

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА В ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ ТИТАНА, УГЛЕРОДА И АЛЮМИНИЯ*

Г.А. Прибытков, И.А. Фирсина, В.В. Коржова, А.В. Барановский, М.Г. Криницын

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового элементного анализа исследованы продукты синтеза в волновом режиме горения реакционных порошковых смесей титана, углерода (сажи) и алюминия. Установлено влияние соотношения углерода и алюминия в реакционных смесях на температуру горения, фазовый состав и структуру продуктов синтеза. Основной фазой в продуктах синтеза является карбид титана, размер частиц которого в структуре композита монотонно уменьшается по мере уменьшения соотношения углерода и алюминия в реакционных смесях, что является следствием снижения температуры горения. На основе результатов структурных исследований синтезированных композитов обсуждены перспективы их практического применения в качестве фидстоков для напыления и наплавки покрытий, а также в виде объемных материалов после компактирования методами горячего прессования и искрового плазменного спекания.

Ключевые слова: порошковые смеси титана, углерода, алюминия, синтез, температура горения, композит, микроструктура, фазовый состав.

Введение

Алюминиды титана являются перспективными материалами для современной техники, сочетающими высокую удельную прочность, особенно при высоких температурах, коррозионную и окислительную стойкость. Наибольший интерес в качестве конструкционных представляют материалы на основе алюминидов Ti_3Al и $TiAl$ [1]. Рациональным легированием удается уменьшить присущую алюминидам титана хрупкость и получить приемлемую для практического использования пластичность [2, 3]. Практический интерес представляют композиты на основе алюминидной матрицы, упрочненной дисперсными частицами тугоплавких соединений [4], первым кандидатом среди которых следует признать кубический карбид титана [5]. TiC имеет высокую температуру плавления и рекордную среди металлических карбидов твердость, а также хорошую совместимость с большинством металлических матриц, в которых присутствует в виде равноосных включений. Установлено полезное влияние дисперсного карбида на износостойкость алюминидных покрытий на титановом сплаве, нанесенном методом лазерной наплавки [6, 7].

В тройной системе $Ti-C-Al$ происходит активное химическое взаимодействие компонентов, следствием чего является существование множества двойных и тройных соединений, среди которых карбид титана обладает наибольшей отрицательной энергией Гиббса [8]. Поэтому карбид титана образуется в тройных сплавах даже при малом содержании титана и углерода. Благодаря высокой температуре плавления он не разлагается при введении в виде порошка в металлический расплав и используется при литье алюминиевых сплавов в качестве модификатора для измельчения структуры отливок [9, 10].

Для получения алюминидов титана и композитов на их основе широко применяются порошковые технологии: свободное спекание, электроискровое спекание, горячее прессование (HIP). Фазовый состав материалов, получаемых спеканием, помимо элементного состава порошковых смесей, зависит от температурно-временных режимов. Благодаря отрицательным энтальпиям образования двойных и тройных промежуточных соединений в системе $Ti-C-Al$ для получения сплавов широко используется самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в реакционных порошковых смесях. В смесях, содержащих порошки титана и углерода в эквивалентном соотношении, синтез в режиме волнового горения идет при содержании алюминия до 50 мас.% [11]. Основными продуктами синтеза при этом являются карбид титана и алюминий, образующий металлическую связку. Обширные исследования продуктов СВС проведены на составах, соответствующих тройным соединениям Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC – так называемым МАХ-фазам [12, 13]. Эти соединения обладают уникальным сочетанием свойств металлов и керамики (высокая электро- и теплопроводность, пластичность, стойкость к тепловому удару, способность к механи-

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0005.

ческой обработке, низкая плотность, малый коэффициент термического расширения, высокая окислительная стойкость и прочность). Использование энергоэкономичного СВС для получения МАХ-фаз кажется заманчивым, однако получить однофазный целевой продукт в сугубо неравновесных условиях синтеза невозможно. Среди побочных фаз основным является карбид титана из-за большой отрицательной энергии Гиббса. Для того чтобы избавиться от побочных фаз в СВС-продуктах, варьируют элементный состав реакционных порошковых смесей или применяют механоактивацию [14, 15]. В случае СВС с последующим приложением давления фазовый состав продуктов синтеза можно регулировать, изменяя время задержки приложения давления после завершения реакции синтеза [16].

