

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.22:669.094.3

СТРУКТУРА И ОКАЛИНОСТОЙКОСТЬ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ  
“СИЛИЦИД ТИТАНА  $Ti_5Si_3$ –ТИТАНОВАЯ СВЯЗКА”

© 2022 г. Г. А. Прибытков<sup>1</sup> \*, М. Г. Криницын<sup>1</sup>, В. В. Коржова<sup>1</sup>,  
И. А. Фирсина<sup>1</sup>, Е. Н. Коростелева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН “Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук”  
(ИФПМ СО РАН), просп. Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

\*e-mail: gapribyt@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 09.06.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

В режиме безгазового горения порошковых смесей титана и кремния синтезированы и исследованы металломатричные композиты “силицид титана  $Ti_5Si_3$  – титановая связка. Структура композитов состоит из силицидных зерен, разделенных прослойками титановой связки толщиной, зависящей от содержания титана в реакционных смесях. При окислении на воздухе при температурах до 1000°C происходит преимущественное окисление титановой связки с образованием оксида титана  $TiO_2$  (рутил).

*Ключевые слова:* титан, силицид титана, безгазовое горение, металломатричный композит, структура, окалиностойкость

DOI: 10.31857/S0044185622010168

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы титана широко используются в качестве конструкционных в судостроительной, аэрокосмической, химической промышленности благодаря коррозионной стойкости и высокой удельной прочности, в том числе при повышенных температурах [1, 2]. Недостатками титана и его сплавов является низкая износостойкость в трибосопряжениях и при воздействии абразива, а также высокая скорость окисления при нагреве на воздухе выше 400°C [3]. Целью легирования титана является, в основном, повышение прочностных свойств, что достигается за счет твердорастворного упрочнения. Влияние такого легирования на износостойкость и коррозионную стойкость, в большинстве случаев слабое. В последние годы ведутся интенсивные исследования влияния легирования кремнием, бором и углеродом на механические свойства титана и его сплавов. Небольшие (до 5%) добавки этих элементов приводит к образованию дисперсных выделений тугоплавких соединений ( $Ti_3Si_3$ , TiB или TiC), которые увеличивают прочность при одновременном снижении пластичности [4, 5]. Легированные неметаллическими элементами сплавы получают либо литьем [6, 7], либо с применением порошковых технологий, среди которых наиболее часто используют изостатическое горячее прессование (HIP) [8] и искровое плазменное

спекание (SPS) [9]. При всех применяемых технологиях получения титановых сплавов в качестве присадок обычно используют не чистые кремний, углерод или бор, а тугоплавкие соединения ( $B_4C$ ,  $TiB_2$ , SiC,  $SiN_4$ ). Эти соединения при высоких температурах превращаются в борид, карбид или силицид, находящиеся в равновесии с  $\beta$ -титаном. При использовании  $B_4C$  или SiC получают титановый сплав с гибридным упрочнением: частицами моноборида и карбида титана для  $B_4C$  или силицида и карбида титана для SiC.

Наряду с упрочнением дисперсные выделения указанных тугоплавких соединений положительно влияют на окалиностойкость титановых сплавов. Согласно [10, 11] скорость окисления литых титановых сплавов с содержанием 10 об. % (TiB + TiC) частиц примерно вдвое меньше в интервале 700–1000°C. При этом отмечается, что положительное влияние моноборида и карбида титана на окалиностойкость титана ограничено недостаточной стойкостью к окислению этих соединений.

