

УДК 544.332-971.2

БЕЗГАЗОВОЕ ГОРЕНИЕ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ Ti—C—Al В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

А. В. Барановский, Г. А. Прибытков, В. В. Коржова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск 634055, Nigalisha@gmail.com

Исследован фазовый состав продуктов теплового взрыва в прессовках из порошковых смесей Ti—C—Al с эквиатомным соотношением титана и углерода (сажи) и с содержанием алюминия 10 ÷ 40 % (мас.). Прессовки нагревали со скоростью 40 ± 5 °C/мин в среде аргона. Температура самовоспламенения всех составов была близка к температуре плавления алюминия (660 °C), а пиковые значения температуры и максимальные скорости ее роста повышались с увеличением содержания порошка алюминия в смесях. Продукты синтеза содержали карбид титана и триалюминид титана Al_3Ti , соотношение которых зависело от содержания алюминия в смеси. Предварительная обработка реакционных смесей в планетарной мельнице приводит к расплющиванию частиц алюминия, что предотвращает появление расплава, растекание которого по поверхности титана с последующей реакционной диффузией и образованием Al_3Ti было причиной повышения температуры в прессовках из неактивированных смесей.

Ключевые слова: титан, углерод, алюминий, тепловой взрыв, карбид титана, триалюминид титана, механоактивация.

DOI 10.15372/FGV20230107

ВВЕДЕНИЕ

Безгазовое горение порошковых смесей титана, углерода и алюминия реализуется благодаря экзотермическим реакциям образования двойных и тройных соединений. Из двойных соединений наибольший тепловой эффект образования из элементов имеют карбид титана TiC (–55.3 ккал/моль) и триалюминид титана Al_3Ti (–35 ккал/моль) [1]. Образование именно этих двойных соединений термодинамически более выгодно. Однако фазовый состав продуктов горения зависит также от соотношения элементарных порошков в реакционной смеси. Например, при волновом режиме горения (СВС) в трехкомпонентных реакционных смесях с большой массовой долей титана (80.4 ÷ 82.5 %) наряду с карбидом титана образуются тройные соединения Ti_3AlC и Ti_3AlC_2 [2]. Из тройных соединений системы Ti—Al—C наибольший интерес представляют фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC . Эти соединения относятся к так называемым МАХ-фазам, обладающим уникальным сочетанием свойств металлов и керамики (высокая электро- и теплопроводность, пластичность, стойкость к тепло-

вому удару, способность к механической обработке, низкая плотность, малый коэффициент термического расширения, высокая окислительная стойкость). Исследованию методов получения и свойств МАХ-фаз системы Ti—Al—C посвящено множество работ. Применяются два основных способа получения МАХ-фаз из порошков: реакционное спекание порошковых смесей целевого состава (свободное спекание [3], изостатическое горячее прессование [4, 5], плазменное искровое спекание [6]) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [7–10].

Наиболее детально исследовано горение смесей с эквиатомным соотношением титана и углерода и содержанием алюминия 0 ÷ 50 %. Закономерности горения в волновом режиме и продукты синтеза в смесях таких составов исследованы в работах [11–17]. Продукты горения содержат две основные фазы: карбид титана и несвязанный алюминий. Основной задачей в этих работах было определение фазового состава продуктов синтеза и параметров решетки карбида титана. В нашей работе [18] наряду с фазовым составом была исследована структура металломатричного композита — продукта СВС. В этой структуре дисперсные включения карбида титана однородно распределены в алюминиевой матрице. Композиционные порошки, полученные дроблением и рассевом

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

© Барановский А. В., Прибытков Г. А., Коржова В. В., 2023.

