

# САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti—Si—Al—C

С. Г. Вадченко, В. И. Пономарев, А. Е. Сычев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
sytshev@ism.ac.ru

Исследованы процессы порообразования и фазовый состав продуктов при горении системы Ti—Si—Al—C. Определена структура образующихся в небольших количествах монокристаллов соединения  $Ti_5(Si,Al)_3C_{0.6}$ . Определены зависимости скорости горения и удлинения образцов от их плотности и давления газовой среды.

Ключевые слова: СВС, керамическая пена, гравитация.

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время ведутся активные поиски керамических материалов и методов получения пен для применения в качестве звуко- и теплоизоляторов на транспорте, в строительстве и энергетике. В настоящее время все большее применение пенокерамика находит в электронике и биомедицине [1]. Выделяют пены с закрытой и открытой пористостью. В первом случае поры керамики изолированы, во втором — связаны между собой в единое поровое пространство. Структура пены в значительной степени определяет ее проницаемость: чем больше количество каналов (выше степень открытости), тем больше проницаемость образца.

Используя различные способы синтеза пеноматериалов, можно добиться относительно высокой прочности, химической стойкости, температурной устойчивости и структурного совершенства.

Принципиально важным является возможность применения пенокерамики в качестве термоизолирующего материала, что обусловлено такими ее качествами, как термическая стабильность, невысокая теплопроводность, низкая плотность, устойчивость к термическому удару, низкие адсорбция и абсорбция газов.

Наибольший прогресс достигнут при получении алюминиевых пен, однако для них характерна относительно низкая температура плавления, что ограничивает возможности их применения. Наиболее перспективными материалами для получения пен являются сплавы

на основе легких металлов (Ti, Al), обладающие достаточно высокой жаростойкостью и химической стойкостью.

Существенное влияние на процесс образования пеноматериалов оказывает гравитация. Под влиянием гравитационных сил происходит изменение скорости горения, уменьшение размеров пор и их деформация [2]. Одной из целей данной работы является изучение процесса горения и формирования фаз в наземных условиях для последующего сравнения с процессами, протекающими в условиях микрогравитации.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе исследовалось горение и фазообразование в системе Ti—Si—Al—C в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3]. Выбор этой системы обусловлен тем, что прямое получение фазы TiAl методом СВС затруднено из-за малого теплового эффекта реакции и низкой температуры горения [4]. Для повышения температуры горения, приводящей к увеличению количества расплавленной фазы, использовалась шихта на основе смеси Ti + Al с добавлением кремния и углерода. Состав шихты варьировался в расчете на ожидаемые фазы: TiAl (70 ÷ 80 %),  $Ti_5Si_3$  (20 ÷ 30 %) и TiC (0 ÷ 10 %). В качестве добавок, газифицирующих и интенсифицирующих процесс горения, использовали хлорид аммония (до 0.5 %) и пероксид кальция (до 5 %). Исследования проводили в аргоне при давлении 0.1 ÷ 10 бар. Образцы имели форму цилиндров диаметром 10 ÷ 20 мм или параллелепипедов размером 20 × 40 × 60 мм. Относительная плотность образцов составляла 0.25 ÷ 0.5. Зависимость скорости горения и удлинения образцов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 04-03-32638 и № 00-15-97370).

от начальной плотности исследовали на образцах диаметром 12 мм. Для измерения профиля температуры волны горения в образцах просверливалось отверстие диаметром 0.6 мм до центра образца. В отверстие вводилась термопара из сплавов ВР5/ВР20 диаметром 30 мкм. Скорость горения определялась по видеозаписи процесса.

Образцы помещались в лабораторный реактор, оснащенный печью для предварительного нагрева образца. Реакция проводилась либо в режиме горения при иницировании торца образца нагретой электрической спиралью, либо в режиме теплового взрыва при нагреве образца до температуры, близкой к температуре плавления алюминия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Макроструктура продуктов синтеза

В режиме теплового взрыва высокая начальная температура, близкая к температуре плавления алюминия, приводит к увеличению скорости реакции, количества жидкой фазы и уменьшению ее вязкости. Массовое содержание жидкой фазы в продуктах синтеза по термодинамическим расчетам может достигать 54 %. При этом наблюдаются следующие случаи образования пористой структуры.