Представляется важным в научном и прикладном отношении исследование СВС-продуктов в трехкомпонентных смесях для составов, находящихся в «титановом углу» равновесной диаграммы. Исходя из опубликованных данных о фазовом составе продуктов СВС в смесях Ti–C–Al, карбид титана присутствует при любом содержании титана. Обладая высокой твердостью и равноосной формой частиц, TiC может служить дисперсной упрочняющей фазой в СВС-композитах с матрицами из алюминидов титана или тройных соединений (например, упомянутых выше МАХ-фаз).

В настоящей работе исследован фазовый состав и структура продуктов СВС в реакционных смесях Ti–C–Al, шихтовый состав которых рассчитывался исходя из предположения образования двухфазного продукта TiC + Ti₃Al. Практическая цель работы – на основе фазового состава и структуры полученных СВС-продуктов оценить перспективы их применения (например, в качестве порошковых фидстоков для получения объемных материалов различными методами компактирования, а также для напыления и наплавки износостойких покрытий).

Материалы и методики исследований

Реакционные смеси готовили из порошков титана (ТПП-8, < 160 мкм, 99.4%), алюминия (ПА-4, < 100 мкм, 99.3%) и технического углерода (сажи) марки П-803. Порошки смешивали 4 ч всухую и прессовали в цилиндрические образцы Ø20×25 мм пористостью 35–38%. С целью измерения температуры горения посередине высоты прессовки просверливали глухое отверстие диаметром 2 мм, в которое помещали спай термопары BP5-BP20 с диаметром термоэлектродов 100 мкм. Максимальную температуру при прохождении фронта горения определяли из термограмм автоматической записи сигнала с термопары.

Шихтовой состав реакционных смесей и результаты расчета содержания фаз (при условии отсутствия в продуктах синтеза других фаз кроме TiC и Ti₃Al) приведены в табл. 1. При расчете предполагалось, что весь углерод уходит в карбид титана эквивалентного состава. Содержание титана – основного компонента в реакционных смесях – было практически постоянным, а соотношение углерода и алюминия изменялось в широком интервале за счет монотонного уменьшения содержания углерода при одновременном увеличении содержания алюминия.

Таблица 1

Состав реакционных смесей и целевой фазовый состав

Номер состава	Гипотетический целевой состав продуктов СВС	Содержание в смесях, вес. %		
		C	Ti	Al
1	TiC + 10 мас. % Ti ₃ Al	18	80.4	1.6
2	TiC + 20 мас. % Ti ₃ Al	16	80.8	3.2
3	TiC + 30 мас. % Ti ₃ Al	14	81.3	4.7
4	TiC + 40 мас. % Ti ₃ Al	12	81.7	6.3
5	TiC + 50 мас. % Ti ₃ Al	10	82.1	7.9
6	TiC + 60 мас. % Ti ₃ Al	8	82.5	9.5

Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0.5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. Полученные пористые спеки дробили с рассевом на фракции. Гранулы композиционных порошков были исследованы на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН и Материаловедческого центра коллективного пользования Томского госуниверситета методами оптической микроскопии (AXIOVERT–200 MAT, «Zeiss», Germany), растровой электронной мик-

роскопии (EVO 50, «Zeiss», Germany) и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD-6000, CuK_α -излучение.) Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Результаты и их обсуждение

Было установлено, что на прессованных образцах всех исследованных смесей наблюдается устойчивое горение в волновом режиме. Результаты измерения температуры горения приведены на рис. 1. Температура горения монотонно снижается при уменьшении в смесях содержания угле-

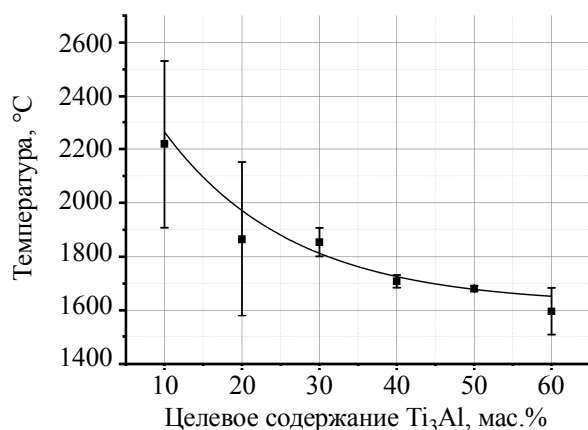


Рис. 1. Зависимость температуры горения в волновом режиме от гипотетического целевого состава продукта синтеза

рода с одновременным увеличением содержания алюминия. Большой разброс значений для составов с 10 и 20% Ti_3Al объясняется разрушением термоэлектродов при прохождении высокотемпературного фронта через незащищенный спай. Причины монотонного снижения температуры на фронте и влияние температуры горения на структуру продуктов синтеза будут обсуждены ниже.

