

ИЗУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ Al-Ni , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

POWDER METALLURGY OBTAINED INTERMETALLIC BASED AL-NI COMPOUNDS INVESTIGATION

к.т.н. Аубакирова Р.К.¹, к.т.н. Паничкин А.В.¹, магистрант И.Кисамеденова²

АО «Институт Металлургии и обогащения», 050010, Республика Казахстан, г. Алматы¹

² Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева (Республика Казахстан, г. Алматы, Казахстан)²

rashidakarim@rambler.ru, abpanichkin@mail.ru, ikissamedenova@gmail.com

Резюме: В работе представлены результаты исследования термических эффектов, развивающихся при спекании спрессованных в брикеты порошков Al и Ni при содержании 13 и 32 мас.%Al (что соответствует соединениям γ -Ni₃Al и β -NiAl по диаграмме состояния) в условиях теплоотвода, обеспечиваемого использованием графитового тигля специальной конструкции. Установлено, что в спрессованных смесях из порошков никеля и алюминия при нагреве выше 590 °C начинают проявляться экзотермические эффекты, что приводит их к саморазогреву. Экзотермический эффект при 590 °C приводит к незначительному увеличению скорости нагрева, его природу объяснить сложно, поскольку на диаграмме состояния этой системы при данной температуре превращений и других процессов, которые могут привести к экзотермическим эффектам не указано. Мощный термический выброс при 640 °C связан с образованием эвтектики при данной температуре. Он объясняется увеличением площади контакта частиц и резким повышением скорости диффузии через жидкую фазу при образовании эвтектики. Проведено исследование изменения фазового состава материалов на основе Al-Ni в зависимости от температуры и продолжительности спекания. Получены однородные образцы, содержащие фазу NiAl, обладающую ценными физико-химическими свойствами. Установлено, что для предотвращения СВС реакции процесс спекания должен протекать при температурах не выше 750 °C, а скорость нагрева не должна превышать 5 град/мин

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: СПЕКАНИЕ, ПОРОШКИ, АЛЮМИНИЙ, НИКЕЛЬ, ТЕРМОГРАФИЯ, ФАЗА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Abstract: This work presents the results of investigation of thermal effects evolving during sintering of pressed Al and Ni powder briquettes with content of 13 and 32 wt.% Al (which corresponding to compounds γ -Ni₃Al and β -NiAl on the structural diagram) in the heat dissipation conditions, provided by special design graphite crucible. It is found that in the mixtures of nickel and aluminum pressed powders exothermic effects starts show itself at the temperature above 590 °C while heating, which results to self-heating. Exotherm at 590 °C results to a slight increase of the heating rate, it is difficult to explain the nature, because the phase diagram at given temperature doesn't show transformations and other processes, which may lead to an exothermic effect. Powerful thermal emissions at 640 °C is related to the formation of the eutectic at this temperature. It is because of increasing the contact area of the particles and a sharp increase of diffusion rate through the liquid phase at the formation of eutectic. Al-Ni based materials phase composition variability according to temperature and sintering period was investigated. Homogeneous samples containing phase NiAl, with valuable physical and chemical properties was obtained. It is established that in order to prevent the SHS reaction sintering process should take place at temperatures below 750 °C, and the heating rate should not exceed 5 °C/min.

KEYWORDS: SINTERING, POWDERS, ALUMINUM, NICKEL, THERMOGRAPHY, PHASE, PHASE TRANSFORMATIONS, INTERMETALLIC COMPOUNDS.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе алюминидов никеля интересуют ученых и технологов уже давно, но ряд сложностей, возникающих при их получении ограничивают их широкое применение. Известно, что спекание порошков является сравнительно простым способом получения материалов с заданным уровнем свойств, основным преимуществом этого метода является возможность получения изделий заданной формы, что исключает или практически исключает последующую механическую обработку. Однако в случае спекания порошков системы Al и Ni основной проблемой становится развитие не контролируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС процесса). Он сопровождается интенсивным тепловыделением, приводящим к тому, что спекаемый материал переходит в жидкое состояние [1-5].

