

УДК 536.421.5:621.373.826:621.78:669.017:620.18

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ Ti – Al НА ПРОЦЕССЫ ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ И СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

© 2005 С.И. Кузнецов <sup>1</sup>, С.А. Нефедов <sup>2</sup>, А.С. Панин <sup>1</sup>, А.Л. Петров <sup>1</sup>, Е.Ю. Тарасова <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

<sup>2</sup> Самарский государственный университет

Исследованы особенности лазерного спекания и синтеза интерметаллидов в порошковых системах Ti-Al при различном соотношении компонентов смеси. Изучена морфология спечённых образцов в зависимости от марки исходных компонентов, дисперсности порошков и режимов лазерного воздействия. Методами рентгенофазового анализа и оптической металлографии исследован структурно-фазовый состав спечённых композиций. Установлено образование интерметаллидных соединений в зоне лазерного воздействия. Показано, что макро-, микроструктура и фазовый состав продуктов лазерного синтеза определяются режимами лазерной обработки и процентным соотношением компонентов исходной смеси.

### Введение

Жаропрочность, жаростойкость, высокая теплопроводность и малая плотность интерметаллидных соединений системы Ti – Al позволяет использовать их как основу высокотемпературных, радиационноустойчивых покрытий и жаропрочных конструкционных материалов.

В настоящее время основными методами получения алюминидов титана являются методы традиционной металлургии и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Однако получение готовых изделий и покрытий из порошковых материалов наиболее интересным СВС – методом затруднено неконтролируемым распространением волны горения [1].

Проведённые в последние годы исследования показали, что использование способа селективного лазерного спекания порошковых композиций (СЛС) [2] позволяет, в принципе, осуществлять контролируемый синтез интерметаллических соединений, которые образуются только в ограниченной зоне термического воздействия (ЗТВ) [3]. СЛС – метод использует лазер в качестве теплового источника, инициирующего реакцию в исходной смеси. Важной особенностью СЛС является возможность создания изделий заданной

формы при наличии управляющих сканированием лазерного пучка компьютерных программ.

Одной из основных задач СЛС – метода является задача управления структурой продукта. Для её решения необходимо глубокое знание закономерностей и механизмов структурно-фазовых превращений в зоне термического лазерного воздействия. Прежде всего, необходимо ответить на следующие вопросы:

- возможен ли синтез интересующих соединений при лазерном воздействии на порошковые смеси;
- по какому пути идёт реакция синтеза;
- оказывает ли влияние на процесс синтеза экзотермичность/эндотермичность протекающей реакции;
- какова макро- и микроструктура, фазовый состав образующихся продуктов;
- пределы вариаций параметров лазерной обработки – непрерывное или импульсное излучение, мощность (энергия) излучения, скорость сканирования лазерного пучка, степень фокусировки пучка (его диаметр или линейные размеры);
- влияние на структурно-фазовый состав конечного продукта дополнительной обработки (например, классической термической).

В конечном итоге, ответы на эти вопро-

сы дадут возможность прогнозировать ход реакционных процессов и управлять ими. Проведённые ранее исследования показали возможность осуществления лазерного синтеза интерметаллидов в системе Ti-Al и позволили установить некоторые особенности протекания процесса [3,4], однако целостной картины процессов, происходящих при лазерном спекании порошковых систем Ti-Al, в настоящее время нет.

Прогнозирование хода реакционных процессов в указанных композициях затруднено и тем, что известные из диаграммы состояния соединения системы Ti-Al получены в квазиравновесных условиях нагрева. Особенностью же лазерной термообработки материалов является существенная неравномерность условий термического воздействия, что может вызывать значительные отличия в структуре и фазовом составе композиций, полученных методом СЛС, от равновесных.

Цель настоящей работы – исследование особенностей спекания порошковых композиций Ti-Al в зависимости от состава и соотношения компонентов исходной смеси.

### Материалы и методика эксперимента

В экспериментах использовались порошки алюминия марки А97, ПА-4 и титана марки ПТОМ-1, ПТОМ-2 и ПТХ. Важное значение на результаты спекания оказывает размер частиц Ti и Al и насыпная плотность исследуемой смеси. Размер частиц определялся с помощью микротвердомера ПМТ-3. Для измерения насыпной плотности порошок засыпался в цилиндрический сосуд и взвешивался на электронных весах MW-150.

