

ДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ СВС ПОРОШКОВОЙ СИСТЕМЫ $3\text{Cu}-\text{Al}$ В РЕЖИМЕ ТЕПЛОГО ВЗРЫВА

Д. Ю. Ковалёв, В. И. Пономарёв, В. Д. Зозуля

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, 142432 Черноголовка

Приведены результаты динамической рентгенографии при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе порошковой смеси $3\text{Cu}-\text{Al}$ в режиме теплового взрыва. Рассмотрена последовательность этапов формирования конечного продукта, начиная с прогрева исходной смеси и взаимодействия ее компонентов и заканчивая фазовыми переходами при охлаждении полученного материала — интерметаллидов Cu_9Al_4 и Cu_3Al , которые являются базовыми составляющими триботехнических материалов на основе Cu . Показано, что при нагреве в температурном интервале $550 \div 590$ °С интенсивность дифракционных линий Al падает до уровня фона. Экзотермическая реакция синтеза интерметаллида инициируется при температуре $610 \div 630$ °С. В волне горения в период резкого роста температуры до 1040 °С одновременно фиксируется наличие исходной меди и вновь образовавшейся высокотемпературной β' -фазы со структурой Cu_9Al_4 . При охлаждении полученного материала вплоть до 300 °С в его составе присутствуют две кубические фазы — Cu_9Al_4 и α -твердый раствор Al в Cu . Дальнейшее остывание сопровождается образованием и ростом пиков фазы Cu_3Al с орторомбической решеткой. Фазовый состав алюминиевой бронзы, полученной методом СВС при горении в режиме теплового взрыва, неравновесный.

ВВЕДЕНИЕ

Особенности горения порошковой системы $3\text{Cu}-\text{Al}$, ее макрокинетические характеристики, структура и фазовый состав продуктов горения изучены достаточно подробно [1, 2]. Однако все исследования проводились на образцах уже после синтеза. Происходящие на том или ином этапе процесса СВС превращения приблизительно оценивались методами рентгеновского и металлографического анализов на так называемых «закаленных» образцах, извлекаемых из интересующей зоны горения и быстро охлаждаемых. Выявить таким способом структурно-фазовые особенности формирования материала во всем температурном интервале, особенно при проведении синтеза в режиме «теплового взрыва», невозможно. В настоящей работе исследование динамики превращений в порошковой системе $3\text{Cu}-\text{Al}$ проводилось методом динамического рентгенофазового анализа [3] с целью установления механизма взаимодействия элементов системы и выявления возможных промежуточных продуктов в зонах горения и догорания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов использовались порошки меди марки ПМС-1 и алю-

миния марки АСД, дисперсность которых составляла $5 \div 15$ и $150 \div 200$ мкм соответственно. Из смеси порошков, соответствовавшей стехиометрии $3\text{Cu}-\text{Al}$, прессовались цилиндрические образцы $\varnothing 10 \times 12$ мм до относительной плотности 0,7. Для регистрации температуры в образцы запрессовывался спай термпары ВР 5/20. Исследование синтеза на всех этапах процесса, начиная с прогрева исходной прессовки и заканчивая охлаждением продукта, проводилось *in situ* методом динамического рентгенофазового анализа. Источником рентгеновских лучей служила стандартная трубка типа БСВ мощностью 2,5 кВт с медным анодом ($\lambda = 1,54178$ Å). Для покадровой съемки рентгенограмм использовался однокоординатный позиционно-чувствительный детектор, интерфейсный блок КАМАК и компьютер [3]. Экспозиция кадров в зависимости от стадии процесса варьировалась от 0,5 до 2 с. Угловой интервал регистрации дифракционной картины составлял $25 \div 75^\circ$ (1024 канала детектора) в шкале 2θ , так как именно в этом диапазоне у исходных, предполагаемых промежуточных и конечных продуктов реакции наблюдаются сильные дифракционные максимумы.

