

УДК621.762

Канд. техн. наук В. А. Сурков

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

СОЗДАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Al-3DMe

Представлены результаты ВЧ-плазменного воздействия на композиционные материалы на основе порошковых систем Al-3dMe, характеризуемого получением интерметаллидов.

Ключевые слова: плазма, порошковые материалы, алюминий, железо, кристаллическая модификация, интерметаллиды, рентгеновская дифракция.

Введение

Одним из актуальных направлений повышения эксплуатационных свойств изделий является создание новых композиционных материалов на основе интерметаллидов. В создании таких материалов порошковая металлургия, в сочетании с методами электрофизической обработки, приобретает ведущую роль вследствие неоспоримых преимуществ – возможности получения материалов с повышенными механическими и эксплуатационными свойствами, резкого сокращения расхода материалов, времени и электроэнергии, использования в качестве исходных материалов отходов металлургического и машиностроительного производств.

Сплавы на основе алюминия являются, как правило, многокомпонентными, гетерофазными системами, основу которых составляет твердый раствор замещения. Растворяясь в твердом алюминии, атомы легирующих элементов замещают атомы алюминия в узлах кристаллической решетки, что приводит к упрочнению материала. Однако растворимость большинства легирующих элементов в алюминии при комнатной температуре мала и механические свойства сплавов в литом состоянии низкие. Для повышения прочности алюминиевые сплавы подвергают упрочняющей термической обработке: закалке с последующим искусственным старением. Термическая обработка существенно изменяет структурно-фазовый состав сплавов и, следовательно, их физико-химические, механические и технологические свойства. Оптимальное легирование в сочетании с эффективными режимами термической обработки позволяет получать сплавы с различными свойствами, в том числе высокопрочные. В настоящее время по уровню прочности некоторые литейные алюминиевые сплавы не только не уступают деформируемым, но и превосходят их.

Одним из наиболее распространенных методов получения материалов с особыми механическими, электрическими и другими свойствами является

использование фазовых превращений (ФП) в сплавах, происходящих, например, при изменении температуры. Свойства сплавов определяются их структурой, как кристаллической, так и субмикроскопической. Последняя соответствует возможному наличию неоднородностей с размерами, значительно превышающими межатомные расстояния, микроструктуре, определяемой размерами, формой и взаимным расположением частиц новых фаз, возникающих при ФП. Изменения этой микроструктуры могут радикально менять макроскопические свойства сплава, в частности его прочность и пластичность.

Для большинства реальных сплавов типичны ФП, называемые фазовыми переходами упорядочения, когда перераспределение атомов происходит в масштабах порядка межатомных расстояний и приводит к появлению упорядоченной фазы. В этой фазе атомные позиции становятся неэквивалентными для заполнения атомами разного сорта. Кристаллическая решетка неупорядоченной фазы распадается на несколько подрешеток, в каждой из которых концентрация отличается от средней по сплаву. В реальных сплавах Fe-Al переход в эту фазу при понижении температуры от высоких ее значений происходит в два этапа. Сначала, при более высоком $T = T_{c1}$, сплав переходит в фазу FeAl, упорядоченную по типу CuZn, а при более низком $T = T_{c2}$ происходит второй фазовый переход «доупорядочения» $FeAl \rightarrow Fe_3Al$.

Несмотря на то, что система Fe-Al считается хорошо изученной, анализ большого массива литературных данных показывает, что эти данные зачастую разрознены и противоречивы. Согласно диаграмме состояния системы Fe-Al [1–3], алюминий с железом образует твердые растворы, интерметаллические соединения и эвтектику. Согласно [1–3], в системе Fe-Al существуют твердые фазы Fe_3Al (β_1), FeAl (в (разупорядоченная), β_2 (упорядоченная), Fe_2Al_3 (ϵ), $FeAl_2$ (ξ), $FeAl_3$ (θ), Fe_2Al_5 (η). Преимуществом сплавов на основе

Fe₃Al является высокая стойкость против окисления и сульфидной коррозии при потенциальной цене ниже многих нержавеющей сталей, недостатком - низкотемпературная хрупкость [4]. Причиной низкотемпературной хрупкости упорядоченных сплавов на основе Fe₃Al с содержанием алюминия более 25 % ат. является насыщение их водородом, образующимся при взаимодействии алюминия с парами воды из воздуха.

