УДК 536.46539.26

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМЕ Ti-Al-Si

© 2021 г. П. А. Лазарев^{1, 2,} *, А. Е. Сычев¹, О. Д. Боярченко¹, А. В. Аборкин²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова, Российская академия наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия ²Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, 600000 Россия

> **e-mail: lazarev@ism.ac.ru* Поступила в редакцию 26.05.2021 г. После доработки 20.06.2021 г. Принята к публикации 20.06.2021 г.

Впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) получены легкие интерметаллидные сплавы в системе Ti–Al–Si (мас. %): 37Ti–50Al–13Si, 74.1Ti–6.3Al–19.6Si и 41.53Ti–16.71Al–41.76Si. Из смеси состава (мас. %): 74.1Ti + 6.3Al + 19.6Si получен однофазный образец Ti₅Al_{0.75}Si_{2.25}. Его прочность на сжатие составила 19 МПа, среднее значение микротвердости HV_{μ} – 10690 МПа, пористость – 41.5%, гидростатическая плотность – 2.3 г/см³.

Ключевые слова: интерметаллиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, микроструктура, система Al–Ti–Si, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0002337X21110087

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные конструкционные материалы с низкой плотностью и улучшенными механическими свойствами представляют большой интерес для автомобильной и авиакосмической промышленностей [1]. Интерметаллические соединения на основе системы Ti—Al сочетают в себе хорошие механические свойства, высокое сопротивление ползучести, стойкость к окислению и низкую плотность [2, 3].

Сплавы на основе титана с другими легкими элементами (алюминием, кремнием) благодаря превосходной стойкости к окислению при температурах до 800°С, очень хорошей стойкости к ползучести и правильному соотношению механических свойств и плотности могут заменить используемые в настоящее время никелевые или железные сплавы в аэрокосмической или автомобильной промышленности [3].

Кремний является привлекательным кандидатом как армирующая составляющая Ti_5Si_3 в композите на основе TiAl [4–7]. Это связано с тем, что фаза Ti_5Si_3 обладает высокими твердостью и прочностью, а также хорошо совместима с матрицами на основе алюминида титана благодаря близости коэффициентов теплового расширения TiAl. Кроме того, кремний имеет низкую плотность (2.34 г/см³). Для системы Ti–Al Si является одним из наиболее привлекательных элементов, повышающих сопротивление ползучести сплавов за счет фазы Ti_5Si_3 в качестве упрочняющей составляющей.

В системе Ti–Al–Si могут образоваться тройные соединения: Ti₂AlSi₃ (τ_2), Ti₆AlSi₃, Ti₄AlSi₇, Ti₇Al₅Si₁₂ (τ_1) и Ti₅Al₁₂Si₃ [8, 9]. В богатом алюминием углу тройной системы Al–Si–Ti существуют следующие фазы [10]:

1) TiAl₃, до 15 ат. % Al может быть заменено Si в решетке — Ti(AlSi)₃;

2) $Ti_7A_{15}Si_{12}$ (фаза τ_1) стабильна ниже 900°С и может содержать от 17 до 42 ат. % Si;

3) Ti(AlSi)₂ (фаза τ_2) содержит больше кремния — от 38 до 46 ат. %.

Предел растворимости Ті составляет около 0.1 ат. % во всех трех сплавах Al—Si и практически не зависит от содержания Si в диапазоне от 4.5 до 9.5 ат. %. Растворимость Тi в тройной системе Al—Si—Ti ниже, чем в бинарной системе Al— Ti, где она составляет 0.12–0.15 ат. % [11]. Когда концентрация Ti в расплаве меньше предела растворимости, интерметаллические частицы TiAlSi со временем растворяются и дальнейшего измельчения зерен не происходит.

Существуют различные способы получения интерметаллидных сплавов на основе Ti–Al–Si: плавление, механическое легирование, реакци-

Смесь	С, мас. %		
Смеев	Ti	Al	Si
1	37.0	50.0	13.0
2	74.10	6.30	19.60
3	41.53	16.71	41.76

Таблица 1. Составы исходных реакционных смесей

онное спекание [5–7]. Получение сплавов на основе Si, содержащих TiAl, методом металлургии ограничено эвтектическими и доэвтектическими сплавами на основе α_2 -Ti₃Al, поскольку они чрезвычайно хрупки из-за первичных силицидов, образующихся при затвердевании [11]. В связи с этим актуальны разработка и применение новых способов синтеза интерметаллидных сплавов на основе тройной системы Al–Ti–Si, которые позволят получить легкий материал с новыми свойствами. Одним из таких способов является самораспространими из таких способов является синтез (**CBC**) [5–7].

