

SYNTÉZA INTERMEDIÁLNÍCH FÁZÍ SYSTÉMU Ti-Al-Si METODOU REAKTIVNÍ SINTRACE

PAVEL NOVÁK, DALIBOR VOJTĚCH,
JAN ŠERÁK, JIŘÍ KUBÁSEK, FILIP PRŮŠA,
VÍTĚZSLAV KNOTEK, ALENA MICHALCOVÁ
a MICHAL NOVÁK

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5,
166 28 Praha 6
panovak@vscht.cz

Došlo 4.11.08, přijato 5.12.08.

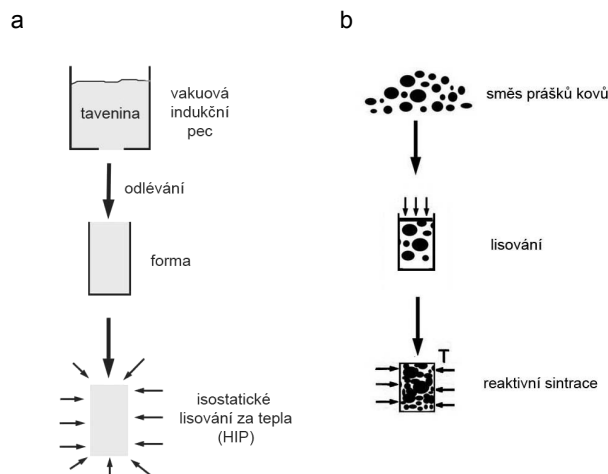
Klíčová slova: prášková metalurgie, reaktivní sintrace, intermediální fáze, silicid titanu

Obsah

1. Úvod
2. Reaktivní sintrace
3. Mechanismus a kinetika reaktivní sintrace slitin Ti-Al a Ti-Al-Si
4. Mikrostruktura a fázové složení připravených materiálů
5. Optimalizace podmínek reaktivní sintrace
6. Vlastnosti materiálů Ti-Al-Si
7. Závěr

1. Úvod

Slitiny tvořené intermediálními fázemi titanu s dalšími lehkými prvky (hliník, křemík) jsou velmi perspektivními materiály pro vysokoteplotní aplikace. Díky jejich výborné oxidační odolnosti při teplotách do 800 °C, velmi dobré odolnosti vůči tečení a výhodnému poměru mechanických vlastností a hustoty by v mnoha aplikacích v leteckém, případně automobilovém průmyslu mohly nahradit v současnosti používané slitiny niklu nebo železa. Hlavním důvodem, proč se tak děje pouze ve velmi malé míře, je problematická výroba těchto materiálů. V současnosti nejrozšířenější výrobní technologii je tavná metalurgie. Při tomto procesu se slitina utaví ve vakuové indukční nebo obloukové peci a následně odlíje do formy (obr. 1a). A zde nastává několik možných problémů. Prvním z nich jsou vysoké teploty tání většiny intermediálních fází titanu, například silicid titanu Ti_5Si_3 taje při teplotě převyšující 2000 °C (cit.¹). Další značnou komplikací je extrémně vysoká reaktivita taveniny, v důsledku čehož dochází k poškozování tavicích kelímků a ke kontaminaci taveniny. Řešením je použití kelímků vyrobených ze ZrO_2



Obr. 1. Technologie výroby intermediálních fází: a) tavná metalurgie, b) prášková metalurgie s využitím reaktivní sintrace

nebo Y_2O_3 (cit.²), což představuje výrazně nákladnější variantu ve srovnání s běžnými korundovými nebo grafitovými kelímkami. V neposlední řadě pak narážíme na velmi špatné slévárenské vlastnosti intermetalik. Ty způsobují vznik značného množství vad odlitků, mimo jiné pórů a mikrotrhlin. K „zacelení“ těchto defektů se mnohdy využívá následného zpracování odlitků izostatickým lisováním za tepla³, což má sice výrazný pozitivní účinek na strukturní homogenitu a celistvost odlitků, zároveň však prodražuje jejich výrobu. Zpracování těchto materiálů tvářením je prakticky vyloučené díky velmi nízké plasticitě, která přetrvává i do vysokých teplot. Alternativní technologií výroby, která kromě překonání těchto problémů nabízí i hospodárnější využití surovin, je prášková metalurgie.