пористых спеков — продуктов СВС в реакционных порошковых смесях титана, углерода и металла-связки, успешно использованы для наплавки [19, 20] и напыления [21] износостойких покрытий. Было установлено, что твердость и износостойкость покрытий зависят от фазового состава СВС композиционных порошков, используемых для нанесения покрытий. В связи с этим представляет научный и практический интерес выяснить влияние режима (волновое горение или тепловой взрыв) на фазовый состав продуктов синтеза в порошковых смесях Ti—C—Al. Целью настоящей работы было исследование закономерностей теплового взрыва в порошковых смесях тех же составов, которые были использованы в [18] для синтеза в режиме СВС, и сравнить фазовый состав продуктов синтеза в волновом режиме и в режиме объемного горения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления реакционных смесей использовали порошки титана марки ТПП-8 (99.6 %, < 160 мкм), алюминия марки ПА-4 (99.3 %, < 100 мкм) и технического углерода (сажи) марки П-803 (0.3 ÷ 0.4 мкм). Навески порошков смешивали 4 ч в смесителе. Дополнительно к этому навеску смеси с 10 % алюминия подвергали обработке в планетарной мельнице «Активатор-2S» со скоростью вращения барабанов 755 об/мин (центробежное ускорение 40g). Соотношение масс шаров диаметром 6 мм и реакционной смеси было равно 20. Суммарное время обработки составляло 20 мин с остановкой для охлаждения барабанов после первых 10 мин обработки. Из всех смесей прессовали цилиндрические образцы размером $\varnothing 20 \times 20$ мм, относительной плотностью 60 ± 2 %. Сверху по оси цилиндра сверлили глухое отверстие для термопары ВР5-ВР20 с термоэлектродами толщиной 0.1 мм. Образцы в контейнерах из титановой фольги толщиной 0.2 мм помещали на керамической подставке в герметичный реактор в виде стальной трубы диаметром 80 мм. Более подробно конструкция реактора описана в [22]. Реактор, непрерывно продуваемый аргоном с расходом 4 л/мин, опускали в печь, предварительно разогретую до 800 °С. Изменение температуры автоматически регистрировали двумя термопарами. Спай одной из термопар был закреплен на внешней стенке реактора и теплоизолирован от теплового излучения печи слоем асбеста.

Спай другой термопары помещали в отверстие в образце. На кривых изменения температуры образца регистрировали температуру зажигания T_{ign} и максимальную температуру горения T_{max} . Реактор вынимали из печи после выравнивания температур реактора и образца, которое наступало через 2 ÷ 4 мин после прохождения температурного пика, и охлаждали на воздухе. Фазовый состав продуктов горения исследовали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости температуры образца и внешней стенки реактора от времени нагрева реактора в печи. Средняя скорость нагрева образца до самовоспламенения составляла 40 ± 5 °С/мин. Под термограммами на рисунках приведена зависимость скорости изменения температуры образца от времени нагрева. Количественные данные, относящиеся к пиковым участкам на термограммах, сведены в табл. 1. Данные получены на образцах одинаковой пористости и внешних размеров $\varnothing 20 \times 20$ мм, так как в предварительных опытах было установлено, при уменьшении высоты прессовок уменьшается значение T_{max} , предположительно из-за различия условий теплообмена образцов разного размера со стенкой реактора. Максимальная температура горения T_{max} разных образцов, имеющих одинаковые состав, размер и плотность, отличалась не более чем ± 10 °С.

Согласно данным табл. 1 температура зажигания T_{ign} образцов всех исследованных составов, которая фиксируется по положению перегиба на термограммах, близка к температуре плавления алюминия (660 °С). Пиковое значение температуры T_{max} , величина температурного скачка $\Delta T = T_{max} - T_{ign}$ и максимум скорости роста температуры $(\Delta T / \Delta t)_{max}$ увеличиваются при повышении содержания алюминия в смеси. Такой результат можно объяснить тем, что чем больше алюминия в смеси, тем больше объем расплава, в котором происходит массоперенос твердых реагентов (титана и углерода), и тем больше образуется продуктов экзотермической реакции при объемном горении. В противоположность этому при фрон-

