровня концентрации в поверхностном слое образуется соединение, по диаграмме состояния граничащее с твердым раствором, с температурой плавления более низкой, чем твердый раствор. Далее процесс повторяется (поверхностный слой продолжает накапливать диффундирующий компонент) до тех пор, пока на поверхности не образуется самый легкоплавкий интерметаллид. При значительном содержании алюминия весь титан перерабатывается по изложенной схеме в соединение $TiAl_3$, которое и обнаруживается в спеченных сплавах системы Al-Ti.

Выводы

1. Прессовки на основе порошка алюминия, содержащего в качестве легирующей добавки по-

рошок титана в количестве от 5 до 20 ат. %, способны к реакционному экзотермическому спеканию при температурах выше точки плавления алюминия.

2. Чем больше титана содержится в смеси, тем выше поднимается температура образца при спекании вследствие реакционной диффузии атомов алюминия из расплава.
3. Экзотермическое спекание сопровождается ростом прессовок на стадии плавления алюминия с последующей их усадкой, обусловленной процессом перегруппировки частиц твердой фазы в расплаве.
4. Рост прессовок связан с диффузией атомов алюминия из расплава в частицы титана при формировании интерметаллида $TiAl_3$. При спекании сплавов при высоких температурах кратковременное возобновление роста на стадии интенсивной усадки является результатом экзотермической реакции образования интерметаллида.
5. В спеченных сплавах интерметаллид $TiAl$ не образуется, предположительно, вследствие сильной зависимости коэффициента гетеродиффузии алюминия в титане от концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русин Н.М., Савицкий А.П. Жидкофазное реакционное спекание порошковых смесей в системе алюминий-железо // Порошковая металлургия. – 1993. – № 1. – С. 28–32.
2. Русин Н.М., Савицкий А.П., Тихонова И.Н. Спеченный сплав алюминия с добавками никеля // Порошковая металлургия. – 1993. – № 9–10. – С. 29–32.
3. Русин Н.М., Савицкий А.П. Высокоплотный спеченный сплав Al-12,5 ат. % Fe // Порошковая металлургия. – 1993. – № 11–12. – С. 44–48.
4. Русин Н.М., Савицкий А.П. Спеченный сплав Al-Ni с добавками графита // Порошковая металлургия. – 1994. – № 3–4. – С. 42–46.
5. Бурцев Н.Н., Савицкий А.П. Дилатометр для исследования процессов жидкофазного спекания // Порошковая металлургия. – 1982. – № 12. – С. 84–88.
6. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Техника, 1962. – Т. 1. – 590 с.
7. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.
8. Savitskii A.P., Grigorieva T.F., Barinova A.P., Ivanov E.Yu., Boldyrev V.V. Mechanical alloying mixtures of solid and liquid metals // Proc. PM2004 Powder Metallurgy World Congress in Vienna. – Editors: Danninger H., Ratzi R. – Shrewsbury: EPMA, 2004. – V. 1. – P. 171–176.