Целью настоящей работы является получение тройных сплавов на основе системы Ti–Al–Si методом CBC и исследование их структуры и свойств.



Рис. 1. Кривые нагревания СВС в системе Ti-Al-Si.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза сплавов применялись порошки металлов: Si (кремний полупроводниковый (солнечный), ~100 мкм, не менее 99 мас. %), Ti (ПТМ, <100 мкм, 99.2 мас. %) и Al (АСД-4, ~10 мкм, 99.2 мас. %). Из порошков готовились реакционные смеси (табл. 1).

Порошковые смеси получали сухим смешиванием в барабанной мельнице со стальными шарами в течение 1 ч. Из каждой смеси прессовались образцы массой 3 г, диаметром 12 мм с относительной плотностью 0.55-0.65. Эксперименты проводились в нагревательной печи с внутренним диаметром 15 и высотой 70 мм в среде аргона при давлении 1 атм. Изменение температуры образца регистрировалось WRe5/WRe20-термопарой. Для точной регистрации температуры в нижней части образца делалось отверстие, в которое вводился спай термопары. Установка для проведения экспериментов предварительно вакуумировалась и затем заполнялась аргоном до давления 1 атм. Образцы нагревались в печи до инициирования СВС-реакции, сразу после начала горения питание печи отключалось. Образцы оставались в печи до полного ее остывания.

Синтезированные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 и электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. РФА проводился в программе Crystallographica Search-Match [12] с использованием базы данных ICDD PDF2 [13]. Плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Испытания на прочность при сжатии проводились на установке INSTRON-1195. Микротвердость HV_{μ} измерялась на приборе микро-комби-тестер CSM по стандартной методике на шлифованных образцах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены характерные кривые нагревания CBC-процессов для образцов различного состава (табл. 1). Для всех исследованных составов CBC-процесс протекал в режиме теплового взрыва. При нагревании до температуры инициирования CBC-реакции (точки *A*) образец мгновенно загорался, а его температура резко поднималась до максимального значения (точки *B*). В табл. 2 приведены температуры инициирования, максимальные температуры горения и скорости нагрева образца до момента инициирования CBC-реакции.

Интересно отметить, что в зависимости от состава меняется время нагрева образца до момента инициирования СВС-реакции. Для образца 1 время нагрева составляет 141 с, для образца 2 – 140 с,

Смесь	Температура инициирования CBC-реакции (точка A), °C	Максимальная температура CBC-реакции (точка <i>B</i>), °C	Скорость нагрева образца °C/с
1	677	1143	4.7
2	399	1259	2.7
3	479	979	3.7

Таблица 2. Параметры СВС

а для образца 3 – 123 с. Скорее всего, это может быть связано с теплопроводностью образцов различного состава, морфологией исходных реагентов и скоростью прогрева их до момента инициирования реакции. Подход, основанный на анализе теплопроводности спрессованных металлических порошковых материалов, подобии их механических и теплофизических свойств. а также на результатах контактной теории прессования, был использован для СВС-систем в [14]. Так, при температуре инициирования СВС-реакции удельная теплоемкость реакционных компонентов сильно различается и составляют 630-640 Дж/(кг К) для Ti, 1100-1200 Дж/(кг K) для Al и 880-920 Дж/(кг K) для Si [15, 16]. Величина теплопроводности λ также значительно различается для Ті, Аl и Si. Полученный результат требует дополнительного изучения.

Фазовый состав синтезированных сплавов представлен на рис. 2. Рентгенофазовый анализ образца 1 показал (рис. 2а), что в продуктах CBC-реакции присутствуют интерметаллидные фазы Ti(Al_{2.4}Si_{0.6}) (PDF-01-071-4039), Ti₂AlSi₃, силицид титана Ti₅Si₃ и непрореагировавший Al. Фаза Ti(Al_{2.4}Si_{0.6}) имеет тетрагональную решетку с параметрами a = 3.80034(85) Å, c = 8.56866(238) Å. Синтезированный сплав 2, по результатам РФА (рис. 26), однофазный, основным продуктом реакции является фаза Ti₅Al_{0.75}Si_{2.25} (PDF-01-079-2701), которая впервые описана в [18]. Фаза Ti₅Al_{0.75}Si_{2.25} имеет гексагональную решетку, a = 7.493 Å, c = 5.175 Å, что полностью совпадает с результатами [17, 18].