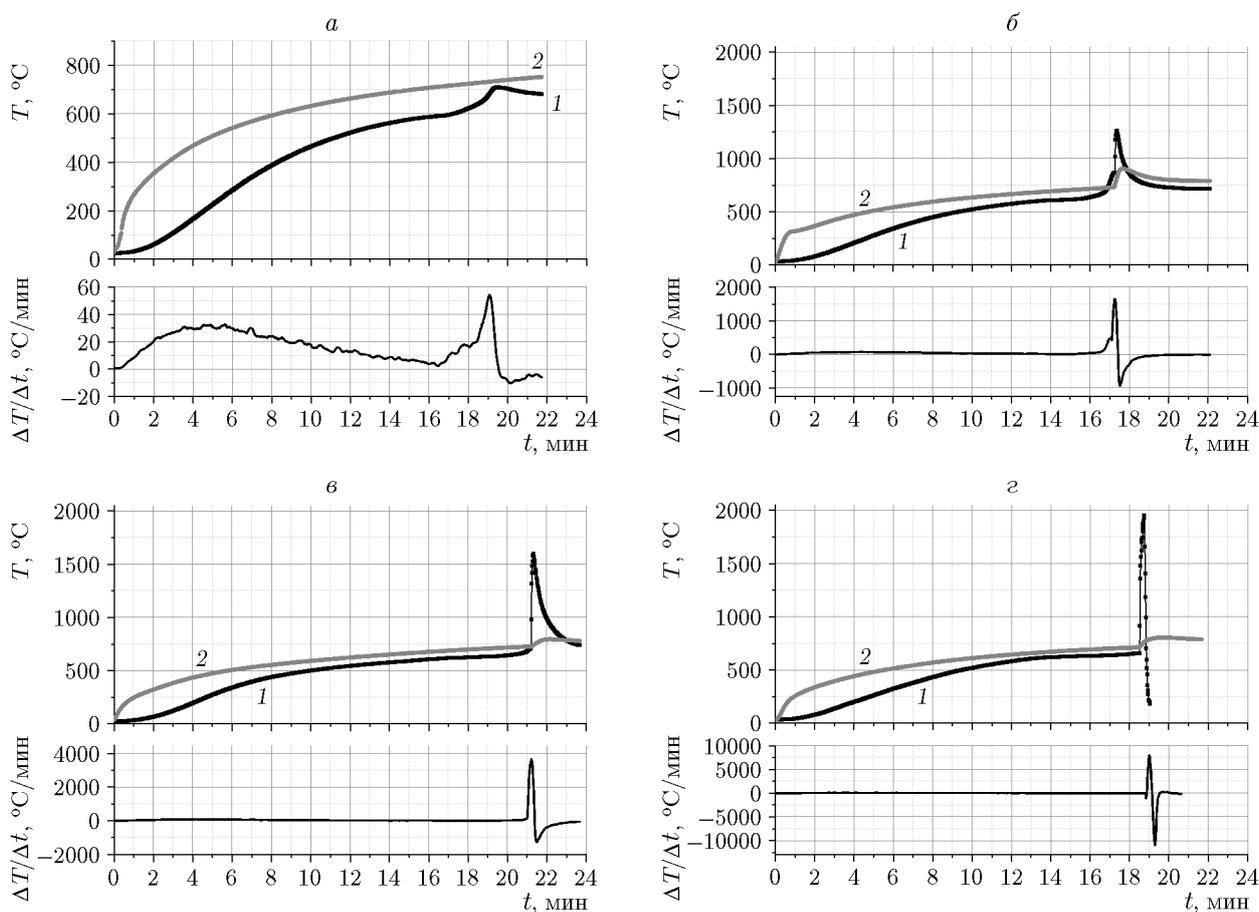


Рис. 1. Термограммы нагрева и скорости изменения температуры порошковых смесей Ti + C + Al с массовым содержанием алюминия 10 (а), 20 (б), 30 (в), 40 % (г): 1 — температура образца, 2 — температура наружной стенки реактора

Характеристики теплового взрыва в смесях Ti—C—Al

Таблица 1

Al, % (мас.)	$T_{ign}, ^\circ\text{C}$	$T_{max}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T = T_{max} - T_{ign}, ^\circ\text{C}$	$(\Delta T/\Delta t)_{max}, ^\circ\text{C}/\text{мин}$
10	672	767	95	55
20	651	1262	611	1650
30	665	1600	935	3600
40	659	1950	1291	7500

тальном горении тех же составов температура горения уменьшается при увеличении содержания алюминия в смесях (рис. 2).