Среди β - сплавов практический интерес представляют сплавы тех составов, которые граничат с двухфазной ($\beta+\gamma$)-областью. Такая β -фаза (NiAl) является основной составляющей практически всех жаростойких защитных покрытий жаропрочных никелевых сплавов [6-8], а последнее время ведутся активные работы по новым жаропрочным сплавам, содержащим обогащенную переходными элементами

β -фазу [9-13]. Наилучшей жаростойкостью среди β -сплавов с 45,5 – 60 ат.% никеля обладает сплав с 58 ат.% никеля. Однако длительная прочность σ_{100} при 800°C у β -NiAl равна всего 30 МПа, а у γ -Ni₃Al — 360 МПа [2]. Это ставит задачи по повышению жаропрочности материалов на основе β -NiAl. Одним из применяемых методов улучшения жаропрочности является дискретное армирование неметаллическими тугоплавкими частицами и микроволокнами. Однако поскольку при СВС реакции в системе Ni-Al не контролируемо формируется жидкая фаза, то происходит перераспределение наполнителя за счет вытеснения его поверхностью расплава и в дальнейшем фронтом кристаллизации к границам зерен. При микроструктурном анализе чаще всего наполнитель после этого выявляется в микрообъемах.

В связи с этим для обеспечения возможности дискретного армирования материалов на основе β -NiAl требуется разработка технологических основ управления СВС процессом в данной системе и получения заданной структуры при спекании. Для этого необходимо исследовать термические эффекты, сопровождающие нагрев прессовок из порошков алюминия и никеля заданного состава, изучить влияние температуры и продолжительности спекания на фазовый

состав получаемых материалов. Найти условия при которых СВС процесс не развивается.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Цилиндры Ni-13 мас.%Al (Ni₃Al) и Ni-32мас.%Al (NiAl) диаметром \varnothing 20 мм и высотой 15 мм прессовали из смеси порошков карбонильного никеля 99,99% (10-20 мкм) и алюминия 99,9% (10-100 мкм) при давлении 490-500 МПа. В экспериментах с Ni-32мас.%Al в качестве теплоотводящего материала использовали графит. Для обеспечения необходимого уровня теплоотвода из него изготавливали тигель - цилиндр \varnothing 100 мм высотой 50 мм с шестью глухими отверстиями \varnothing 20 мм, глубиной 20 мм. Температура графитового тигля измерялась непосредственно по его оси в центральной точке. Для измерения температуры спрессованного образца вдоль его оси также высверливалось отверстие \varnothing 4 мм на глубину 12-13 мм. Графит в качестве теплопроводящего материала подобран экспериментально при сравнении с медью и сталью он показал наилучшие результаты.

Исследование термических эффектов, развивающихся при нагреве смеси порошков Ni+13 мас.%Al (25 ат.%Al), проводили в условиях без теплоотвода. Интенсивность реакции была снижена за счет увеличения крупности порошка алюминия до 100-120 мкм. При этих экспериментах цилиндрический образец с вставленной в его центр термопарой погружался в алундовый тигель и для снижения окисления засыпался оксидом алюминия. Образцом сравнения служил сам оксид алюминия.

