

УДК 536.74+621.763

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С РАСПЛАВОМ Ti–Al В ПРОЦЕССЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2021 г. А. Е. Сычев¹, *, С. Г. Вадченко¹, А. С. Шукин¹, О. Д. Боярченко¹

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

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

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.

После доработки 16.03.2021 г.

Принята к публикации 16.03.2021 г.

Изучено структурообразование продуктов горения в системе Ti–Al при взаимодействии с углеродными волокнами в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Продукты горения исследованы методами сканирующей электронной микроскопии с локальным рентгеноспектральным анализом с использованием энергодисперсионного детектора и рентгенофазового анализа. Результаты исследования показывают, что на поверхности графитовых волокон формируется тонкий слой карбидной фазы TiC (~200–300 нм), покрытый слоем наноламинатных зерен МАХ-фазы Ti₃AlC₂. Результаты работы могут быть полезны при создании композиционных материалов на основе алюминидов титана с углеродными волокнами, покрытыми карбидом титана.

Ключевые слова: интерметаллиды, Ti–Al, углеродные волокна, структурообразование, СВС

DOI: 10.31857/S0002337X21070150

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллиды на основе Ti–Al широко используются как конструкционные материалы. Важной материаловедческой задачей является повышение их эксплуатационных свойств, что осуществляют при помощи легирования различными элементами. Использование углерода в виде графита, сажи или углеродных волокон позволяет сделать процесс легирования более управляемым. С этой точки зрения смачивание и возможное взаимодействие углерода с расплавами металлов представляет большой интерес в материаловедении металлургических процессов [1].

Смачивание, морфология и возможное химическое взаимодействие играют важную роль в способности углерода влиять на физические и химические свойства сплавов [2]. Даже небольшое количество углерода (графита, сажи, углеродных трубок и волокон) влияет на свойства сплавов. Применение механоактивации для введения в алюминиевую матрицу углеродных компонентов (графита, углеродных нанотрубок, фуллеренов) позволяет добиться равномерности их распределения в объеме матричного материала [3–7]. Среди композиционных материалов, способных работать

в условиях повышенных температур и нагрузок, перспективны титано-алюминиевые сплавы [8]. Так, например, интерметаллидный сплав на основе системы Al–Ti–C имеет весьма широкий спектр применения в производстве металло-матричных композитов на основе Al/C, в которых алюминий армирован углеродными волокнами или графитовыми частицами. В [9, 10] описаны различные химические состояния в системе Al–Ti–C, указана возможность формирования отдельных областей, состоящих из металлов, интерметаллидных соединений и карбидов.

Одним из методов получения интерметаллидов и покрытий на их основе, в том числе в системе Ti–Al, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [11, 12]. Особенности структурообразования в системе Ti–Al с малым содержанием графита (4 мас. %) в процессе СВС изучены в [13]. Установлено, что на поверхности частиц графита формируется тонкий слой карбидной фазы TiC (~500 нм), на котором начинается рост МАХ-фазы Ti₂AlC, имеющей ламинатную структуру. При создании материалов и покрытий на основе углеродсодержащих

Таблица 1. Термодинамический расчет по программе Thermo

Смесь	$t_{ад}, ^\circ\text{C}$	Состав, мас. %	$t_{ад}, ^\circ\text{C}$	Состав, мас. %
	$t_{нач} = 25^\circ\text{C}$		$t_{нач} = 700^\circ\text{C}$	
Ti + Al + C (5 мас. %)	1460	Al (L) 15.1 TiAl (S) 53.0 TiC (S) 25.1 Ti (S) 6.8	1510	Al (L) 34.2 TiC (S) 25.1 Ti (S) 40.7
Ti + Al	1245	TiAl (S) 100	1460	Al (L) 15.0 TiAl (S) 58.3 Ti (S) 26.7
Ti + C	3020	TiC (S) 82.7 TiC (L) 17.3	3020	TiC (S) 37.9 TiC (L) 62.1

Примечание. *L* – жидкое, *S* – твердое состояние.

фаз особое внимание уделяется процессам структуро- и фазообразования.