Были изготовлены смеси следующих видов: титан (ПТОМ 2) – алюминий (ПА-4),

титан (ПТОМ 1) – алюминий (А97), титан (ПТХ) – алюминий (А97), титан (ПТОМ 2) – алюминий (А97). Основные результаты получены для смесей титан (ПТОМ 2) – алюминий (А97) – с вариацией содержания алюминия в смесях от 10 до 90 атомных %.

Лазерная обработка порошковых композиций осуществлялась в защитной камере в атмосфере аргона. Обработывался свободно насыпанный слой, толщиной заведомо большей, чем толщина спекаемого слоя. Для обработки использовалось излучение непрерывного YAG:Nd-лазера ЛТН-103 (длина волны излучения  $\lambda = 1,06$  мкм, максимальная мощность излучения  $P = 150$  Вт). Мощность излучения на поверхности образцов в экспериментах не превышала 50 Вт. Для фокусировки излучения использовались линзы из стекла К8 с фокусным расстоянием  $f = 220$  мм и  $f = 400$  мм. Диаметр пятна фокусировки  $d$  менялся в пределах 1,5 – 10 мм. Скорость перемещения лазерного пучка относительно обрабатываемого материала  $v$  варьировалась в пределах 2 – 13 мм/с.

Обработка проводилась в среде аргона.

Размеры зон термического влияния (ЗТВ) измерялись с помощью микрометра и микроскопа МБС-9.

Микротвердость спечённых материалов измерялась по стандартной методике на приборе ПМТ-3. Качественный рентгенофазовый анализ зон лазерного воздействия проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3 на  $K\alpha$  – излучении меди.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В экспериментах использовались порошки Ti и Al разного гранулометрического состава с частицами сферической формы. В таблице 1

Таблица 1. Характеристики исследуемых порошков

№ п/п	Порошок	Размер частиц, мкм	Насыпная плотность $\rho_n, \text{г/см}^3$	Пористость, П
1	Титан ПТОМ-1	$26 \pm 13$	1,14	0,75
2	Титан ПТОМ-2	$40 \pm 18$	1,45	0,68
3	Титан ПТХ	$231 \pm 60$	1,29	0,72
4	Алюминий ПА-4	$23 \pm 3$	---	
5	Алюминий А97	$55 \pm 20$	1,27	0,53

приведены некоторые характеристики использованных в экспериментах порошков.

Под насыпной плотностью и пористостью по определению принимаются следующие величины:  $\rho_n = m_n/V_n$ ;  $\Pi = 1 - \rho_n/\rho$ , где  $\rho$  – плотность соответствующего беспористого материала,  $m_n$  и  $V_n$  – масса порошка и соответствующий ей объём. В смесях пористость определяется с учётом весовых пропорций входящих порошков.

Насыпная плотность смесей в диапазоне содержания Ti 10 – 80% колебалась от 1,17 г/см<sup>3</sup> до 1,37 г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, важные для процесса лазерного термического синтеза характеристики порошковых смесей, такие как плотность, пористость, гранулометрический состав, а также содержание примесей, существенно зависят от марки порошков. Это должно сказываться на процессе спекания смесей и синтеза интерметаллидов.

Отметим, что для всех использованных марок порошков, во всём диапазоне изменения соотношения Ti/Al, при любых значениях мощности излучения, скорости обработки и диаметра пучка не наблюдалось инициации волны самораспространяющегося синтеза.

В зависимости от режимов лазерной обработки при всех процентных соотношениях исходных компонентов синтезированные образцы по макроструктуре можно разделить на три основных группы (рис. 1):

1. С ровной поверхностью без оплавления, равномерные по толщине и ширине ЗТВ (рис. 1 а).

2. Неравномерные по толщине и ширине (“чешуйчатые”). Незначительное оплавление поверхности наблюдается к концу каждой чешуйки (рис. 1 б).

3. Заметное оплавление по центру про-

хода с прилегающей спечённой ЗТВ (рис. 1 в).

Отмеченное различие в макроструктуре связано с различием температурных полей, устанавливающихся в процессе обработки. В случае ровных образцов спекание проходит в условиях установившегося температурного поля. При этом температура в зоне лазерного воздействия ниже температуры плавления титана (1668 °С), но превышает температуру плавления алюминия. В этом случае реализуется режим спекания в классическом смысле этого понятия.

