

О ПОРАХ И ТВЕРДОФАЗНОМ ПРОДУКТЕ СИСТЕМЫ Ti-Si, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ СВС

Клубович В.В.¹, Кулак М.М.¹, Румянцева И.Н.²

¹*Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск,
mmk_vit@mail.ru*

²*Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск*

В современном производстве появляется все больше изделий, получаемых из порошковых материалов. В литературе описаны способы формования плотных изделий из порошковых материалов с достаточным и весьма удовлетворительным комплексом свойств. Первоначально полученный таким способом материал рассматривают как систему монолит – поры и поэтому на данной стадии основной его характеристикой является параметр плотности. Процессы формирования структурных составляющих в монолите получаемых пористых систем подробно изложены в литературных источниках.

На наш взгляд любопытным являются процессы, происходящие непосредственно в порах указанных систем, в том числе, явления кристаллизации не предусмотренных фаз.

В работе представлены данные анализа твердофазного продукта системы Ti-Si, получаемого методом СВС, образующегося из твердых порошкообразных исходных компонентов, а также формирование фаз из парогазовой среды замкнутых пор.

Еще в 1915 году Д.Ф. Чернов указывал на особое значение достаточно крупных пор типа флоконов, каверн и др. на формирование структуры не только металлов, но и структуры внутри пор данных металлов.

В исследованиях авторов статьи было показано образование кристаллов в пространстве пор системы Ti-Si, полученных методом СВС. В связи этим представляют большой научный интерес вопросы о физико-химических процессах, протекающих в объеме пор, которые образуются на первой стадии получения полфабриката.

В работе использовали порошки полидисперсного титана марки ПТМ (ТУ 14–1–3086–80) с размером частиц $r_{Ti} < 100$ мкм и полупроводникового кремния марки КПС–3 (ГОСТ 9722–79), $r_{Si} < 63$ мкм. Из полученных смесей методом глухого прессования изготавливали образцы диаметром 10 и 20 мм и высотой 15–20 мм. Величину относительной плотности спрессованных образцов выбирали на основании литературных данных. Основным критерием при выборе был максимум скорости горения для конкретной системы. Относительная плотность образцов составляла 0,6 – 0,65. Расчетная плотность прессовки составляла $\gamma = 3,75$ г/см³ для $\beta = 0,5$ (β – стехиометрический коэффициент) и $\gamma = 3,52$ г/см³ для $\beta = 0,8$.

Спрессованные образцы подвергали СВС обработке в режиме послыйного горения без наложения и с наложением ультразвуковых колебаний (УЗ) различной амплитуды. После процесса СВС с наложением ультразвука амплитудой $\xi = 5$ мкм высота образца (h) составляла 12 мм, после СВС с наложением ультразвука амплитудой $\xi = 10$ мкм – $h = 8$ мм. При этом на долевом сечении композитов после СВС процесса наблюдается чередование зон с повышенной и пониженной плотностью. Конечный продукт СВС-процесса представляет собой объемную пористую систему каркасного типа.

На плоскости долевого сечения, расположенной по диаметру прессовки, при увеличении $200\times$ проводили съемку на длине, составляющей 4000 мкм. По снимку определяли суммарную площадь пор и их процентную долю по отношению к площади кадра. На основании полученных данных, рассчитывали величину относительной плотности ($Q\%$) в отдельно взятом участке прессовки. Результаты расчета представлены на рисунке 1.



Рис. 1. Относительная плотность отдельно взятых участков прессовки по высоте долевого сечения образцов Ti-Si_{0,5}
 ▲ – CVC; ■ – CVC+5 мкм; ◆ – CVC+10 мкм; ● – исходная прессовка

Анализ полученных данных показал, что:

- относительная плотность прессовок распределена по экспоненте с максимальным значением в нижней ее части;
- после синтеза, при общем уплотнении материала и уменьшении высоты исходной прессовки, распределение плотности по высоте носит синусоидальный характер с сохранением максимума в нижней части прессовки;
- наложение ультразвуковых колебаний значительно повышает плотность в локальных участках с сохранением характера распределения плотности.

