

УДК 81.09.00

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ TiC + xC

© 2020 г. В. А. Щербаков¹, *, А. Н. Грядун¹, А. В. Карпов¹, Н. В. Сачкова¹, А. Е. Сычев¹¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 07.05.2019 г.

После доработки 07.10.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Методом СВС-прессования получены композиты TiC + xC, состоящие из частиц карбида титана, непрореагировавших частиц сажи и наноразмерной графитовой пленки. Спаянные частицы карбида титана образовали прочный каркас, в поровом пространстве которого находятся частицы сажи, отделенные от частиц карбида титана наноразмерной графитовой пленкой. Изучено влияние состава и температуры на величину удельного электросопротивления композитов TiC + xC. Показано, что с ростом содержания углерода удельное электросопротивление композитов возрастает. Температурный коэффициент электросопротивления (ТКС в диапазоне температур 300–1300 К) для композита TiC + 0.25C составляет $8.9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, TiC + 0.5C – $9.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и TiC + 0.75C – $9.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. В интервале температур 1000–1010 К удельное электросопротивление композитов остается постоянным вследствие упорядочения углеродной подрешетки в TiC.

Ключевые слова: СВС-прессование, карбид титана, графит, электрофизические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X20060111

ВВЕДЕНИЕ

Карбид титана является важным компонентом твердых сплавов и керамических композитов. Благодаря его тугоплавкости, высокой твердости, прочности и электропроводности он широко используется для нанесения износостойких покрытий, изготовления режущего инструмента, электродов, тиглей и чехлов термпар, стойких к расплавам металлов, футеровки вакуумных высокотемпературных печей [1].

Исследованию структуры и свойств посвящены многочисленные работы. Известно, что неупорядоченный карбид титана обладает широкой областью гомогенности (от TiC_{0.48} до TiC_{1.0}), в пределах которой атомы углерода и структурные вакансии образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения [2]. В [3] показано, что фазовые превращения типа беспорядок–порядок имеют место в области гомогенности нестехиометрического карбида титана TiC_x ($0.5 < x < 1.0$). В зависимости от состава при $T < 980\text{--}1000 \text{ K}$ в TiC_x могут образовываться кубическая (пр. гр. *Fd3m*) или тригональная (пр. гр. *R3m*) упорядоченные фазы Ti₂C и ромбическая (пр. гр. *C222₁*) упорядоченная фаза Ti₃C₂. Содержание углерода влияет на стехиометрию, фазовые превращения типа беспорядок–порядок и на период базисной

(типа *B1*) структуры TiC_x ($0.5 < x < 1.0$). Показано, что образование сверхструктур типа Ti₂C и Ti₃C₂ при упорядочении TiC_x увеличивает период базисной кристаллической решетки по сравнению с неупорядоченным карбидом [4].

Карбид титана TiC является хорошим проводником электрического тока. С повышением температуры электропроводность уменьшается, что указывает на металлический характер соединения. При 293 К электрическое сопротивление составляет $51.8 \times 10^{-8} \text{ Ом м}$. Электросопротивление нестехиометрического карбида титана TiC_x, полученного методом горячего прессования порошковых смесей TiC_{0.98} и титана в среде высокочистого аргона, исследовано в широком диапазоне температур 300–1200 К [3, 4].

Эффективным способом получения карбида титана является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанный на экзотермической реакции титана и углерода [5–8]. Реакция протекает в узкой зоне, которая возникает после локального нагрева (инициирования) и самопроизвольно распространяется в объеме порошковой смеси. Основной проблемой при синтезе карбида титана являются примесные элементы, такие как кислород, водород и минеральные вещества, присутствующие в титане и саже как в

Таблица 1. Составы реакционных смесей и СВС-продуктов

Образец	Мольное соотношение С/Тi	Состав смеси, мас. %		Состав СВС-продукта, мас. %	
		Ti	С	TiC	С
1	1	79.97	20.03	100	0
2	1.25	76.16	23.84	95.23	4.77
3	1.5	72.69	27.31	90.9	9.1
4	1.75	69.52	30.48	86.94	13.06
5	2	66.62	33.38	83.3	16.7

растворенном, так и в адсорбированном виде. Кислород не входит в кристаллическую решетку углерода, а адсорбируется на поверхности сажи. Содержание кислорода в карбиде титана можно уменьшить, используя для синтеза шихту с избыточным содержанием углерода (в сравнении со стехиометрическим составом) [1].

