

Исследование формирования интерметаллидов в алюминии при его спекании с вольфрамом циркония

В. С. Шадрин, С. Н. Кульков

Рассмотрены материалы системы $\text{Al} - \text{W} - \text{Zr} - \text{O}$, полученные спеканием порошковой смеси $\text{Al} - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ в атмосфере аргона вблизи точки плавления алюминия с различным временем изотермической выдержки. Исследована структура, фазовый состав и механические свойства полученных материалов в зависимости от времени изотермической выдержки. Установлено, что формирование структуры материалов $\text{Al} - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ в процессе спекания происходит в несколько этапов, включающих разложение вольфрамата циркония, формирование интерметаллидов WAl_{12} и ZrAl_3 и синтез вольфрамата циркония в виде вытянутых частиц — микроволокон. Показано формирование внутренних напряжений в материале с увеличением времени спекания, что, наряду с уменьшением пористости, приводит к возрастанию твердости материала.

Ключевые слова: вольфрамат циркония, алюминий, композиционные материалы.

Введение

Вольфрамат циркония (ZrW_2O_8) благодаря своему отрицательному коэффициенту теплового расширения [1] привлекает значительное внимание исследователей с целью создания композитов с контролируемым коэффициентом теплового расширения (КТР) или инварным эффектом [2]. Известно, что вольфрамат циркония после его синтеза находится в метастабильном состоянии, и при нагревании происходит его разложение на составляющие оксиды. Об эффекте разложения вольфрамата циркония при температуре 400°C ранее сообщалось в [3]. Поэтому можно ожидать особого проявления фазовых превращений в случае такого разложения ZrW_2O_8 в контакте с металлами вблизи их точки плавления.

Эти эффекты могут быть существенно ускорены в случае предварительной механической активации смеси “металл – вольфрамат циркония”. Наиболее просто этого можно достичь в смесях с алюминием вследствие низкой температуры плавления. Кроме того, материалы на основе алюминия благодаря своему малому весу и высоким механическим характеристикам могут стать новым поколением

композитов с контролируемым КТР или с инварным эффектом.

Цель настоящей работы — изучение взаимодействия вольфрамата циркония с металлом в смесях “алюминий – вольфрамат циркония”, подвергнутых интенсивной механической активации и последующим отжигам вблизи температуры плавления алюминия, а также исследование формирования структуры материалов $\text{Al} - \text{ZrW}_2\text{O}_8$.

Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов были использованы порошок технически чистого алюминия АСД-6 и порошок вольфрамата циркония ZrW_2O_8 , полученный гидротермальным методом [4, 5]. Содержание вольфрамата циркония составляло 10 масс. %. Смешивание порошков проводили в планетарной мельнице АГО-2 с частотой вращения 1820 об/мин, что обеспечивало ускорение 60g. Длительность механической обработки составляла 30 с, 1 и 5 мин. Образцы были изготовлены методом холодного одноосного прессования в стальной пресс-форме, давление прессования составляло 80 МПа. Отжики

образцов проводили в атмосфере аргона при температуре 600 °С со временем изотермической выдержки 1 и 5 ч. Травление полированной поверхности спеченных образцов осуществляли плавиковой кислотой в течение 2 мин.

Исследования морфологии порошков, структуры изготовленных композитов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе TESCAN Vega3; определение удельной поверхности — по методу Брунауэра – Эммета – Тейлора (БЭТ) [6] на приборе Sorbi-M; рентгеновские исследования — на дифрактометре с фильтрованным CuK_α -излучением. Микротвердость была определена по методу Виккерса с помощью микротвердомера ПМТ-3.

Результаты и обсуждение

Порошок алюминия представлен сферическими частицами, средний размер которых составил 3 мкм (рис. 1а). Частицы ZrW_2O_8 имеют стержневидную форму и агломерированы (рис. 1б). Поперечный

размер частиц составляет до 0,6 мкм, длина до 20 мкм, что согласуется с [4, 5].