1. При давлении газа в реакторе  $p_0 < 3$  бар в процессе нагрева происходит частичная дегазация исходных реагентов, а при воспламенении и горении оставшийся в порах газ уходит из образца в объем реактора, в результате чего образуется малопористый слиток.

2. В диапазоне  $p_0 = 3 \div 5$  бар давление газа в порах превышает давление в реакторе ( $p_p > p_0$ ). При небольшой скорости нагрева воспламенение происходит в центральной части образца. Образуются один или несколько зародышей пор, которые в результате повышения давления за счет примесного газовыделения сливаются в одну пору, растущую до заполнения всего объема контейнера. При одновременном образовании нескольких очагов воспламенения в различных областях образца возможно образование двух или более пор одинакового размера (рис. 1, а, б). При увеличении скорости предварительного нагрева воспламенение происходит на одном из торцов образца, в месте наибольшего нагрева, и распространение реакции приобретает волновой характер. В

случае образования открытой пористости газ уходит в объем реактора и рост пор прекращается. При этом образуется относительно регулярная крупнопористая структура (рис. 1, в).

3. При  $p_0 > 6$  бар давление газа в реакторе, по-видимому, превышает давление газа в порах ( $p_0 > p_p$ ). Газ запирается в порах (закрытая пористость) или остается в растворенном состоянии в сплаве. При этом образуется практически беспористый слиток (рис. 1, г).

В режиме теплового взрыва перегородки между порами не успевают кристаллизоваться и образующиеся поры увеличиваются до размеров контейнера (при низких давлениях аргона) либо схлопываются (при высоких давлениях). Между этими предельными случаями лежит область параметров, при которых получаются пены с различными размерами пор, но управление процессом порообразования путем изменения давления в реакторе затруднено из-за высокой скорости горения (теплового взрыва) и большого времени существования расплава. Поэтому для ускорения процесса кристаллизации расплава в шихту добавляли углерод, образующий с титаном тугоплавкий карбид. Это дает возможность регулировать размер образующихся пор (см. рис. 1, в) и получать пористые образцы с относительной плотностью  $0.4 \div 0.6$ .

Таким образом, существуют оптимальные условия (состав шихты и давление газа в реакторе) проведения реакции в режиме теплового взрыва, при которых возможно получение продукта с заданной пористостью.

Режим горения характеризуется движением фронта реакции, в котором происходит плавление исходных реагентов и продуктов реакции, и следующим за ним фронтом кристаллизации расплава. Между этими фронтами существует зона расплава, ширина которой зависит от условий зажигания образца, скорости горения и времени начала кристаллизации расплава. Если скорость горения достаточно высока, за время  $t^*$  от момента зажигания до начала кристаллизации фронт горения успевает пройти достаточно большое расстояние, образуя широкую зону расплава, в которой происходят основное выделение газа и образование пор. В стационарном режиме ширина зоны расплава остается постоянной. При горении, вследствие фронтального движения зоны реакции, происходит постоянное воспроизведение условий образования пор, что делает этот режим горения