Поскольку стандартные термические анализаторы не позволяют исследовать термические эффекты, развивающиеся при СВС процессе, то на основе двух мультиметров-самописцев Agilent 34410А, подсоединенных к персональному компьютеру, была создана система для регистрации температуры при помощи термопар внутри спрессованной таблетки и в графитовом тигле в который впрессовывался исследуемый образец. В экспериментах использовали хромель-алюмелевые термопары. Частота получения значений термоЭДС с мультиметров составляла 10 изм./сек. Данные обрабатывались путем пересчета в температуру в Microsoft Office Excel. Нагрев осуществляли в атмосфере аргона с заданной скоростью в вертикальной трубчатой печи RHTV 120-600/С 40 «Nabertherm». Для ввода образцов и подключения к ним термопар была сделана специальная оснастка. При малых скоростях нагрева образец в тигле устанавливали в холодную печь и после программирования начинали нагрев. Для обеспечения больших скоростей нагрева образцы устанавливали в нагретую до различных температур (Ni-32мас.%Al при 625, 700, 750, 800°C; Ni+13 мас.%Al при 675, 740, 775, 790, 820, 900°C) после чего ее вакуумировали и заполняли инертным газом. При этом с момента установки начинали фиксировать температуру образца и тигля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования термических эффектов, сопровождающих нагрев прессовок состава Ni-32 мас.%Al (50 ат.%), сведены на рисунках 1 и 2. Анализ изгибов на кривых позволяет выявить для данной системы нагреваемых порошков следующие критические температуры экзотермических эффектов 589-590°C и 634-640°C (зависят от скорости нагрева). Эффект при 590°C приводит к незначительному увеличению скорости нагрева, его природу объяснить сложно, поскольку на диаграмме состояния этой системы при данной температуре превращений и других процессов, которые могут привести к экзотермическим эффектам не указано. Мощный термический выброс при 640°C связан с образованием эвтектики при данной температуре, так как экзотермическому эффекту при этой температуре предшествует эндотермический эффект, который ранее удалось зафиксировать на ДТА кривой. Он объясняется увеличением площади контакта частиц и резким повышением скорости диффузии через жидкую фазу при образовании эвтектики.

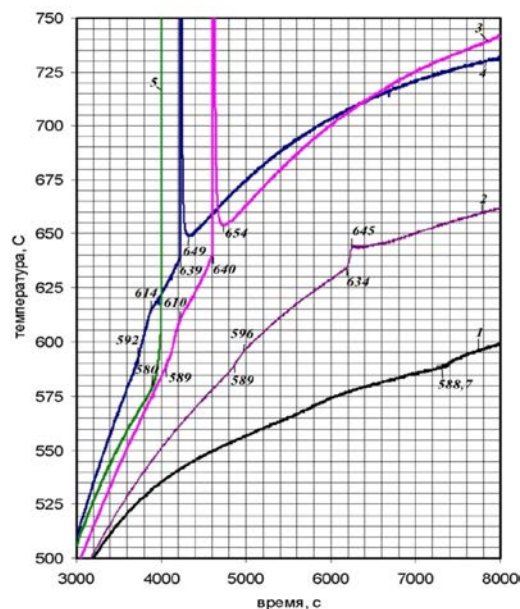


Рисунок 1 - Влияние скорости нагрева в интервале 600-640°C и температуры спекания на термические эффекты, развивающиеся при нагреве прессовок состава Ni-32мас.%Al в графитовом тигле

1-0,64 град/мин, 625 °C; 2-2 град/мин, 700 °C; 3-5,2 град/мин, 800 °C; 4-4,76 град/мин, 750 °C; 5-4,3 град/мин, нагрев в массивном стальном тигле

С повышением температуры вплоть до 750°C других термических эффектов не возникает. При превышении этой температуры происходит интенсивный саморазогрев образца (рисунок 2, кривая 4), который не устраняется теплоотводом. Он заканчивается СВС процессом с переходом образца в жидкую фазу и продолжается более 10 минут. Интересно отметить, что в процессе выдержки при 750°C после 3 часов наблюдался экзотермический эффект, повысивший температуру образца до 752°C, в соответствии с рисунком 5, кривая 3. Он длился порядка 20 минут и закончился понижением температуры до 750°C. Данный эффект вероятнее всего связан с распадом формирующейся в процессе нагрева фазы Ni₅Al₃, что, как следствие, способствует росту скорости диффузии.

