

УДК 536.74.624.762-2

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАФИТА С РАСПЛАВОМ Ti–Al В ПРОЦЕССЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2019 г. А. Е. Сычев¹, *, М. Л. Бусурина¹, Н. В. Сачкова¹, Д. Врел²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

²Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux – LSPM – CNRS UPR France, Villeurbanne,
93 430, 3407 Bâtiment L1, 99 avenue J.B. Clément

*e-mail: busurina@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 14.11.2018 г.

После доработки 12.03.2019 г.

Принята к публикации 20.03.2019 г.

Изучены особенности структурообразования продуктов горения системы Ti–Al–C с малым содержанием углерода (Ti + Al – 96 мас. %, графит – 4 мас. %), синтезированных в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, проведено сравнение с образцами, не содержащими углерод, синтезированными таким же способом. Установлено, что по границам непрореагировавших частиц графита образуется тонкий слой карбидной фазы TiC (~500 нм), за которым начинается рост МАХ-фазы Ti₂AlC, имеющей ламинатную структуру. Наличие фазы Ti₂AlC в синтезированных образцах подтверждено рентгенофазовым и энергодисперсионным анализами. Наличие TiC методом РФА обнаружить не удалось, по-видимому, вследствие его малого количества.

Ключевые слова: интерметаллиды, Ti–Al–C, структурообразование, СВС

DOI: 10.1134/S0002337X19080177

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие расплавов металлов с графитом (углеродом) представляет большой интерес для металлургических процессов, металлообработки и применения многочисленных сплавов [1]. Смачивание и возможное химическое взаимодействие углерода с металлами влияют на физические и химические свойства материалов [2]. Использование небольших добавок углерода (в виде графита, сажи, углеродных нанотрубок) делает процесс легирования интерметаллидов более управляемым, что позволяет влиять на свойства конечного продукта.

В работах [3–7] установлено, что использование механического размола для введения в алюминиевую матрицу углеродных наноструктур (графита, углеродных нанотрубок, фуллеренов) позволяет добиться равномерности их распределения в объеме матричного материала. Консолидация таких механически активированных порошковых компонентов позволяет получить объемные композиты с необходимыми физико-механическими свойствами как за счет эффекта армирования, так и за счет измельчения зерна матрицы до наноуров-

ня из-за интенсивной пластической деформации матричного материала.

Система Ti–Al–C имеет весьма широкий спектр применения, например, в производстве металлических матричных композитов на основе Al/C, если алюминий армирован углеродными волокнами или графитовыми частицами. В работах [8, 9] в системе Ti–Al–C выявлено формирование отдельных областей, состоящих из элементарных металлов, интерметаллидных соединений и карбидов. Так, например, карбид титана TiC_{1-x} способствует уменьшению зерен алюминиевых сплавов, являясь альтернативой TiB₂.

Одним из методов получения интерметаллидов в системе Ti–Al является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [10, 11]. СВС также может быть эффективно использован для получения МАХ-фазы [12–14].

Целью настоящей работы является исследование особенностей структуро- и фазообразования в системе Ti–Al с небольшим содержанием графита (до 4 мас. %) в процессе СВС.



Рис. 1. Внешний вид (а), поперечное сечение (б) и микроструктура (в) сгоревшего образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы порошки графита (Prolabo, <40 мкм), титана (Alfa Aesar, ~44 мкм, 99.5%) и алюминия (Alfa Aesar, ~44 мкм, 99.5%). Реакционная смесь содержала 96 мас. % Ti + Al и 4 мас. % C. Порошки перемешивались в смесителе TURBULA в течение 1 ч. Образцы диаметром 20 мм, высотой 27 мм, массой 13 г прессовали в цилиндрической пресс-форме при давлении 0.03 МПа и сжигали в условиях теплового взрыва в горизонтальной печи CARBOLITE при скорости нагрева 20°C/мин в протоке аргона. После прохождения реакции образец вынимали из печи и помещали в кварцевый песок для охлаждения.