Сплав 3 содержит (рис. 2в) тройную фазу Ti_2AlSi_3 (PDF-00-056-1144), силицид титана TiSi и непрореагировавшие Si и Al, являющиеся результатом большого содержания кремния в исходной смеси [19]. Фаза Ti_2AlSi_3 обладает орторомбической решеткой с параметрами a = 3.600(1) Å, b = 13.521(2) Å, c = 3.599(1) Å [20]. Результаты определения параметров кристаллических решеток в сравнении с литературными данными приведены в табл. 3.

Синтезированные образцы имеют однородную структуру с высокой остаточной пористостью, что, скорее всего, связано с примесным газовыделением, различной скоростью диффузии в объем Ti, Si, и Al и с изменением молярного объема в процессе реакции, что также отмечалось в [5].

Устранения этого недостатка можно достичь применением дополнительного CBC-прессования/уплотнения горячего продукта синтеза [21]. Энергодисперсионный анализа сплава 1 (рис. 3) показал, что кроме обнаруженных РФА фаз (рис. 2а) в материале присутствуют вторичные фазы окси-



Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и исходной смеси Ti + Al + Si (г).

	Параметры решетки, Å		
Фаза	настоящая работа	литературные данные	
Ti(Al _{2.4} Si _{0.6})	a = 3.80034	<i>a</i> = 3.639 [19]	
	b = 3.80034	b = 3.601	
	c = 8.56866	c = 7.004	
		a = 3.780 [17]	
		b = 3.780	
		c = 8.520	
Ti ₅ Al _{0.75} Si _{2.25}	<i>a</i> = 7.493	a = 5.170	
	—	b = 7.552	
	c = 5.175	c = 13.051 [18]	
Ti ₂ AlSi ₃	a = 5.175	a = 3.597 [19]	
-	b = 13.521	b = 13.532	
	c = 3.599	c = 3.597	

Таблица 3. Параметры решетки полученных фаз

да алюминия Al_2O_3 (рис. 3, точки 11–13) и силицида титана Ti_5Si_4 (рис. 3, точки 7, 8), находящегося в основном на поверхности пор. Максимальное содержание кремния соответствует фазе Ti_2AlSi_3 , зерна которой имеют пластинчатую форму (рис. 3, точки 4–6), имеющей средний состав (ат. %): 17.1 Al, 49.6 Si и 33.3 Ti.

Синтезированный сплав 2 также имеет высокую остаточную пористость с размерами макропор и полостей сферической формы от 200 до 1500 мкм. На рис. 4 представлена микроструктура поверхности излома сплава 2. Поверхность излома соответствует хрупкому внутризеренному характеру разрушения с однородной плотноупакованной микроструктурой. Поверхности скола плоские и гладкие. Наблюдаются относительно ровные участки разрушения, ориентационно не



Рис. 3. Микроструктура и результаты энергодисперсионного анализа сплава 1.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 11 2021

связанные с плоскостями скола. Наряду с признаками хрупкого разрушения имеются признаки пластической деформации.

Энергодисперсионный анализ образца 2, содержащего наибольшее количество Ті, показал, что основой данного сплава являются глобулярные частицы размером около 8–10 мкм, состав которых соответствует фазе $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$ (Ті – 62.2 ат. %, Al – 7.7 ат. %, Si – 30.1 ат. %), окруженные матрицей на основе TiAl_x (рис. 5).

На рис. 6 представлена микроструктура поверхности излома сплава 3 (табл. 1). Поверхность излома также имеет хрупкий внутризеренный характер разрушения. Сплав 3 имеет неоднородную структуру. Наблюдается высокая остаточная пористость. Энергодисперсионный анализ показал, что интерметаллидные зерна Ti_2AlSi_3 (рис. 7, точки 6—8) имеют включения на основе TiSi и TiSi_2 (рис. 7, точки 9—11). Между зернами Ti_2AlSi_3 располагаются зерна карбида кремния SiC и частицы непрореагировавшего кремния. На поверхности пор также обнаружены зерна карбида кремния SiC.

Вследствие высокой остаточной открытой и закрытой пористости синтезированные сплавы весьма хрупкие и имеют низкую прочность. Прочность на сжатие сплава 1 имеет среднее значение 20.4 МПа. Микрответдость HV_{μ} сплава лежит в диапазоне 2070—6970 МПа. Большой разброс значений твердости может быть связан с замещением кремния в алюминиде титана и образованием мелких частиц силицидов титана в матрице Ti—Al [22]. Гидростатическая плотность сплава 3 составила 3.1 г/см³.