На рис. 2 представлены типичные картины распределения белых частиц ZrW_2O_8 в порошке алюминия после механической активации в течение 1 и 5 мин. Исследования смесей после механической активации показали, что 1 мин механической обработки достаточно для достижения гомогенного распределения частиц ZrW_2O_8 в смеси с алюминием (рис. 2а). Увеличение длительности механической обработки до 5 мин приводит к росту среднего размера частиц алюминия и образованию агломератов (рис. 2б). Однако даже после агломерации порошка алюминия распределение частиц ZrW_2O_8 остается равномерным. При этом происходит уменьшение длины стержневидных частиц, а их поперечный размер не меняется (рис. 3).

На рис.4 представлена зависимость удельной поверхности полученной смеси ($S_{\text{уд}}$) от времени механической обработки. Исходное значение удельной поверхности составляло 2,8 м²/г, однако уже после 30 с механической обработки она уменьшается до

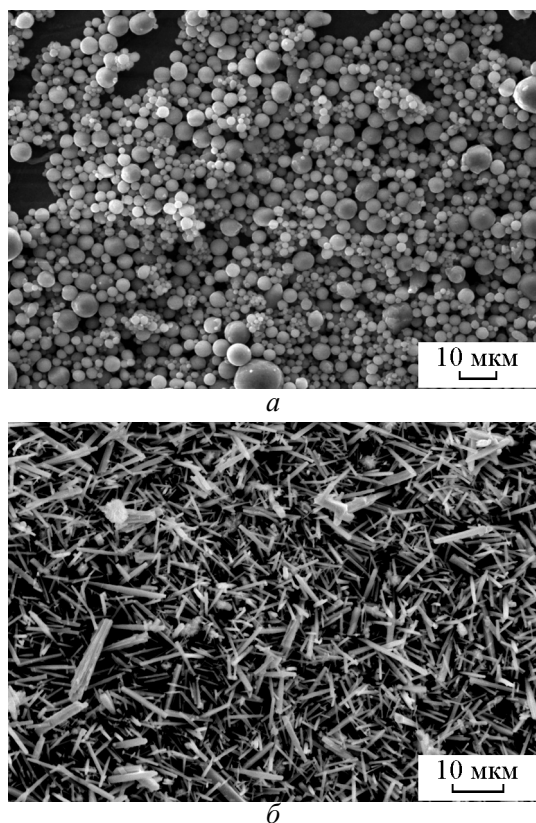


Рис. 1. Морфология порошков: а — Al, б — ZrW_2O_8 .

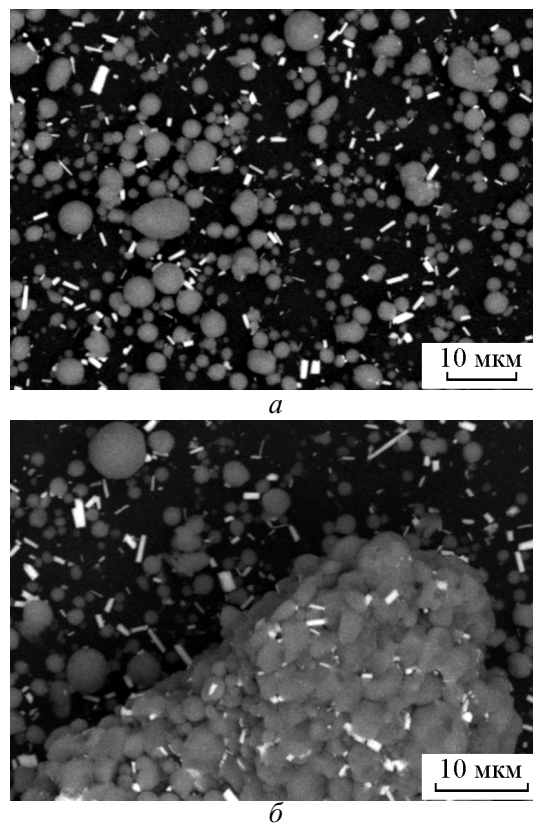


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение: а — порошковой смеси после 1 мин механической обработки, б — агломерат, сформировавшийся после 5 минут механической обработки.