Рентгенограммы, снятые с гранул размером <125 мкм, приведены на рис. 2, а результаты их обработки с целью определения фазового состава – в табл. 2. Видим, что карбид титана является основной фазой в продуктах синтеза. При этом его содержание монотонно уменьшается с 93.8 до 41.6%. Алюминид титана Ti_3Al , образование которого предполагалось при расчете элементного состава реакционных смесей, обнаружен в небольшом количестве (от 0.3 до 9.8 мас.%) в про-

дуктах горения только в трех из шести исследованных составов. Также в продуктах синтеза присутствуют в разных сочетаниях два тройных соединения (Ti_3AlC и Ti_3AlC_2). В отличие от карбида титана монотонной зависимости содержания остальных фаз от состава реакционных смесей не наблюдается. Возможные причины – характер температурных зависимостей энергий Гиббса различных фаз и неравновесные условия фазообразования.

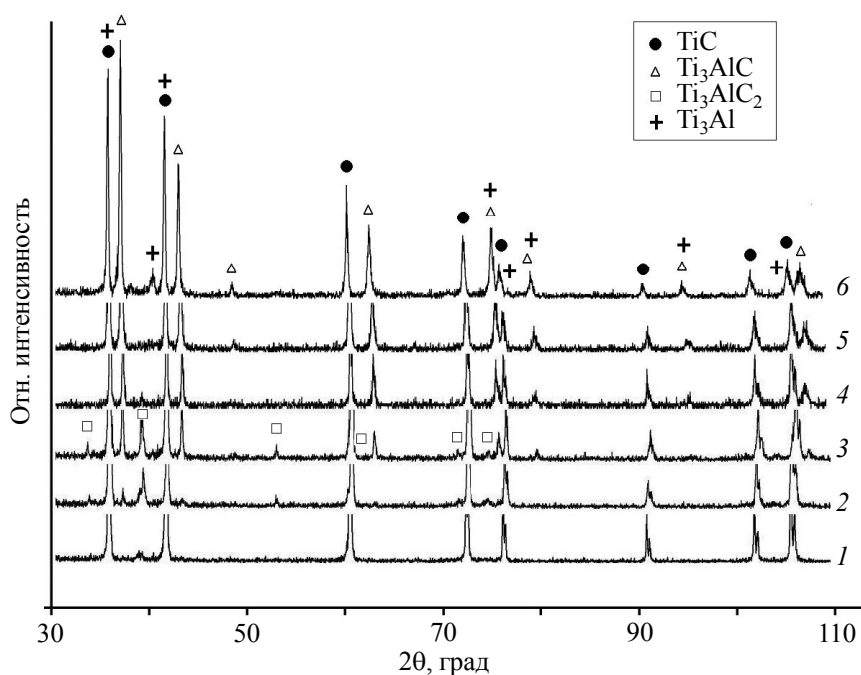


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов СВС в реакционных смесях Ti–C–Al составов, соответствующих гипотетическому содержанию алюминид Ti_3Al , мас. %: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60

Таблица 2

Фазовый состав продуктов СВС в реакционных смесях Ti–C–Al

Номер состава (табл. 1)	Гипотетический целевой состав	Фактический фазовый состав продуктов СВС, мас.%			
		TiC	Ti ₃ AlC	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ Al
1	TiC+10 вес.% Ti ₃ Al	93.8	1.4	4.8	-
2	TiC+20 вес.% Ti ₃ Al	85.2	0.7	13.7	0.3
3	TiC+30 вес.% Ti ₃ Al	74.4	11.7	9.4	4.4
4	TiC+40 вес.% Ti ₃ Al	61.3	38.7	-	-
5	TiC+50 вес.% Ti ₃ Al	50.4	49.6	-	-
6	TiC+60 вес.% Ti ₃ Al	41.6	48.6	-	9.8