Периодическое образование чешуек обусловлено периодическим изменением температуры из-за постепенного разогрева поверхностного слоя до температуры плавления титана, действием в этой зоне сил поверхностного натяжения и термических напряжений, возникающих при остывании. Частота образования чешуек определяется плотностью мощности излучения  $q$  и скоростью сканирования луча  $v$ : чем больше  $q$  при заданной  $v$ , тем выше частота.

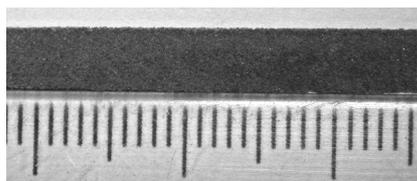
При нагреве поверхности лазерным излучением до температуры, достаточной для плавления титана, образуется устойчивая дорожка расплава. Причём равномерность расплава зависит, как установлено, от следующих факторов: марок порошков титана и алюминия (особенно титана), их грануляции и соотношения Ti/Al в смеси.

Наряду с параметрами лазерной обработки на тип полученной спечённой композиции существенно влияют дисперсность исходных порошков и разница в диаметрах частиц компонентов смеси (рис. 2):

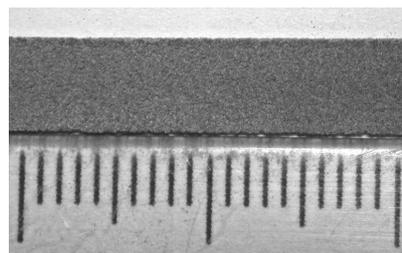
- В области примерно равных размеров частиц Al и Ti тип композиции определяется поведением преимущественно Al – составляющей;



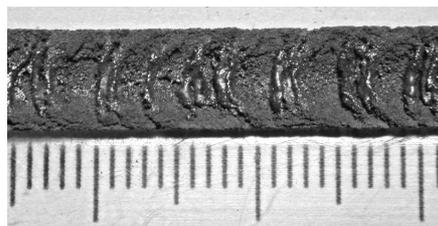
Рис. 1. Внешний вид спеченных образцов: а – с ровной поверхностью; б – “чешуйчатые”; в – с оплавлением



ПТОМ-2 ( $40 \pm 18$ ) + А97 ( $55 \pm 20$ )



ПТОМ-1 ( $26 \pm 13$ ) + А97 ( $55 \pm 20$ )



ПТОМ-1 ( $26 \pm 13$ ) + ПА-4 ( $23 \pm 3$ )



ПТХ ( $231 \pm 60$ ) + ПА-4 ( $23 \pm 3$ )

Рис. 2. Внешний вид спечённых образцов в зависимости от дисперсности порошков (исходная смесь 50 % Ti + 50 % Al)

- смеси с относительно мелкими частицами алюминия склонны к образованию некачественных композиций – “чешуйчатых” и переплавленных.

Влияние на морфологию спечённых композиций дисперсности исходных порошков связано с различной, зависящей от размеров составляющих их частиц, степенью “расплавленности”, а также с площадью контактов между частицами Al и Ti, которые определяют реакцию способность смеси.

Наконец, на процесс спекания оказывает влияние отношение Ti/Al. Здесь нужно отметить, что существует такое отношение Ti/Al, при котором не происходит образования чешуи во всём диапазоне  $q$  и  $v$ . В этом случае в результате спекания образуются либо композиции типа 1 (рис. 1 а), либо при определённых  $q$  и  $v$  получаем равномерное оплавление смеси. Причём указанное соотношение зависит от марки порошков. К примеру, для ПТОМ-1 и ПА – 4 содержание алюминия должно быть в пределах 50 – 60% ат. Для ПТОМ-2 и А97 композиции типа 1 образуются при содержании алюминия 60 – 70% ат. Связано ли подобное отличие с химическим составом порошка или с другими факторами (например, размером гранул и насыпной плотностью), достоверно ответить пока нельзя.

При содержании в исходной композиции

алюминия выше 70% ат., как правило, образуется сплавленный слой, имеющий характерный вид сварного шва.

Из сказанного следует, что “оптимальных режимов вообще”, то есть режимов, по которым гарантированно реализуется тот или иной вариант селективного лазерного спекания, не существует. Оптимизация должна проводиться для конкретных марок используемых порошков.