Более перспективными в отношении влияния на стойкость к окислению представляются силициды титана, в частности  $Ti_5Si_3$ , который всегда присутствует в титановых сплавах, легированных кремнием [12]. Введение 1.4% кремния в сложнолегированный титановый сплав в 1.5–2 газа уменьшает скорость параболического роста про-

**Таблица 1.** Шихтовый состав реакционных смесей и целевой состав продуктов

Целевой состав СВС продукта	Состав реакционных смесей мас. %	
	Ti	Si
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	73.97	26.03
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 10 об. % Ti	76.71	23.29
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 20 об. % Ti	79.39	20.61
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 30 об. % Ti	82.04	17.96
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 40 об. % Ti	84.68	15.32

дуктов при окислении на воздухе при 700°C до 250 ч [13]. Силициды металлов имеют высокую стойкость к окислению [14] благодаря образованию на их поверхности плотной окалины SiO<sub>2</sub>, препятствующей проникновению кислорода к металлической поверхности. Силициды титана широко используются в качестве барьерных покрытий на титане и его сплавах. Эти покрытия наносятся различными способами: силицированием при высокотемпературной выдержке в порошке кремния [15, 16], оплавлением лазером слоя из порошковой смеси Ti и Si, нанесенной на поверхность [17]. В работе [18] получали толстое покрытие, состоящее из наружного слоя силицида Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и нижележащего слоя эвтектики, который обеспечивал прочное сцепление покрытия с титановой подложкой. Покрытие получали в процессе экзотермической реакции синтеза в нанесенной на поверхность порошковой смеси состава, соответствующего силициду Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

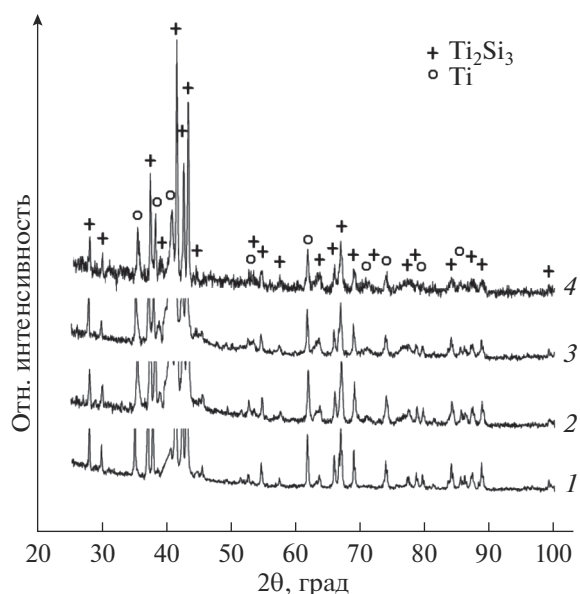
Силицидные покрытия на титане склонны к растрескиванию из-за присущей силицидам хрупкости [14] и из-за различия коэффициентов теплового расширения с подложкой. Поэтому представляют интерес композиционные покрытия, состоящие из силицидных включений в пластичной титановой матрице. Целью настоящей работы было исследование структуры и стойкости к окислению при нагреве на воздухе композиционных порошков Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Ti матрица, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) из порошковых смесей титана и кремния [19]. Композиционные порошки со структурой металломатричного композита удобно использовать для нанесения покрытий методами наплавки [20] или напыления [21]. Полученные покрытия имеют более однородную структуру и стабильные свойства, по сравнению с покрытиями, полученными с применением смесей из элементарных порошков [22].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения синтеза были приготовлены реакционные смеси составов, указанных в табл. 1. Там же приведен расчетный целевой состав продуктов синтеза (при условии образования при синтезе силицида Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> стехиометрического состава). Реакционные смеси готовили из порошков титана (ТПП-8; <160 мкм; 99.4%) и кремния (Кр-00; <40 мкм; 99.45%). Порошки смешивали 4 ч всухую и прессовали в цилиндрические образцы Ø20 × 25 мм пористостью 32–36%. Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0.5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спирали, через которую пропускали электрический ток. Полученный рыхлый спек из продуктов синтеза дробили с рассевом на фракции.

Для испытания на стойкость к окислению на воздухе использовали фракцию 80–200 мкм. Пробы порошка насыпали слоем толщиной 3–5 мм в ванночки, изготовленные из фольги из нержавеющей стали 12Х18Н9Т. Ванночки с порошком и пустую ванночку помещали в печь СНОЛ, предварительно разогретую до конкретной температуры и выдерживали 2 ч. Привес с точностью до 1 мг определяли взвешиванием ванночек до и после выдержки в печи. Для исключения ошибки, вносимой окислением стальных ванночек, из суммарного привеса вычитали привес пустой ванночки.