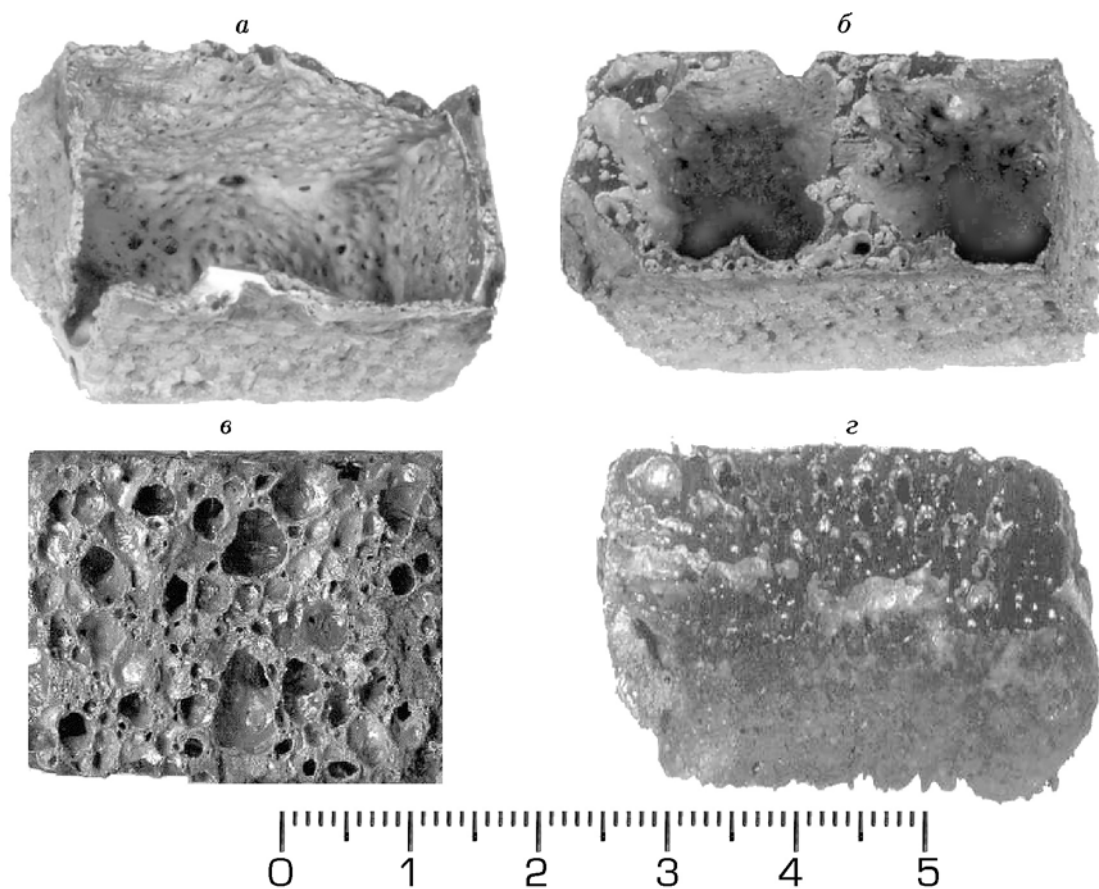


Рис. 1. Фотографии образцов с различной макроструктурой:

*a, б* — единичная или двойная «пора», *в* — регулярная пористая структура, *г* — слиток

более предпочтительным для получения регулярной пористой структуры в объеме образца.

В режиме горения эксперименты проводились при давлениях газа в реакторе  $p_0 = 0.1 \div 1$  бар. При этом наблюдалось два типа образования пористой структуры, зависящих от давления газа в реакторе:

1) при  $p_0 = 1$  бар образуются небольшие, как правило, закрытые поры с формой, близкой к сферической;

2) при  $p_0 = 0.1$  бар поры вытянуты параллельно линии фронта горения. Фотографии образцов со сферическими и вытянутыми порами приведены на рис. 2.

На формирование пористой структуры в режиме горения оказывает влияние ряд факторов, среди которых наиболее существенными являются скорость горения; количество расплава и время его «жизни»  $t^*$ ; соотношение между давлением газа в порах  $p_p$ , в реакторе  $p_0$  и силами поверхностного натяжения и

гравитации. Средний размер пор определяется количеством и скоростью выделения газа, его давлением и ограничен, с одной стороны, фронтом кристаллизации, а с другой — образованием новых пор таких же размеров. Рост поры может продолжаться в течение времени  $t^*$ . На начальной стадии образуются поры сферической формы. Мелкие поры объединяются с более крупными близлежащими порами. Одной из причин прекращения роста и образования конечного размера пор может быть резкое снижение давления газа при образовании канала, соединяющего пору с поверхностью образца. Это приводит к уменьшению температуры газа и кристаллизации стенок пор, прилегающих к зоне расплава. Форма пор определяется соотношением между скоростью горения и скоростью роста пор. Если скорость горения превышает скорость роста пор, они имеют возможность роста как в направлении движения фронта горения, так и параллельно ему. Это