Фазовый состав продуктов синтеза после охлаждения определялся методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М. Исследование микроструктуры и элементного состава проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения ULTRA plus (Carl Zeiss) с системой микроанализа INCA 350 (Oxford Instruments). Для исследования структуры и элементного состава в объеме синтезированных образцов изготавливали поперечные срезы, которые затемшлифовали и полировали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После нагрева в печи исходного образца, содержащего графит, до температуры 693°C наблюдалось его объемное самовоспламенение, т.е. реакция горения протекала в характерном для СВС режиме теплового взрыва. В результате экзотермической реакции изменились размеры и форма образца (рис. 1а): диаметр увеличился до 50 мм, высота – до 35 мм. Поперечное сечение образца показывает наличие большого количества закрытых каверн (полостей) размером до 10 мм, разделенных тонкими перегородками толщиной 1–2 мм (рис. 1б, 1в). Образование высокопористого материала может быть связано как с газовыделением адсорбированных и растворенных газов (в основном H_2 и CO_2), высвобождающихся во фронте

горения вследствие чрезвычайно быстрого нагрева [15], так и с давлением насыщенного пара жидкого алюминия [16] в условиях высоких температур, реализуемых в процессе горения. Измеренная пористость сгоревшего образца составила 68–70%. Образование газонепроницаемой поверхностной “корки”, по-видимому, препятствовало газовыделению из объема образца, что привело к формированию высокопористой макроструктуры. Эксперименты показали, что образцы, не содержащие углерод, сгорали без изменения формы и размеров. При этом в результате экзотермической реакции на их поверхности появлялись сферические капли расплавленного алюминия размером менее 1 мм. Таким образом, можно сделать вывод о том, что основным источником газовыделения являлся графит.

Рентгенофазовый анализ синтезированного образца, не содержащего графит (рис. 2), показал наличие фаз γ -TiAl и Ti_3Al , имеющих широкие области гомогенности: 48 и 65 ат. % Al, 22–35 ат. % Al соответственно. Введение 4 мас. % C (графита) существенно меняет фазовый состав сгоревшего образца (рис. 3). В процессе теплового взрыва образуются Ti_2AlC (MAX-фаза), Al_2Ti , нестехиометрический алюминид Ti_xAl_{x-1} и остается непрореагировавший графит. Образование нестехиометрических алюминидов происходит в процессе реакций твердое–жидкое либо твердое–тврдое, где начальным продуктом обязательно является TiAl. Метастабильная фаза Al_2Ti , образующаяся по перитектической реакции при 1216°C, обладает объемноцентрированной тетрагональной структурой типа $HfGa_2$ и узкой областью гомогенности.

Структура синтезированного материала представляет собой интерметаллидную матрицу на основе фаз Ti_xAl_{x-1} с отдельно расположенными по объему непрореагировавшими частицами графита, окруженными ламинатными зернами фазы Ti_2AlC (MAX-фазы).

На микрофотографии шлифа в обратнорассеянных электронах (рис. 4а) на границе непрореа-

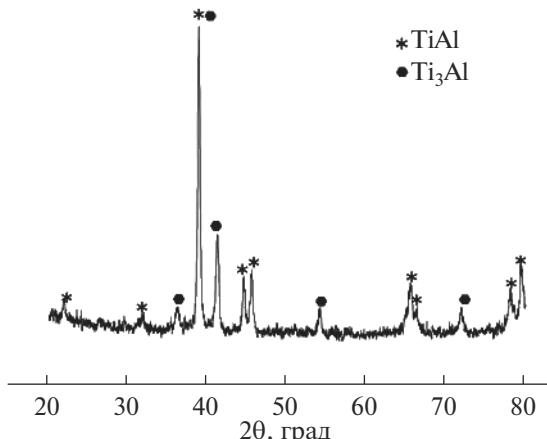


Рис. 2. Рентгенограмма продукта горения смеси со-става 50 мас. % Ti + 50 мас. % Al.