Образец закреплялся в специальной реакционной камере, размещенной на гониометре, что позволяло проводить предварительную

юстировку и калибровку детектора по шкале 2θ для исходных компонентов смеси. Конструкция камеры обеспечивала нагрев образца с помощью встроенной печи сопротивления и создание вакуума, а также получение необходимого давления газа или его протекание. Эксперименты проводили при небольшом избыточном давлении гелия ($1,1 \div 1,2$ атм).

Темп нагрева до начала экзотермической реакции синтеза составлял $40 \div 50$ °С/мин. После воспламенения образца внешний нагрев отключался. Съемка рентгенограмм с параллельной автоматической записью температуры для каждого кадра начиналась с нагрева исходной порошковой прессовки и продолжалась вплоть до полного остывания полученного продукта.

Для изучения последовательности изменений микроструктуры уплотненной смеси в процессе горения *in situ* применялась методика высокотемпературной металлографии, позволяющая фотографировать микроструктуру в процессе синтеза.

С целью установления фазового состава конечного продукта реакции и прецизионного определения углового положения дифракционных линий проводилась съемка остывших образцов на установке ДРОН-3М в интервале углов $20 \div 80^\circ$. Снимались рентгенограммы поверхности, а затем после шлифовки образца до центральной части на глубину ≈ 5 мм проводился рентгенофазовый анализ материала, сформировавшегося в объеме и имеющего отличные от поверхности условия теплоотвода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Нагрев образцов до температуры $T = 550$ °С не сопровождается структурно-фазовыми переходами — микроструктура порошковой прессовки не изменяется (рис. 1, а), а на рентгенограммах присутствуют только линии Cu и Al (рис. 2, а). При повышении температуры до 590 °С (за счет внешнего нагрева в течение 15 с) наблюдаются постепенное ослабление дифракционных линий Al и их полное исчезновение (рис. 2, б). Таким образом, при $T = 590$ °С на рентгенограмме присутствуют только линии Cu. На температурной зависимости (рис. 3) этот период процесса характеризуется наличием изотермического участка. Микроструктура поверхности также изменяется: в порах и на межчастичных контактах наблюдается появление жидкой фазы (рис. 1, б). Дальнейшее повышение