Обсуждение причин различия температур при объемном и фронтальном горении смесей продолжим с привлечением результатов рентгенофазового анализа продуктов горения (табл. 2). Точное количественное определение содержания фаз рентгенодифракционным методом затруднено наложением отражений от разных фаз и неоднородностью продуктов син-

теза по составу, однако приведенные в табл. 2 данные, по нашему мнению, достаточно надежны.

Основной фазой в продуктах СВС в смесях исследованных нами ранее составов (и источником тепловыделения при его образовании из компонентов) является карбид титана. Его содержание уменьшается одновременно с увеличением содержания несвязанного алюминия (см. табл. 2). Таким изменением соотношения карбида титана (источник тепловыделе-

Таблица 2

Фазовый состав продуктов синтеза в смесях Ti—C—Al

Al, % (мас.)	Фазы в продуктах, % (об.)							
	Тепловой взрыв					СВС [18]		
	Ti	TiC	Al	Al ₃ Ti	Al ₂ O ₃	TiC	Al	Al ₃ Ti
10	71	—	10	19	—	74	20	6
20	—	89	9	2	—	70	24	6
30	—	62	20	8	10	46	49	5
40	—	29	22	26	23	43	52	5

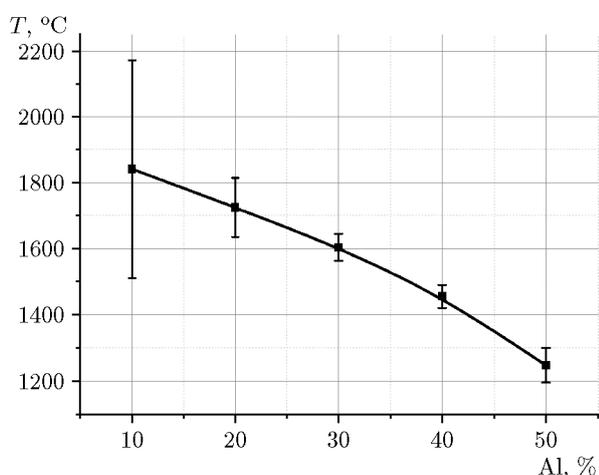


Рис. 2. Зависимость температуры горения в волновом режиме от содержания алюминия в смесях Ti—C—Al

ния) и алюминия (инертная добавка) объясняется монотонное уменьшение температуры горения в процессе СВС (см. рис. 2).

Фазовые составы продуктов СВС и объемного горения, согласно данным табл. 2, сильно отличаются. В продуктах объемного горения в смеси с 10 % алюминия карбид титана отсутствует вообще, а небольшой подъем температуры на термограмме (см. рис. 1, а) является следствием экзотермической реакции образования Al₃Ti. Так как в этой реакции расходуется только небольшая часть реагентов, то подъем температуры составляет всего 100 °C. При объемном горении смесей с 20 ÷ 40 % алюминия титан расходуется полностью на образование карбида и триалюминида титана, а алюминий частично остается несвязанным. В продуктах горения смеси с 40 % Al определяется значительное содержание Al₂O₃, экзотермическая реакция образования которого дополнительно повышает температуру горения.