В работе [4] проведен анализ известных и расчет неизвестных термохимических свойств для фаз системы Fe-Al в широком интервале температур и концентраций с использованием модели идеального раствора. При моделировании учитывались термодинамические функции следующих элементов и соединений: газообразных Al, Al₂, Fe и конденсированных Fe, Al, FeAl, FeAl₂, FeAl₃, Fe₂Al₅. Свойства конденсированных FeAl, FeAl₂, FeAl₃, Fe₂Al₅ рассчитаны по методикам, описанным в [5], с учетом литературных данных [6]. Для всех группировок [Fe_xAl_y] при изменении исходного содержания железа в системе наблюдаются немонотонные зависимости с максимальными концентрациями ассоциатов при определенных атомных соотношениях Fe и Al. Для 1873 К максимальное содержание N[FeAl]_{max} = 0,368 при исходном соотношении элементов 1:1; N[FeAl₂]_{max} = 0,0221 при Fe:Al = 1:2; N[FeAl₃]_{max} = 0,267 при Fe:Al = 1:3; N[Fe₂Al₅]_{max} = 0,00053742 при Fe:Al = 2:5.

Анализ подвижности и перераспределения атомов внедрения, замещения и вакансий является важным элементом при объяснении аномального изменения механических свойств Fe-Al сплавов при нагреве. Исследованные в [7] Fe-Al сплавы условно разделены на три группы: сплавы с 11,7–16,3 % Al, имеющие после закалки неупорядоченную A2-структуру ОЦК-твердых растворов и склонные к ближайшему упорядочению по типу D0₃ при старении; сплавы с 19,6–22,5 % Al, имеющие при высоких температурах неупорядоченную A2-структуру, а при низких температурах – склонные к дальнему упорядочению по типу D0₃; сплавы с 28,4–40,0 % Al, в которых формируются A2-, B2-, D0₃-структуры твердого раствора в зависимости от режима обработки.

Перспективными являются и методы синтеза интерметаллических композиций, основанные на использовании редокс-процессов, которые протекают в растворах, содержащих ионы целевого металла [8]. В этой связи целесообразно рассмотреть поведение такой композиции в условиях электрофизической обработки, создающей предпосылки фазовых переходов.

Одним из эффективных методов электрофизической обработки композиционных материалов является воздействие высокочастотной (ВЧ) плазмы пониженного давления, которая позволяет ва-

рировать как температуру обработки, так и характеристики ионного потока, поступающего из плазмы на обрабатываемый материал [9], при рабочем давлении $P = 1,33...133$ Па, частотой генератора $f = 1,76$ МГц, потребляемая мощность $N = 2...18$ кВт.

Целью настоящей работы является создание интерметаллидных композиционных порошковых материалов системы Al-3dMe, характеризующихся элементарным соотношением Fe:Al = 70:30.

Методика исследования

Исследование воздействия ВЧ-плазмы пониженного давления на композиционный порошковый материал (полученный электрохимическим методом, описанным в работе [8]) с элементарным соотношением Fe:Al = 70:30 проводилось путем его поочередного введения в плазменную струю в стакане из углеволокна марки «Урал 2-22р» и в кварцевой колбе. При этом порошок был дегазирован в вакууме при давлении $P = 10$ Па. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1