Характерная морфология гранул, полученных при дроблении СВС-спеков, приведена на рис. 3. На изломах видны выступающие частицы различного размера и формы: крупные ограненные и мелкие равноосные без признаков огранки. Более детальная информация о структуре СВС-композитов получена на РЭМ-изображениях нетравленных шлифов. Благодаря фазовому контрасту на изображениях в обратно рассеянных электронах (рис. 4) и с использованием результатов рентгеноструктурного анализа (табл. 2) можно провести предварительную идентификацию фаз. СВС-продукт с целевым содержанием 10% Ti₃Al состоит из крупных зерен карбида, в тройных стыках которых находится МАХ-фаза Ti₃AlC₂ с характерной полосчатой структурой (рис. 4, а).

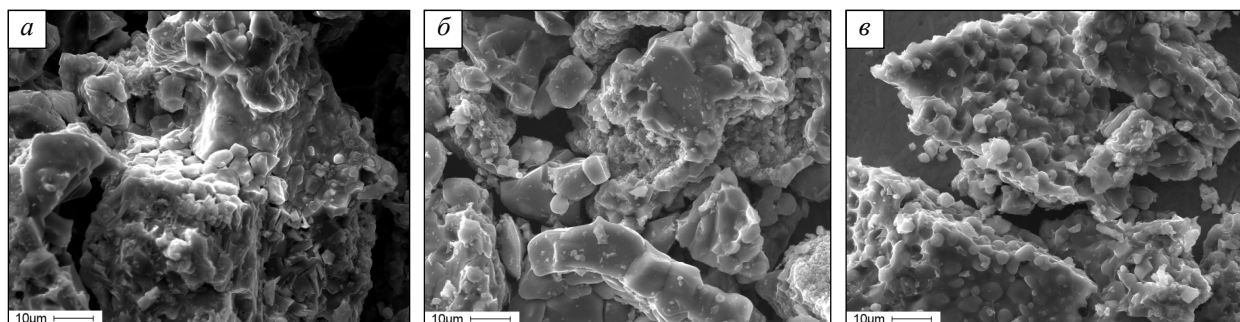


Рис. 3. Морфология гранул, полученных дроблением спеков – продуктов синтеза с гипотетическим целевым содержанием Ti₃Al (вес.%): а – 10; б – 30; в – 50