Различие реакционного поведения смесей одинакового состава при объемном горении и

в процессе СВС состоит в том, что благодаря высокотемпературному стартовому импульсу при СВС запускается основная экзотермическая реакция синтеза карбида титана. Так как термодинамический стимул для конкурирующей реакции образования Al₃Ti гораздо слабее, чем для синтеза TiC (энергия Гиббса составляет –35 и –55.3 ккал/моль соответственно), то почти весь титан уходит в карбид и только малая его часть идет на образование Al₃Ti. Основная часть алюминия остается в несвязанном состоянии и служит инертной добавкой, понижающей температуру горения (см. рис. 2). В процессе медленного нагрева (40 ± 5 °C/мин) до температуры плавления алюминия, возможно, происходит образование тонких пленок TiC и (или) Al₃Ti на поверхности частиц титана по механизму твердофазной реакционной диффузии. Однако малый объем продуктов синтеза практически не влияет на подъем температуры. После плавления расплав алюминия растекается по поверхности частиц титана. О растекании с последующей экзотермической реакцией образования Al₃Ti (см. табл. 2) свидетельствует ход кривых T(t) и (ΔT/Δt)(t) на рис. 1, а.

Для того чтобы интенсифицировать реакцию синтеза в смеси с 10 % алюминия и уменьшить недогорание, смесь этого состава была подвергнута механоактивации в планетарной мельнице. Однако механоактивация смеси дала обратный эффект: на термограммах нагрева прессовок из механоактивированной смеси нет признаков тепловыделения (рис. 3). Результаты рентгенофазового анализа прессовок после их нагрева (табл. 3) подтверждают почти полное отсутствие продуктов синтеза. Повышение температуры за счет образования карбида титана, содержание которого (4.1 %) находится на пределе точности (5 %) определения рентгенодифракционным методом, ничтожно мало.

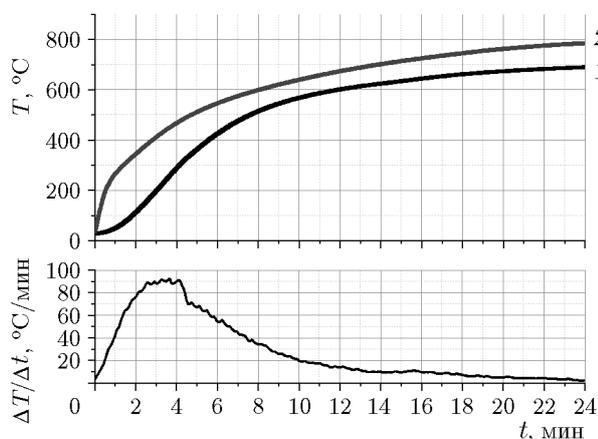


Рис. 3. Термограммы нагрева и скорость изменения температуры прессовки из механоактивированной порошковой смеси Ti + C + 10 % Al:

1 — температура образца, 2 — температура наружной стенки реактора

Таблица 3

Фазовый состав прессовок из смеси Ti + C + 10 % Al после нагрева

Режим подготовки смесей	Содержание фаз, % (об.)			
	Ti	Al	TiC	Al ₃ Ti
Простое смешивание	71	10	—	19
Дополнительная механоактивация	77.2	18.7	4.1	—

Различие хода термограмм на рис. 1, а и рис. 3 и различие фазового состава прессовок из неактивированной и механоактивированной смесей после нагрева (см. табл. 3) мы объясняем изменением состояния реакционных поверхностей в результате обработки смеси в планетарной мельнице. При простом смешивании частицы алюминия размером до 100 мкм равномерно распределяются по объему смеси, не меняя размера и формы. Поэтому при расплавлении они образуют капли, достаточно большие по размеру для прорыва оксидной пленки и растекания по поверхности титана. Сажа, присутствующая в смеси после простого смешивания в агломерированном виде, покрывает только часть поверхности титана. Остальная часть поверхности титана остается доступной для контакта с расплавом и реакционной диффузии с образованием Al₃Ti.