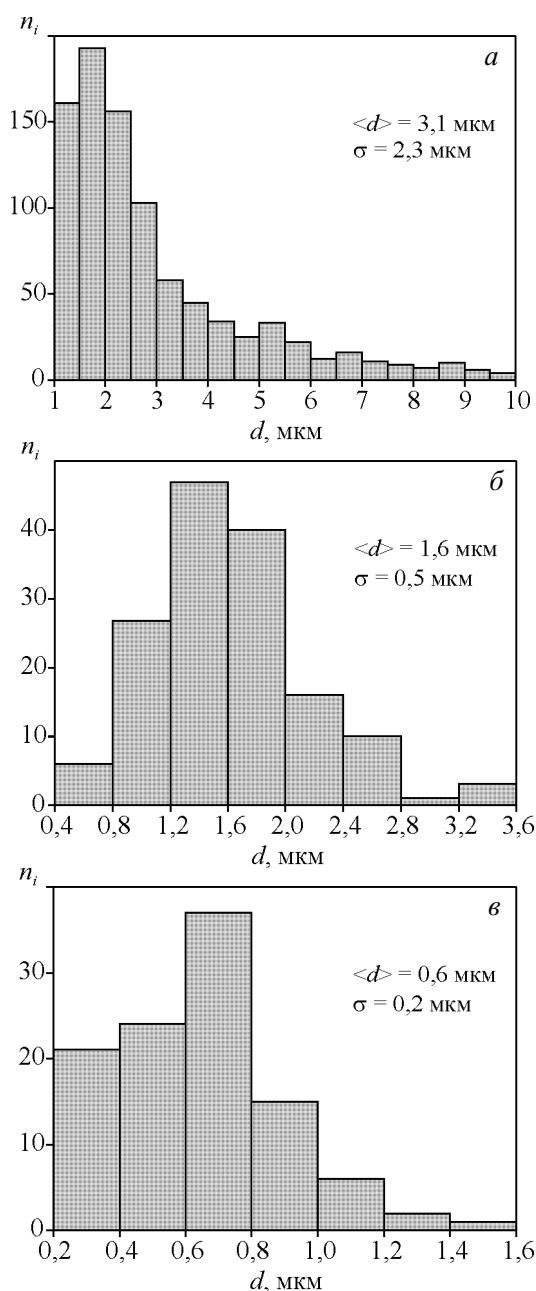


Рис. 3. Распределение по размерам частиц: а — алюминия, б — ZrW_2O в продольном, в — ZrW_2O в поперечном направлениях после 1 минуты механической активации.

2,2 м²/г. После 5 мин обработки значение $S_{уд}$ составляет 0,62 м²/г, что свидетельствует о значительной агломерации смеси. Как видно из рис. 1 и 2 частицы алюминия имеют форму близкую к сферической, поэтому можно рассчитать средний размер частиц из значений удельной поверхности в предположении сферических частиц. Оказалось, что эти