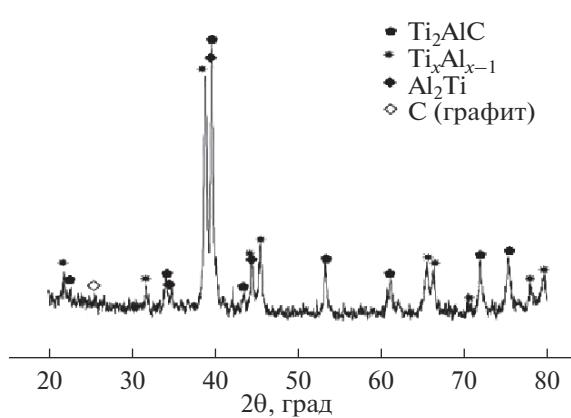


Рис. 3. Рентгенограмма продукта горения смеси со-става 96 мас. % (Ti + Al) + 4 мас. % C.

гировавшей частицы графита находится область ярко-серого цвета, которую хорошо видно на микрофотографии излома во вторичных электронах (точки 3, 4 на рис. 5а). По результатам энергодисперсионного анализа (табл. 1) эта область соответствует фазе карбида титана TiC (~80 мас. % Ti, ~20 мас. % C). Присутствие алюминия и завышенные результаты по углероду объясняются относительно большой областью анализа (4 мкм) по сравнению с шириной слоя карбида титана (при мерно 500–700 нм), поэтому присутствует вклад в процентное содержание углерода и алюминия от расположенных рядом частиц графита и фаз, содержащих алюминий. Карбид титана не был обнаружен рентгенофазовым анализом ввиду его малого количества. Образование слоя на основе TiC обусловлено сильной реакционной способностью между титаном и углеродом. Толщина этого слоя, а также его микроструктура могут зависеть от температуры и времени контакта расплава (Ti + Al) с графитом в процессе реакции. Не исключена также возможность реакционной фильтрации расплава в графит [8]. Наряду с этим

в процессе нагревания образца расплавленный Al покрывает частицы Ti, вступая с ним во взаимодействие, что приводит к формированию расплава, образованию твердого раствора в алюминии и в дальнейшем при остывании к образованию интерметаллидов Ti–Al. Образование TiC снижает содержание титана в жидкой фазе Ti + Al.

Процесс растворения TiC и диффузии углерода в окружающем расплаве Ti–Al протекает за фронтом горения, что приводит к насыщению расплава углеродом, при этом создаются концентрационные условия для кристаллизации MAX-фазы Ti_2AlC , имеющей характерную многослойную наноламинатную структуру (рис. 4б).

Толщина слоя на основе MAX-фазы Ti_2AlC достигает 5 мкм (рис. 5б). Энергодисперсионный анализ дает состав, соответствующий этой фазе (рис. 5а, точки 5, 6). Рентгенофазовый анализ также подтверждает присутствие этой фазы в образце. Несмотря на то что в системе Ti–Al–C имеются три тройные интерметаллические фазы (Ti_3AlC , Ti_2AlC и Ti_3AlC_2) [9], в синтезированных

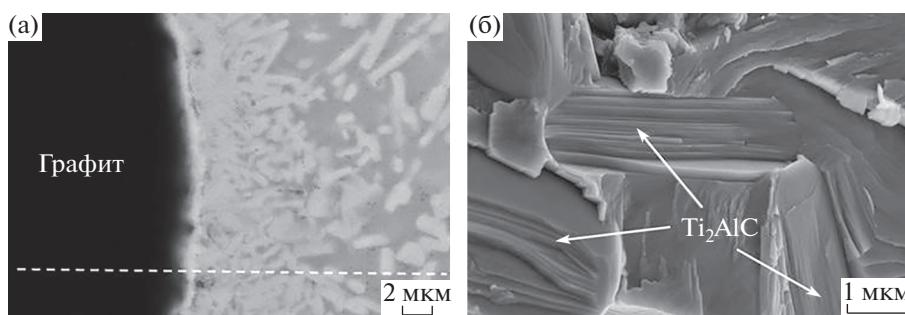


Рис. 4. Фотография шлифа переходной области графит–интерметаллид (а) и характерный вид зерен MAX-фазы Ti_2AlC (б) (пунктиром обозначена линия сканирования при получении концентрационных профилей Ti, Al и C (см. рис. 6)).