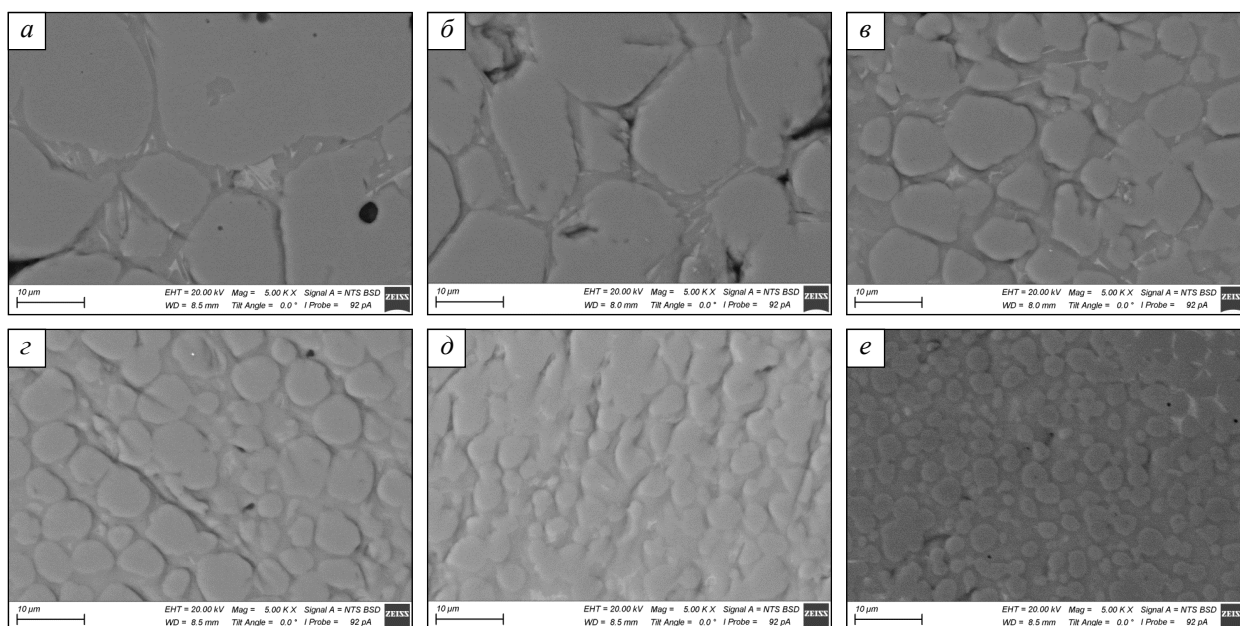


Рис. 4. Микроструктура гранул – продуктов синтеза с гипотетическим целевым содержанием Ti₃Al (вес.%): а – 10; б – 20; в – 30; г – 40; д – 50; е – 60

По мере увеличения целевого содержания Ti_3Al (рис. 4, б–е) размер карбидных зерен монотонно уменьшается, а толщина межкарбидных прослоек растет как результат уменьшения содержания карбида в продуктах СВС с 93.8 до 41.6% (см. табл. 2). Уменьшение размера карбидных зерен является следствием уменьшения температуры горения, что является типичной зависимостью для подавляющего большинства СВС-композитов «карбид титана – металлическая связка» [11, 17, 18].

РЭМ-изображения в излучениях элементов (рис. 4 и 5) подтверждают результаты предварительной идентификации фаз. Крупные зерна на рис. 5 и 6 не содержат алюминия, который сосредоточен в межкарбидных прослойках. Таким образом, можно считать окончательно установленной природу зерен (карбид титана) и межкарбидных прослоек (соединения Ti_3AlC_2 и (или) Ti_3AlC). В СВС-продукте состава № 3 содержание двух соединений примерно одинаково (9.4 и 11.7%), но различить их в межкарбидных прослойках СВС-продукта состава № 3 по изображениям в излучениях элементов невозможно из-за недостаточного разрешения.