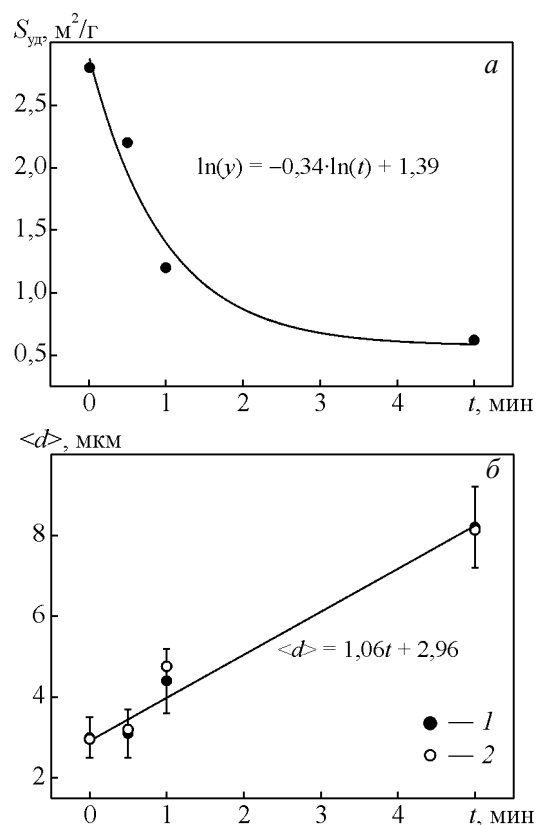


Рис.4. Зависимость: а — удельной поверхности порошковой смеси, б — среднего размера частиц алюминия, от времени механической обработки. Получено: 1 — по анализу изображений, 2 — из расчета по значению $S_{уд}$.

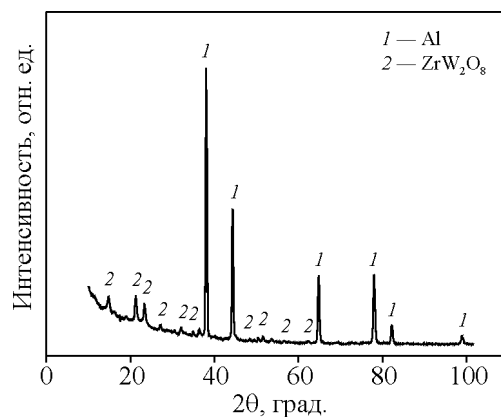
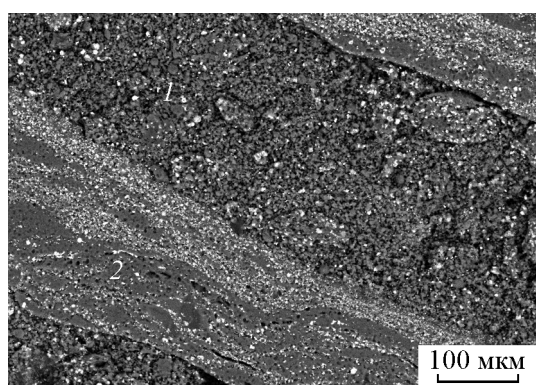


Рис. 5. Рентгенограмма порошковой смеси после 1 мин механической активации.

значения совпадают со значениями, полученными из анализа изображений (рис. 4).

Дифракционные картины, полученные после механической обработки смесей, показали, что исходный фазовый состав сохраняется, то есть



Спектр 1

Элемент	масс. %	ат. %
Al	96,22	93,78
O	3,7	6,22

Спектр 2

Элемент	масс. %	ат. %
Al	63,99	66,37
Zr	7,73	2,51
W	12,59	2,03
O	15,69	29,09

Рис. 6. Структура и распределение элементов в спеченном образце, 1 мин механической активации, 600 °С, выдержка 1 ч.

реакций между компонентами порошковой смеси не происходит (рис. 5).

Пористость образцов после спекания с изотермической выдержкой в течение 1 ч составила 38 %, в то же время водопоглощение также равно 38 %, что свидетельствует о том, что вся пористость в спеченном материале открытая.

На рис. 6 представлено изображение структуры материала, полученного из смеси порошков после механической активации в течение 1 мин и отжига в течение 1 ч. Видно, что присутствуют по крайней мере две составляющие — пористая матрица (1) и вытянутые темные области (2), в которых распределены светлые частицы. Содержащие светлых частиц в матрице и темных областях — 3 % и 20 %, соответственно. Средний размер светлых частиц составил 0,5 мкм. Очевидно, что в процессе спекания происходит перераспределение добавки по объему материала. И так как после механической активации исходных порошков в смеси на СЭМ изображениях неоднородностей не обнаружено, можно утверждать, что формирование неоднородной структуры происходит именно на стадии спекания материала.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа матрица представлена алюминием с содержанием оксида алюминия около 10 ат. %. В светлых