В работе [9] представлены результаты измерения температуро- и электропроводности нестехиометрических карбидов переходных металлов в области фазового перехода порядок–беспорядок. На экспериментальных кривых имеются особенности, связанные с разупорядочением углеродной подрешетки. На основании наблюдаемых аномалий предполагается существование второго структурного перехода. Фазовый переход порядок–беспорядок в $TiC_{0.55}$, полученном методом СВС, изучали в [10].

В [11] сообщается о получении сверхстехиометрического карбида титана ($TiC_{1.27}$ или $Ti_{0.79}C$) с использованием механической активации реакционной смеси. Зерна TiC со средним размером 0.5 мкм содержали кристаллиты размером около 3 нм. Следует отметить, что в настоящее время в литературе подобные результаты не представлены.

Настоящая работа посвящена изучению электрофизических характеристик композита $TiC + xC$, полученного методом СВС-прессования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах по получению тугоплавкого электропроводного композита использовали стехиометрическую смесь порошков титана марки ПТМ (размер частиц <45 мкм, содержание основного вещества 99.8%) и сажи марки Т804 (размер частиц <0.2 мкм, содержание основного вещества 99.5%). Составы реакционных смесей представлены в табл. 1.

Исходные порошки предварительно сушили при температуре 370–390 К и смешивали в шаровой мельнице в течение 2 ч при массовом соотношении мелющих шаров и смеси порошков – 5 : 1. Шихтовую заготовку цилиндрической формы диаметром 58 и высотой 40 мм прессовали до относительной плотности 0.6. Образец помещали в

реакционную пресс-форму, снабженную системой инициирования реакции экзотермического синтеза.

Реакцию СВС инициировали на боковой поверхности цилиндрического образца с помощью вольфрамовой спирали, раскаленной электрическим током. После завершения реакции горячие продукты синтеза прессовали давлением 100 МПа. Время выдержки материала под давлением – 5 с. Процесс СВС-прессования подробно описан в [12].

Для электрофизических исследований из синтезированных продуктов вырезались образцы прямоугольного сечения размером $1.5 \times 1.5 \times 16$ мм. Удельное электросопротивление измеряли в вакууме 2×10^{-3} Па в диапазоне температур 293–1273 К по четырехточечной методике на постоянном токе [13]. Точность измерения электрических параметров – 1–2%. Для устранения влияния термо-ЭДС измерения проводили при прямом и обратном токе, полученные данные усреднялись. Измерения температуры осуществлялись хромель-алюмелевой термопарой. Температура свободных концов термопары поддерживалась при температуре тающего льда. Скорость изменения температуры при цикле нагрев/охлаждение составляла 10 К/мин. Регистрируемые сигналы через аналого-цифровой преобразователь записывались в памяти компьютера для последующей обработки.

Фазовый состав продуктов горения исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М на медном излучении с монохроматором на вторичном пучке. Микроструктура синтезированных образцов и химический элементный состав исследовались на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы СВС-композитов представлены на рис. 1. Видно, что основным продуктом синтеза является TiC . Слабо выраженный рефлекс в области 26° – 27° указывает на присут-