Целью настоящей работы является исследование особенностей высокотемпературного взаимодействия углеродных волокон с расплавом Ti–Al в процессе СВС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали углеродные волокна (Quorum Technologies Ltd.) [14] диаметром 10–15 мкм, порошки Al (марка АСД-1) и титана (марка ПТОМ). Готовили реакционные смеси состава (мас. %): 60.8 Ti, 34.2 Al, 5 С. Исходные порошки смешивали вручную в ступке. В процессе перемешивания углеродные волокна разруша-

лись до фрагментов длиной 100–200 мкм. При помощи гидравлического пресса из смесей реакционных порошков прессовали образцы в форме цилиндров диаметром 3 и высотой 1–2 мм. Прессованные образцы помещали в тигель из BN и устанавливали в вакуумную камеру на нагревательный графитовый столик с контролируемым нагревом до температуры 800°C. Эксперименты проводили в вакууме 2×10^{-3} Па. После высокотемпературной термообработки образцы оставались в вакуумной камере до полного остывания.

Микроструктуру и элементный состав изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения ULTRA plus (Carl Zeiss) с системой микроанализа INCA 350 (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам предварительного термодинамического анализа по программе Thermo [15] (табл. 1), можно сделать вывод, что в результате реакции в смеси Ti + Al + 5 мас. % С в зависимости от начальной температуры $t_{нач}$ конечный продукт горения состоит из фаз TiAl, TiC, Al и Ti. Расчетная адиабатическая температура горения находится в интервале 1460–1510°C, что выше температуры горения в смеси Ti + Al и ниже, чем в смеси Ti + C (табл. 1) [12, 16].

После нагрева в печи до температуры 690–700°C наблюдалось объемное самовоспламенение смеси. Реакция горения протекала в характерном для СВС режиме теплового взрыва одновременно во всем объеме образца. Синтезированный образец имел высокую пористость – до 45%. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1) показали, что синтезированный продукт преимуще-

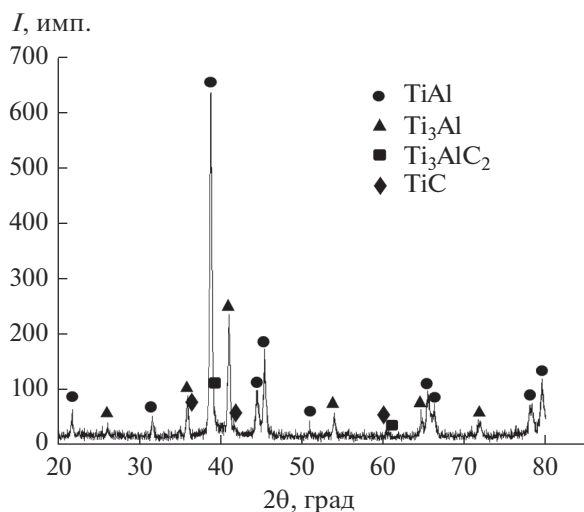


Рис. 1. Дифрактограмма продукта горения.

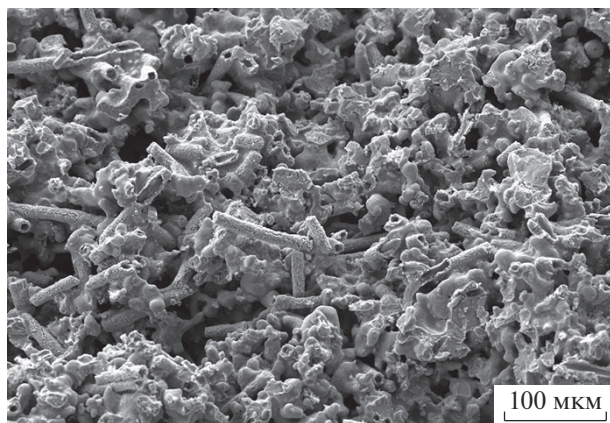


Рис. 2. Микрофотография синтезированного образца.

ственно состоит из TiAl и Ti₃Al, а также имеет малое содержание МАХ-фазы Ti₃AlC₂ и карбида TiC. Ti₃Al образуется при упорядочении α-Ti в интервале температур 850–1180°C [17].

На дифрактограмме продукта горения полностью отсутствуют пики, соответствующие углероду, что, скорее всего, связано с его низким содержанием в образце. Наличие фаз Ti₃Al, TiC и Ti₃AlC₂ свидетельствует о значительном отклонении от стехиометрии интерметаллида TiAl, что объясняется испарением алюминия при высокотемпературном нагреве.