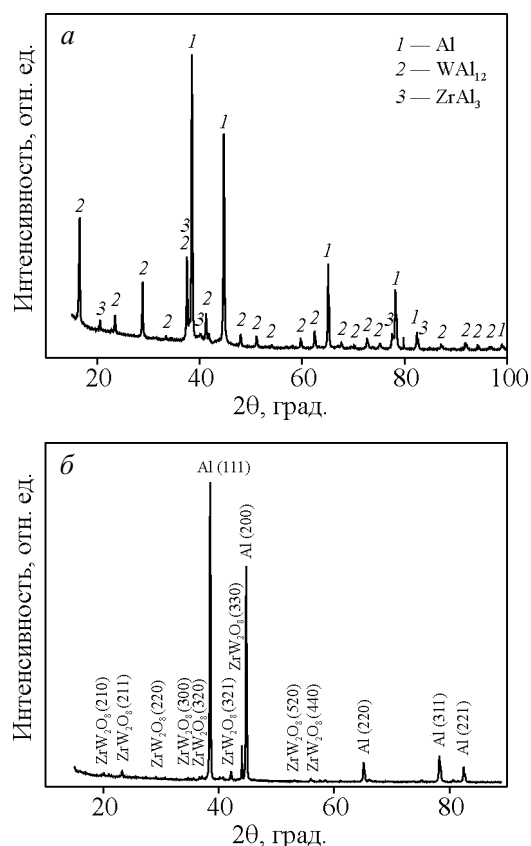


Рис. 7. Рентгенограмма спеченного образца: а — 1 мин механической активации, 600 °С, выдержка 1 ч, б — 1 мин механической активации, 600 °С, выдержка 5 ч.

частицах присутствуют атомы вольфрама, циркония и алюминия (таблица, рис. 6).

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов после спекания в течение 1 часа показал наличие в структуре материала Al, WAl₁₂ и ZrAl₃ (рис. 7а). Рассчитанные значения параметров кристаллической решетки интерметаллидов хорошо согласуются с данными картотеки ASTM: для алюминид вольфрама WAl₁₂ параметр равен 7,5803 Å (8-331), для алюминид циркония (ZrAl₃) — 4,0130 Å (2-1093). Параметр решетки алюминия увеличен по сравнению с литературными данными (4-787) и составляет 4,0527 Å.

Увеличение времени изотермической выдержки до 5 ч привело к уменьшению пористости до 30 %. При этом в структуре материала сформировались вытянутые частицы, средний размер которых составил 30 мкм в продольном и 3 мкм в поперечном направлении (рис. 8). На рентгенограмме образца (рис. 7б), видны пики, соответствующие алюминию и кубической модификации вольфрамата циркония. Параметр решетки алюминия почти не изменился по

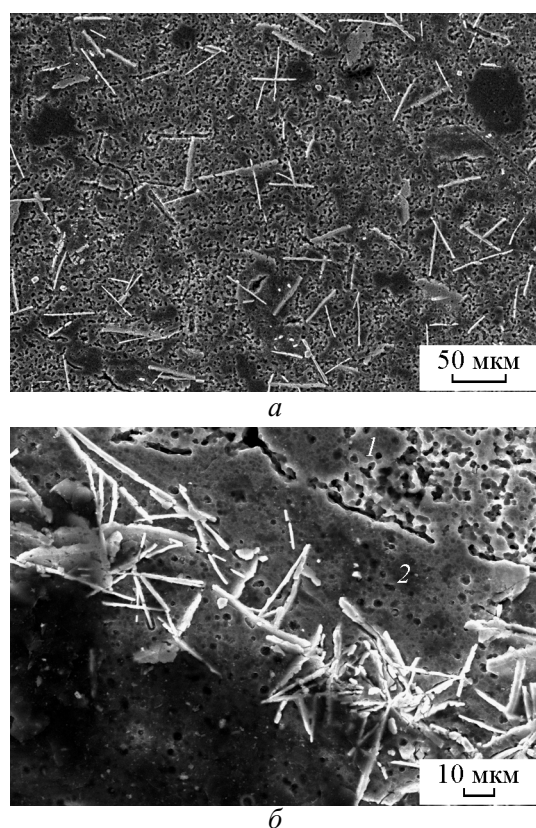


Рис. 8. Структура: *a* — образца, 1 мин механической активации, 600 °С, выдержка 5 ч, *б* — область с повышенной концентрацией микроволокон.