2. Reaktivní sintrace

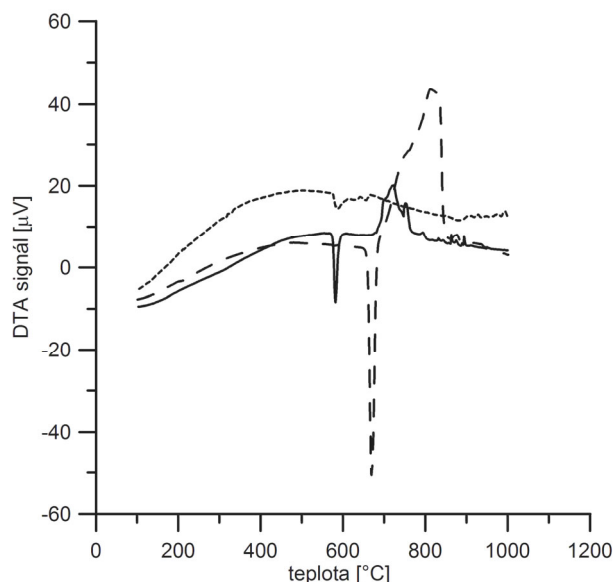
V současné době se využívá mnoho výrobních postupů využívajících práškových meziproductů. Všechny tyto technologie mají společné dva kroky. Prvním je výroba prášku kovu nebo slitiny, druhým pak jeho kompaktizace (zhutňování), nejčastěji lisováním a slinováním (sintrací). Prášky jsou obvykle získávány mechanickým mletím nebo rychlým chlazením taveniny – atomizací. Sintrací dochází k difuznímu spojení částic prášku. Při výrobě intermetalických sloučenin je možné aplikovat postup, při kterém se smísí prášky čistých kovů nebo jiných vhodných prekurzorů. Vzniklá směs se pak po slisování zahřívá při teplotách nižších než teplota tání, přičemž dojde ke vzniku požadovaných intermetalických sloučenin tepelně aktivovanou

reakcí. Tento proces, schematicky znázorněný na obr. 1b se nazývá reaktivní sintrace. Protože jsou tyto reakce obvykle silně exotermické, není po aktivaci již nutné dále dodávat teplo a reakce se dále šíří pomocí vlastní uvolněné energie. Proto se tato technologie často v anglicky psané literatuře označuje jako SHS – Self-sustainable High-temperature Synthesis („samoudržovací“ vysokoteplotní syntéza). Zvláště výhodné jsou systémy, kde dochází k natavení jedné složky, která následně vyplní póry prostřednictvím kapilárních sil a sníží tak pórovitost produktu, jako právě ve slitinách Ti–Al–Si. V případě tohoto systému jsou probíhající reakce velmi rychlé, ke zreagování komponent dochází ve všech porovnávaných slitinách během několika málo minut. Po prohřátí slisované směsi prášků a určité inkubační době dojde k aktivaci chemických reakcí. Při tom dochází k extrémnímu vývoji tepla. Množství uvolněného tepla je větší při reaktivní sintraci slitin Ti–Al–Si než u Ti–Al. Rovněž doba, po kterou reakce probíhá, se s přidávkou křemíku zkracuje.

3. Mechanismus a kinetika reaktivní sintrace slitin Ti–Al a Ti–Al–Si

Při ohřevu slisované směsi prášků titanu a hliníku dochází nejprve k tání hliníku, což se při DTA projeví endotermickým efektem při teplotě 660 °C. Následně je možné pozorovat výrazný exotermický efekt, doprovázející vznik intermediálních fází Ti–Al (obr. 2).