Все углеродные волокна покрыты слоем продукта взаимодействия в системе Ti–Al–C (рис. 2). На рис. 2 представлена характерная микроструктура синтезированного образца с равномерно распределенными по объему углеродными волокнами. На поверхности углеродных волокон в результате взаимодействия с расплавом Ti–Al образовалось покрытие (слой) толщиной около 2 мкм (рис. 3) с развитым рельефом, состоящее из дискообразных пластинчатых зерен размером 1–2 мкм. Очевидно, что формирование слоистой структуры является результатом смачивания и химиче-

ского взаимодействия расплава Ti–Al и углеродного волокна.

Анализ микроструктуры поперечного излома углеродного волокна со сформировавшимся слоем, данные локального рентгеноспектрального анализа с использованием энергодисперсионного детектора и рентгенофазового анализа позволяют предположить, что слой, образовавшийся на поверхности углеродных волокон, состоит из зерен, близких по составу к МАХ-фазе Ti₃AlC₂ [18]. На рис. 3 показан поперечный излом углеродного волокна со слоем продукта реакции расплава Ti–Al с углеродным волокном. Отчетливо видно, что на поверхности углеродного волокна образовался слой продукта, состоящий из зерен Ti₃AlC₂, которые имеют многослойную наноламинатную структуру (рис. 3б, 3в). На микрофотографии излома во вторичных электронах на поверхности непрореагировавшего волокна графита видна область ярко-серого цвета, состоящая из глобулярных зерен размером до 200 нм. Эта область близка по составу к фазе карбида титана TiC (рис. 3б, 3в).

Можно предположить следующую схему превращения в исследуемой системе. Самовоспламенение образца при температуре 690–700°C приводит к резкому повышению температуры до величины, соответствующей температуре плавления интерметаллида TiAl (1460°C). Известно [19, 20], что при температурах выше 1000°C углерод смачивается жидким алюминием. Расплав Ti–Al интенсивно растекается по углеродным волокнам. Согласно [21–24], взаимодействие расплава Ti–Al с углеродом приводит к образованию карбида TiC и тройных фаз Ti₂AlC, Ti₃AlC, Ti₃AlC₂, при этом реакции начинают происходить в твердой фазе при температуре около 1420°C. Образование карбида Al₄C₃, как правило, не происходит вследствие его метастабильности [25]. При этом фаза Ti₃AlC₂ является продуктом взаимодействия карбида TiC с тройными фазами Ti₂AlC и Ti₃AlC.

В соответствии с известными данными по фазовым превращениям в системе Ti–Al–C [22, 25]

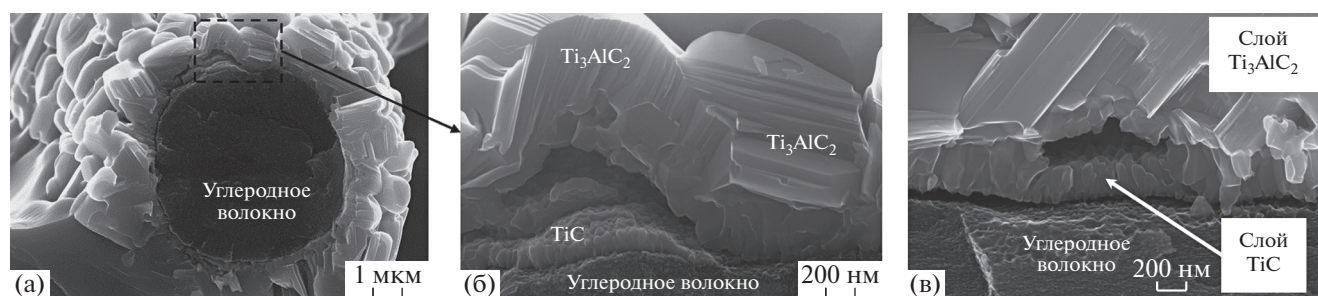


Рис. 3. Микрофотографии углеродных волокон (а) и фрагмента покрытия на основе Ti₃AlC₂ (б, в).

и исходя из анализа микроструктуры синтезированного материала можно предположить, что растворение углерода в расплаве Ti–Al приводит к формированию карбида TiC и ламинатных зерен фазы Ti_3AlC_2 в виде покрытия на углеродных волокнах. Присутствия промежуточных тройных фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC не наблюдается. Толщина покрытия из Ti_3AlC_2 на углеродных волокнах составляет около 2 мкм, что связано с ограниченным временем взаимодействия вследствие быстрого охлаждения образца. Основной объем расплава Ti–Al кристаллизуется в виде интерметаллидов TiAl и Ti_3Al с пористой структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности структурообразования продуктов горения в системе Ti–Al–C при взаимодействии смеси Ti + Al с углеродными волокнами в режиме СВС.