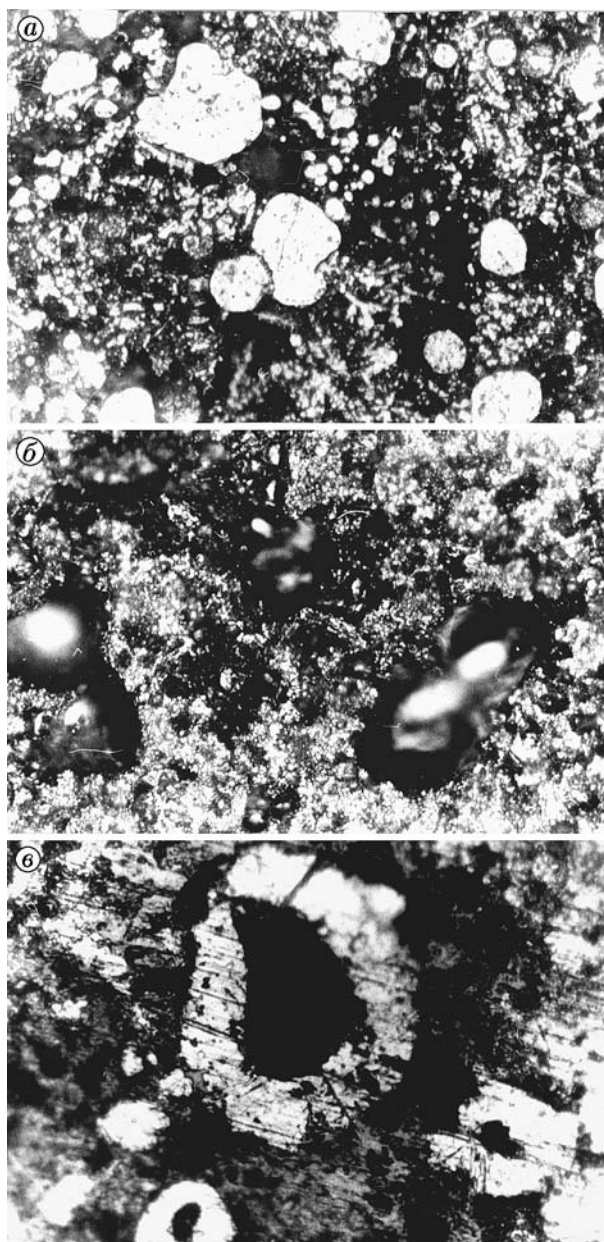


Рис. 1. Эволюция микроструктуры порошкового брикета 3Cu–Al при СВС:

а — $25 \div 550$ °С, б — 590 °С, в — 250 °С, после прохождения теплового взрыва

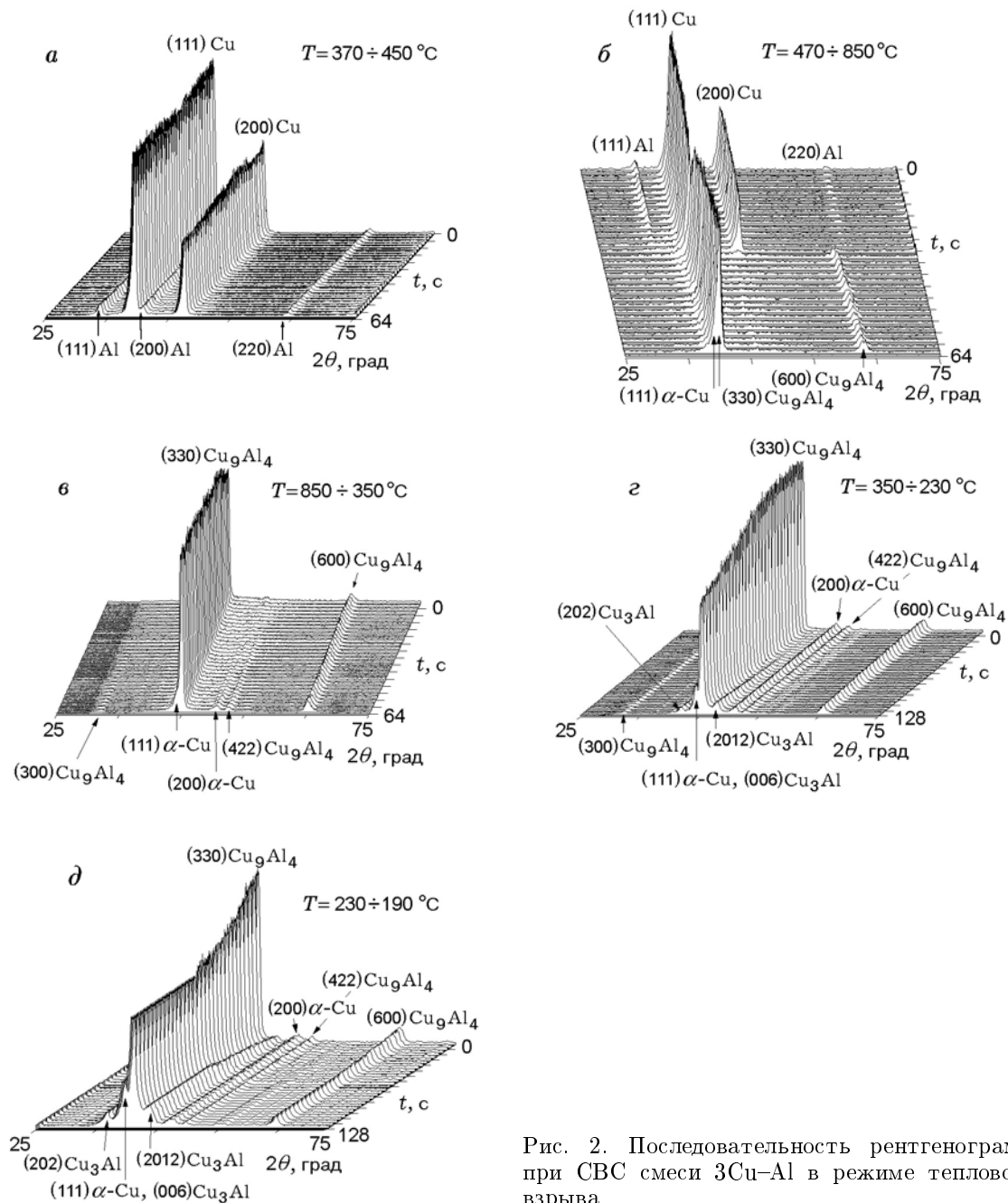


Рис. 2. Последовательность рентгенограмм при СВС смеси 3Cu-1Al в режиме теплового взрыва

температуры сопровождается ослаблением интенсивности линий Cu и при $T = 610^\circ\text{C}$ в системе происходит тепловой взрыв — температура возрастает до 1040°C менее чем за 2 с. За это время на рентгенограмме (рис. 4) справа от линии (111) Cu наблюдаются формирование и рост линии (330) высокотемпературной β' -фазы Cu₉Al₄, имеющей кубическую решетку P-43m с периодом $a = 8,0727 \text{ \AA}$. При максимальной температуре рентгенограмма характеризуется наличием

линий фазы Cu₉Al₄, имеющих наибольшую интенсивность — отражения (330) и (600). Вместе с тем очевидно присутствие линии (200) Cu, которая не исчезает полностью. Линия (111) Cu со 100%-й интенсивностью по угловому положению близка к линии (330) Cu₉Al₄ ($43,33$ и $44,16^\circ$ соответственно, при съемке на трубке с медным анодом), что приводит к заметной асимметрии слева линии (300) Cu₉Al₄ (см. рис. 2, б). Микроструктура поверхности после прохождения теплового взрыва

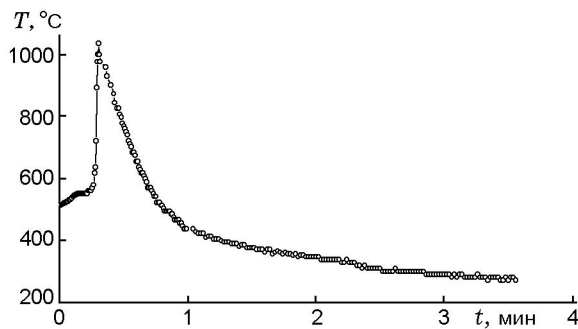


Рис. 3. Температурная зависимость процесса СВС в смеси 3Cu–Al

характеризуется наличием мелкозернистой интерметаллидной фазы, расположенной в виде сферических оболочек вокруг пор (рис. 1, в).

Скорость охлаждения при выключенном источнике внешнего нагрева составляла $450 \div 500$ °C/мин в температурном интервале $1040 \div 500$ °C (см. рис. 3). Вплоть до температур $280 \div 300$ °C на рентгенограммах присутствуют только линии интерметаллида Cu_9Al_4 и линии Cu, имеющие значительно меньшую интенсивность (см. рис. 2, б, в). Дальнейшее охлаждение образца сопровождается падением интенсивности линий Cu_9Al_4 и одновременным появлением и ростом интенсивности линий новой фазы (рис. 2, г, д). Анализ углового положения и интенсивности линий появившейся фазы показал, что она соответствует интерметаллиду Cu_3Al с орторомбической решеткой, но все ее линии сдвинуты в сторону меньших углов на $0,2 \div 0,3^\circ$ относительно данных картотеки ASTM [4]. Таким образом, состав конечного продукта реакции, полученный на основе данных динамического рентгенофазового анализа, отвечает фазам Cu_9Al_4 , Cu_3Al и Cu.