V případě slisované směsi prášků titanu, hliníku a křemíku o složení TiAl15Si15 (v hmotnostních procentech) jsou při ohřevu rychlostmi běžnými pro DTA (10 až



Obr. 2. DTA křivky ohřevu slisovaných směsí prášků TiAl36 a TiAl15Si15; — TiAl15Si15 (Ti + AlSi50) 10 K min⁻¹, ---- TiAl15Si15 (Ti + Al + Si) 10 K min⁻¹, - - - TiAl36 10 K min⁻¹

30 K min⁻¹) pozorovatelné pouze nepatrné tepelné efekty (obr. 2). Pokud je však materiál o stejném složení připraven z prášků titanu a slitiny Al–Si, je možné již při ohřevu rychlostí 10 K min⁻¹ pozorovat endotermický efekt při teplotě přibližně 580 °C, spojený s tvorbou taveniny eutektickou přeměnou v systému Al–Si (cit.¹). Následují dva výrazné exotermické efekty, doprovázející vznik silicidů a aluminidů titanu (obr. 2).

V tomto směru se v literatuře vyskytují rozdílné teorie o tom, zda vzniká přednostně silicid titanu (nejčastěji Ti₅Si₃) nebo aluminidy (Ti₃Al, TiAl případně TiAl₃). Za tímto účelem a rovněž pro experimentální popis kinetiky probíhajících reakcí byl vytvořen jednoduchý experimentální model procesu. Tím je kompaktní vzorek titanu, představující částici titanového prášku, ponořený do taveniny hliníku nebo slitiny Al–Si, která modeluje roztavené částice vyplňující póry při reaktivní sintraci prostřednictvím kapilárních sil. Teplota byla zvolena tak, aby převyšovala všechny přeměny stanovené pomocí DTA (900 °C). Následně byla stanovována tloušťka vznikajících vrstev intermediálních fází (obr. 4) a pozorována jejich mikrostruktura v závislosti na době procesu. Ukázalo se, že získané závislosti tloušťky vznikající vrstvy na době ponoření jsou lineární (obr. 3). Z toho je možné usuzovat, že řídicím dějem je chemická reakce, jejíž kinetiku je možné zjednodušeně popsat lineárním zákonem:

$$d = K(t - \tau) \quad (1)$$

kde d je tloušťka vznikající vrstvy, K je lineární rychlostní konstanta, t je doba procesu a τ představuje inkubační dobu. Vypočtené kinetické parametry jsou pro jednotlivé experimentální modelové systémy (Ti–Al, Ti–AlSi30 a Ti–AlSi50) uvedeny v tab. I. Je patrné, že s rostoucím obsahem křemíku roste rychlost reakcí, což odpovídá závěrům, které je možné učinit na základě obr. 1.

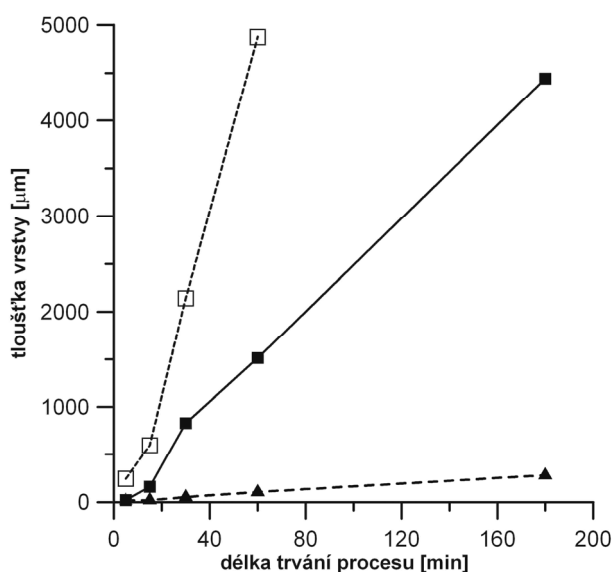
Vrstvy vznikající v systému Ti–Al se skládají ze tří podvrstev, tvořících směrem od povrchu titanu sekvenci uspořádaných fází Ti₃Al, TiAl a TiAl₃. S postupným prodlužováním doby procesu se klesá tloušťka vrstev Ti₃Al a TiAl, které postupně s hliníkem z lázně tvoří TiAl₃. Mechanismus vzniku intermediálních fází v systému Ti–Al je tedy pravděpodobně následující:



Tabulka I

Kinetické parametry vzniku intermediálních fází v systémech Ti–Al a Ti–Al–Si

Modelový systém	Rychlostní konstanta, K [$\mu\text{m s}^{-1}$]	Doba procesu, t [s]
Ti – Al	0,032	7,8
Ti – AlSi30	0,48	182,5
Ti – AlSi50	1,58	813,0

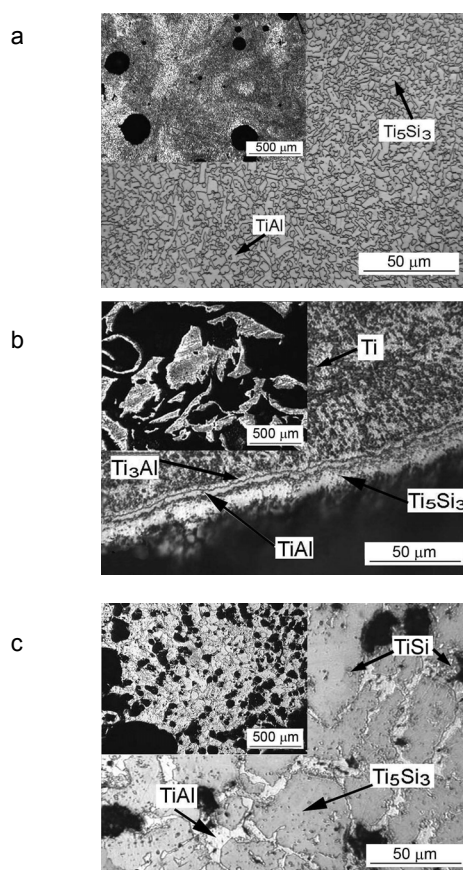


Obr. 3. Tloušťka vrstvy intermediálních fází v závislosti na délce trvání procesu v modelových systémech Ti - Al a Ti - slitina Al-Si; ▲ Al 900 °C, ■ AlSi30 900 °C, □ AlSi50 900 °C

V systémech Ti – slitina Al-Si byl pozorován pouze vznik intermediální fáze Ti_5Si_3 . Ke vzniku fází Ti-Al tedy dochází až poté, co křemík zreaguje za vzniku silicidu. Je tedy zřejmé, že silicid Ti_5Si_3 se tvoří přednostně před uspořádanými fázemi Ti-Al.

4. Mikrostruktura a fázové složení připravených materiálů

Z výše uvedených výsledků lze vyvodit, že pro přípravu těchto materiálů je vhodné použít hliník a křemík ve formě předslitiny Al-Si, namísto prášků hliníku a křemíku, a že struktura ternárních materiálů Ti-Al-Si bude potom tvořena částicemi silicidu Ti_5Si_3 , který vzniká přednostně, obklopenými některou z uspořádaných fází Ti-Al. Jak je patrné ze schematického znázornění na obr. 4a, jsou tyto předpoklady splněny pro slitiny obsahující 10–20 hm.% křemíku a 8–30 hm.% hliníku. Jejich struktura je tvořena silicidem Ti_5Si_3 a fázemi TiAl nebo TiAl_3 a pórovitost představuje méně než 10 obj.%. Slitiny s nižším obsahem křemíku (obr. 4b), stejně jako binární slitina TiAl36, jsou velmi porézní (pórovitost přibližně 50 obj.%) a jejich struktura je značně heterogenní. Nalezneme zde všechny varianty uspořádaných fází Ti-Al (Ti_3Al , TiAl a TiAl_3), nezreagovaný titan a v případě slitin s křemíkem i silicid Ti_5Si_3 . Je zřejmé, že pro praktické využití jsou tyto slitiny díky vysoké pórovitosti a přítomnosti nezreagovaných komponent nevhodné. Důvody klesající pórovitosti těchto materiálů s rostoucím obsahem křemíku lze spatřovat právě v chování při ohřevu. Jak je zřejmé z obr. 2, vede přida-



