

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ АЛЮМИНИЯ ИЗ ОКСИДОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

¹Кулак М.М., ²Хина Б.Б., ¹Самолётов В.Г.

¹ Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь

² Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

В настоящее время интерметаллические соединения алюминия, такие как NiAl, TiAl и др., а также многокомпонентные сплавы на их основе находят все большее применение в современной промышленности. Кроме того, соединение Ni₃Al (γ' -фаза) является упрочняющей фазой в никелевых суперсплавах для турбинных лопаток. Интерес к интерметаллическим сплавам обусловлен их особыми свойствами (повышенная температура плавления, высокая химическая стойкость, жаростойкость и жаропрочность, низкая плотность), которые связаны с их упорядоченной кристаллической решеткой. Последняя состоит из двух и более подрешеток, в которых располагаются атомы разных сортов [1,2]. Традиционные способы получения интерметаллидов и сплавов на их основе (выплавка в металлургических печах, реакционное спекание порошковых смесей и др.) являются трудоемкими, энергозатратными и требуют дорогостоящего оборудования. Эффективным и экономичным методом является самораспространяющейся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет получать высокочистые бинарные и многокомпонентные интерметаллиды не только из порошков чистых металлов, но их путем алюминотермического восстановления оксидов [3]. Однако, несмотря на большое число работ в этой области, механизм и кинетика сложных многостадийных процессов, протекающих при СВС, исследованы недостаточно [4].

В связи с этим целью данной работы является исследования стадийности взаимодействия при синтезе интерметаллидов при нагреве реакционной смеси “Al – металл” и “Al – оксид металла” с использованием методов дифференциального термического анализа (ДТА).

Эксперименты по синтезу интерметаллидов проводились с порошками дисперсностью менее 10 мкм. Смешивание компонентов осуществляли в течение 20 минут яшмовым пестиком в яшмовой ступке. Синтез выполняли в дериватографе STA449F3 фирмы NETZSCH в атмосфере аргона в диапазоне температур 25-1400 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин в режимах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ).

На рисунках 1а и 1б представлены результаты ДТА при нагреве смесей Al-Cu и CuO и Al, в которых возможно получение интерметаллида CuAl.

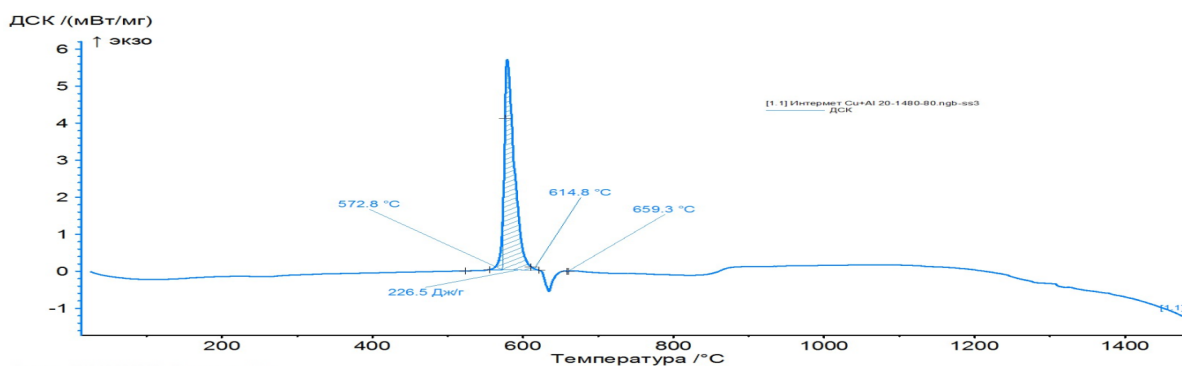


Рисунок 1а - Кривая ДСК при синтезе CuAl из порошков Cu и Al

При синтезе из элементов (Рис.1а) экзотермический пик образования фазы CuAl ($T_{\text{CuAl}} = 572,8\text{--}614,8$ °C) находится ниже эндотермического пика Al (614,8 °C – температура активации поверхности гранул Al – растрескивание окисной плёнки) и несколько выше температуры эвтектического плавления ($T_{\text{eu}}(\text{Al-CuAl}_2) \approx 550$ °C), но лежит существенно выше точки плавления алюминида меди ($T_{\text{CuAl}} = 1014$ °C) при

синтезе со стадией восстановления оксида меди CuO до металла (Рис. 16). Пик при $883,9^\circ\text{C}$ (Рис.16) скорее всего связан с превращением оксида меди CuO в закись меди Cu_2O , при этом выделившийся кислород частично вступил в экзотермическую реакцию с алюминием, а остальной кислород улетучился из образца, так как при этом заметно изменилась его масса.