Аналогичный результат получен при анализе рентгенограмм поверхностного слоя образцов, снятых на дифрактометре ДРОН-3М (рис. 5, а). Более высокая точность в определении углового положения линий позволила показать, что линии фазы, связанные с Cu, существенно (на $0,8 \div 0,9^\circ$) смещены в сторону больших углов, что соответствует увеличению параметра решетки, по сравнению с чистой медью ($a = 3,6150$ Å), до значения $a = 3,6807$ Å.

Рентгенограмма материала, образовавшегося в объеме, отличается от рентгенограммы поверхности соотношением интенсивностей линий фазовых составляющих (рис. 5, б). Доминирующей фазой в объеме является интерме-

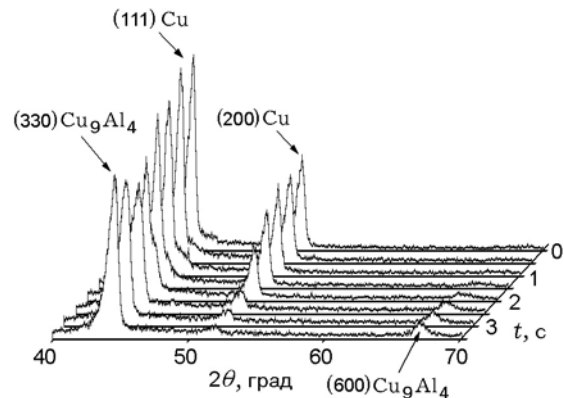


Рис. 4. Последовательность рентгенограмм в момент теплового взрыва смеси 3Cu–Al

таллид Cu_9Al_4 . Угловое положение линий всех имеющихся фаз идентично поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты динамического рентгенофазового анализа, высокотемпературные металлографические исследования и ход температурной зависимости процесса синтеза интерметаллидов при СВС в рассматриваемой системе позволяют предложить следующий механизм взаимодействия при горении в режиме теплового взрыва. При нагреве до $T = 550$ °C на межчастичных контактах Cu–Al идет диффузионное твердофазное взаимодействие, которое не сопровождается изменениями, фиксируемыми методами рентгенофазового анализа и оптической микроскопии. Очевидно, в этот период на границах Cu–Al образуются и растут тонкие переходные слои в соответствии с диаграммой состояния. Дальнейшее повышение температуры до 590 °C приводит к образованию эвтектики Al– CuAl_2 , что сопровождается ослаблением и исчезновением линий Al (см. рис. 2, б). Температура начала образования жидкой фазы, полученная в экспериментах и составляющая 550 °C, согласуется с эвтектической температурой по диаграмме состояния Cu–Al (545 °C). Об образовании жидкой фазы свидетельствует также наличие изотермического участка на температурной зависимости процесса в зоне прогрева (см. рис. 3).

Таким образом, при $T = 590$ °C основными структурными составляющими в системе являются Cu и эвтектический расплав Al– CuAl_2 , хотя фазовый состав поверхностных слоев частиц Cu, несомненно, является отражением