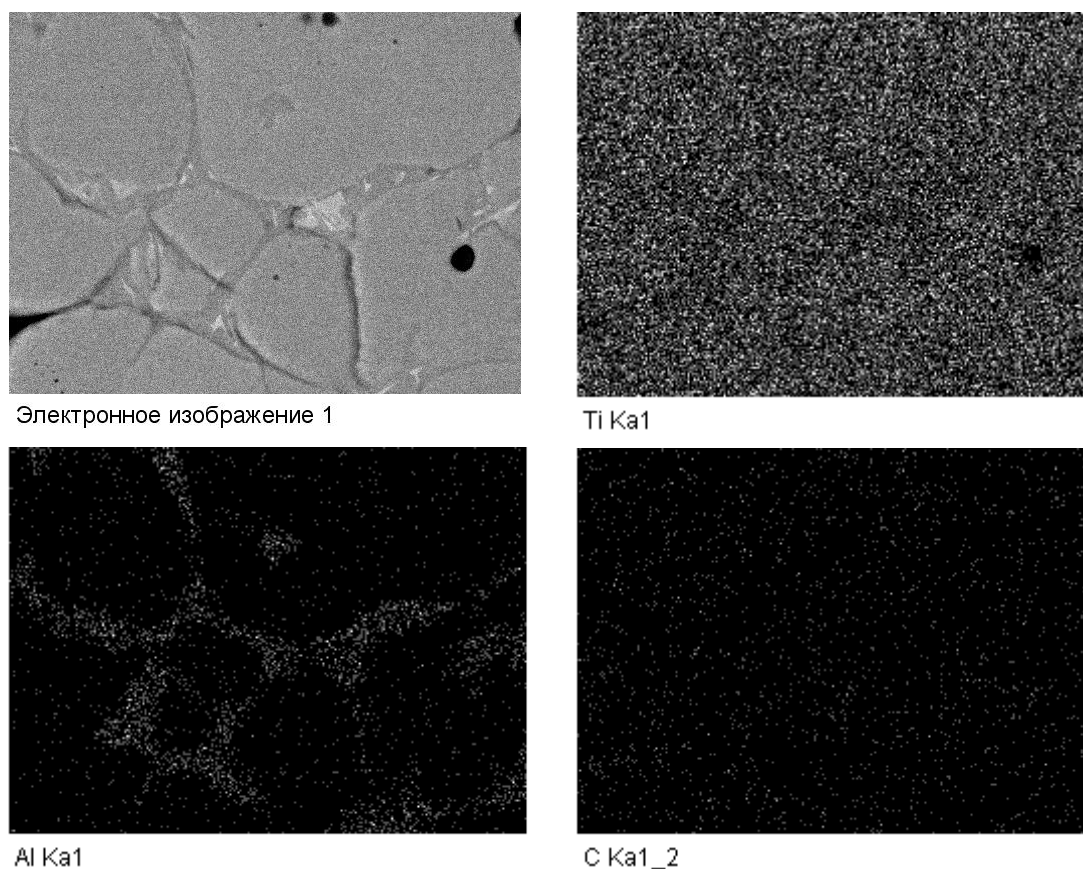
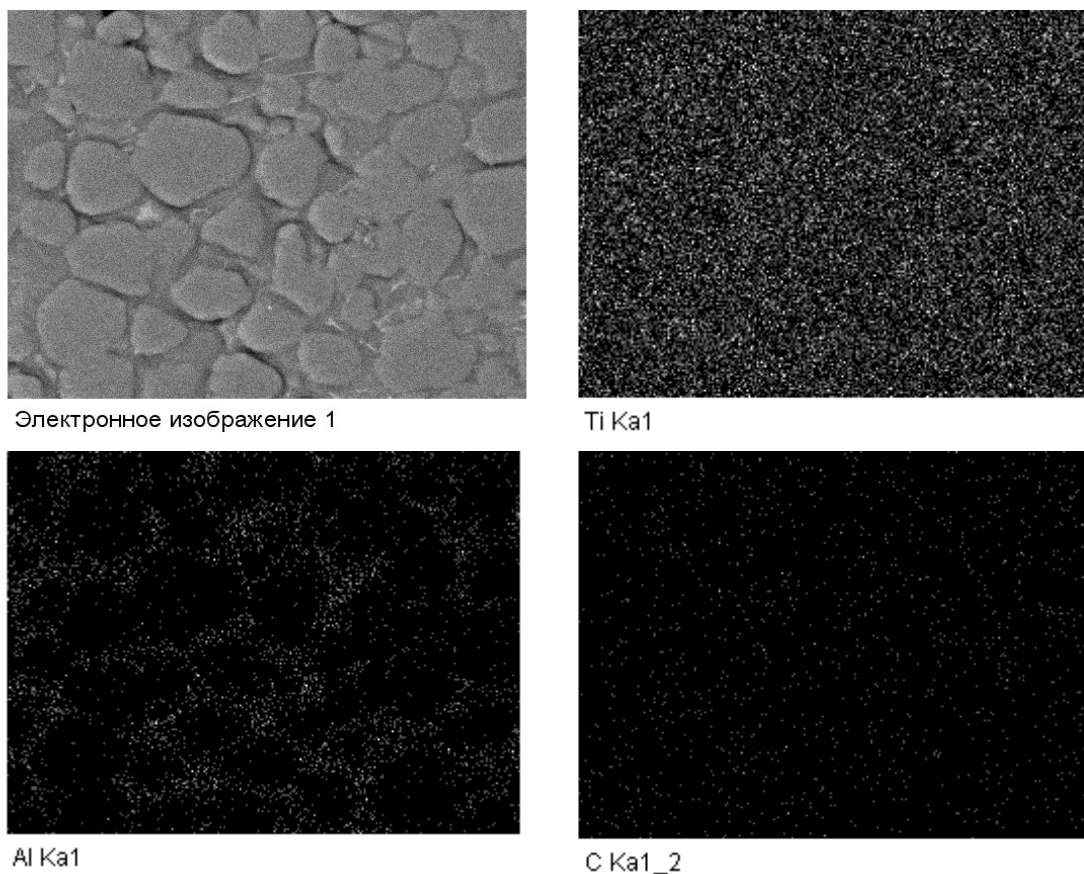
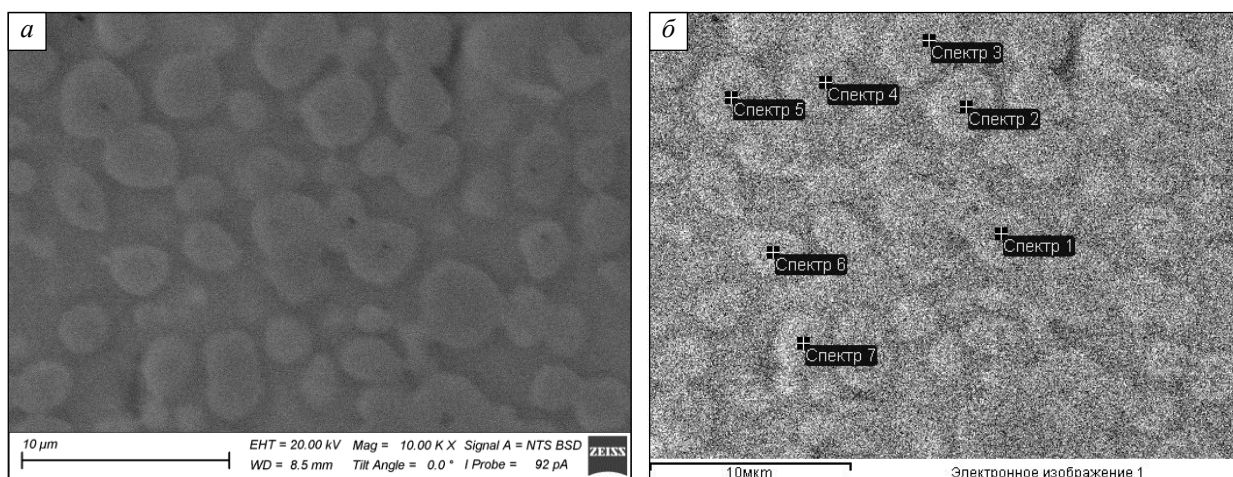