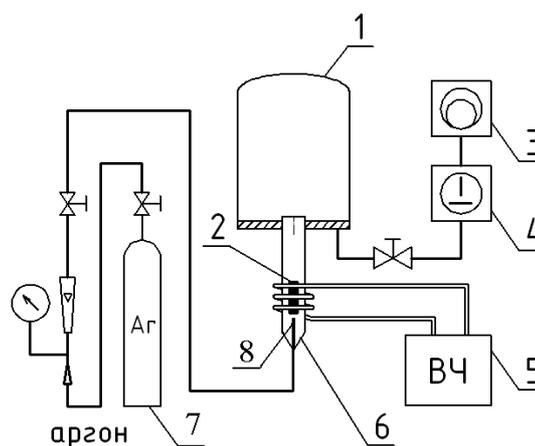


Рис. 1. Схема экспериментальной установки ВЧИ разряда для обработки порошкового материала в «углеволокнистом стаканчике» и «кварцевой колбе»:

1 – вакуумная камера; 2 – углеволокнистый стаканчик с порошком (кварцевая колба); 3 – пластинчато-роторный вакуумный насос; 4 – двухроторный вакуумный насос; 5 – ВЧ генератор; 6 – разрядная камера; 7 – баллон с аргоном; 8 – глухая трубка для установки углеродного стаканчика с боковым отверстием для подачи газа

В качестве плазмообразующего газа использовался аргон. Технологические параметры высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда пониженного давления приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры ВЧ-плазмы пониженного давления

$P_{кам.}, Па$	$G, г/с$	$I_a, А$	$U_a, кВ$	$T_{обр.}, с$
20...30	0,004... 0,005	0,8...1,2	7,8	5...10

В ходе эксперимента выполнялись исследования полученных образцов методами рентгенографического фазового анализа и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионным анализатором химического состава (ЭДАР).

Рентгенографический анализ проводили на аппаратно-программном комплексе на базе рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker Axs, Германия). В процессе анализа использовали монохроматизированное $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 40 кВ, сила тока – 30 мА, шаг сканирования для обзорных рентгенограмм $0,05^\circ 2\theta$ (для уточнения – $0,01^\circ 2\theta$), экспозиция в точке 1 и 5 соответственно, угловой интервал регистрации спектров $3\text{--}90^\circ 2\theta$. Рентгенографический анализ образцов порошка проводили в геометрии Брегга-Брентано на отражение.

Фазовая диагностика производилась путем сопоставления экспериментально полученных значений межплоскостных расстояний ($d, \text{ \AA}$) и относительных интенсивностей ($J_{\text{отн}}$) рефлексов с эталонными рентгенографическими данными из международной картотеки порошковых данных PDF-2 [10].

Препараты для электронно-микроскопических исследований готовили посредством нанесения порошков на предметный столик и последующим напылением тончайшего слоя углерода на стекло в вакуумной установке ВУП-4, для создания проводящей поверхности порошкообразного материала.

Результаты исследования и выводы

Исследование фазового состава

Воздействие ВЧ-плазмы на исходный порошковый образец с элементарным соотношением $\text{Fe}:\text{Al} = 70:30$ при заданных режимах приводит к образованию интерметаллидов. Регистрация изменений фазового состава исследуемой системы в процессе обработки образца ВЧ-плазмой и идентификация вновь образованных соединений осуществлялась с помощью рентгеновского фазового анализа. При этом руководствовались следующими положениями [11]:

- регистрируемая дифракционная картина, т. е. совокупность угловых положений Θ и, соответственно, межплоскостных расстояний d_{hkl} , форма профиля и интенсивность $J(\Theta)$ рефлексов, характеризует данное кристаллическое вещество и является диагностической;

- дифрактограмма (рентгеновский спектр) конкретного вещества образуется независимо от присутствия в смеси других составляющих;

- смесь нескольких индивидуальных химических соединений дает рентгеновский профиль, являющийся суммой (наложением) дифракционных картин каждого индивидуального вещества.

Обзорные дифрактограммы изученных образцов представлены на рис. 2. По оси ординат отложена интенсивность рентгенографических отражений в импульсах в секунду, по оси абсцисс – угловой интервал сканирования в градусах 2Θ , дифрактограммы приведены со смещением по оси ординат для наглядности.