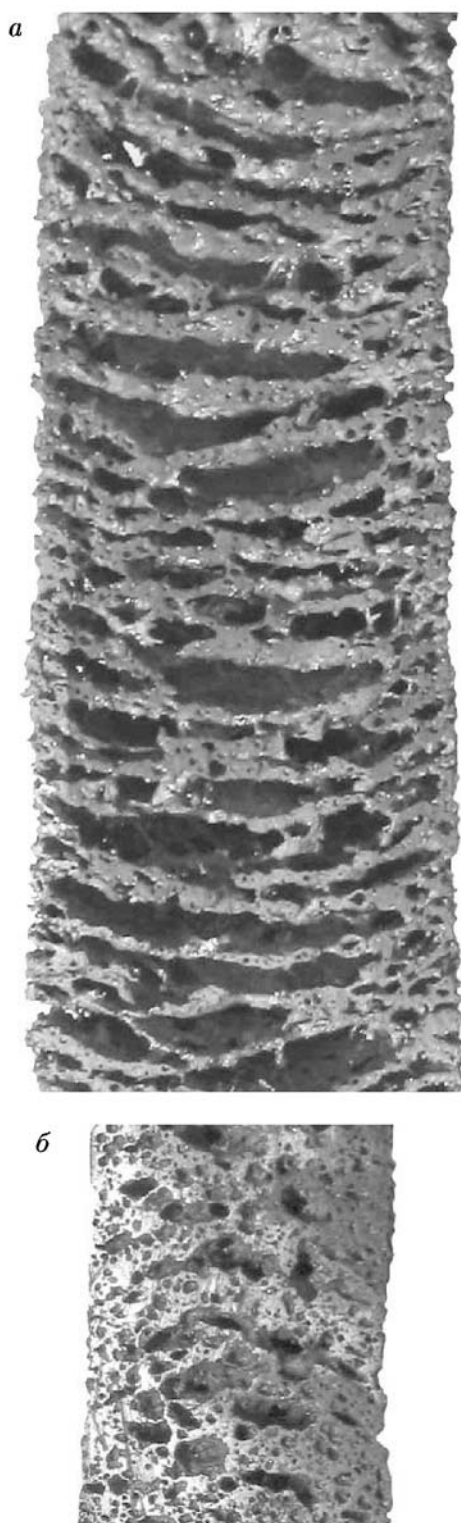


Рис. 2. Фотографии макроструктуры цилиндрических образцов, полученных при давлениях 0.1 (а) и 1 бар (б)

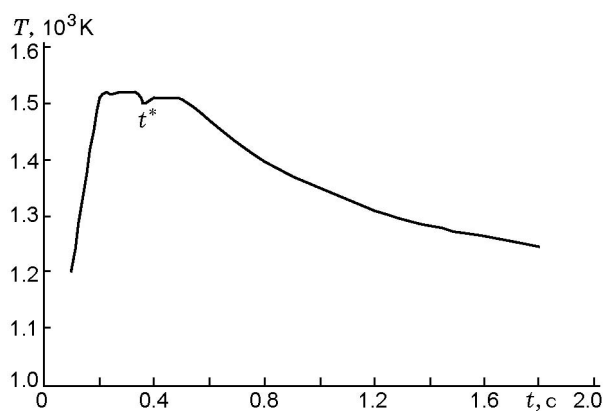


Рис. 3. Профиль температуры в волне горения

приводит к образованию пор сферической формы. Если скорость горения меньше скорости роста пор, последние быстрее объединяются в плоскости расплава, параллельной фронту горения, что приводит к образованию пор, вытянутых вдоль линии фронта горения.