Результаты исследования показывают, что на поверхности углеродных волокон формируется тонкий слой карбидной фазы (~200 нм), состоящий из зерен TiC глобулярной формы, покрытый слоем наноламинатных зерен МАХ-фазы Ti_3AlC_2 размером до 2 мкм. Слой МАХ-фазы Ti_3AlC_2 формируется в результате диффузии углерода из TiC в расплав Ti–Al, образующийся вследствие СВС-реакции между титаном и алюминием.

Результаты работы могут быть использованы при получении композиционных материалов на основе алюминидов титана, армированных углеродными волокнами, с покрытиями из карбида титана TiC и МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Naidich Yu.V.* Progress in Surface and Membrane Science. / Eds. Danielli J.F. V. 14. L.: Academic, 1981. P. 353.
2. *Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А.* Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наук. думка, 1967. 89 с.
3. *Suryanarayana C.* Mechanical Alloying and Milling // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. 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. № S17–S20. P. 17–20.
5. *Poirier D., Gauvin R., Drew R.A.L.* Structural Characterization of a Mechanically Milled Carbon Nanotube/aluminum Mixture // Composites, Part A. 2009. V. 40. № 9. P. 1482–1489.
6. *Kallip K., Leparoux M., AlOgab Kh.A., Clerc S., Deguilhem G., Arroyo Y., Kwon H.* Investigation of Different Carbon Nanotube Reinforcements for Fabricating Bulk AlMg5 Matrix Nanocomposites // J. Alloys Compd. 2015. № 646. P. 710–718.
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. № 12. P. 2161–2168.
8. *Fleischer R.L., Dimiduk D.M., Lipsitt H.A.* Intermetallic Compounds for Strong High-Temperature Materials: Status and Potential // Annu. Rev. Mater. Sci. 1989. V. 19. P. 231–263.
9. *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. № 33. P. 4147–4158.
10. *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. № 623. P. 480–496.
11. *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.
12. *Итин В.И., Найбороденко Ю.С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд. Томского ун-та, 1989. 210 с.
13. *Sychev A.E., Busurina M.L., Sachkova N.V., Vrel D.* Interaction of Graphite with a Ti–Al Melt During Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 8. P. 780–784.
14. https://www.quorumtech.com/_assets_/ProductMulti-Cats/00013/Carbon.pdf
15. <http://www.ism.ac.ru/thermo/>.
16. *Merzhanov A.G.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials / Eds. Munir Z.A., Holt J.B. N.Y.: VCH, 1990. P. 1–53.
17. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3-х томах. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
18. *Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., Niu J., Heon M., Hultman L., Gogotsi Yu., Barsoum M.W.* Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 37. P. 4248–4253.
19. *Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А., Лавриненко И.А., Моцак Я.Ф.* Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов. Киев: Наук. думка, 1977. 188 с.
20. *Ip S.W., Sridhara R., Toguria J.M., Stephenson T.F., Warner A.E.M.* Wettability of Nickel Coated Graphite by Aluminum // Mater. Sci. Eng., A. 1998. V. 244. № 1. P. 31–38.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00823-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00823-X)

21. *Hwang Ch., Chung Sh.* A Study of Combustion Synthesis Reaction in the Ti + C/Ti + Al System // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 2073–2080.
22. *Pietzka M.A., Schuster J.C.* Summary of Constitutional Data on the Aluminum-Carbon-Titanium System // *J. Phase Equilib.* 1994. V. 15. P. 392–400.
<https://doi.org/10.1007/BF02647559>
23. *Wang X., Zhou Y.* Solid-Liquid Reaction Synthesis of Layered Machinable Ti_3AlC_2 Ceramic // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. № 3. P. 455–460.
<https://doi.org/10.1039/b108685e>
24. *Ruan M., Ming Feng X., Ai T., Yu N., Hua K.* Microstructure and Mechanical Properties of TiC/Ti₃AlC₂ in situ Composites Prepared by Hot Pressing Method // *Mater. Sci. Forum.* 2015. V. 816. P. 200–204.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.816.200>.
25. *Cornish L., Cacciamani G., Cupid D., De Keyzer J.* Aluminium – Carbon – Titanium. Refractory Metal Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data // *Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry 11E1.* Berlin: Springer, 2009.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-88053-0_6