Для практической реализации СЛС необходимо знать диапазоны изменений  $P$ ,  $d$  и  $v$ , в которых реализуется тот или иной режим спекания. Прежде всего, определить границу между режимами 1 и 2. С нашей точки зрения, при обработке непрерывным излучением для этой цели наиболее удобны номограммы вида  $q(t)$ , где  $t = d/v$ , так как они включают все варьируемые параметры обработки.

На рисунке 3 представлены номограммы  $q(t)$ , характеризующие критические интенсивности плотности мощности в зависимости от времени обработки для смесей с содержанием 34% ат. Ti и 42% ат. Ti. Соответствующие кривые разделяют области, в которых осуществляются режимы спекания 1 (область 1 на графике) и 2 (область 2).

Кривые аппроксимации соответствуют функциональным зависимостям  $q = f(t)$ :

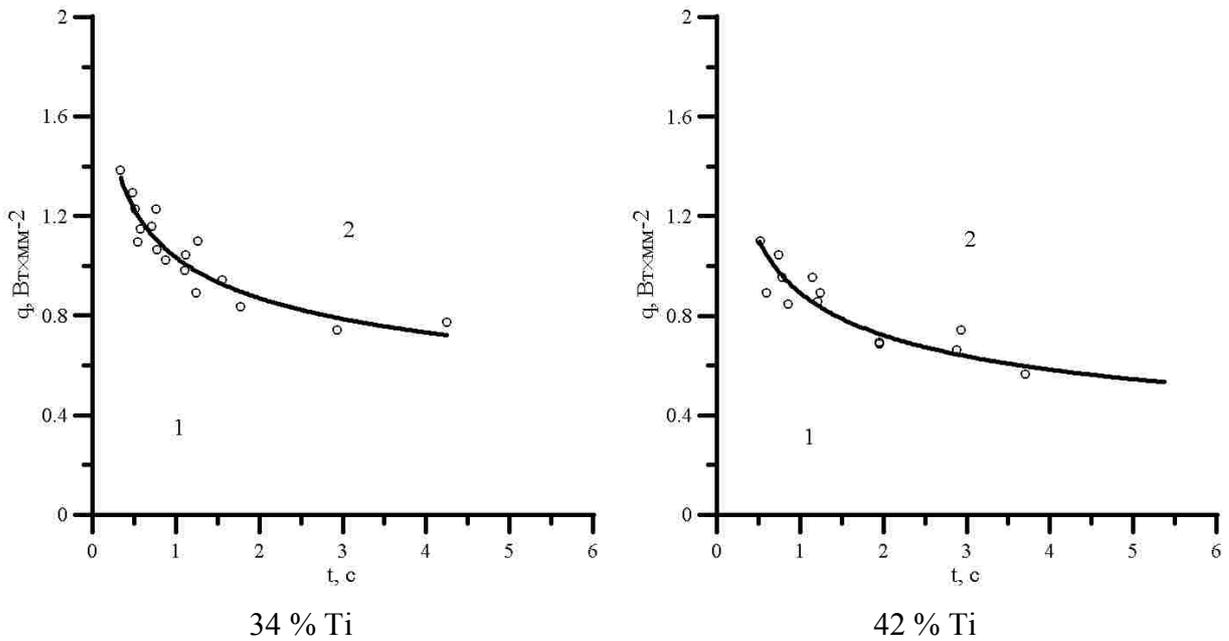


Рис. 3. Номограммы "критическая плотность мощности – время воздействия"

Для 34 % Ti  $q = C_1 \times t^{-0.25}$  (1)

Для 42 % Ti  $q = C_2 \times t^{-0.31}$  (2),

где  $C_1 \approx C_2 \approx 1$ .

На рисунке 4 представлен вид соответствующих функций, продолженных в область малых времён воздействия, без экспериментальных точек.

Как следует из рис. 3 и 4 для осуществления стабильного и хорошо контролируемого процесса спекания лучше всего работать в области малых интенсивностей и малых ско-

ростей.

Существенную информацию о характере протекающих процессов спекания можно получить в результате анализа геометрических характеристик зон лазерного воздействия – глубины и ширины ЗТВ.

На рисунке 5 представлена зависимость ширины спекенной дорожки от концентрации Ti в смеси. Обработка исходных композиций Ti – Al проводилась со скоростью 2 мм/с.