Таблица 1. Данные энергодисперсионного анализа в точках (см. рис. 5а)

Точка	C, мас. %	Al, мас. %	Ti, мас. %
1	58.09	26.82	15.08
2	72.85	21.30	5.85
3	20.81	2.08	77.11
4	21.15	2.45	76.40
5	16.50	17.52	65.99
6	15.75	18.67	65.58
7	8.66	32.63	58.72
8	4.92	31.80	63.28
9	11.66	18.49	69.86
10	6.52	40.12	53.36
11	9.62	25.08	65.30

продуктах была зафиксирована только фаза Ti_2AlC . Можно предположить, что фазы Ti_3AlC и Ti_3AlC_2 также присутствуют, но в малом количестве.

Сканирование переходной зоны графит– $TiAl$ (линия сканирования представлена на рис. 4а) позволило получить концентрационные профили распределения Ti, Al и C (рис. 6). Как видно (несмотря на примерно одинаковые атомные ра-

диусы титана (0.149 нм) и алюминия (0.143 нм)), профиль титана сильнее сдвинут в сторону графита. Это обусловлено, как уже упоминалось выше, сильной реакционной способностью титана и углерода (по сравнению с Al и C), что приводит к образованию карбида титана и MAX-фазы Ti_2AlC , в которой C занимает октаэдрические поры, образованные атомами Ti. Известно также, что растворимость углерода в жидком алюминии незначительна, растворимость титана в жидком алюминии также мала [17, 18]. Глубина диффузии углерода в интерметаллидной матрице резко падает в слое, толщина которого не превышает 2–3 мкм. Однако следы углерода обнаружены и в слое толщиной до 40 мкм. Именно в этом слое происходит формирование тройной фазы $Ti-Al-C$ переменного состава. Похожие результаты были получены в работе [8], где на поверхность графитовой подложки помещали капли расплава $Ti-Al$. В этом случае протекает сильная реакция между титаном и углеродом, что приводит в свою очередь к улучшению смачиваемости расплавом $Ti-Al$ графитовой подложки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС получен высокопористый материал на основе $Ti-Al$ с небольшим содержанием графита (до 4 мас. %). Исследование особенностей структуро- и фазообразования в процессе СВС позволило сделать вывод о влиянии графита на механизм формирования фазового состава, микро- и макроструктуры синтезированного материала.

Результаты работы могут быть использованы при получении композиционных материалов на основе алюминидов титана, армированных углеродными волокнами, с покрытиями из карбида титана.

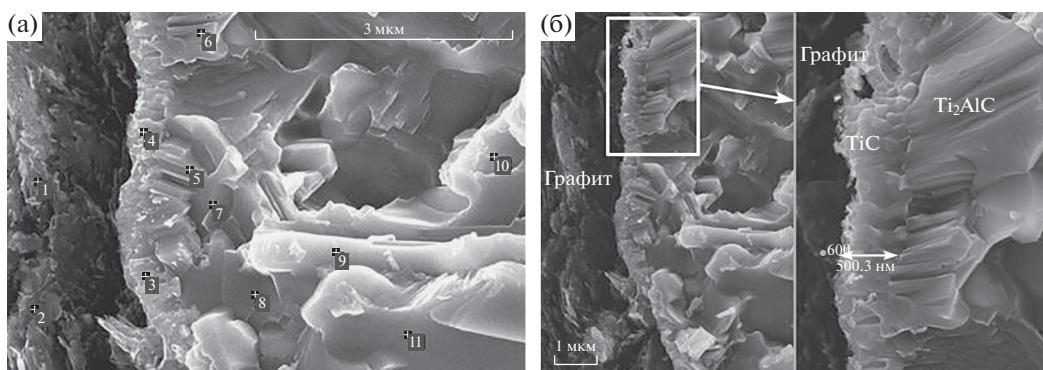


Рис. 5. Микроструктура излома в переходной области графит–интерметаллид (а) и увеличенный фрагмент микроструктуры излома (б).