Рис. 5. Карты в излучениях элементов для СВС-композита целевого состава $TiC+10$ вес.% Ti_3Al

Для идентификации фаз в продуктах синтеза в реакционных смесях № 4–6 ввиду дисперсности структуры был использован точечный элементный анализ. Основной целью было установить элементный состав карбидной фазы в СВС-композитах. На рис. 7 указаны места локального анализа карбидных частиц в структуре композита состава № 6. Усреднение результатов измерений в семи зернах (рис. 7) дало следующее содержание трех основных элементов (мас.%): Ti – $(81.45 \pm 1.70)\%$; C – $(16.65 \pm 1.11)\%$; Al – $(1.91 \pm 1.36)\%$. Приведенные данные по элементному составу близки к полученным нами [11] на СВС-композитах из реакционных смесей $Ti-C-Al$ с другим соотношением элементов и подтверждают сделанный ранее вывод о частичном замещении углерода алюминием в решетке карбида титана.

Возникает вопрос о возможном практическом применении синтезированных композитов. Исходя из нашего опыта работы с металломатричными композитами «карбид титана – металлическая связка» и микроструктуры синтезированных композитов (рис. 4), наибольший интерес среди исследованных представляет композит состава № 5. В этом композите карбидные частицы размером около 5 мкм однородно распределены в матрице из соединения Ti_3AlC .

Рис. 6. Карты в излучениях элементов для СВС-композиата целевого состава $\text{TiC}+30 \text{ вес.}\% \text{ Ti}_3\text{Al}$ Рис. 7. Микроструктура гранул СВС-композиата целевого состава $\text{TiC}+60 \text{ вес.}\% \text{ Ti}_3\text{Al}$:

a – изображение в обратно рассеянных электронах; *б* – карта в излучении титана

К сожалению, о свойствах этого соединения, образующего связку в композитах, известно очень мало, а определение его механических свойств (даже твердости) на межкарбидных прослойках толщиной менее 2 мкм затруднительно. Только после аттестации однофазного Ti_3AlC по твердости, прочности, а самое главное, по пластичности можно прогнозировать поведение металлomатричного композита со связкой из соединения Ti_3AlC при механическом нагружении и в трибосопряжениях. При достаточной пластичности Ti_3AlC синтезированные композиты имеют перспективы применения в качестве порошковых фидстоков для нанесения износостойких покрытий, а также в виде объемных материалов после компактирования методами SPS или HIP.