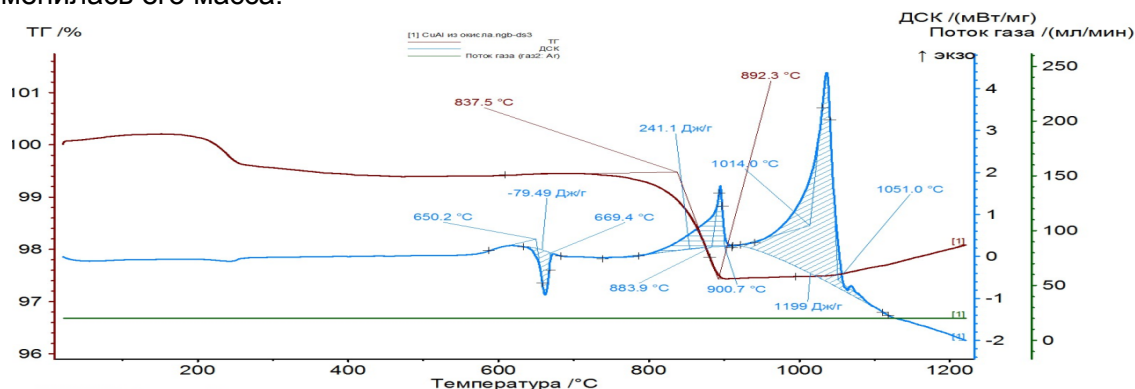


Рисунок 16 - Кривые ТГ и ДСК при синтезе CuAl из порошков CuO и Al

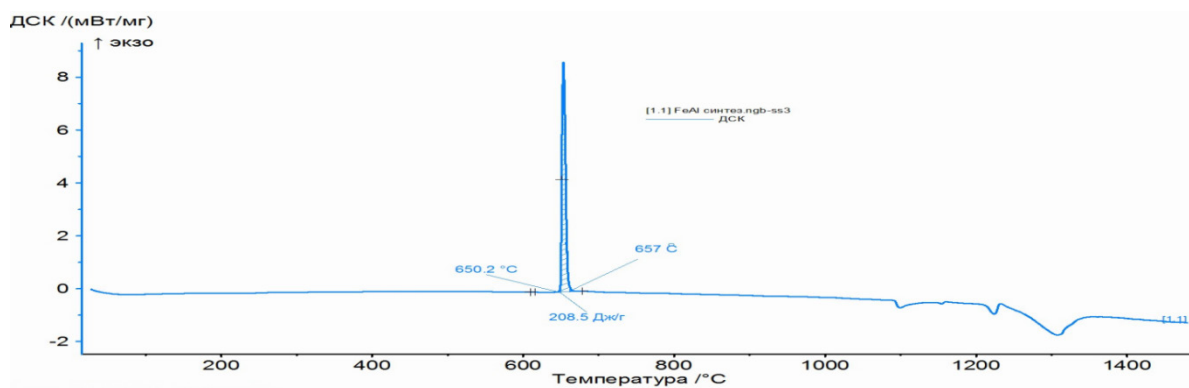


Рисунок 2а -- Кривая ДСК при синтезе FeAl из порошков Fe и Al

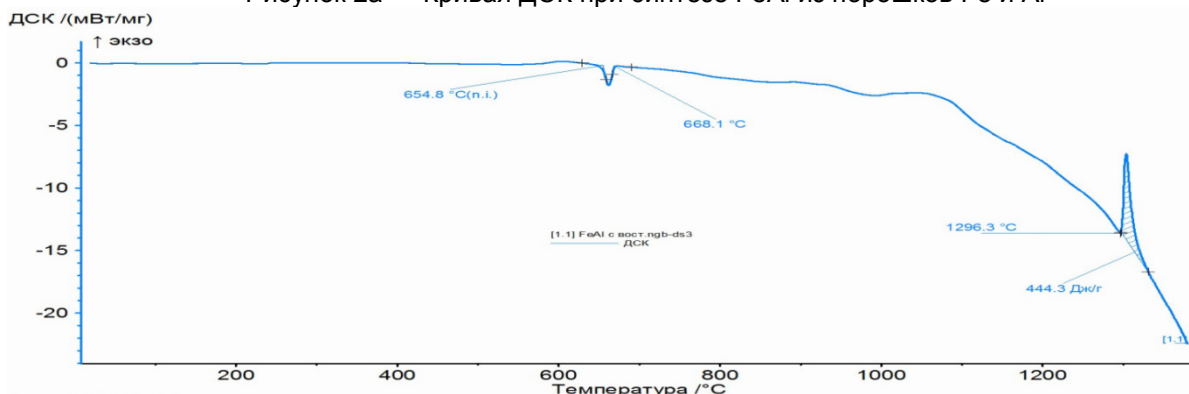


Рисунок 2б - Кривая ДСК при синтезе FeAl из порошков Fe_2O_3 и Al

Несколько иная ситуация наблюдается при синтезе алюминида железа FeAl (Рис.2, а и б). При взаимодействии порошков металлов образование интерметаллида почти совпадает с процессом плавления алюминия (при $650,2^\circ\text{C}$, что близко к температуре эвтектики Al-FeAl_3) и в сумме является экзотермическим. При синтезе FeAl из порошков Fe_2O_3 и Al плавление алюминия (эндотермический пик при $654,8^\circ\text{C}$) и образование интерметаллида (экзотермический пик при $T_{\text{FeAl}} = 1296,3^\circ\text{C}$) протекают при существенно отличающихся температурах.

При синтезе алюминида никеля NiAl наблюдается аналогичная ситуация – синтез из элементов (Рис. 3, а) начинается при $T_{\text{NiAl}} = 608,3^\circ\text{C}$, что ниже точки плавления алюминия и температуры эвтектики Al-NiAl_3 ($T_{\text{eu}} \approx 640^\circ\text{C}$), а синтез со стадией восстановления (Рис. 3, б) происходит при более высокой температуре: $T_{\text{NiAl}} = 945,8^\circ\text{C}$.

На подобные “паузы” между плавлением алюминия и синтезом интерметаллидов со стадией восстановления ранее не обращали внимания. Обнаруженные отличия, видимо свидетельствуют о существенно различном механизме взаимодействия расплавленного алюминия с поверхностью металлов и окислов.