Характерный профиль волны горения приведен на рис. 3. Измеренная температура горения состава 68 % Ti + 12 % Al + 8 % Si + 7 % C + 5 % CaO<sub>2</sub> равна 1520 °C и близка к адиабатической температуре горения  $T_{ad} = 1663$  °C, рассчитанной по программе «Thermo». Обращает на себя внимание существование минимума на профиле температуры и следующего за ним плато. Это связано с охлаждением расплава и его кристаллизацией, при которой происходит выделение тепла и рост температуры. Время  $t^*$  определялось по профилю волны горения как разность между временем начала кристаллизации и временем достижения максимальной температуры и позволяло оценивать ширину зоны расплава и размер пор. Для образцов плотностью 1.8 г/см<sup>3</sup>  $t^* \approx 0.2$  с, соответственно ширина зоны расплава  $L = ut^* = 1.6$  мм. Диаметр образующихся пор близок к этому значению (см. рис. 2).

При  $p \gg p_0$  происходит образование открытой пористости или трещин, перпендикулярных направлению распространения фронта горения и истечению газа.

#### Рост монокристаллов

Как правило, внутренняя поверхность пор образцов, синтезированных из смеси Ti + Al, содержащей в качестве высокоэкзотермической добавки только шихту 5Ti + 3Si, получается