сравнению с отжигом в течение 1 ч и равен 4,0544 Å, а рассчитанный параметр решетки вольфрамата циркония, равный 9,2187 Å, увеличен по сравнению с литературными данными [7].

Анализ уширения пиков всех фаз по зависимостям “Холла – Вильямсона” [8] позволил определить значения областей когерентного рассеяния (ОКР) D и микроискажений решетки ϵ после отжига 1 ч: для алюминия — $D = 55$ нм, $\epsilon = 2,5 \cdot 10^{-3}$; для WAl_{12} — $D = 250$ нм и $\epsilon = 8 \cdot 10^{-3}$; для $ZrAl_3$ — $D = 50$ нм и $\epsilon = 3,53 \cdot 10^{-3}$.

После отжига в течение 5 ч размер ОКР алюминия составил 500 нм, микродисторсия решетки также возросла и составила $7 \cdot 10^{-3}$. Размер ОКР вольфрамата циркония равен 50 нм, а микроискажения решетки $\epsilon = 3 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, параметр решетки алюминия и размер микроискажений возрастают с увеличением времени изотермической выдержки, что может свидетельствовать о формировании внутренних напряжений в материале.

Образец, полученный с изотермической выдержкой в течение 1 ч, имеет микротвердость областей

(2), содержащих атомы Zr и W 455 МПа, что выше микротвердости алюминиевой матрицы (1), равной 195 МПа (рис. 6). Твердость материала возрастает с увеличением времени спекания. Увеличение времени выдержки до 5 ч привело к росту значения твердости как матрицы до 300 МПа, так и твердости областей, содержащих микроволокна вольфрамата циркония до 530 МПа (рис. 8б).

Полученные данные о формировании фазового состава позволяют предположить, что формирование вольфрамата циркония протекает через фазу его разложения и синтеза интерметаллидов WAl_{12} и $ZrAl_3$ с последующим формированием микроволокон ZrW_2O_8 . Согласно [9] формирование WAl_{12} осуществляется через экзотермическую реакцию взаимодействия алюминия с оксидом вольфрама. Выделяемое тепло приводит к нагреву алюминия, возможно выше температуры плавления. При последующем охлаждении смеси происходит кристаллизация WAl_{12} . $ZrAl_3$ формируется похожим образом [10]. При увеличении времени выдержки до 5 ч осуществляется повторный синтез вольфрамата циркония в виде вытянутых частиц. Формирование вытянутых областей с повышенной концентрацией светлых частиц, по-видимому, связано с тепловыми эффектами в ходе спекания, сопровождаемого процессом зонального уплотнения. Для понимания процесса формирования структуры композита необходимы более детальные исследования с применением термогравиметрического анализа совмещенного с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГ – ДСК анализ) и высокотемпературного *in situ* рентгеноструктурного анализа.

Выводы

В процессе спекания порошковой смеси $Al - ZrW_2O_8$ происходит разложение вольфрамата циркония на составляющие оксиды с формированием интерметаллидов WAl_{12} и $ZrAl_3$. Увеличение времени изотермической выдержки до 5 ч приводит к повторному синтезу вольфрамата циркония в виде вытянутых частиц — микроволокон. Твердость материала возрастает с увеличением времени изотермической выдержки, при этом твердость областей, с повышенной концентрацией светлых частиц в два раза выше твердости матрицы.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР СО РАН, проект 23.2.3 и при частичной финансовой поддержке МОН РФ, проект № 14.575.21.0040-RFMEFI57514X0040.