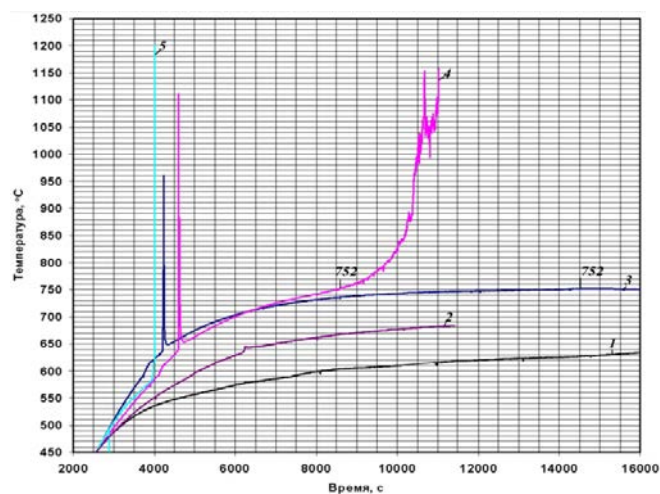


Рисунок 2 - Развитие повторного СВС процесса в процессе нагрева прессовки состава Ni-32мас.%Al в графитовом тигле при достижении температуры 750°C

1- 0,64 град/мин, 625°C; 2-2 град/мин, 700°C; 3-5,2 град/мин, 800°C; 4-4,76 град/мин, 750°C; 5-4,3 град/мин, нагрев в массивном стальном тигле

Полученные результаты развития термических эффектов, сопровождающих нагрев прессовок состава Ni-13мас.%Al, позволили установить закономерность влияния скорости нагрева на температуры начала развития термических эффектов и величину перегрева образцов в результате них, в соответствии с рисунком 3. Найдено, что с повышением скорости нагрева термические эффекты становятся более интенсивными, однако продолжительность саморазогрева образца при этом снижается. На кривых нагрева прессовок без теплоотвода четко отмечается один экзотермический эффект, развивающийся в зависимости от скорости нагрева при 560 - 569°C, ему также предшествует эндотермический эффект, величина которого увеличивается с повышением скорости нагрева. Остальные эффекты объединяются в целом в ходе саморазогрева образца и не проявляются на кривых нагрева и ДТА в виде четких перегибов.

Фазовый состав диффузионных зон, образующихся при спекании порошков Al и Ni, изучали при помощи микрозондового анализатора JEOL путем определения состава отдельных фаз. Эти данные привязывали к снимкам микроструктуры, полученным на микрозондовом анализаторе в режиме обратно рассеянных электронов.

Микроструктура образцов спеченных материалов Ni-32 мас.%Al и переходной зоны, образующейся между порошками Al и Ni, приведена на рисунке 4. Анализ этих данных показывает, что в процессе спекания развивалась послойная диффузия с образованием ряда фаз на границе контакта между алюминием и никелевым порошком. При этом как в случае спекания при температуре ниже точки плавления алюминия, так и после формирования жидкой фазы сначала образовывалась фаза NiAl₃. Затем между фазой NiAl₃ и никелем развивалась твердофазная диффузия с образованием промежуточных фаз Ni₂Al₃, NiAl, Ni₅Al₃, Ni₃Al.

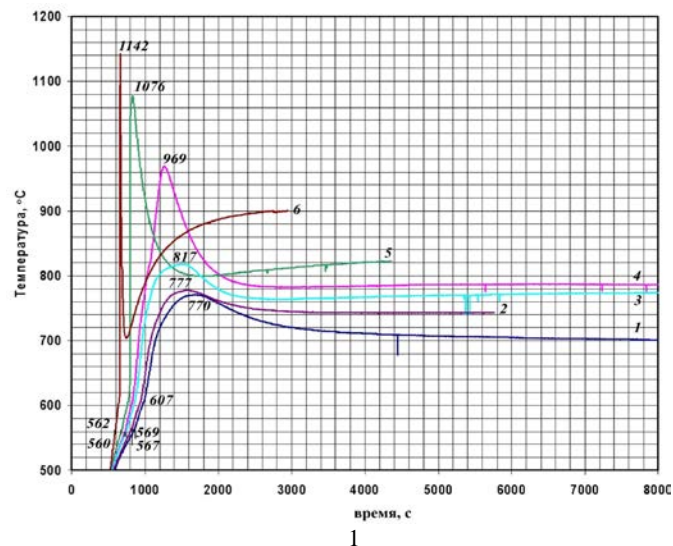


Рисунок 3 -Влияние скорости нагрева в интервале 500-570°C и температуры спекания на термические эффекты, развивающиеся при нагреве прессовок состава Ni-13мас.%Al в тигле с засыпкой из оксида алюминия
-14,2 град/мин, 675 °C; 2-14,7 град/мин, 740 °C; 3-19,4 град/мин, 775 °C; 4-20,8 град/мин, 790 °C; 5-24,8 град/мин, 820°C; 6-56,1 град/мин, 900°C