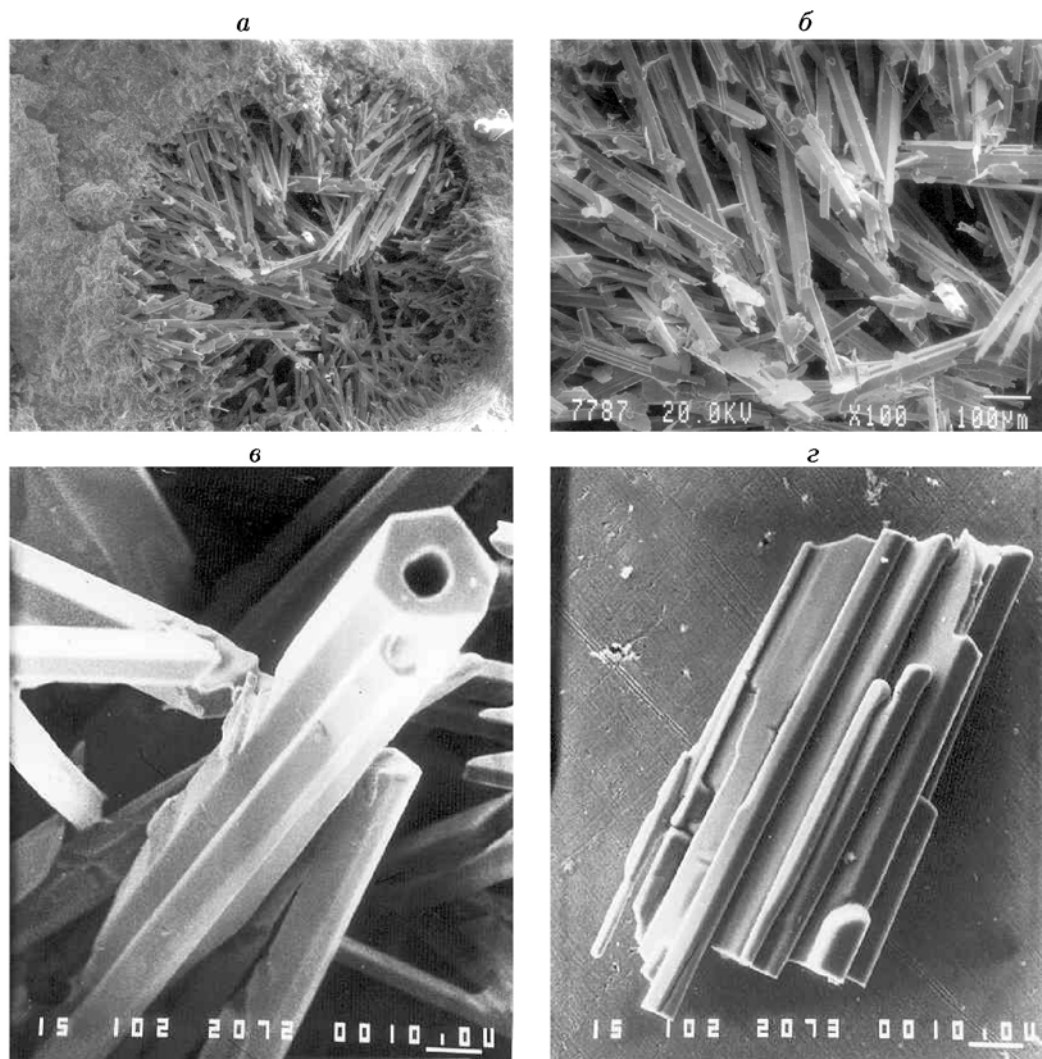


Рис. 4. Фотографии пор и кристаллов:  
*a, б* — поры, заполненные кристаллами; *в, г* — внешний вид кристаллов

относительно гладкой. При определенном содержании углерода в исходной шихте в порах возможны образование и рост монокристаллов (рис. 4, *a, б*). Монокристаллы в порах образуются как в режиме теплового взрыва, так и при горении. Рост монокристаллов происходит, по-видимому, по газофазному механизму. Отметим, что существуют необходимые, определенные экспериментально условия и особенности образования монокристаллов:

- наличие в системе углерода;
- рост монокристаллов происходит не симметрично по всей поре, а, как правило, на одной ее стороне;
- монокристаллы растут в порах только

определенного размера (средний диаметр  $1 \div 3$  мм), как правило, находящихся вблизи поверхности образца;

- монокристаллы образуются не во всех порах; так, например, поры, соседние с заполненной монокристаллами, часто бывают «пустыми», поэтому общее содержание монокристаллов в образце составляет доли процента.

Последние два факта свидетельствуют о том, что для их образования необходимо определенное давление газовой фазы в поре. В каких порах происходит рост монокристаллов, открытых или закрытых, в данной работе определить не удалось.

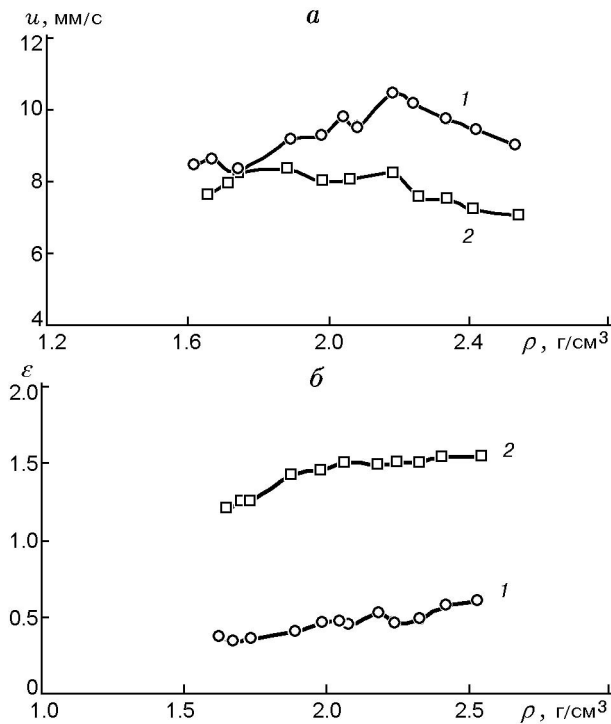


Рис. 5. Зависимость скорости горения (а) и относительного удлинения образцов (б) от плотности при давлениях 1 бар (1, поджиг снизу) и 0.1 бар (2, поджиг сверху)

Монокристаллы имеют форму гексагональных призм толщиной до 100 мкм и длиной до 1.5 мм, внутри них может образовываться отверстие диаметром до 1/3 толщины призмы (рис. 4, в). Кроме того, часто наблюдается сращивание боковых поверхностей отдельных монокристаллов (рис. 4, з).