Исходные и окисленные порошки исследовали на оборудовании Центра коллективного пользования “Нанотех” ИФПМ СО РАН методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр (ДРОН-3, CuK<sub>α</sub>-излучение) и растровой электронной микроскопии (EVO 50, Zeiss, Germany). Образцы для металлографического исследования готовили шлифовкой и полировкой алмазными пастами гранул СВС продукта, залитых в эпоксидную смолу.



**Рис. 1.** Рентгенограммы продуктов синтеза в реакционных смесях титана и кремния. Целевое содержание (об. %) титановой связки: 1 – 10%; 2 – 20%; 3 – 30%; 4 – 40%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Фазовый состав и микроструктура исходных СВС порошков*

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (рис. 1) продукты синтеза содержат две фазы: силицид титана  $Ti_5Si_3$  и непрореагировавший титан, который находился в реакционной порошковой смеси в избытке.

Микроструктура композитов, синтезированных из смесей, различающихся элементарным составом, показана на рис. 2, а на рис. 3 и 4 приведены карты распределения титана и кремния, с помощью которых были идентифицированы структурные составляющие на рис. 2. Силицидные зерна в структуре всех продуктов СВС окружены светлыми прослойками титановой связки. При увеличении содержания титановой связки толщина прослоек увеличивается, а размер силицидных зерен уменьшается. Это является следствием уменьшения температурного интервала существования жидкометаллического раствора, в котором происходит рост силицидных зерен [19]. Изменяется также и морфология силицидных включений (рис. 2). При содержании титановой связки 10 и 20% зерна преимущественно равноосные. В композите с 30% связки появляются зерна вытянутой формы, а в композите с 40% связки наряду с равноосными имеется много игольчатых силицидных включений (рис. 2г). Эта неоднородность структуры продукта синтеза объясняется пространственной неоднородностью концентрации жидкого  $Ti-Si$  раствора, из которого кристаллизуются силицидные зерна. В областях с

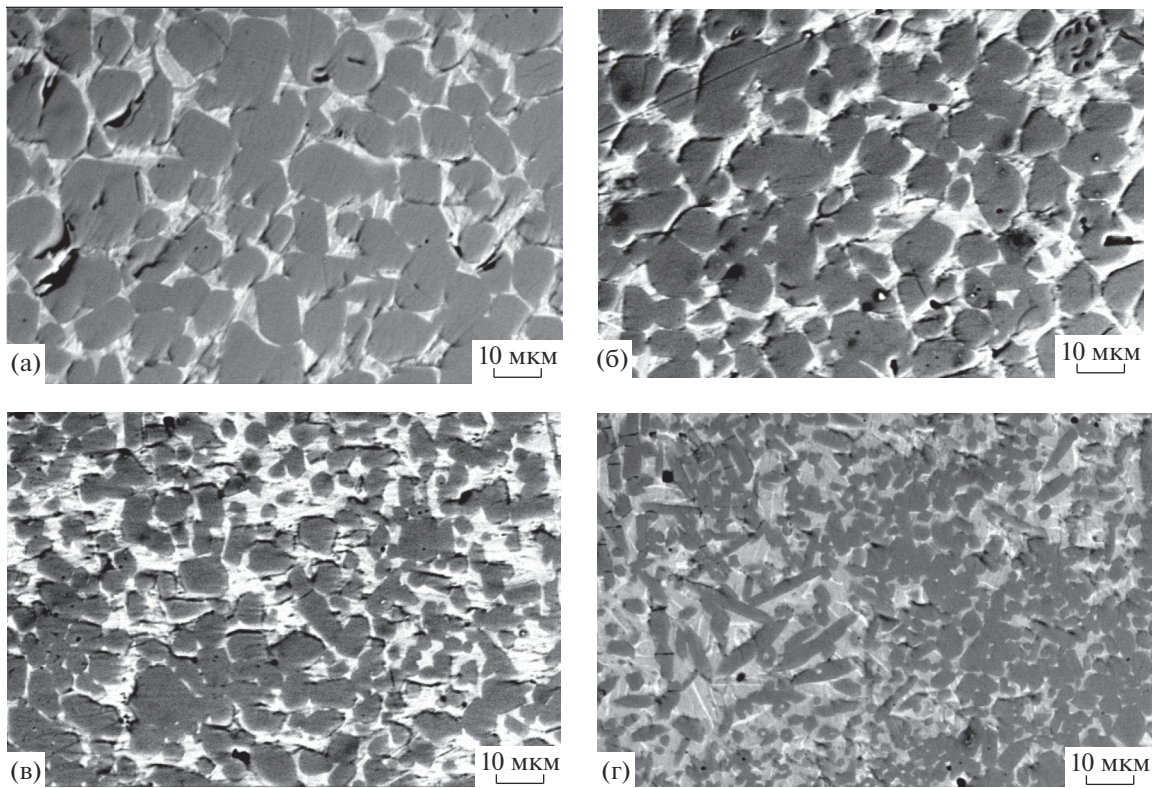
концентрацией меньше средней возникают немногочисленные силицидные зародыши, которые беспрепятственно растут, приобретая характерную для  $Ti_5Si_3$  вытянутую форму.