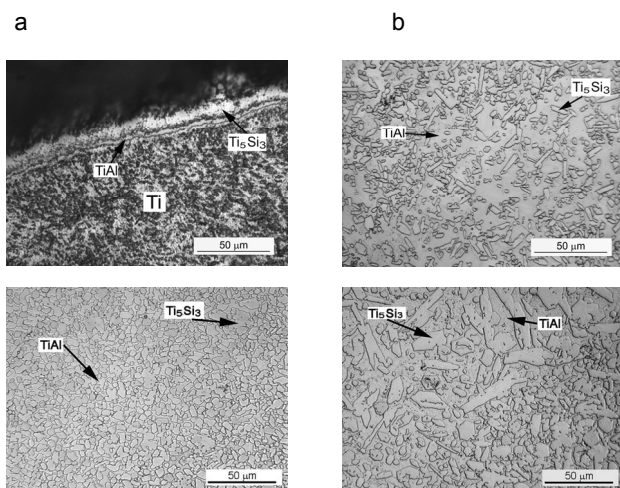
Obr. 4. Mikrostruktura materiálů Ti-Al-Si připravených reaktivní sinterací při teplotě 900 °C: a) TiAl15Si15, b) TiAl20Si5, c) TiAl10Si30

vek křemíku ke snížení teploty, při které vzniká tavenina. Díky tomu roste čas, při kterém tavenina vyplňuje póry kapilárními silami. Dále s rostoucím obsahem křemíku stoupá teplota, vyvinutá probíhající reakcí. To vede až k lokálnímu natavení malé části vzorku v oblasti postupující reakční fronty. Důsledkem toho je lepší sinterovatelnost materiálů s vyšším obsahem křemíku.

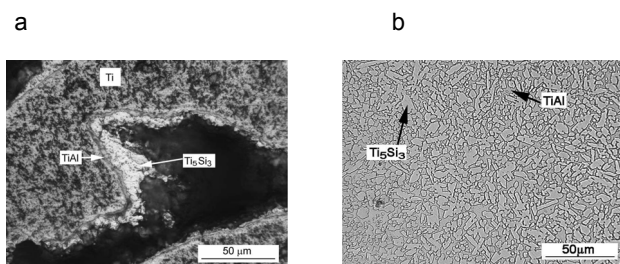
Materiály obsahující více než 20 hm.% Si mají rovněž vysokou pórovitost (až 35 obj.%) a jejich strukturu tvoří fáze Ti_5Si_3 , TiSi a TiAl (obr. 4c). V tomto případě je pravděpodobným důvodem pro značnou pórovitost vysoká viskozita suspenze v pórech tvořené taveninou Al-Si a pevným křemíkem v důsledku vyššího obsahu křemíku¹.

5. Optimalizace podmínek reaktivní sinterace

Parametry, které výrazně ovlivňují mikrostrukturu a pórovitost produktu reaktivní sinterace, jsou kromě složení slitiny i rychlost ohřevu, teplota a velikost částic použitých prášků. Vliv rychlosti ohřevu se projevuje především u materiálů s obsahem křemíku v intervalu 10–13 hm.%.



Obr. 5. Mikrostruktura slitiny: a) TiAl23Si10 při použití rychlosti ohřevu 10 K min^{-1} , b) TiAl23Si10, 250 K min^{-1} , c) TiAl15Si15, 10 K min^{-1} , d) TiAl15Si15, 250 K min^{-1}

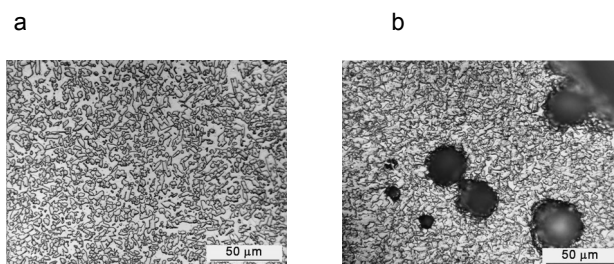


Obr. 6. Mikrostruktura slitiny TiAl15Si15 reaktivně sintrované při teplotě: a) 680°C , b) 750°C