#### Макрокинетика процесса горения

Скорость горения образцов в зависимости от состава исходной шихты изменяется в пределах  $0.5 \div 1.2$  см/с, а их удлинение — в  $1.5 \div 2$  раза. Соотношение между закрытой и открытой пористостью конечных образцов зависит от их удлинения. Замечено, что при незначительных удлинениях сгоревших образцов преобладает закрытая пористость, а при больших удлинениях — открытая. Систематические исследования зависимости скорости горения и удлинения от начальной плотности проводились на образцах состава 68 % Ti + 12 % Al + 8 % Si + 7 % C + 5 % CaO<sub>2</sub>. Результаты представлены на рис. 5. Эксперименты выполнялись при комнатной температуре и дав-

Элементный состав фаз по данным локального рентгеноспектрального и химического анализов

Элементы	Массовая концентрация, %	
	матрица	монокристалл
«Superprob, Jeol»		
Ti	80.394	74.158
Al	16.876	5.506
Si	2.307	20.259
Fe	0.391	—
S	0.044	0.075
«Leco»		
C	3.35	2.3
S	0.06	0.085
N	0.045	0.026
O	0.614	0.046

лениях аргона 0.1 и 1 бар. Образцы устанавливались вертикально, горение инициировалось с верхнего или нижнего торца. Скорость горения и относительное удлинение зависят от давления газа в реакторе. При большем давлении газа скорость горения выше, и с ростом начальной плотности образца различие увеличивается. При давлении аргона в реакторе  $p_0 = 1$  бар преобладают в основном сферические поры, при  $p_0 = 0.1$  бар поры вытянуты перпендикулярно направлению распространения фронта горения.

#### Химический состав продуктов

Концентрации химических элементов, определенные с помощью микроанализа на приборе «Jeol 733» и нормализованные к 100 %, в матричной фазе соответствуют концентрациям элементов в исходной смеси, а в кристаллах резко отличаются. Полученные значения приведены в таблице. Концентрация углерода этим методом не определяется, поэтому определялась отдельно на анализаторе «Leco IR-112». Значение концентрации углерода в матричной фазе образца соответствует его исходному содержанию в шихте. Учитывая концентрацию углерода в кристаллах и пренебрегая концентрациями примесных элементов (общее содержание которых не превышает 1 %), рассчитывали химический состав образующего его соединения. Химическая формула

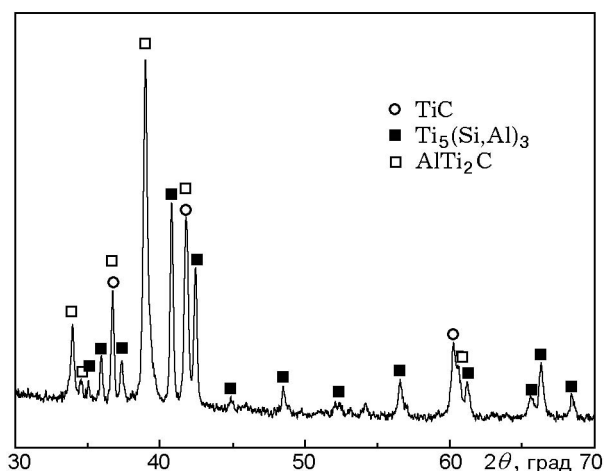


Рис. 6. Дифрактограмма продуктов горения

этого соединения имеет вид  $Ti_5Si_{2.33}Al_{0.66}C_{0.6}$ . Если считать, что алюминий может замещать кремний, химическую формулу можно записать как  $Ti_5(Si,Al)_3C_{0.6}$ . Содержание углерода может быть несколько завышенным, так как в образцах исследуемых на анализаторе «Лесо» кристаллов может присутствовать некоторое количество основной фазы. Характерно, что при синтезе продуктов из шихты состава, соответствующего составу монокристаллов, последние в порах не образуются, для их роста необходим состав с избытком алюминия.