Интерметаллидный сплав $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$ (состав 2) имеет прочность на сжатие 19.0 МПа и среднее значение микротвердости HV_{μ} 10690 МПа. В работе [22] близкие значения имел силицид титана Ti_5Si_3 в тройном сплаве сплаве Ti-Al-Si. Гидростатическая плотность составила 2.3 г/см³, что сильно отличается от теоретической 3.68 г/см³ ввиду высокой пористости образца – 41.5%.

Сплав 3 с относительно равным весовым содержанием элементов Ті и Si (табл. 1) имел плотность 2.4 г/см³ и пористость 42.7%. Предел прочности на сжатие — 20.7 МПа. Вследствие высокой пористости измерить микротвердость не удалось.

На основе приведенных результатов можно сделать вывод о том, что наиболее оптимален состав сплава 2. Можно предположить следующий механизм его формирования. При повышении температуры происходит твердотельная диффузия кремния в титан. Согласно равновесной фазовой диаграмме [23], при твердотельной диффузии Si в Ti первой образуется фаза Ti_3Si , затем фазы Ti_5Si_3 и $TiSi_2$. Однако фаза Ti_3Si является нестабильной при температурах выше 1170°С и распадается на β -Ti и Ti_5Si_3 . Поэтому, скорее всего, иницииро-



Рис. 4. Микрофотография (а) и микроструктура поверхности излома (б, в) сплава 2.



Рис. 5. Микрофотография образца 2.

вание CBC-реакции происходит при температуре образование жидкой фазы алюминия, который плавится и смачивает частицы Ті и Si. Титан, растворяясь в расплаве Al, образует интерметаллидную фазу TiAl₃. Титан также с большей вероятностью реагирует с Si с образованием интерметаллических соединений Ti–Si. Согласно [23, 24], в двойном соединении TiAl₃ вплоть до 15 ат. % происходит замещение алюминия кремнием с образованием тройного интерметаллида Ti(Al, Si)₃. При насыщении TiAl₃ атомами Si на поверхности Ti(Al,Si)₃ создается высокая концентрация атомов Si, Ti и расплава Al, что приводит к образованию τ_2 -фазы Ti(AlSi)₂ [8, 10]. В нашем случае в богатом титаном углу соотношение исходных компонентов в смеси 2 (табл. 1) приводит к формированию термодинамически стабильной фазы Ti₅Al_{0.75}Si_{2.25}, что, скорее всего, является следствием полной растворимости атомов Siв соединении TiAl₃.

На рис. 8 представлена диаграмма состояния Ti–Al–Si, изотермический разрез при 1200°С [25], на которую нанесены точки, соответствующие тройным фазам: $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$ (точка 1), $Ti(Al_{2.4}Si_{0.6})$ (точка 2) и Ti_2AlSi_3 (точка 3), синтезированным в данной работе.



Рис. 6. Микроструктура поверхности излома (а) и микрофотография фрагмента скола сплава 3 (б).



Рис. 7. Микрофотография и результаты энергодисперсионного анализа сплава 3.



Рис. 8. Диаграмма состояния Ti–Al–Si, изотермический разрез при 1200°С [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты показывают, что легкие сплавы на основе системы Ti–Al–Si составов (мас. %): 37Ti–50Al–13Si, 74.1Ti–6.3Al–19.6Si и 41.53Ti–16.71Al–41.76Si могут быть успешно получены методом CBC.

Из смеси 74.1 мас. % Ті + 6.3 мас. % АІ + + 19.6 мас. % Si был получен однофазный продукт состава Ti₅Al_{0.75}Si_{2.25}. Прочность на сжатие данного материала составила 19 МПа со средним значением микротвердости HV_{μ} 10690 МПа, его пористость составила 41.5%, а гидростатическая плотность 2.3 г/см³.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И.Д. Ковалева за проведение рентгенофазового анализа и О.В. Белоусову за измерение пористости и плотности образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Leyens C., Peters M.* Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications / Eds. Leyens C., Peters M. Weinheim: Wiley, 2003. P. 532.
- Kothari K., Radhakrishnan R., Wereley N.M. Advances in Gamma Titanium Aluminides and Their Manufacturing Techniques // Prog. Aerospace Sci. 2012. V. 55. P. 1–16.