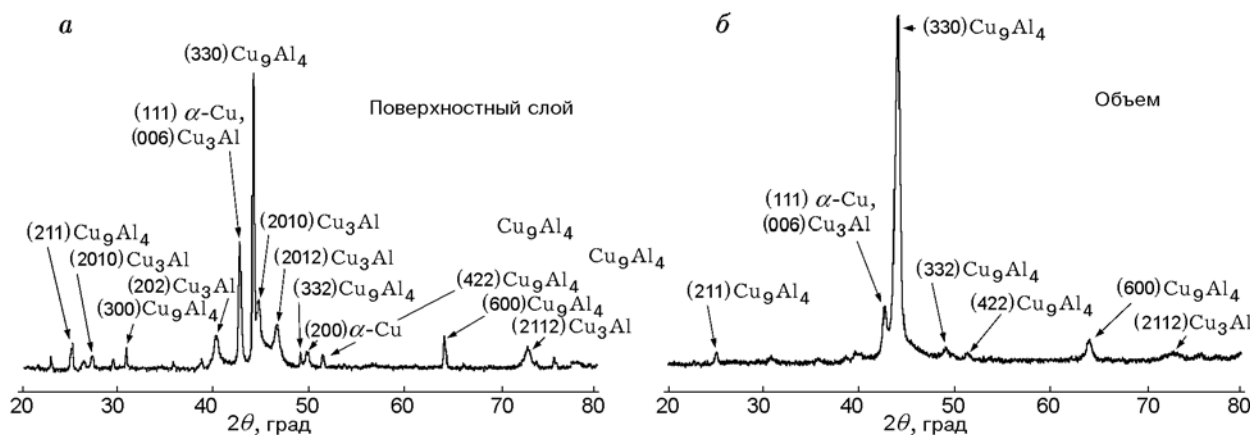


Рис. 5. Рентгенограммы материала, полученного при СВС смеси 3Cu–Al

диаграммы состояния. Можно предположить, что в этот период процесса, предшествующий тепловому взрыву, происходит интенсивное капиллярное растекание жидкой фазы и поверхность взаимодействия значительно возрастает. В таком состоянии система находится около 3 с (при темпе внешнего нагрева 50 °C/мин), и при $T = 610$ °C происходит резкий скачок температуры, обусловленный экзотермической реакцией образования интерметаллида Cu_9Al_4 (β' -фаза). Максимальная температура горения (1040 °C) не превышает температуру ликвидуса по диаграмме состояния для рассматриваемого соотношения компонентов (1049 °C). Одновременное наличие на рентгенограмме (см. рис. 4) линий Cu и Cu_9Al_4 в момент теплового взрыва в течение 2 с при падении интенсивности первой и росте интенсивности линий второй фазы свидетельствует о протекании процесса без плавления Cu. В результате СВС образуется высокотемпературная модификация интерметаллида Cu_9Al_4 , которая является преобладающей фазой вплоть до комнатной температуры. Наряду с β' -фазой в образце присутствует небольшое количество твердого раствора Al в Cu (α -Cu). Охлаждение в интервале температур 1040 ÷ 300 °C не сопровождается никакими рентгеновски различимыми фазовыми переходами, что не соответствует

равновесной диаграмме состояния Cu–Al, согласно которой при $T = 587$ °C идет эвтектическое превращение $\beta' \rightarrow \eta + \alpha$ -Cu. По-видимому, в данном случае большая скорость охлаждения образца приводит к сохранению β' -фазы вплоть до комнатной температуры, а ее частичный распад начинается при $T = 300$ °C. В результате на рентгенограммах наблюдаются появление и рост интенсивности линий Cu_3Al (η -фаза), а интенсивность линий Cu_9Al_4 падает.

Таким образом, фазовый состав продукта СВС в системе 3Cu–Al при горении в режиме теплового взрыва (Cu_9Al_4 – Cu_3Al – α -Cu) в условиях эксперимента является неравновесным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
2. Зозуля В. Д., Запаро А. Л. Порошковые триботехнические бронзы, полученные спеканием в режиме СВС // Порошковая металлургия. 1994. № 1. С. 46–53.
3. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Пономарев В. И. и др. Динамическая рентгенография фазообразования в процессе СВС // Докл. АН. 1993. Т. 328, № 1. С. 72–74.
4. ASTM X-ray Diffraction Data Card File and Key. Amer. Soc. for Testing Materials. Philadelphia, 1977.

Поступила в редакцию 20/X 2000 г.