С повышением температуры спекания от 600 до 750°C скорость роста фаз в диффузионной зоне между порошками существенно повышается, особенно для соединений с высокой температурой плавления. Следует также отметить, что в

процессе роста фазы Ni₂Al₃ на поверхности кристаллов NiAl₃ наблюдается развитие эффектов Френкеля и Киркендалла. Это приводит к тому, что со временем контакт между этими фазами практически полностью исчезает, что соответственно затормаживает диффузионные процессы во всем объеме спекаемого материала. Соответственно для сокращения времени спекания должны создаваться условия для уменьшения размера фазы NiAl₃, это может быть достигнуто только путем уменьшения размеров исходных порошков алюминия, используемых при шихтовке смесей.

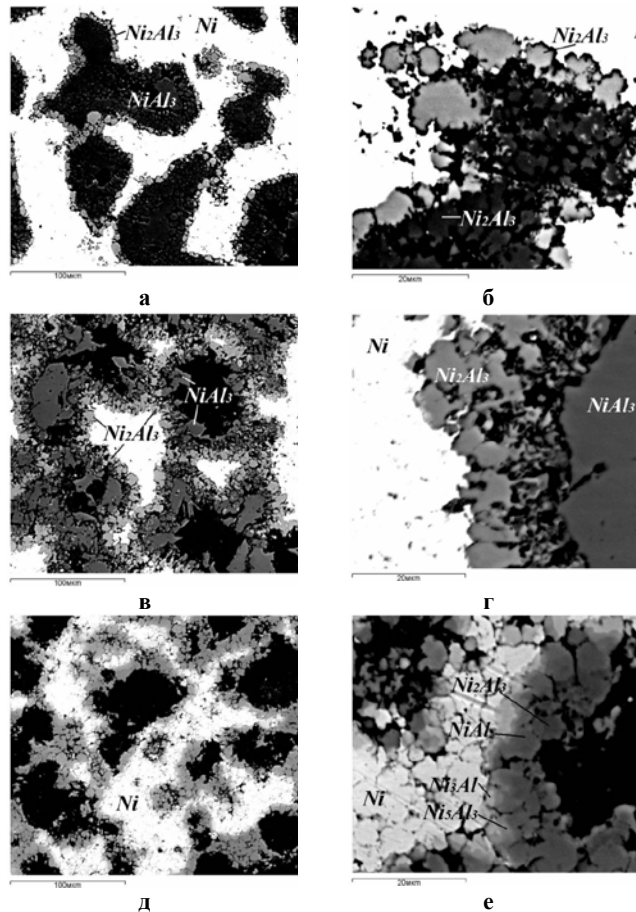


Рисунок 4 - Микроструктура спеченного материала Ni-32 мас.%Al после спекания при различных температурах а, б –600 °C, 1 час (а-х400, б – х2000); в,г –700 °C, 1 час (в-х400, г – х2000); д,е–750 °C, 1 час (д-х400, е – х2000)

Увеличение времени изотермической обработки до 4 часов приводит к желаемому результату, а именно получению однородной фазы NiAl без заметных включений других фаз (рисунок 5).

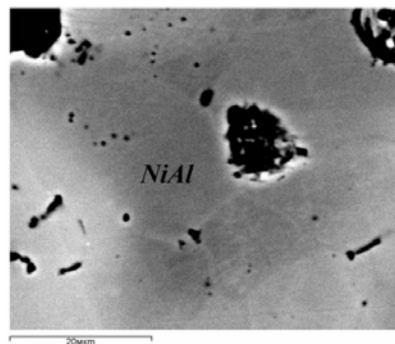


Рисунок 5 - Микроструктура спеченного материала Ni-32 мас.% Al в условиях интенсивного теплоотвода после изотермической выдержки при 750°C в течении 4 часов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование термических эффектов, сопровождающих нагрев брикетов из спрессованных порошков составов Ni-13 мас.% Al и Ni-32 мас.% Al и изучение структуры и фазового состава получаемых материалов в результате спекания этих порошков при различных режимах показало, что:

- для получения соединения NiAl методом спекания требуется интенсивный теплоотвод предотвращающий саморазогрев прессовки, вызванный экзотермической реакцией образования интерметаллических соединений. Критическими температурами в процессе нагрева прессовки являются 590 и 640 °С. Процесс спекания не должен протекать при температурах выше 750°С. В рассмотренных условиях спекания скорость нагрева в интервале 600-640 °С не должна превышать 5 град/мин. Предпочтительным является многоступенчатое спекание с первой ступенью при температуре ниже 590°С. Для увеличения однородности получаемых спеканием материалов и уменьшения продолжительности этого процесса необходимо использовать высокодисперсные порошки алюминия и никеля;

- для получения соединения Ni₃Al методом спекания теплоотводящие материалы могут не использоваться, при величине порошков алюминия >100 мкм, при использовании более дисперсных порошков теплоотвод понадобится. Скорость нагрева прессовок состава Ni-13мас.%Al существенно влияет на развитие термических эффектов в них и как следствие на величину их перегрева. Первый экзотермический эффект для данной системы обнаруживается при 560 °С. Предпочтительным является нагрев брикетов со скоростью менее 14 град/мин, многоступенчатое спекание с первой ступенью 550°С.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1.R. Darolia NiAl Alloys for high temperature structural applications . – . Met. V.43, N3,1991, P.44-49.
- 2.G.R. Dey, Sekhar J.A. Micropyretic synthesis of tough NiAl alloys. – .Metall. Mater. Trans., V28, 1997, P.905.

- 3.О.Б. Ковалев, Неронов В.А. Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия . – .Физика горения и взрыва, Т.40, №2, 2004, С.52-60.

4. O.V. Lapshin, Ovcharenko V.E., Boyangin E.N., Thermokinetic and Thermal-Physics Parameters of High-Temperature Synthesis of Intermetallide Ni₃Al by Thermal Shock of a Powder Mixture of Pure Elements. –. Combustion, Explosion, and Shock Waves, V.38, N4, 2002, P.430-434.

- 5.В.В. Khina, Formanek B., Modeling Heterogeneous Interaction during SHS in the Ni-Al System: A Phase-Formation-Mechanism Map. –. Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth, V.16, N2, 2007, P.51-61.

6. П.Т. Коломыцев, Жаростойкие диффузионные покрытия , Москва, Металлургия, 1979, 272 с.

- 7.Тамарин Ю.А., Жаростойкие диффузионные покрытия лопаток ГТД,М., Машиностроение, 1978 , 133 с.

8. Б.Е. Патон, Строганов Г.Б., Кишкин С.Т. и др. , Жаропрочность литейных никелевых сплавов и защита от окисления , Киев, Наук. думка, 1987, 256 с.

9. К.Б.Поварова, Николаев А.Г., Левашов Е.А., Казанская Н.К., Получение конструкционных материалов на основе NiAl методом СВС-компактирования.– .Металлург, №5, 1996, с.9-10.

10. К.Б. Поварова, Дроздов А.А., Скачков О.А., Пожаров С.В., Морозов А.Е., Жаропрочный композиционный порошковый сплав на основе интерметаллида NiAl и способ его получения, Патент №2371496 27.10.2009, Бюл. № 30, 8стр.

11. О.А. Скачков., Поварова К.Б., Дроздов А.А., Морозов А.Е., Пожаров С.В., Изучение влияния введения Y2O3 в порошковые сплавы на основе NiAl на структуру сплавов II. Механоактивация. - . Металлы, №5, 2012 г., с. 66-70.

12. Н.В. Петрушин. Светлов И.Л.. Физико-химические и структурные характеристики жаропрочных никелевых сплавов. –.Металлы, № 2, 2001, с.63-73.

13. С.В.Косицын, Косицына И. И., Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминид никеля. -. Успехи физ. мет. т. 9, 2008, с.195–258.