В процессе интенсивной обработки смеси в планетарной мельнице происходит расплющи-

вание мягких частиц алюминия и плакирование алюминием некоторой части более твердых частиц титана. Одновременно поверхность частиц титана покрывается слоем сажи, объемное содержание которой значительно больше, чем содержание алюминия (10 %) в смеси, а разрушение агломератов из наноразмерных частиц сажи, которое происходит при механоактивации, многократно увеличивает покрывающую способность сажи. Поэтому при нагреве механоактивированной смеси до температуры плавления алюминия не происходит растекания расплава по поверхности титана, покрытия слоем сажи, и образования TiAl₃. Содержание карбида титана, образующегося на поверхности частиц титана, незначительно, так как температура нагрева 800 °С недостаточна для запуска реакции синтеза карбида титана.

ВЫВОДЫ

1. При нагреве со средней скоростью 40 °С/мин прессовок из порошковых смесей Ti—C—Al с эквиатомным соотношением титана и углерода и содержанием алюминия 20 ÷ 40 % реализуется синтез в режиме теплового взрыва. Для состава с 10 % Al зарегистрирован слабый подъем температуры.

2. Содержание алюминия в смеси является основным фактором, определяющим термодинамические характеристики теплового взрыва и влияющим на фазовый состав продуктов синтеза.

3. Механоактивация реакционной смеси титана, углерода и 10 % алюминия приводит к частичному покрытию поверхности частиц титана углеродом, что затрудняет протекание реакции образования триалюминида титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г. В., Веницкий И. М. Тугоплавкие соединения: справочник. — М.: Металлургия, 1976.
2. Прибытков Г. А., Фирсина И. А., Коржова В. В., Барановский А. В., Крилицын М. Г. Исследование продуктов синтеза в порошковых смесях титана, углерода и алюминия // Изв. вузов. Физика. — 2021. — Т. 64, № 9. — С. 92–98. — DOI: 10.17223/00213411/64/9/92.
3. Yoshida M., Hoshiyama Y., Omyoji J., Yamaguchi A. Microstructural evolution during the formation of Ti₃AlC₂ // Mater. Sci. Eng. B. — 2010. — V. 173, N 1-3. — P. 126–129. — DOI: 10.1016/J.MSEB.2010.01.006.