### *Кинетика и фазовый состав продуктов окисления*

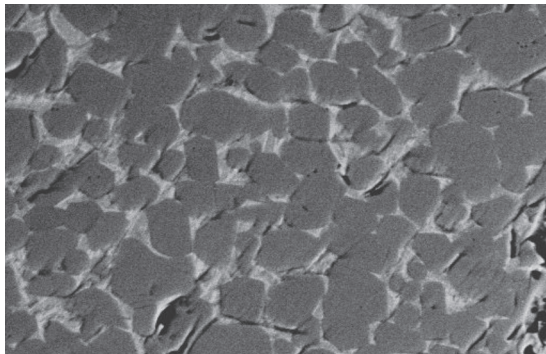
На рис. 5 приведены результаты испытаний на окисление СВС композиционных порошков силицид  $Ti_5Si_3$  – титановая связка. Относительный привес (отношение прибавки веса к начальному) после выдержки при  $600^\circ C$  не превышает 5% и не зависит от состава порошка. Прогрессирующее увеличение привеса с ростом температуры начинается с  $700^\circ C$ . Относительный привес тем больше, чем больше содержание титановой связки в порошке. Это означает, что происходит преимущественное окисление титана. Привес титанового порошка после окисления при 900 и  $1000^\circ C$  не различается. Это является признаком полного израсходования титана в реакции окисления. Привес порошка из силицида в интервале  $600-1000^\circ C$  увеличивается незначительно.

Рентгенограммы продуктов окисления порошков при  $900^\circ C$  приведены на рис. 6, а результаты их расшифровки – в табл. 2. Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА) продукты окисления, кроме исходных фаз (титан и силицид), содержат единственный окисел титана  $TiO_2$  (рутил). Наложение линий на рентгенограммах от различных фаз затрудняет точность определения количественного содержания, поэтому в табл. 2 приведены средние значения с указанием разброса. Из-за большого разброса указанные