V tomto případě je nutné použít rychlosti ohřevu minimálně 250 K min^{-1} , při pomalejším ohřevu je produkt silně porézni a obsahuje nezreagovaný titan (obr. 5a,b). To potvrzuje publikované informace⁴, které uvádějí, že ke vzniku silicidu Ti_5Si_3 je obecně zapotřebí rychlý ohřev. Naproti tomu u slitin s obsahem křemíku 15–20 hm.% vzniká dvoufázová struktura Ti_5Si_3 -TiAl již při ohřevu rychlostí 10 K min^{-1} (obr. 5c). Rostoucí rychlost ohřevu pak vede ke hrubnutí částic silicidů (obr. 5d).

Dostatečná teplota ohřevu pro vznik uvedené dvoufázové struktury byla u těchto materiálů stanovena na 750°C (obr. 6), ačkoliv podle výsledků DTA jsou všechny reakce dokončeny až při teplotě cca 900°C (obr. 2). Vzhledem k tomu, že reakce vedoucí ke vzniku intermediálních fází v systému Ti-Al-Si jsou silně exotermické, postačí externí ohřev na teplotu aktivace některé z reakcí, dále se již materiál ohřívá teplem vyvinutým při reakci.

Pro snížení pórovitosti a zjemnění vznikajících částic



Obr. 7. Mikrostruktura slitiny TiAl15Si15 připravené reaktivní sinterací: a) prášku titanu o zrnitosti $600\text{--}800 \mu\text{m}$ a prášku AlSi50 o zrnitosti $< 100 \mu\text{m}$, b) směsi prášků Ti a AlSi50 mleté na velikost částic $< 100 \mu\text{m}$

silicidů je výhodné využít hrubší prášek titanu (velikost částic $600\text{--}800 \mu\text{m}$) a jemný prášek slitiny AlSi30 o zrnitosti do $100 \mu\text{m}$ (obr. 7a). Menší částice složky, která při reaktivní sinteraci tvoří kapalnou fázi, lépe vyplní póry a dosáhne se tak kompaktnějšího materiálu o pórovitost cca 2 obj.%. Mletí celé směsi prášků Ti-Al-Si na velikost částic $< 100 \mu\text{m}$ sice rovněž vede k určitému snížení velikosti částic oproti použití hrubých prášků ($600\text{--}800 \mu\text{m}$) všech komponent, ale rovněž vede ke značnému zvýšení pórovitosti až na 20 obj.% (obr. 7b).

6. Vlastnosti materiálů Ti-Al-Si

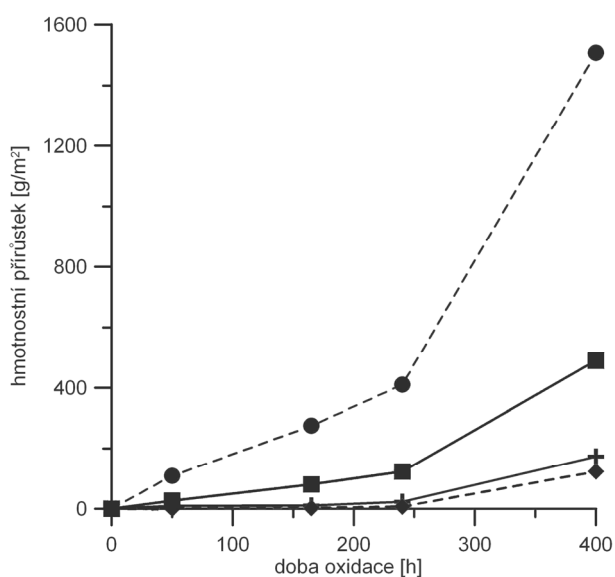
Tvrdost připravených slitin stoupá s rostoucím obsahem křemíku ve slitině, tedy s objemovým podílem silicidu Ti_5Si_3 , až na hodnotu bezmála 800 HV 10 (tab. II).