#### Фазовый состав продуктов

По данным рентгенофазового анализа композиционный сплав включает в себя алюминиды, силициды и карбид титана. Содержание и соотношения различных фаз в конечном продукте зависят от состава исходной смеси. На рис. 6 показана характерная дифрактограмма продуктов, образующихся в результате синтеза для состава шихты 68 % Ti + 12 % Al + 8 % Si + 7 % C + 5 % CaO<sub>2</sub>. Вместе с тем в этой системе возможно образование сложного соединения, в состав которого входят Ti, Si, Al и C. Закономерность смены фаз изучалась при варьировании состава в системе Ti—Si—Al—C и тройных системах Ti—Si—Al, Ti—Si—C. Цель этого исследования заключалась в модификации базовой структуры  $Ti_5Si_3$  путем изоморфного замещения кремния алюминием и допирования этой системы углеродом. Рентгенофазовый анализ показал, что в зависимости от состава образуются следующие основные фа-

зы:  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $Ti_5(Si,Al)_3$ ,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_4AlC_2$ ,  $TiC$ ,  $Ti_5Si_{3-x}Al_xC_y$ . Более подробно процесс трансформации фазового состава и изменения параметров кристаллической решетки образующихся соединений будет рассмотрен в дальнейших работах. Здесь ограничимся результатами рентгеноструктурного анализа монокристаллов размером  $0.1 \times 0.1 \times 0.5$  мм. Расшифровка структуры кристалла показала, что она незначительно отличается от базовой структуры  $Ti_5Si_3$ , в которой часть кремния ( $\approx 0.6$ ) изоморфно замещается алюминием. Углерод дополнительно входит в структуру и находится в октаэдрическом окружении атомов титана. Химическая формула по рентгеноструктурным данным соответствует составу  $Ti_5Si_{2.33}Al_{0.66}C_{0.6}$ . Рассчитанная по координатам атомов рентгенограмма соответствует структурному типу  $Ti_5Si_3$  и хорошо согласуется с рентгенограммой порошка из монокристаллов. Параметры гексагональной ячейки:  $a = (7.465 \pm 0.002) \text{ \AA}$ ,  $c = (5.179 \pm 0.001) \text{ \AA}$ . Данная система до настоящего времени не была исследована, хотя подобные многокомпонентные системы изучались ранее и было обнаружено, что часть или все атомы переходных элементов могут быть замещены в них алюминием или другими переходными металлами. Примером таких четырехкомпонентных систем служат  $Ti_5Si_3$  с добавками Ge, V, C, N, O [5, 6] и Mo—Si—Al—C [7]. Наиболее близкой к исследуемой в данной работе фазе является полученная в [5] фаза  $Ti_5Si_{2.25}Ge_{0.75}C_{0.5}$ .

#### ВЫВОДЫ

- Найдены оптимальные условия (давление газа в реакторе и состав шихты) для формирования регулярной пористой макроструктуры образцов в режиме теплового взрыва.
- В режиме горения форма образующихся пор определяется давлением газа в реакторе и скоростью горения.
- В исследуемой системе формируется сплав, состоящий из нескольких двухкомпонентных фаз. В порах образца возможно образование фазы состава  $Ti_5Si_{2.33}Al_{0.66}C_{0.6}$ , растущей в виде монокристаллов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Montanaro L., Jorand Y., Fantozzi G., Negro A.** Ceramic foams by powder processing // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. P. 1339–1350.
2. **Merzhanov A. G., Yukhvid V. I.** The self-propagation high-temperature synthesis in the field of centrifugal forces // *Proc. First US-Jap. Workshop on Combustion Synthesis*, 11–12 Jan., 1990, Ibaraki, Japan / Y. Kaieda, J. B. Holt (Eds). Tokyo: National Res. Inst. Metals Publ., 1990. P. 1–21.
3. **Мержанов А. Г., Боровинская И. П.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // *Докл. АН СССР.* 1972. Т. 204, № 2. С. 366–369.
4. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
5. **Williams J. J., Kramer M. J., Akinc M., Malik S. K.** Effects of addition on the structure of  $Ti_5Si_3$  // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15, N 8. P. 1773–1779.
6. **Williams J. J., Kramer M. J., Akinc M.** Thermal expansion of  $Ti_5Si_3$  with Ge, B, C, N, or O additions // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15, N 8. P. 1780–1785.
7. **Кобяков В. П., Пономарев В. И., Хоменко Н. Ю., Юхвид В. И.** Фазовый состав жаростойких композитов системы Mo—Si—C—Al // *Кристаллография.* 1999. Т. 44, № 3. С. 444–447.

*Поступила в редакцию 28/XII 2004 г.*

---