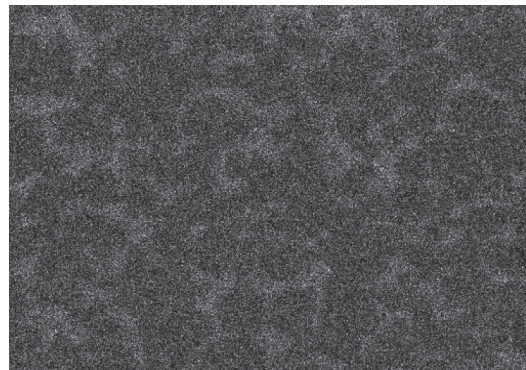




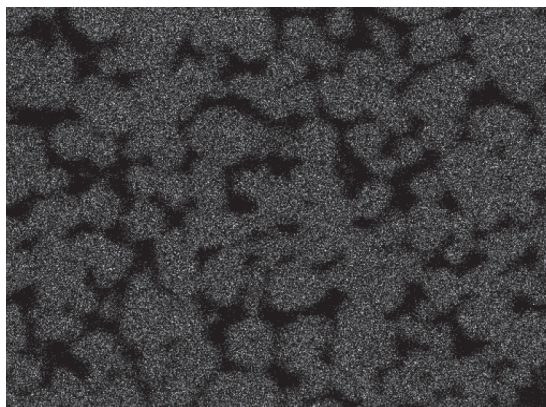
**Рис. 2.** Микроструктура композиционных порошков  $Ti_5Si_3$ -Ti связка. Объемное содержание титановой связки: (а) 10%; (б) 20%; (в) 30%; (г) 40%.



Электронное изображение 1



Ti Ka 1



Si Ka 1

**Рис. 3.** Карты распределения элементов в сечении гранулы СВС композита  $Ti_5Si_3$  – 10 об. % Ti.



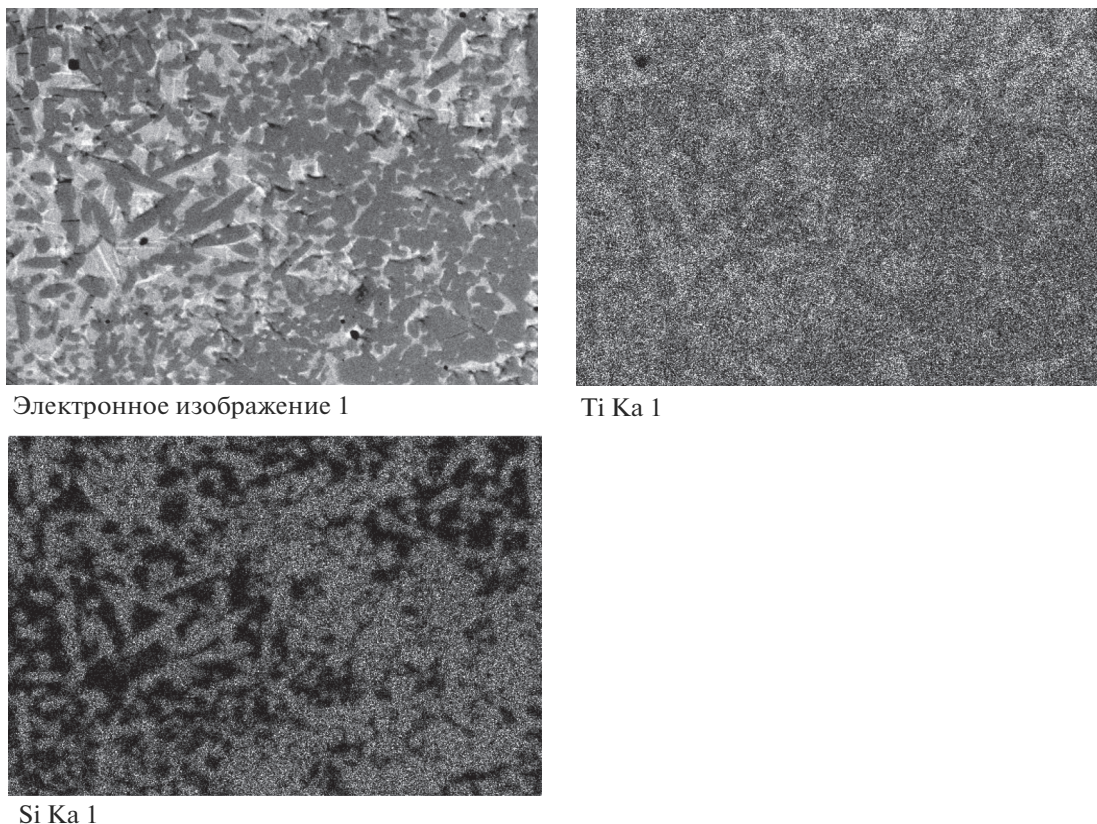


Рис. 4. Карты распределения элементов в сечении гранулы СВС композита  $Ti_5Si_3 - 40$  об. %  $Ti$ .