Анализ гистограмм распределения пор по среднему размеру показал, что размер единичных пор после CVC-процесса колеблется в пределах 35–70 мкм, с максимальным количеством пор размером 50–60 мкм. После CVC с наложением ультразвука амплитудой $\xi = 5$ мкм средний размер единичных пор колеблется в пределах 15–55 мкм, при этом максимальное количество пор имеет размер 15 и 50 мкм. После CVC с наложением ультразвука $\xi = 10$ мкм средний размер пор составляет 35–40 мкм, максимальное количество пор имеет размер 30 мкм, а поры размером более 40 мкм вовсе отсутствуют. Т.е., величина единичных пор при наложении ультразвука на процесс CVC уменьшается.

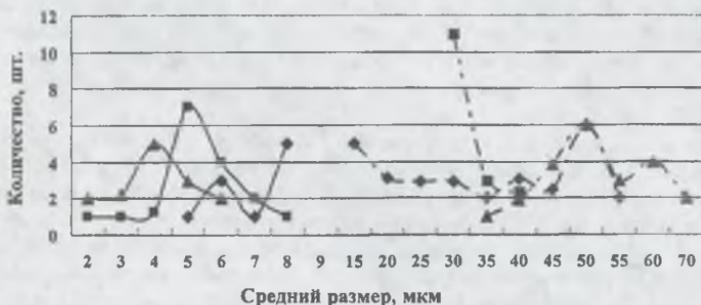


Рис. 2. Соотношение размера зерен и пор в системе Ti-Si_{0,5} после CVC в обычных условиях и CVC с наложением ультразвука
 ▲ – CVC; ■ – CVC+5 мкм; ◆ – CVC+10 мкм; сплошная – зерно, прерывистая – поры

При наложении на процесс CVC ультразвука амплитудой $\xi = 5$ мкм размер зерен силицидов увеличивается и при наложении ультразвука амплитудой $\xi = 10$ мкм в системе возрастает количество мелких зерен, что свидетельствует либо о дроблении кристаллитов,

образовавшихся в результате СВС, либо об активации процесса образования новых силицидов.

На рисунке 3 приведены аномальные структуры системы Ti-Si различного стехиометрического состава. Рассматривая рис. 3 можно предположить, что включения в объеме поры являются привнесенным элементом – абразивом. Однако наличие структуры на внутренней кромке поры, в виде оторочки, весьма похожей на диффузионную зону, противоречит этому предположению.



Ti-Si_{0.5}; ξ = 5 мкм



Ti-Si_{0.8}; ξ = 5 мкм

Рис. 3. Аномальные структуры системы Ti-Si различной стехиометрии

В системе Ti-Si размер частиц исходных реагентов составляли 63 и 50 мкм. Прессованием получен пористый полуфабрикат, в котором размер пор коррелирует с размером исходных реагентов. Чем крупнее частицы исходных реагентов, тем крупнее поры. При кратковременном высокотемпературном нагреве полуфабриката в процессе СВС возникает экзотермическая реакция, распространяющаяся по образцу в виде волны, направление которой обусловлено наличием смыкающихся частиц. В процессе СВС, при условии смыкания частиц титан-кремний реакция синтеза будет проходить по механизму с образованием силицидов, в участках отсутствия кремния будет образован продукт на основе сгоревшего титана, в условиях взаимодействия частиц кремний-кремний – продукт сгорания кремния. Распространение фронта экзотермической реакции при СВС процессе начинается от верхней части полуфабриката - зоны “поджига” и распространяется сверху вниз, захватывая нижние холодные слои. Вследствие экзотермической реакции происходит взаимодействие твердых реагентов смесей между собой с образованием твердофазных продуктов. Образование твердофазного продукта сопровождается образованием продуктов горения, в том числе и атмосферы “запертой” в порах. По окончании процесса синтеза помимо ожидаемого твердофазного продукта на внутренней поверхности пор кристаллизуются дополнительные фазы сложного состава. В системе Ti-Si формирование кристаллов внутри пор является сопутствующим процессом.

Таким образом, при наложении ультразвука на процесс СВС в системе Ti-Si возрастает доля металлизированной компоненты, изменяется периодичность строения каркаса “металл-поры”, что ведет к повышению плотности конгломерата в целом и образование твердофазного продукта, состоящего из силицидов титана различного состава.