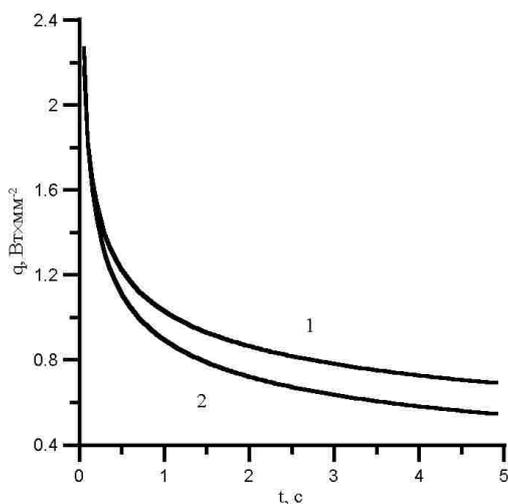


Рис. 4. Экстраполяционные номограммы плотность мощности – время воздействия: 1 – 34 % Ti; 2 – 42 % Ti

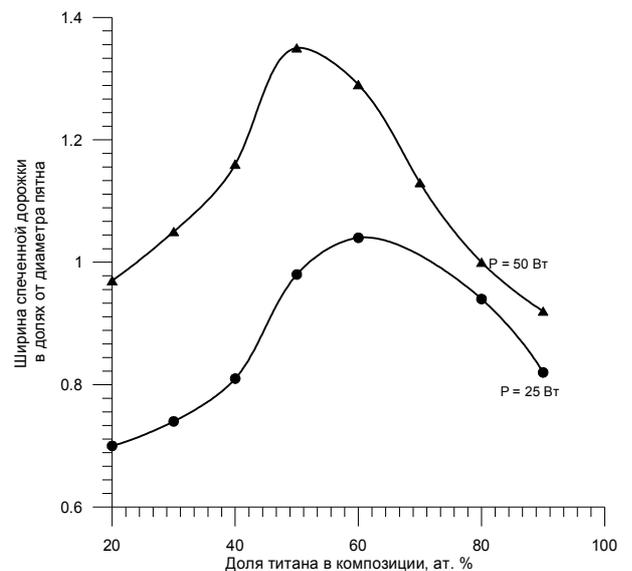


Рис. 5. Зависимость относительной ширины зоны спекания от содержания титана в исходной смеси (ПТОМ-1 + ПА-4)

За единицу ширины дорожки принят диаметр пятна лазерного излучения на поверхности обрабатываемого порошка. Из рисунка видно, что для большинства смесей при мощности излучения 50 Вт ширина спечённого слоя больше диаметра пятна, тогда как при мощности 25 Вт ширина спеченной дорожки близка к единице только для диапазона концентраций 40 – 50 ат. % Ti. Для этого же диапазона концентраций получаются наиболее ровные спеченные дорожки без чешуек.

Ширина и глубина зоны термического лазерного воздействия в общем случае зависит как от параметров лазерной обработки, так и от отражательной способности, плотности и теплофизических свойств обрабатываемого материала.

Известно также, что при малых скоростях лазерной обработки ЗТВ может быть заметно больше диаметра пятна. Поэтому нельзя однозначно связывать увеличение ширины ЗТВ при увеличении содержания титана в исходной смеси с экзотермическим характером реакции образования интерметаллидов. Относительные значения ширины спечённой дорожки и значительное их различие при разных мощностях обработки в левой части графика на рис. 5 могут объясняться большим содержанием легкоплавкого алюминия в составе смеси, а также разным распределением интенсивности излучения по диаметру лазерного пятна при различной мощ-

ности излучения. Кроме того, различие в диаметрах лазерного пучка эквивалентно разной скорости обработки. Однако характер увеличения ЗТВ с ростом содержания титана и её величина при доле титана больше 40% указывает на дополнительный энергозатратный вклад в зону лазерного воздействия, связанный с экзотермичностью реакций образования интерметаллидов.

На преобладающее влияние теплопроводности при формировании ЗТВ указывает правая часть графика на рис. 5. Видно, что при содержании алюминия менее 30% относительные размеры ширины ЗТВ при разных мощностях излучения становятся примерно равными.

Металлографический и рентгеновский анализы показали, что образование заметного количества интерметаллидов происходит только при плавлении алюминия.