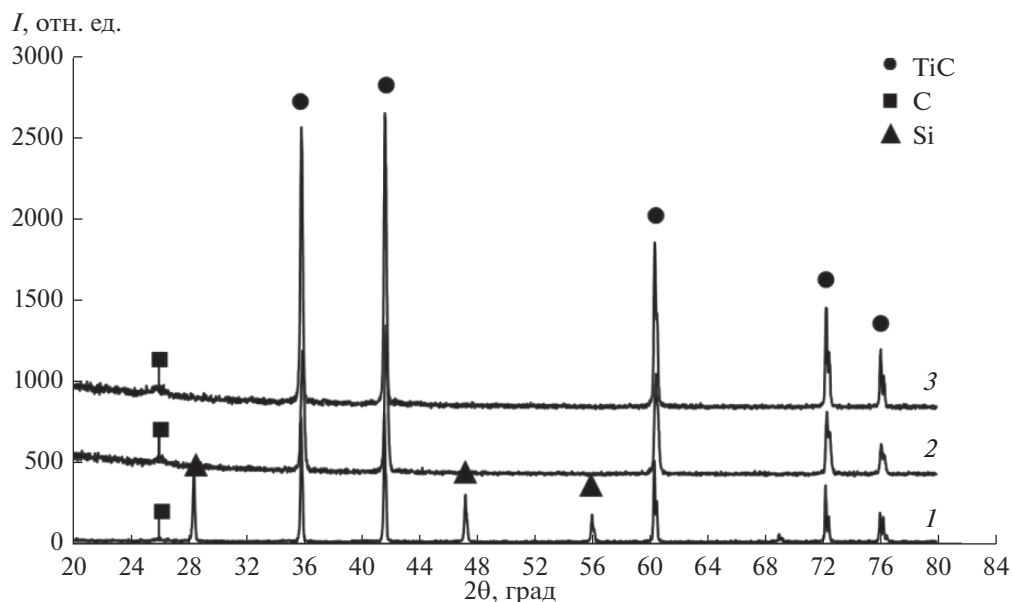


Рис. 1. Дифрактограммы СВС-композигов $\text{TiC} + x\text{C}$ с $x = 0.25$ (1), 0.5 (2), 0.75 (3).

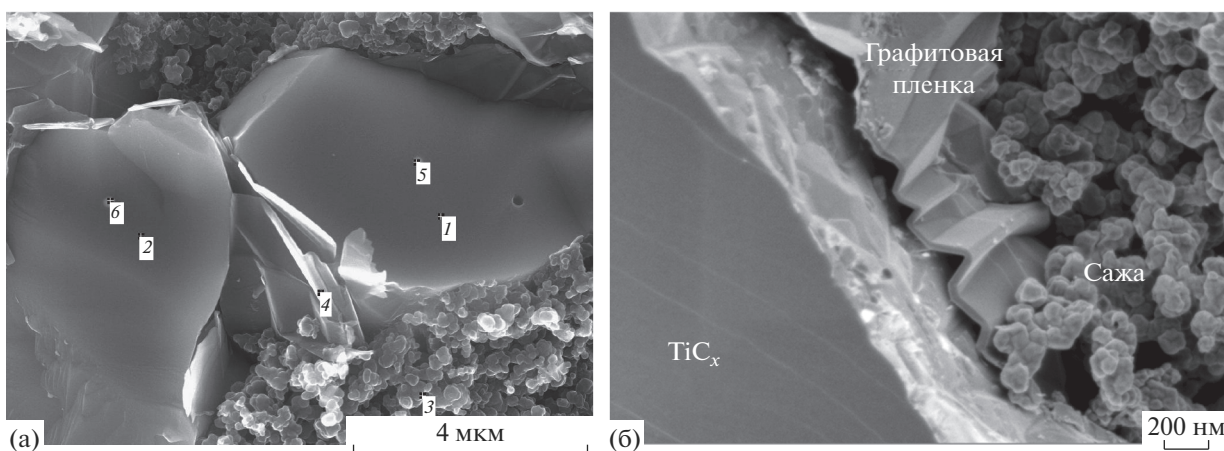


Рис. 2. Микроструктура композита $\text{TiC} + 0.25\text{C}$ (излом), содержащего карбид титана, непрореагировавшую сажу и графитовую пленку.

ствии небольшого количества графита. Для более точной идентификации положения линий при проведении РФА в образец был добавлен кремний.

На рис. 2 представлена микроструктура синтезированного карбида титана состава $\text{TiC} + 0.25\text{C}$. Видно, что конечный продукт содержит карбид титана и свободный углерод. На микроструктуре излома образца хорошо видны контактные поверхности спайности карбидных зерен. Свободный титан в конечном продукте не обнаружен.