4. Zhou A., Wang Ch.-A., Huang Y. A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 // Mater. Sci. Eng. A. — 2003. — V. 352, N 1-2. — P. 333–339. — DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00937-1.
5. Tzenov N. V., Barsoum M. W. Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2 // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — V. 83, N 4. — P. 825–832. — DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x.
6. Yang Ch., Jin S.-Z., Liang B.-Y., Liu G.-J., Duan L.-F., Jia S.-S. Synthesis of Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering of mechanically milled $3Ti/xAl/2C$ powder mixtures // J. Alloys Compd. — 2009. — V. 472, N 1. — P. 79–83. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.04.031.
7. Stolin A. M., Vrel D., Galyshev S. N., Hendaoui A., Bazhin P. M., Sytshev A. E. Hot forging of MAX compounds SHS-produced in the Ti–Al–C system // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2009. — V. 18, N 3. — P. 194–199. — DOI: 10.3103/S1061386209030108.
8. Hendaoui A., Andasmas M., Amara A., Benaldjia A., Langlois P., Vrel D. SHS of high-purity MAX compounds in the Ti–Al–C system // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2008. — V. 17, N 2. — P. 129–135. — DOI: 10.3103/S1061386208020088.
9. Zhou A.-G., Wang Ch.-A., Ge Z.-B., Wu L.-F. Preparation of Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC by self-propagating high-temperature synthesis // J. Mater. Sci. Lett. — 2001. — V. 20. — P. 1971–1973. — DOI: 10.1023/A:1013147121618.
10. Shulpekov A. M., Lepakova O. K., Kitler V. D., Golobokov N. N., Afanas'ev N. I. Ti–Al–C MAX phases and Ti–C MXenes via SHS route and acid leaching // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2021. — V. 30, N 3. — P. 159–164. — DOI: 10.3103/S1061386221030080.
11. Li Z.-W., Rakita M., Xu W., Wang X.-M., Han Q.-Y. Ultrasound assisted combustion synthesis of TiC in Al–Ti–C system // Ultrason. Sonochem. — 2015. — V. 27. — P. 631–637. — DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.04.025.
12. Chaubey A. K., Prashanth K. G., Ray N., Wang Z. Study on in-situ synthesis of Al–TiC composite by self propagating high temperature synthesis process // Mater. Sci. — 2015. — V. 12, N 12. — P. 454–461.
13. Li Y.-X., Hu J.-D., Liu Y.-H., Yang Y., Guo Z.-X. Effect of C/Ti ratio on the laser ignited self-propagating high-temperature synthesis reaction of Al–Ti–C system for fabricating TiC/Al composites // Mater. Lett. — 2007. — V. 61, N 22. — P. 4366–4369. — DOI: 10.1016/j.matlet.2007.02.004.
14. Song M.-S., Huang B., Huo Y.-Q., Zhang S.-G., Zhang M.-X., Hu Q.-D., Li J.-G. Growth of TiC octahedron obtained by self-propagating reaction // J. Cryst. Growth. — 2009. — V. 311, N 2. — P. 378–382. — DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.10.065.
15. Li Y.-X., Hu J.-D., Liu S.-Y., Wang H.-Y., Yang Y., Guo Z.-X. Laser igniting synthesis of TiC powders with Al, Ti and C powders // J. Laser Applications. — 2006. — V. 18, N 2. — P. 113–116. — DOI: 10.2351/1.2164479.
16. Song M.-S., Huang B., Zhang M.-X., Li J.-G. Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al–Ti–C elemental powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2009. — V. 27, N 3. — P. 584–589. — DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.09.009.
17. Li Y.-X., Hu J.-D., Wang H.-Y., Guo Z.-X., Chumakov A. N. Thermodynamic and lattice parameter calculation of TiC_x produced from Al–Ti–C powders by laser igniting self-propagating high-temperature synthesis // Mater. Sci. Eng. A. — 2007. — V. 458, N 1-2. — P. 235–239. — DOI: 10.1016/j.msea.2006.12.075.
18. Прибытков Г. А., Криницын М. Г., Коржова В. В., Барановский А. В. Структура и фазовый состав продуктов СВС в порошковых смесях титана, углерода и алюминия // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2019. — № 3. — С. 26–35. — DOI: 10.17073/1997-308X-2019-3-26-35.
19. Прибытков Г. А., Криницын М. Г., Фирсина И. А., Дураков В. Г. Твердость и абразивная износостойкость электронно-лучевых покрытий карбид титана — титановая связка, наплавленных синтезированными композиционными порошками // Вопросы материаловедения. — 2017. — № 4. — С. 52–61. — DOI: 10.22349/1994-6716-2017-92-4-52-61.
20. Прибытков Г. А., Барановский А. В., Фирсина И. А., Дураков В. Г., Криницын М. Г. Твердость и абразивная износостойкость электронно-лучевых покрытий, наплавленных СВС композиционными порошками TiC + сталь Р6М5 // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2017. — № 10. — С. 446–452.
21. Pribytkov G. A., Kalita V. I., Komlev D. I., Korzhova V. V., Radyuk A. A., Baranovsky A. V., Ivannikov A. Yu., Krinitsyn M. G., Mikhailova A. B. Structure and wear resistance of plasma coatings sputtered using TiC + HSS binder composite powder // Inorg. Mater.: Appl. Res. — 2018. — V. 9, N 3. — P. 442–450. — DOI: 10.1134/S2075113318030279.
22. Букрина Н. В., Барановский А. В. Синтез композитов из порошковых смесей (Ti, C, Al) в условиях контролируемого нагрева // ПМТФ. — 2019. — Т. 60, № 4. — С. 165–173. — DOI: 10.15372/PMTF20190418.

Поступила в редакцию 28.10.2021.

После доработки 03.12.2021.

Принята к публикации 12.01.2022.