В композициях, спечённых по типу 1, формируется система  $Al_3Ti - Al - Ti$  (рис. 6) при любом соотношении компонентов исходной смеси. Содержание  $Al_3Ti$  в образцах зависит от режимов обработки: при увеличении плотности мощности и фиксированной скорости обработки количество интерметаллида увеличивается; аналогичная зависимость наблюдается при уменьшении скорости и фиксированной  $q$ . Линии остальных интерметаллидов (если они присутствуют в составе композиций) на дифрактограммах находятся на уровне колебаний фона. Не выявлено какой-либо очевидной зависимости между фазовым составом образцов и дисперсностью исходных порошков.

При многократной лазерной обработке содержание интерметаллида резко увеличивается, но полностью перевести титан и алюминий в интерметаллические соединения только лазерной обработкой не удаётся.

В композициях, спечённых по типу 2 (с частичным расплавлением гранул титана), состав интерметаллидных фаз зависит от соотношения Ti/Al в исходной смеси.

В образцах с содержанием титана 70% – 90 % идёт преимущественное образование соединения  $AlTi_3$ , линии которого наряду с линиями чистого Ti присутствуют на соответствующих дифрактограммах (рис. 6). На диф-

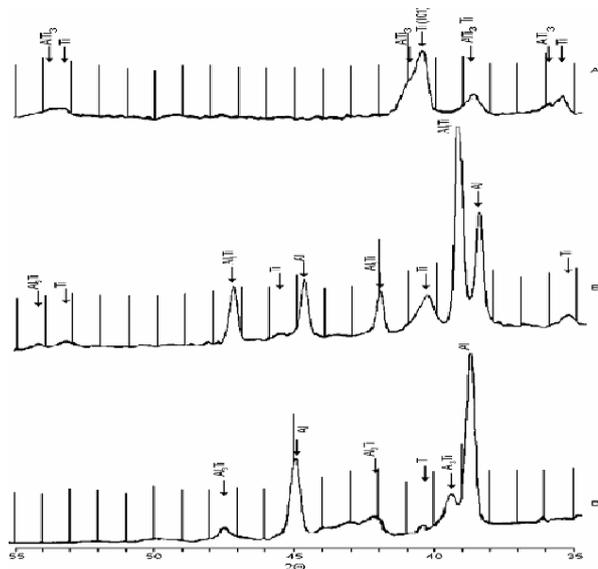


Рис. 6. Дифрактограммы спечённых образцов: а – 90% Ti; б – 50% Ti; в – 30% Ti

рактограммах образцов с содержанием Ti 50%-80% появляются линии, которые могут быть идентифицированы как линии соединения TiAl. На всех дифрактограммах отмечаются линии интерметаллида Al<sub>3</sub>Ti, интенсивность которых увеличивается с ростом процентного содержания Al в исходной смеси.

С ростом содержания алюминия происходит формирование полной системы линий алюминия и падение интенсивности линий интерметаллидов и Ti.

В образцах, с содержанием алюминия выше 70% наблюдается выделение избыточного чистого алюминия в виде застывших капель. Здесь нужно отметить, что при таких же параметрах лазерной обработки спекания порошка чистого алюминия практически не происходит. То есть, в данном случае образование интерметаллидного соединения (Al<sub>3</sub>Ti) и теплота реакции играют существенную роль в формировании макроструктуры спечённой композиции.

Поскольку спеченные образцы характеризуются значительной пористостью, получить картину зерен методами классической металлографии не удалось. В этих условиях дюрOMETрическую методику пришлось применять “вслепую”, без фиксации принадлежности места попадания индентора на участок той или иной фазы, зерна или фрагмента зерна. Тем не менее, значения микротвердости, полученные на разных образцах, показали уверенное совпадение. Это позволило построить карту значений микротвердости, где

цифры показывают число совпадений на каждом отдельном образце, в рамках стандартной для методики 5%-ной погрешности (рис. 7).

Закономерное совпадение значений микротвердости от образца к образцу говорит о том, что размеры отдельных фазовых составляющих смеси порядка (или немного больше) размеров индентора микротвердомера, т.е. десятки микрометров. В то же время они, по крайней мере, меньше миллиметра, о чем свидетельствует достаточно симметричный вид рентгеновских линий.

Высокие и далеко отстоящие друг от друга значения микротвердости в образцах, богатых титаном, говорят о том, что это, по-видимому, значения микротвердости интерметаллидов. Близко расположенные малые значения в богатых алюминием образцах могут свидетельствовать о преобладании квазинепрерывных наборов твердых растворов на основе алюминия в этих объектах.