Заключение

В реакционных порошковых смесях титана, углерода и алюминия, имеющих составы, которые относятся к «титановому углу» равновесной диаграммы, идет реакция синтеза в волновом режиме горения. Продукты синтеза содержат карбид титана и тройные соединения, содержание которых зависит от соотношения углерода и алюминия в реакционных смесях. Карбид титана является основной фазой в структуре композитов. Его доля в структуре композита и размер частиц уменьшаются при увеличении соотношения углерода и алюминия в смесях. На основе результатов структурных исследований выявлен элементный состав реакционной смеси (№ 5 в табл. 1), реакция синтеза в которой дает продукт, имеющий перспективы практического применения в качестве порошкового фидстока для напыления и наплавки износостойких покрытий, а также для получения объемных материалов компактированием методами горячего прессования и искрового плазменного спекания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loria E.A. // *Intermetallics*. – 2000. – V. 8. – Iss. 9–11. – P. 1339–1345.
2. Cheng T.T. // *Intermetallics*. – 1999. – V. 7. – Iss. 1. – P. 89–99.
3. Tetsui T. // *Intermetallics*. – 2002. – V. 10. – Iss. 3. – P. 239–245.
4. Kevorkijan V.S. and Škapin D. // *Association of Metallurgical Engineers of Serbia AMES*. – 2009. – V. 15. – Iss. 2. – P. 75–89.
5. Yue Y.L., Gong Y.S., Wu H.T., Wang C.B., and Zhang L.M. // *J. Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. – 2004. – V. 19. – Iss. 1. – P. 1–4.
6. Li Jianing, Chen Chuanshang, and Zong Lei. // *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials*. – 2011. – V. 29. – P. 49–53.
7. Li Jianing, Chen Chuanshang, Tiziano Squartini, and Qingshan He // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 257. – P. 1550–1555.
8. Dale Perry L. *Handbook of Inorganic Compounds*. 2nd Edition. – Taylor & Francis Group, 2011.
9. Birol Yucel // *J. Alloys Compounds*. – 2006. – V. 422. – P. 128–131.
10. Liu Xiaoteng and Hao Hai // *J. Alloys Compounds*. – 2015. – V. 623. – P. 266–273.
11. Pribytkov G.A., Krinitcyn M.G., Korzhova V.V., Baranovskii A.V. // *Russ. J. Non-Ferrous Metals*. – 2020. – V. 61. – No. 2. – P. 207–215.
12. Zhou Aiguo, Wang Chang, Ge Zhenbin, and Wu Lifeng // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2001. – V. 20. – P. 1971–1973.
13. Hendaoui A., Andasmas M., Amara A., et al. // *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2008. – V. 17. – No. 2. – P. 129–135.
14. Shahin N., Kazemi Sh., HeIdarpour A. // *Adv. Powder Technol.* – 2016. – V. 27. – P. 1775–1780.
15. Potanin A.Y u., Loginov P.A., Levashov E.A., et al. // *Eurasian Chemico-Technol. J.* – 2015. – V. 17. – P. 233–242.
16. Stolin A.M., Vrel D., Galyshev S.N., et al. // *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2009. – V. 18. – No. 3. – P. 194–199.
17. Pribytkov G.A., Firsina I.A., Korzhova V.V., et al. // *Russ. J. Non-Ferrous Metals Res.* – 2019 – V. 60. – No. 3. – P. 282–289.
18. Korosteleva E.N., Pribytkov G.A., Krinitcyn M.G., et al. // *Key Eng. Mater.* – 2016. – V. 712. – P. 195–199.

Поступила в редакцию 15.02.2021.

Прибытков Геннадий Андреевич, д.т.н., гл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: gapribyt@mail.ru;
Фирсина Ирина Александровна, к.т.н., мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: IRIS1983@yandex.ru;
Коржова Виктория Викторовна к.т.н., науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: Vicvic5@mail.ru;
Барановский Антон Валерьевич, технолог ИФПМ СО РАН, e-mail: nivalisha@gmail.com;
Криницын Максим Германович, к.т.н., мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: krinmax@gmail.com.