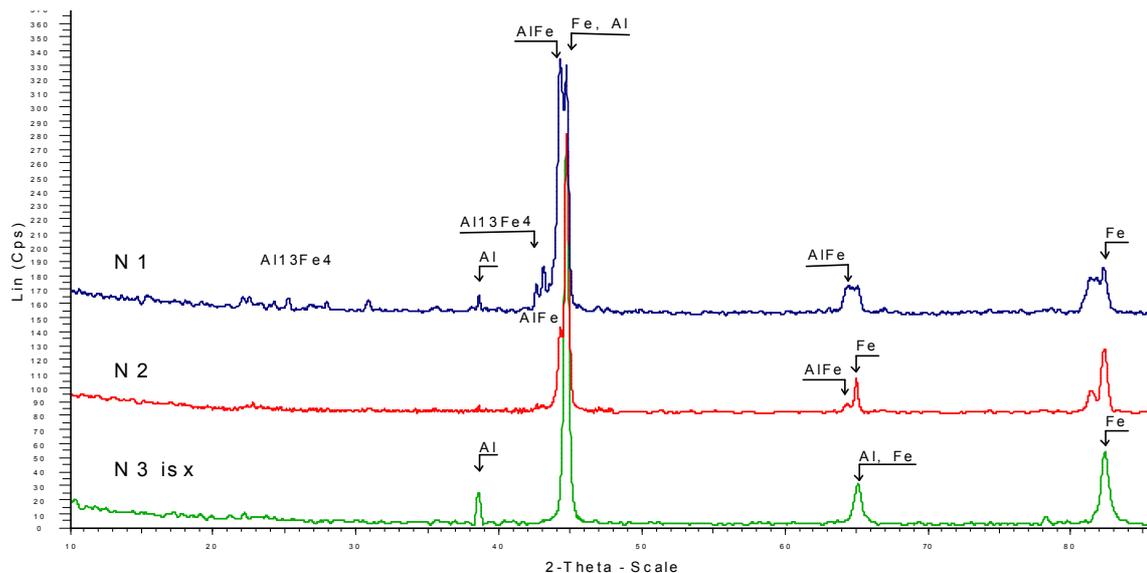


Рис. 2. Дифрактограммы исходной смеси (N3 isx.) и продуктов синтеза (N1, N2) (приведены со смещением по оси ординат)

Обозначения образцов:

N1 – исходное соотношение Fe:Al = 70:30; получен в стакане из углеволокна;

N2 – исходное соотношение Fe:Al = 70:30; получен в вакууме в кварцевой колбе;

N3 isx – исходный образец фазового состава: α -Fe + Al.

Дифрактограмма исходной смеси «Fe:Al = 70:30» представляет собой аддитивный профиль двухфазной системы (рис. 2, N 3 isx.), на которой присутствуют отражения α -Fe и Al кубических модификаций.

Рентгенографический анализ образцов, подвергнутых обработке, показал наряду с исходными веществами (рис. 2, дифрактограммы N2 и N1, рис. 3–5) наличие таких вновь образованных фаз, как AlFe кубической модификации и моноклинный алюмоферрит $Al_{13}Fe_4$. Однако диагностика

Al в данном случае затрудняется перекрытием его рентгенографических отражений рефлексами алюмоферритов и железа, за исключением одного рефлекса $d \sim 2,33 \text{ \AA}$, особенно в образце N2.

В образце с элементарным соотношением Fe:Al = 70:30, полученном в кварцевой колбе в условиях вакуума, фиксируются фазы α -Fe и AlFe (рис. 2, N2 и рис. 3). Диагностика $Al_{13}Fe_4$ вызывает определенные трудности, поскольку рефлексы отличаются очень низкой интенсивностью и фиксируются на уровне чувствительности рентгенографического метода, что может свидетельствовать о низкой концентрации данной фазы в системе и требует подтверждения независимыми методами анализа.