Все синтезированные образцы имеют в своем составе сформировавшийся каркас из частиц карбида титана и частицы углерода, находящиеся в поровом пространстве (рис. 2б). Углерод пред-

ставлен двумя аллотропными модификациями: агломерированные частицы сажи размером менее 1 мкм и графитовая наноразмерная многослойная пленка, расположенная между зернами карбида титана и сажи (рис. 2б). Толщина графитовой пленки составляет 5–30 нм. Аналогичная структура наблюдается в образцах других составов.

Зависимости удельного электросопротивления полученных композитов (см. табл. 1) от температуры представлены на рис. 3. Измерения показали, что исследуемые образцы проявляют металлический характер проводимости. С ростом содержания углерода удельное электросопротивление образцов возрастает. Средний температурный коэффициент сопротивления (ТКС) в

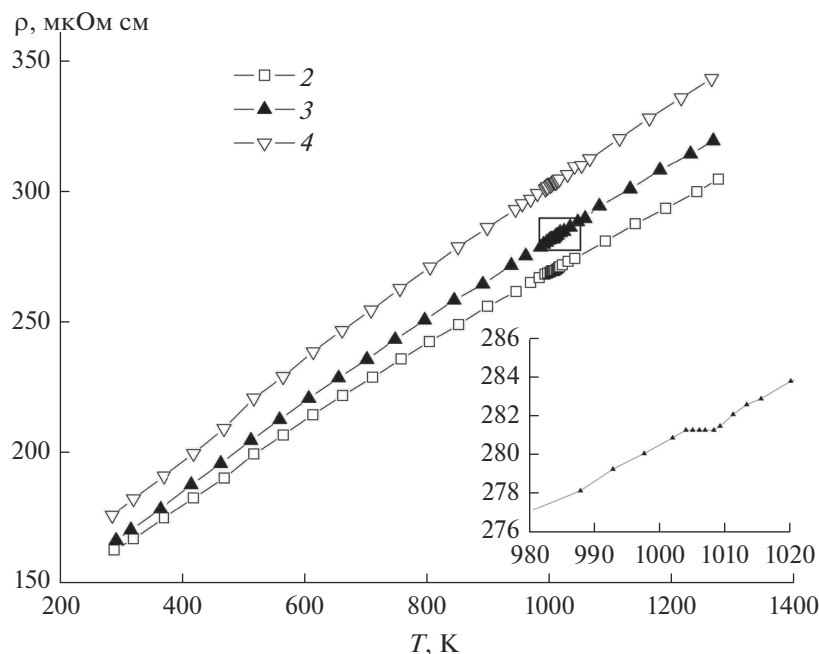


Рис. 3. Зависимости удельного электросопротивления ρ (2–4) от температуры для образцов 2, 3, 4; для образца 3 выделен фрагмент полученной зависимости в интервале температур 980–1020 К.

диапазоне температур 300–1300 К близок у всех образцов и составляет $8.9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для образца 2, $9.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для образца 3 и $9.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для образца 4.

Важно отметить, что для образцов всех составов наблюдались особенности изменения удельного электросопротивления ρ при температуре около 1000 К (см. фрагмент зависимости на рис. 3, для образца 3). Обнаружено, что в интервале 1000–1010 К наблюдается небольшое плато, что соответствует характерной температуре упорядочения углеродной подрешетки в TiC [4]. Во всем интервале скорость роста температуры составляла 8–10 К/мин, а в указанной области (950–1050 К) – 1.2–1.8 К/мин. Температурные области, в которых проявляются отмеченные особенности на зависимости удельного электросопротивления от температуры, для всех исследованных образцов совпадают с точностью до $\pm 3 \text{ K}$.

Синтезированный материал содержит две проводящие фазы – TiC_x и углерод (сажа и углеродные пленки), имеющие разные остаточное сопротивление и ТКС и, соответственно, дающие различный вклад в конечное значение электросопротивления при повышенных температурах, поэтому ход кривых электросопротивления с повышением температуры отклоняется от линейного.