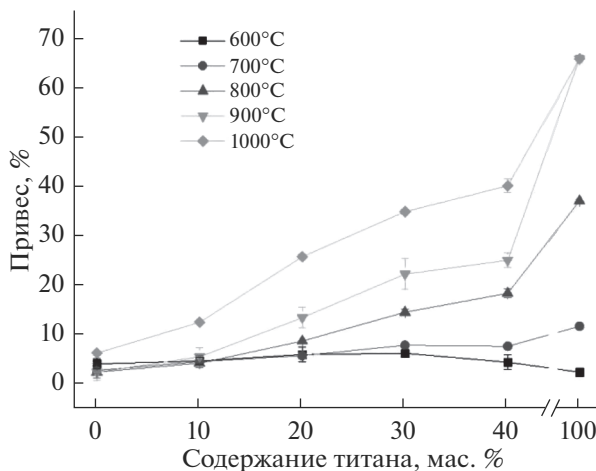


Рис. 5. Окисление СВС порошков при 2-х часовой выдержке на воздухе при различных температурах.

средние значения нельзя считать надежными и достоверными, а поэтому какого либо влияния исходного фазового состава порошков на фазовый состав после окисления не выявлено. Остаточное содержание титана после окисления для всех образцов не превышает 2.7 об. %.

Возможности точного количественного определения фазового состава исследованных нами порошков дисперсностью 80–200 мкм методами рентгеноструктурного анализа ограничены также тем, что глубина анализируемого слоя для исследованных нами порошков не превышает 23 мкм

**Таблица 2.** Относительное содержание фаз (об. %) в СВС-порошках, окисленных 2 ч на воздухе при 900°C

Окисленные порошки	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (29-1362)*	TiO <sub>2</sub> (21-1276)*	Ti (5-682)*
Титан ТПП-8	—	75.0	25.0
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	72.1 ± 15.7	28.0 ± 15.7	—
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 10% Ti	56.9 ± 20.7	42.4 ± 21.3	0.7 ± 0.7
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 20% Ti	62.0 ± 17.7	36.3 ± 19.3	1.7 ± 1.7
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 30% Ti	57.9 ± 20.1	39.4 ± 22.2	2.7 ± 2.1
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + 40% Ti	63.5 ± 15.9	33.8 ± 17.3	2.7 ± 1.2

\* В скобках указаны номера карточек фаз из картотеки ASTM.

[19]. То есть, полученные нами результаты определения фазового состава методом РФА относятся к поверхностному слою порошков, а не к интегральному фазовому составу. Это подтверждается, например, тем, что согласно результатам РФА при окислении силицида при 900°C он почти на треть превращается в оксид (табл. 2). Однако при этом составляет около 4% (рис. 5).

## ВЫВОДЫ

1. Продукты синтеза в режиме волнового горения смесей порошков титана и кремния, содержащих избыток титана, имеют структуру металломатричного композита, в которой силицидные зерна разделены прослойками титана с толщиной, зависящей от содержания титана в реакционных смесях.

2. Единственным продуктом окисления композиционных порошков “Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>–Ti связка” является TiO<sub>2</sub> (рутил), который образуется преимущественно при окислении титановых прослоек, разделяющих силицидные зерна.