References

1. Evans J. S. O. Negative thermal expansion materials. The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans., 1999, pp. 3317 – 3326.
2. Sun L., Sneller A., Kwon P. ZrW₂O₈-containing composites with near-zero coefficient of thermal expansion fabricated by various methods: Comparison and optimization. Composites Science and Technology, 2008, vol. 68 (15 – 16), pp. 3425 – 3430.
3. Wu G., Zhou C., Zhang Q., Pei R. Decomposition of ZrW₂O₈ in Al matrix and the influence of heat treatment on ZrW₂O₈/Al–Si thermal expansion. Scripta Materialia, 2015, vol. 96, pp. 29 – 32.
4. Dedova E.S., Shadrin V.S., Gubanov A.I., Kulkov S.N. The preparation and structural features of zirconium tungstate possessing abnormal thermal properties. Inorganic Materials: Applied Research, 2014, vol. 5, no. 5, pp. 471 – 475.
5. Kulkov S.N., Dedova E.S., Pedraza F. Erdelyi J. The Influence of temperature on the properties of ZrW₂O₈. Epitoanyag JSBCM, 2014, vol. 66, no. 2, pp. 35 – 37.
6. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 1938, vol. 60 (2), pp. 309–319.
7. Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈. Science, 1996, vol. 272, pp. 90 – 92.
8. Williamson G.K., Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, Acta Metallurgica, 1953, vol. 1(1), pp. 22-31.
9. Fan G.H., Wang Q.W., Geng L., Wang G.S., Feng Y.C. Preparation and characterization of aluminum matrix composites based on Al–WO₃ system. Journal of Alloys and Compounds, 2012, vol. 545, pp. 130 – 134.
10. Laik A., Bhanumurthy K., Kale G.B. Intermetallics in the Al – Zr diffusion zone. Intermetallics, 2004, vol. 12, pp. 69 – 74.

Статья поступила в редакцию 30.05.2016 г.

Шадрин Владимир Сергеевич — ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (634055, Россия, г. Томск, просп. Академический 2/4), инженер; ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет, Физико-технический факультет (634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, дом 36), аспирант, специализируется в области металлических и керамических композитов с регулируемым коэффициентом теплового расширения. E-mail: vshadrin91@gmail.com.

Кульков Сергей Николаевич — ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (634055, Россия, г. Томск, просп. Академический 2/4), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией; ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет, Физико-технический факультет (634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, дом 36), заведующий кафедрой; специалист в области материаловедения металлических и керамических композитов со структурными превращениями. E-mail: kulkov@ispms.ru.

Study of intermetallic compounds formation in aluminum under sintering with zirconium tungstate

V. S. Shadrin, S. N. Kulkov

Al – W – Zr – O materials were synthesized by free sintering of Al – ZrW₂O₈ powder mixture in argon atmosphere near aluminum melting point with varied isothermal holding time. Structure, phase composition and mechanical properties of the materials obtained were investigated. It was shown that during sintering process zirconium tungstate decomposes into constituent oxides and re-synthesis of zirconium tungstate in shape of microfibers proceeds through intermediate stage – formation of WAl₁₂ and ZrAl₃ intermetallic compounds. It was shown that formation of internal residual stresses and decrease of porosity with increasing isothermal holding time lead to increase of hardness of the material.

Keywords: zirconium tungstate, aluminum, composites.

Shadrin Vladimir — Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the RASciences (634055, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4), engineer; National Research Tomsk State University (634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36), faculty of Physics and Engineering, PhD student. E-mail: vshadrin91@gmail.com.

Kulakov Sergei — Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS (634055, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4), Dr.Sci., professor, head of laboratory; National Research Tomsk State University (634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36), faculty of Physics and Engineering, head of Department, specialist in the field of materials science of metal and ceramic composites with structural transformations. E-mail: kulkov@ispms.ru.