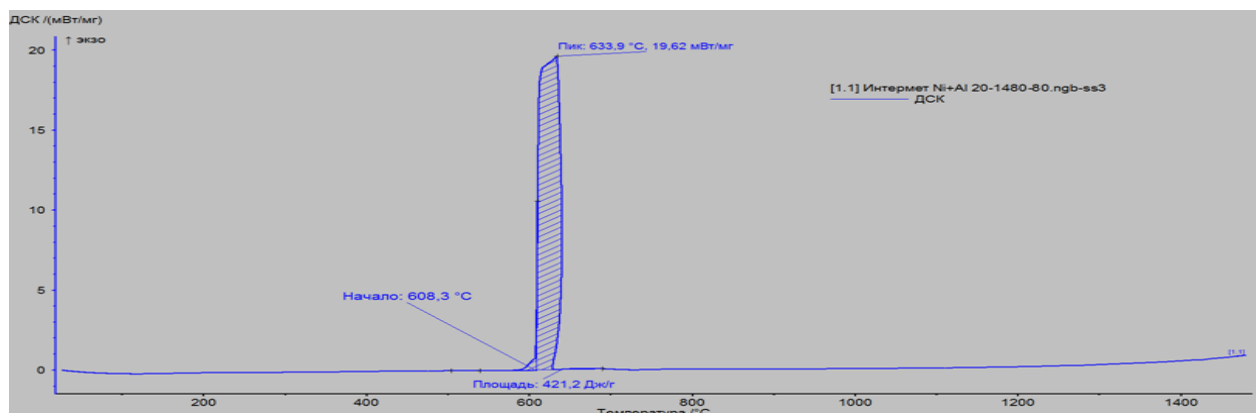


Рисунок 3а - Кривая ДСК при синтезе NiAl из порошков Ni и Al

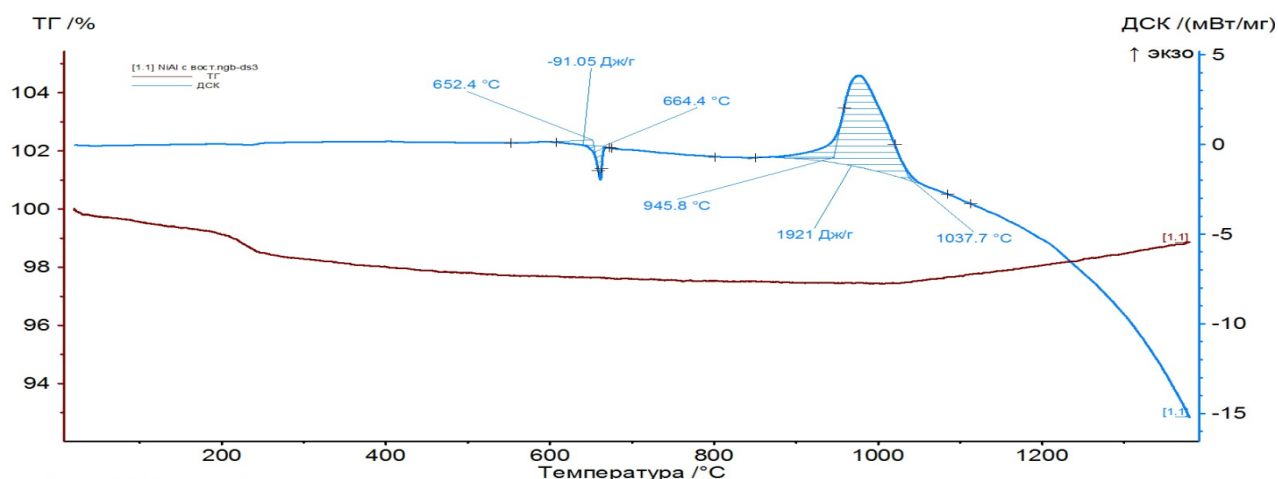


Рисунок 3б - Кривые ТГ и ДСК при синтезе NiAl из порошков NiO и Al

Скорость нагрева при ДТА существенно ниже (10 °C/мин), чем при СВС ($\sim 10^4\text{--}10^5\text{ °C/с}$) [4]. Следовательно, при ДТА в системах Al-металл успевают развиваться процессы твердофазной реакционной диффузии, и максимум тепловыделения из-за образования интерметаллида может иметь место при температурах ниже или близких к эвтектическому плавлению, т.е. работает квазиравновесный диффузионный механизм, типичный для традиционного реакционного спекания [5]. При нагреве систем “Al-оксид” взаимодействие металла-восстановителя с оксидом, как и в волне СВС, начинается после плавления алюминия и протекает в несколько стадий, включая смачивание, растекание, гетерогенные реакции, диффузию в жидкой фазе и ее кристаллизацию в виде конечных продуктов – интерметаллида и оксида алюминия.

Литература

1. G.Sauthoff. Intermetallics. - Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995. - 165 pp.
2. Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds. Ed. by N.S.Stoloff and V.K.Sikka. - Chapman & Hall, 1996. - 688 pp.
3. В.И.Итин. Ю.С.Найборошенко. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. - Изд-во Томского университета, 1989. - 214 с.
4. A.S.Rogachev, A.S.Mukasyan. Combustion for Material Synthesis. - CRC Press, 2015. - 422 pp.
5. B.B.Khina. Combustion Synthesis of Advanced Materials. - Nova Science, 2010. - 110 pp.