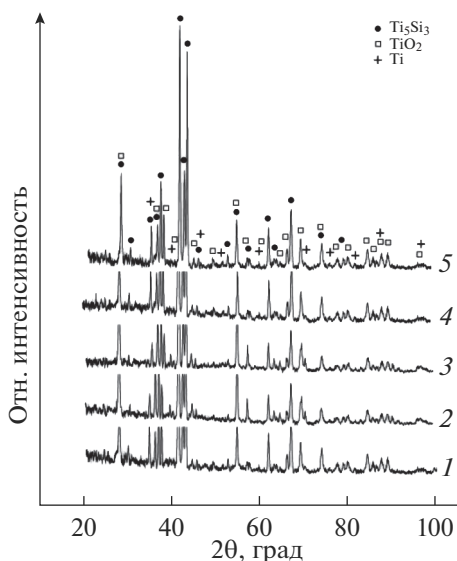
3. Окалиностойкость порошков ухудшается с увеличением содержания титановой связки, что делает нецелесообразным применение порошков для нанесения защитных покрытий на титане.

Авторы благодарят В.П. Кривопалова за помощь при проведении синтеза порошков и испытаний на окалиностойкость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-19-01425-П).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в промышленности. М.: Маш-е, 1990. 400 с.
2. Zwicker Ulrich. Titan und Titanlegierungen. Springer-Verlag. 1974. 717 p.
3. Головки Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Справочник. Киев: Наук. Думка. 1980. 296 с.
4. Tjong S.C., Mai Yiu-Wing // Composites Science and Technology. 2008. V. 68. P. 583–601.
5. Hayat M.D., Singh H., He Z., Cao P. // Composites Part A. 2019. V. 121. P. 418–438.
6. Wang M., Lu W., Qin J. et al. // Scripta Materialia. 2006. V. 54. P. 1955–1959.
7. Sun S., Wang M., Wang L. et al. // Composites: Part B. 2012. V. 43. P. 3334–3337.
8. Jiao Y., Huang L.J., Geng L. et al. // Materials Science & Engineering A. 2017. V. 701. P. 359–369.
9. Benamor A., Hadji Y., Chiker N. et al. // Ceramics International. 2019. V. 45. P. 21781–21792.
10. Yadav P., Lee D.B. // Advances in Technology Innovation. 2017. V. 2. № 4. P. 130–132.
11. Kim Y.J., Yadav P., Hahn J. et al. // Metals and Materials International. 2019. V. 25. P. 627–632.
12. Huang X., Gao Y., Li Q. et al. // Corrosion Science. 2021. V. 181. P. 109235.



**Рис. 6.** Рентгенограммы продуктов окисления СВС-порошков 2 ч на воздухе при 900°C. Целевое содержание (об. %) титановой связки: 1 – 0% (Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>); 2 – 10%; 3 – 20%; 4 – 30%; 5 – 40%.

13. Tkachenko S., Datskevich O., Dvorak K., Kulak L. // *J. Alloys and Compounds*. 2017. V. 694. P. 1098–1108.
14. Mitra R. // *Int. Mater. Rev.* 2006. V. 51. P. 13–64.
15. Liang W., Zhao X.G. // *Scripta mater.* 2001. V. 44. P. 1049–1054.
16. Vojtech D., Kubatik T., Pavlickova M., Maixner J. // *Intermetallics*. 2006. V. 14. P. 1181–1186.
17. Wu Y., Wang A.H., Zhang Z. et al. // *Applied Surface Science*. V. 305. P. 16–23.
18. Riley D.P. // *Intermetallics*. 2006. V. 14. P. 770–775.
19. Прибытков Г.А., Криницин М.Г., Коржова В.В. // *Химическая физика и мезоскопия*. 2020. Т. 22. № 3. С. 269–280.
20. Krinitcyn M., Pribytkov G., Korzhova V., Firsina I. // *Surface and coatings technology*. 2019. V. 358. P. 706–714.
21. Pribytkov G.A., Kalita V.I., Komlev D.I. et al. // *Inorganic materials: Applied research*. 2018. V. 9. № 3. P. 442–450.
22. Fomin V.M., Golyshev A.A., Kosarev V.F. et al. // *Phys. Mesomech.* 2020. V. 23. № 4. P. 291–300.