Результаты измерения электропроводности синтезированных методом СВС карбидов титана TiC_x отличаются от результатов [2, 9, 10]. Это обусловлено наличием в структуре синтезированно-

го композита непрореагировавшей сажи. В [14] определено удельное электросопротивление композиционного материала TiC–C с содержанием углеродной фазы 10–20 об. % в интервале 300–2000 К, величина которого во всем температурном диапазоне ниже полученной в данной работе. Также было показано, что удельное электросопротивление растет с повышением содержания углерода в композите, что согласуется с полученными в настоящей работе результатами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-прессования получены композиты TiC + xC, состоящие из частиц карбида титана, непрореагировавших частиц сажи и наноразмерной графитовой пленки. Спаянные частицы карбида титана образуют прочный каркас, в поровом пространстве которого находятся частицы сажи, отделенные от частиц карбида титана наноразмерной графитовой пленкой. Несмотря на содержание в реакционной смеси избыточного количества углерода, сверхстехиометрический карбид титана получить не удалось.

Изучено влияние состава и температуры на удельное электросопротивление композитов TiC + xC. Показано, что с ростом содержания углерода в образцах удельное электросопротивление композитов возрастает. ТКС в диапазоне температур 300–1300 К для композита TiC + 0.25C составляет $8.9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, TiC + 0.5C – $9.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и TiC + 0.75C – $9.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Установлено, что при температуре 1000–1010 К наблюдается небольшое плато, на котором удельное электросопротивление композитов остается постоянным. Это соответствует характерной температуре, при которой происходит упорядочение углеродной подрешетки в TiC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Купарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 216 с.
2. *Gusev A.I.* Disorder and Long-Range Ordering Non-Stoichiometric Interstitial Compounds Transition Metal Carbides, Nitrides, and Oxides // *Phys. Status Solidi B*. 1991. V. 163. № 1. P. 17–54. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221630102>
3. *Липатников В.Н., Коттар А., Зуева Л.В., Гусев А.И.* Фазовые превращения беспорядок–порядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана // *Физика твердого тела*. 1998. Т. 40. № 7. С. 1332–1340.
4. *Зуева Л.В., Гусев А.И.* Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана // *Физика твердого тела*. 1999. Т. 41. № 7. С. 1134–1141.
5. *Prokudina V.K., Ratnikov V.I., Maslov V.M., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Dubovitskii F.I.* Titanium Carbides Production Technology // *Protsessy Goreniya v Khimicheskoi Tekhnologii i Metallurgii (Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy)*. Chernogolovka. 1975. P. 136–141.
6. *Мержанов А.Г., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Хусид Б.М.* Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // *Физика горения и взрыва*. 1990. № 1. С. 104–114.
7. *Advani A.H., Thadhani N.N., Grebe H.A.* Dynamic Modeling of Material and Process Effects on Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Titanium Carbide Ceramics // *J. Mater. Sci*. 1992. V. 27. № 12. P. 3309–3317. <https://doi.org/10.1007/BF01116030>
8. *Kobashi M., Ichioka D., Kanetake N.* Combustion Synthesis of Porous TiC/Ti Composite by a Self-Propagating Mode // *Materials*. 2010. V. 3. P. 3939–3947. <https://doi.org/10.3390/ma3073939>
9. *Емельянов А.Н.* Особенности фазового перехода порядок–беспорядок в нестехиометрических карбидах переходных металлов // *Физика твердого тела*. 1996. Вып. 12. С. 3678–3682.
10. *Карнов А.В., Кобяков В.П.* Фазовый переход порядок–беспорядок в $TiC_{0.55}$ // *Неорган. материалы*. 1995. Т. 31. № 5. С. 655–659.
11. *El-Eskandarany M.S.* Synthesis of Nanocrystalline Titanium Carbide Alloy Powders by Mechanical Solid-State Reaction // *Metall. Mater. Trans. A*. 1996. V. 27. P. 2374–2382.
12. *Питюлин А.Н.* Силовое компактирование в СВС-процессах // *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика* / Под ред. Сычева А.Е. Черногловка: Территория, 2001. С. 333–353.
13. *Карнов А.В., Морозов Ю.Г., Бунин В.А., Боровинская И.П.* Влияние оксида иттрия на электропроводность нитридной СВС-керамики // *Неорган. материалы*. 2002. Т. 38. № 6. С. 762–766.
14. *Горинский С.Г., Шабалин И.Л., Бекетов А.Р., Кокорин А.Ф.* Электропроводность карбид-углеродных материалов // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1979. Т. 15. № 10. С. 1769–1774.