https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2012.04.001

- 3. *Mondolfo L.F.* Aluminium Alloys: Structure and Properties. London: Butterworths. 1976. P. 385–387.
- 4. *Koch C.C.* Intermetallic Matrix Composites Prepared by Mechanical Alloying a Review // Mater. Sci. Eng., A. 1998. V. 244. № 1. P. 39–48.
- 5. Knaislova A., Novak P., Cabibbo M., Prusa F., Paoletti C., Jaworska L., Vojtech D. Combination of Reaction Synthesis and Spark Plasma Sintering in Production of Ti– Al–Si Alloys // J. Alloys Compd. 2018. V. 752. № 5. P. 317–326.
 - https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.187
- Lee J.-H., Park H.-K., Kim J.-H., Jang J.-H., Hong S.-K., Oh I.-H. Constitutive Behavior and Microstructural Evolution in Ti–Al–Si Ternary Alloys Processed by Mechanical Milling and Spark Plasma Sintering // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. V. 2. P. 2247–2258. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.056
- 7. Wang Y.J., Chen T.J., Zhang S.Q., Qin Y.H., Zhang X.Z. Effects of Partial Remelting on Microstructure of Al– Si–Ti Bulk Alloy Prepared by Cold Pressing Mixed Powders // Mater. Trans. 2016. V. 57. № 7. P. 1124– 1133.

https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016070

- Brukl C., Nowotny H., Schob O., Benesovsky F Die Kristallstruckturen von TiSi, Ti(Al, Si)₂ und Mo(Al, Si)₂// Monatsh. Chem. 1961. V. 92. S. 781–788. https://doi.org/10.1007/BF00918638
- Petzow G., Effenberg G. Ternary Alloys A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams. // N. Y.: VCH, 1990. V. 8. P. 283–290.
- Perrot P. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data // Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series? Group IV: Physical Chemistry. Berlin: Springer, 2006. V. 11 (A). Pt. 4.
- Lee J.-H., Park H.-K., Jang J.-H., Hong S.-K., Oh I.-H. Amorphization Crystallization Behaviors of Ti₅₀Al₄₅Si₅ Multi-Component Powder Treated by Mechanical Alloying and Subsequent Heat Treatment // J. Alloys Compd. 2019. V. 797. P. 612–621. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.047
- Siegrist T. Crystallographica a software Toolkit for Crystallography // J. Appl. Crystallogr. 1997. V. 30. P. 418–419. http://www.crystallographica.co.uk.

- 13. International Centre for Diffraction Data. http:// www.icdd.com/
- Александров В.В., Груздев В.А., Коваленко Ю.А. Теплопроводность некоторых СВС-систем на основе алюминия // Физика горения и взрыва. 1985. № 1. С. 98–104.
- 15. Зиновьев Е.В. Теплофизические свойства материалов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. С. 221.
- Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. Справочник / Под ред. Симина Н.А. 1992. С. 29.
- Raman A., Schubert K. On The Constitution of Some Alloy Series Related to 3 TiAl. II. Investigation on Some Systems Ti–Al–Si // Z. Metallk. 1965. V. 56. P. 44–52.
- 18. https://materialsproject.org/materials/mp-1217242/
- Knaislová A., Novák P., Kopeček J., Průša F. Properties Comparison of Ti–Al–Si Alloys Produced by Various Metallurgy Methods // Materials. 2019. V. 12. № 19. P. 3084. https://doi.org/10.3390/ma12193084

https://doi.org/10.5590/ma12195084

- 20. https://materialsproject.org/materials/mp-1217089/
- 21. Ратников В.И., Боровинская И.П., Прокудина В.К. Опытное оборудование для процессов СВС. Без-

опасность и стандартизация // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 1. С. 34–41. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-1-34-41

- 22. Novak P., Michalcova A., Serak J., Vojtech D., Fabian T., Randakova S., Prusa F., Knotek V., Novak M. Preparation of Ti–Al–Si Alloys by Reactive Sintering. // J. Alloys Compd. 2009 V. 470. № 1–2. P. 123–126. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.046
- Raghavan V. Al–Si–Ti (Aluminum–Silicon–Titanium) // J. Phase Equilb. Diffus. 2009. V. 30. № 1. P. 82–83.
- Pauling File // Inorganic Solid Phases, SpringerMaterials (online database) / Ed. Villars P. Al–Si–Ti Isothermal Section of Ternary Phase Diagram. Heidelberg: Springer, 2016. https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0976531
- Liu S., Weitzer F., Schuster J.C., Krendelsberger N., Du Y. On the Reaction Scheme and Liquidus Surface in the Ternary System Al–Si–Ti // Int. J. Mater. Res. 2008. V. 99. V. 7. P. 705–711. https://doi.org/10.3139/146.101702
- 26. Вадченко С.Г., Пономарев В.И., Сычев А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пористых материалов на основе Ti–Si–Al–C // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 2. С. 53–60.