В образце с исходным соотношением элементов Fe:Al = 70:30, полученном в стакане из углеволокна, помимо рефлексов исходных алюминия

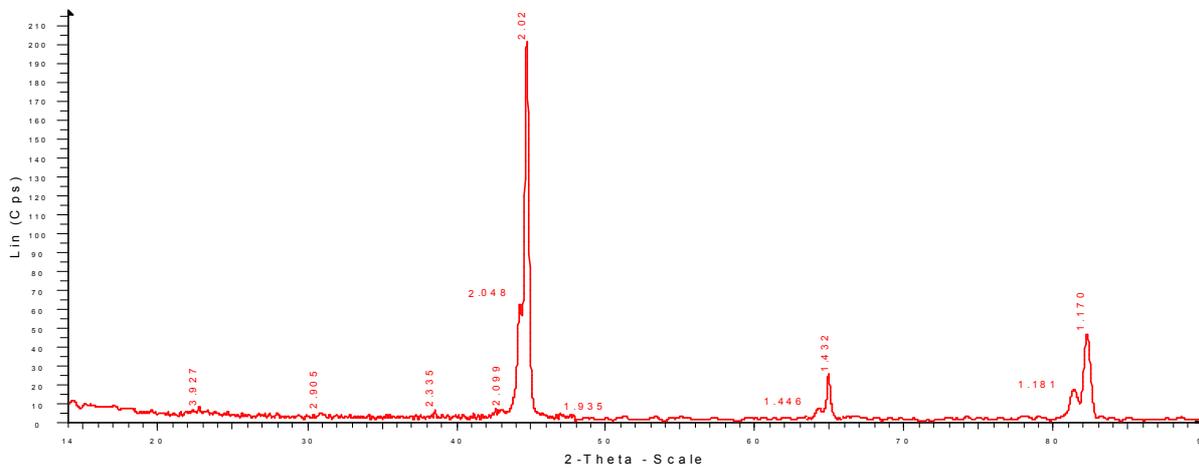


Рис. 3. Дифрактограмма образца N2 с исходным соотношением Fe:Al = 70:30, полученного в вакууме в кварцевой колбе