## Выводы

Лазерная обработка порошковых смесей Ti – Al в свободном состоянии в исследованном диапазоне режимов обработки не приводит к возникновению самораспространяющейся волны горения при любых соотношениях компонентов.

В зависимости от режимов лазерной обработки при всех процентных соотношениях исходных компонентов синтезированные об-

Al %	P, Вт	99,1	106,8	115,5	125,4	136,5	149,2	163,8	180,5	200,0	211,0	222,9	249,9	265,2	282,1	300,6	321,0	368,4	427,3	>500
		10	52																	
20	52																			
	26																			
30	52																			
	26																			
40	52																			
	26																			
50	52																			
	26																			
60	52																			
	26																			
70	52																			
	26																			
80	52																			
	26																			

Рис. 7. Микротвердость спечённых образцов при различных соотношениях компонентов смеси

разцы по морфологии поверхности можно разделить на три основных группы:

- с ровной поверхностью без оплавления, равномерные по толщине и ширине ЗТВ;
- неравномерные по толщине и ширине (“чешуйчатые”), незначительное оплавление поверхности наблюдается к концу каждой чешуйки;
- с оплавлением по центру ЗТВ.

Тип спекаемой композиции определяется температурными полями, которые устанавливаются в процессе обработки. Кроме того, на морфологию спечённых композиций оказывают влияние дисперсность и марка исходных порошков.

Экзотермический характер реакций образования интерметаллидов до определённой степени влияет на макроструктуру поверхности спечённых композиций и размеры зоны термического воздействия, однако преобладающее значение для формирования ЗТВ имеют параметры лазерной обработки и теплофизические характеристики исходной смеси.

Образование заметного количества интерметаллидов при лазерном воздействии происходит только в зоне лазерного пучка и небольшой по размерам (до 0,3d) ЗТВ и только при плавлении алюминия.

Стехиометрический состав интерметаллидов, образующихся при лазерном синтезе, отличается от стехиометрии исходной смеси, что обусловлено неполным участием в реакции её компонентов:

- при плавлении обоих компонентов

смеси конечный состав композиции зависит от их соотношения: при преобладании Ti образуется соединение  $AlTi_3$ ; в области примерно равных концентраций образуется TiAl; при избытке Al образуется  $Al_3Ti$ ;

- если температура спекания ниже температуры плавления Ti формируется система  $Al_3Ti - Al - Ti$  при любых соотношениях Ti/Al.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия синтеза сжиганием. Под ред. М. Коидзуми. Пер. с япон. к.ф.-м.н. А.В. Хачояна. М: Мир, 1998.
2. Гуреев Д.М., Петров А.Л., Шишковский И.В. Селективное лазерное спекание биметаллических порошковых композиций // Физика и химия обработки материалов. 1997. №6.
3. Морозов Ю.Г., Неведов С.А., Панин А.С., Петров А. Л., Шишковский И. В. Исследование условий селективного лазерного спекания в порошковой системе Al-Ti // Изв. Академии наук. 2002. Сер. Физическая. Т. 66. № 8.
4. Неведов С.А., Панин А.С., Петров А.Л., Тарасова Е.Ю., Шишковский И.В. Исследование условий образования интерметаллидов системы Ti-Al при лазерной обработке порошковых композиций // Физика прочности и пластичности материалов: Сб. тезисов и докладов XV Международной конференции (30 сентября – 3 октября 2003 г., г. Тольятти) ТГУ. Тольятти. 2003.

## DEPENDENCE OF LASER SINTERING PROCESS AND INTERMETALLIC SYNTHESIS ON COMPOUND OF POWDERED SYSTEM Ti-Al

© 2005 S.I. Kuznetsov<sup>1</sup>, S.A. Nefedov<sup>2</sup>, A.S. Panin<sup>1</sup>, A. L. Petrov<sup>1</sup>, E.Yu. Tarasova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Samara Branch of Physics Institute named for P.N. Lebedev of Russian Academy of Sciences

<sup>2</sup> Samara State University

Features of laser sintering and intermetallic compounds synthesis in Ti-Al powdered systems with variable component correlations are studied. Morphology of sintered specimens is investigated as depended on initial components sort, powders dispersity and parameters of laser treatment. Structure and phase content of sintered products are examined by X-ray analysis and optical metallography methods. Formation of intermetallic compounds in a laser influence zone is established. It is shown that macro-, microstructure and phase content of laser synthesis products are defined by parameters of laser processing and components correlation in the initial powder mixture.