Oxidační odolnost připravených slitin Ti-Al-Si při teplotách $800\text{--}900^\circ\text{C}$ je vyšší než u binární slitiny Ti-Al vyrobené postupy tavné metalurgie (obr. 8). Projevuje se zde pozitivní vliv křemíku na kompaktnost a přilnavost oxidické vrstvy tvorbou oxidu křemičitého, který vyplňuje póry v oxidické vrstvě tvořené směsí TiO_2 (rutilu) a Al_2O_3 (korundu). Odolnost materiálů Ti-Al-Si proti vysokoteplotní oxidaci je přibližně srovnatelná s komerčními slitinami niklu určenými pro použití za vysokých teplot. Ve srovnání s titanem hutní čistoty mají tyto materiály až stokrát nižší rychlost oxidace při teplotách $800\text{--}900^\circ\text{C}$.

Tabulka II

Závislost tvrdosti slitin Ti-Al-Si na jejich chemickém složení a objemovém podílu silicidu

Slitina	Podíl Ti_5Si_3 [obj.%]	Tvrdost [HV 10]
TiAl22Si10	38	545
TiAl19Si12	46	591
TiAl15Si15	58	680
TiAl8Si20	76	781



Obr. 8. Rychlost oxidace slitiny TiAl15Si15 v porovnání s TiAl45, titanem a komerční slitinou niklu Inconel 617; + TiAl15Si15, ■ TiAl45, ◆ Inconel 617, ● Ti

7. Závěr

Prezentované výsledky ukazují, že slitiny Ti-Al-Si o chemickém složení 10–30 hm.% Al a 10–20 hm.% Si je možné úspěšně vyrobit technologií reaktivní sintrace. Produkt je tvořen fázemi Ti_5Si_3 a $TiAl$, případně Ti_3Al . K výrobě je vhodné využít prášky titanu a vhodné slitiny Al-Si. Jemné struktury produktu a snížení pórovitosti lze dosáhnout použitím prášků slitiny Al-Si o velikosti částic menší než 100 μm . Minimální teplota procesu je 750 °C, což je výrazně méně, než je teplota tání vznikajících intermediálních fází. Oproti binárním slitinám Ti-Al se materiály Ti-Al-Si vyznačují zvýšenou oxidační odolností, srovnatelnou s komerčními niklovými slitinami pro použití za vysokých teplot.

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu Grantové agentury Akademie věd ČR KJB201250801.

LITERATURA

1. Massalski T. B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park 1990.
2. Barták T., Dočekalová K., Zemčík L., Dlouhý A.: *Konference Metal 2008, Hradec nad Moravicí, 13.-15.5.2008, Sborník (CD, nestránkováno)*. Tanger, Ostrava 2008.
3. Lapin J., Hecht U.: *Konference Metal 2008, Hradec nad Moravicí, 13.-15.5.2008, Sborník (CD, nestránkováno)*. Tanger, Ostrava 2008. Riley D.P.: *Intermetallics* 14, 33 (2006).

P. Novák, D. Vojtěch, J. Šerák, J. Kubásek, F. Průša, V. Knotek, A. Michalcová, and M. Novák (Department of Metals and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague): **Synthesis of Intermediary Phases in Ti-Al-Si System by Reactive Sintering**

Reactive sintering as a simple and cost-effective method of preparation of bulk intermediary phases in the Ti-Al-Si system is presented. In this process, a pressed mixture of metal powders is transformed into the phases by thermally-activated chemical reactions. The alloys containing 10–20 wt.% of Si and 10–30 wt.% of Al were prepared by this technology. Pre-alloyed Al-Si powders are preferably used instead of Al and Si powders to improve the reactive sintering, reducing the product porosity. By optimization of the process parameters (temperature, heating rate, powder particle size), a porosity of less than 2 vol.% can be obtained. The material structure is formed by Ti_5Si_3 particles in the $TiAl$ or Ti_3Al matrix. The kinetics of the process is controlled by the formation of an intermediary phase. The materials exhibit very high hardness (up to 800 HV 10) due to hard Ti_5Si_3 particles. The oxidation stability of the materials at high temperatures is comparable with that of commercial Ni-based alloys, but is much better than that of Ti-Al alloys.