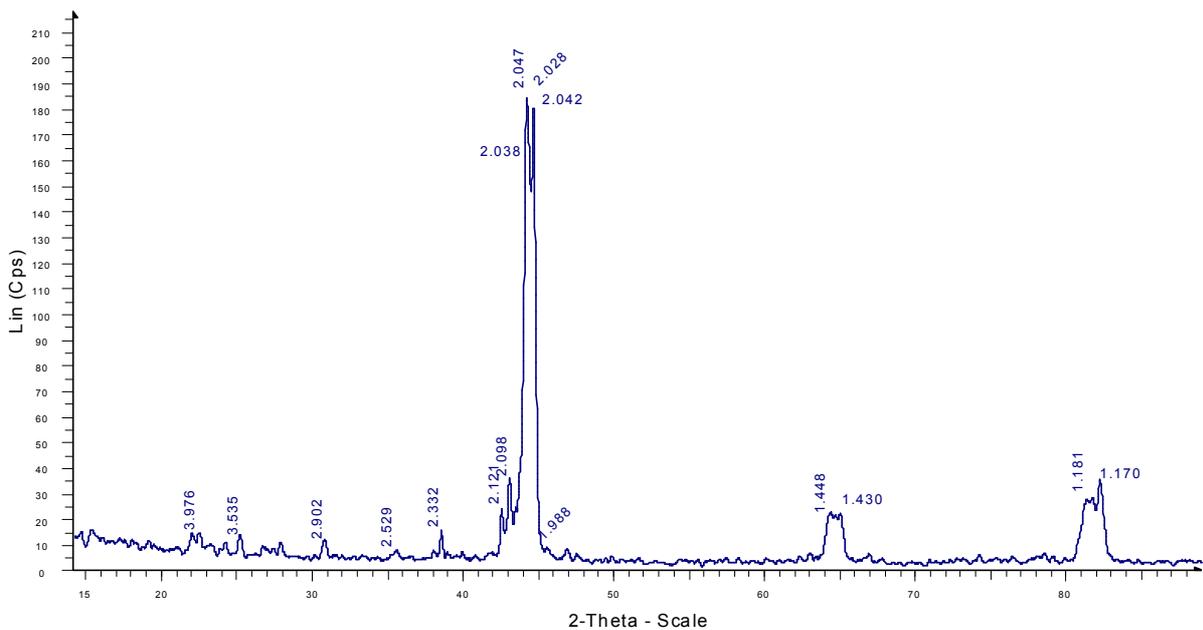


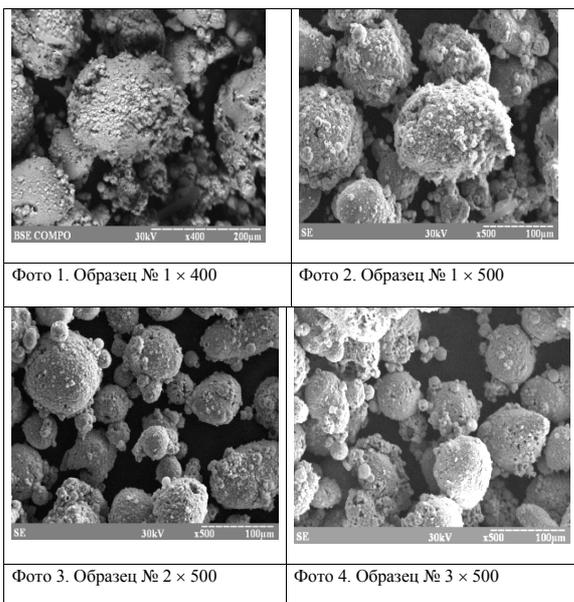
Рис. 4. Дифрактограмма образца N1 с исходным соотношением Fe:Al = 70:30, полученного в стакане из углеволокна

и α -железа уверенно диагностируются интерметаллиды: моноклинный $Al_{13}Fe_4$, $AlFe$ и $Al_{0,4}Fe_{0,6}$ кубической модификации (рис. 2 N1, 4, 5). Кроме того, в этом случае присутствует неидентифицируемая фаза с межплоскостным расстоянием $d \sim 2,12 \text{ \AA}$, которая предположительно является Al_2Fe (рис. 4) триклинной модификации. Эта информация требует уточнения, поскольку идентификация по одному рефлексу не представляется надежной.

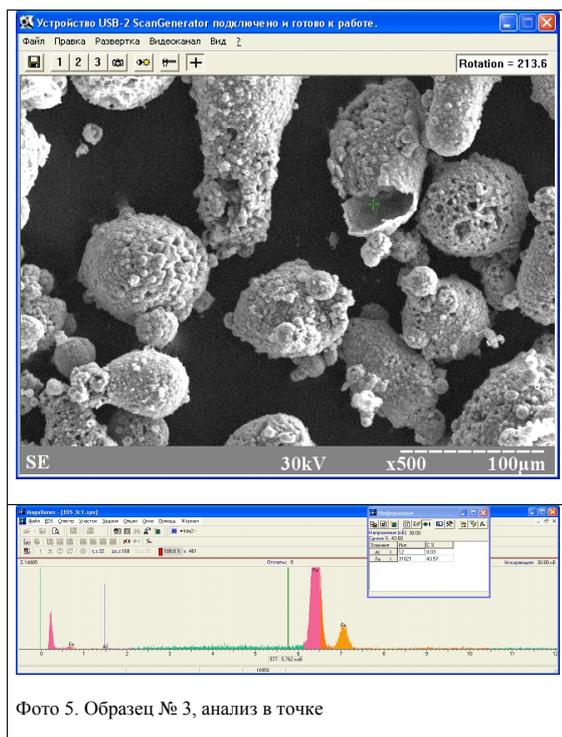
Электронномикроскопические исследования

Внешне все три пробы (фото 1–4) состоят из глобулярных (шаровидных) частиц различного диаметра ~ от 1 до 200 мкм. Крупные частицы содержат множество (сотни) составляющих их мелких частиц. Нередки отдельные скопления из нескольких «шариков», каждый из которых имеет размеры 10 ч 50 мкм. Наиболее «совершенны» по форме, приближающейся к сферической, частицы проб фото № 2 и № 3. Проба фото № 1 (синтез проведен в стакане из углеволокна) отличается «шероховатой» поверхностью микроглобул, образованных выделяющимися скоплениями из мельчайших частичек, повышенным количеством дефектов текстуры и областями в виде оплавленных поверхностных слоев, по-видимому, образованных под действием плазмы (фото 2).