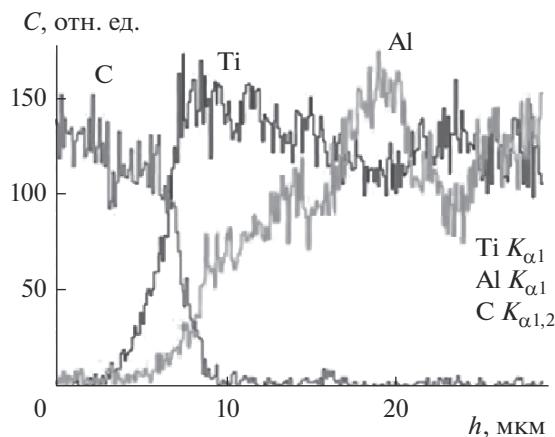


Рис. 6. Концентрационные профили Ti, Al и C в переходной зоне, полученные по результатам энергодисперсионного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Naidich Yu. V. The Wettability of Solids by Liquid Metals // *Prog. Surf. Membr. Sci.* 1981. V. 14. P. 353–484. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-571814-1.50011-7>
2. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наукова думка, 1967. 89 с.
3. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling // *Prog. Mater. Sci.* 2001. V. 46. № 1. P. 1–184.
4. Pérez-Bustamante R., González-Ibarra M.J., González-Cantú J., Estrada-Guel I., Herrera-Ramírez J.M., Miki-Yoshida M., Martínez-Sánchez R. AA2024–CNTs Composites by Milling Process after T6-Temper Condition // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 536. P. 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.001>
5. Poirier D., Gauvin R., Drew R. Structural Characterization of a Mechanically Milled Carbon Nanotube/Aluminum Mixture // *Composites: Part A*. 2009. V. 40. P. 1482–1489. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.05.025>
6. Kallip K., Leparou M., AlOgab K., Cler S., Deguilhem G., Arroyo Y., Kwon H. Investigation of Different Carbon Nanotube Reinforcements for Fabricating Bulk AlMg₅ Matrix Nanocomposites // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 646. P. 710–718. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.169>
7. Liu Z. Y., Xu S. J., Xiao B. L., Xue P., Wang W. G., Ma Z. Y. Effect of Ball-Milling Time on Mechanical Properties of Carbon Nanotubes Reinforced Aluminum Matrix Composites // *Composites: Part A*. 2012. V. 43. P. 2161–2168. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.07.026>
8. Seal S., Barr T., Sobczak N., Kerber S. Microscopy and Electron Spectroscopic Study of the Interfacial Chemistry in Al–Ti Alloy/Graphite Systems // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. P. 4147–4158. <https://doi.org/10.1023/A:1004457320895>
9. Witusiewicz V. T., Hallstedt B., Bondar A. A., Hecht U., Sleptsov S. V., Velikanova T. Ya. Thermodynamic Description of the Al–C–Ti System // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 623. P. 480–496. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.119>
10. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // *ДАН СССР*. 1980. Т. 255. № 1. С. 120–124.
11. Итин В.И., Найгороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд. Томского ун-та, 1989. 210 с.
12. Khoptiar Y., Gotman I., Gutmanas E. Y. SHS Synthesis of Ti₂AlC₂ and Ti₃AlC₂ Machinable Ceramics // *Int. J. SHS.* 2002. V. 11. № 4. P. 335–344.
13. Low J., Zhou Y. C., Vrel D., Hendaoui A., Andamas M. MAX Phases: Microstructure, Properties and Application. N.Y.: Nova Science, 2012. P. 29–52.
14. Sytschev A. E., Boyarchenko O. D., Vadchenko S. G., Kovalev D. Yu., Sachkova N. V. SHS of Graded Ti–Al–C Ceramics: Composition of Transition Layers // *Int. J. SHS.* 2012. V. 21. № 4. P. 236–240. <https://doi.org/10.3103/S106138621204005X>
15. Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Умаров Л.М., Кирьяков Н. В. Экспериментальное исследование газовой фазы, образующейся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *ФГВ.* 1997. Т. 33. № 4. С. 55–64.
16. Хэтч Дж. Е. Алюминий: свойства и физическое металловедение. Справочник. М: Металлургия, 1989. 425 с.
17. Menand A., Huguet A., Nerac-Partaix A. Interstitial Solubility in γ and α_2 Phases of TiAl-Based Alloys // *Acta Mater.* 1996. P. 4729–4737. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00111-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00111-5)
18. Cam G., Flower H. M., West D. R. Constitution of Ti–Al–C Alloys in Temperature Range 750–1250°C // *Mater. Sci. Technol.* 2000. V. 16. P. 984–992.