Микрондвойный элементный анализ представленных проб на содержание железа и алюминия проведен в двух режимах: определение общего содержания (усредненное по площади снимка) и локального – в выбранной точке изображения. Измерение осуществляли по интенсивностям $K\alpha$ -линий рентгеновского излучения на растровом электронном микроскопе, оснащенный приставкой ЭДАР.



Очевидно, что результаты электронной микроскопии с сопутствующим микроанализом указывают как на общие для исследуемых образцов, так и на особенные признаки. Так, например, видно, что в зависимости не только от исследуемого образца, но и от выбранного участка поверхности, соотношение анализируемых элементов меняется. Это указывает на стохастический характер распределения этих элементов, как в пределах поверхности, так и в объеме частиц (фото 5).



Выводы

Таким образом, по результатам исследований можно констатировать, что предлагаемый подход с использованием ВЧ-разряда позволяет получить интерметаллиды на основе порошкового предшественника, содержащего элементные альфа-железо и алюминий в определенном фиксированном соотношении.

Список литературы

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник: в 3-х т. Т.1 / под ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – С. 144–148.
2. Sikka V. K. / V. K. Sikka, S. Viswanathan, C. G. McKaamey // Struct. Intermetallics: Champion, Pa. Sept. 26–30. – 1993. – 112 p.
3. Besmann T. M. / T. M. Besmann, B. M. Gallois // MRS Symp. Proc., Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1990. – 168 p.
4. Rees Jr. W.S. CVD of Nonmetals / Rees Jr. – VCH. Weinheim. – 1996. – 405 p.

5. J. Cryst. Growth / [Hirose S., Kano N., Hara K. etc.]. – 1997. – Vol.172. – N 1. – P. 13–20.
6. Mater. Sci. Eng. 1997 / [Karmann S., Schenk H.P.D., Kaiser U. etc.]. – B50. – N 2. – P. 228–235.
7. J. Appl. Phys. 1996. / [Dovidenko K., Oktyabrsky S., Narayan J., Razeghi M.]. – Vol. 79. –N 12. – P. 2439–2450.
8. Materials Research Bulletin / [A.F.Dresvyannikov, M. E. Kolpakov]. – 2002. – Vol. 37. – N 2. – P. 291–296.
9. Абдуллин И. Ш. / И. Ш. Абдуллин, В. С. Желтухин, В. В. Кудинов // Физ. и хим. обработки материалов. – 2003. – № 4. – С. 45–51.
10. Industrial Applications of X-Ray Diffraction. Ed: F. Smith. Darien. Illinois. USA. 1999. – 1024 p.
11. PDF-2, release 2000. Powder Diffract File. International Centre for Diffraction Data. Search Manual Fink Method. Inorganic. USA Pennsylvania: ICPDS, 1977.

Поступила в редакцию 24.01.2012

Сурков В.А. Створення інтерметалічних композиційних порошкових матеріалів системи Al-3dMe

Представлено результати ВЧ-плазмового впливу на композиційні матеріали на основі порошкових систем Al-3dMe, що характеризується отриманням інтерметалідів.

Ключові слова: плазма, порошкові матеріали, алюміній, залізо, кристалічна модифікація, інтерметаліди, рентгенівська дифракція.

Surkov V. Creation of Al-3DMe system powder intermetallic composites

The paper describes the effect of high-frequency plasma discharge on composite materials based on Al-3dMe powder systems resulting in formation of intermetallic composites.

Key words: plasma, powder materials, aluminum, iron, crystal modification, intermetallic compounds, X-ray diffraction.