

УДК 544.452

## ГОРЕНИЕ СПЛАВА TiAl В АЗОТЕ

Б. Ш. Браверман, О. К. Лепаква, Ю. М. Максимов, Ю. В. Цыбульник,  
В. Д. КитлерОтдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск  
bbraverman@yandex.ru

Показана возможность получения тройных соединений Ti—Al—N, относящихся к МАХ-фазам (керамическим материалам, которые могут обрабатываться как металлы), при горении гранулированного порошка сплава Т65Ю35 (TiAl) в потоке азота при давлении, близком к атмосферному. Горение сопровождается переносом части алюминия через газовую фазу. Скорости распространения зоны горения и максимальные температуры увеличиваются с ростом скорости потока.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, вынужденная фильтрация, нитриды, МАХ-фазы.

DOI 10.15372/FGV20150408

## ВВЕДЕНИЕ

В системе Ti—Al—N известны два соединения ( $Ti_2AlN$  и  $Ti_4AlN_3$ ), относящиеся к классу МАХ-фаз [1, 2]. Эти соединения, обладающие свойствами, присущими керамике, могут обрабатываться как металлы. Описаны различные способы получения тройных соединений Ti—Al—N. В [3] получено соединение  $Ti_4AlN_3$  из смеси порошков  $TiH_2$ , TiN, AlN, выдерживаемых длительное время при давлении до 70 МПа при различных температурах вплоть до 1325 °С. В [4] получено соединение  $Ti_2AlN$  из смеси порошков Ti, Al и TiN путем плазменно-искрового спекания при температуре 1200 °С. Установлено, что на начальной стадии процесса образуется фаза TiAl, затем на ее основе формируется однофазный продукт  $Ti_2AlN$ . В [5] смесь порошков Ti, Al и TiN подвергали горячему прессованию в среде аргона в течение 2 ч при различных температурах: при температуре прессования 1200 °С продукт состоял из фаз  $Ti_2AlN$ , TiAl и TiN, при 1300 °С получался однофазный продукт  $Ti_2AlN$ , а при 1400 °С фаза  $Ti_2AlN$  разлагалась с образованием  $Ti_3AlN_4$  и  $TiAl_3$ . В [6] горячим прессованием образцов из смеси порошков Ti, TiN и Al при температуре 1400 °С получено практически однофазное тройное соединение  $Ti_2AlN$ . Показано, что реакция начинается с образования титан-алюминиевых интер-

металлидов  $Ti_3Al$ ,  $Al_3Ti$ ,  $Al_2Ti_3$  и AlTi, затем в результате реакции интерметаллидов с TiN образуется  $Ti_2AlN$ .

Помимо однофазных материалов, для технических приложений представляют интерес композиционные материалы, содержащие МАХ-фазы. В [7] горением элементарных порошков Ti и Al в газообразном азоте получен материал, состоящий из фаз TiAl и  $Ti_2AlN$ . Объемное содержание  $Ti_2AlN$  достигало 30 %. Показано, что такой материал обладает высокой прочностью при комнатной и повышенной температурах, а также пластичностью при комнатной температуре. В работах [8–11] также в режиме горения (метод СВС) в среде азота в условиях естественной фильтрации получены тройные соединения в системе Ti—Al—N, при этом в качестве исходных использовали смеси порошков Ti и Al и порошки соединений TiAl и  $Ti_3Al$ ; продукты горения содержали фазу  $Ti_2AlN$ . В [12] смесь порошков Ti и Al механически активировали в планетарной мельнице в среде азота. В конечном продукте обнаружены алюминиды титана и тройное соединение  $Ti_2AlN$ . В [13] изучали прочностные свойства ряда композиционных материалов, содержащих, кроме МАХ-фаз, карбид и нитрид титана. При сжигании композиционных материалов составов  $Ti_3SiC_2/TiC$ ,  $Ti_3AlC_2/TiC$  и  $Ti_4AlN_3/TiN$ , образованных методом реакционного спекания смесей  $TiH_2 + TiC + SiC$ ,  $TiH_2 + TiC + Al$ ,  $TiH_2 + TiN + AlN$  в вакууме, получены пористые наноламинаты-

композиты составов  $Ti_3SiC_2-TiC$ ,  $Ti_3AlC_2-TiC$  и  $Ti_4AlN_3-TiN$ . Показано, что введение в композиционный материал карбида или нитрида титана приводит к увеличению твердости и прочности на сжатие при сохранении заметной пластичности. В [14] изучали возможность получения композиционного материала на основе  $TiAl$ , в котором в качестве упрочняющей (армирующей) фазы использовалось соединение  $Ti_2AlN$ . Полученный материал обладал высокой прочностью на сжатие при повышенной температуре. В [15] осуществляли нагрев до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в потоке чистого азота образцов сплавов титана с алюминием составов  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $TiAl_2$ ,  $TiAl_3$ . В продуктах наблюдались тройные соединения титана с алюминием и азотом.

Тройные соединения  $Ti_2AlN$  и  $Ti_4AlN_3$  можно рассматривать как продукты неполного азотирования сплавов  $Ti$  с  $Al$ . Для получения продуктов неполного реагирования перспективным является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в потоке активного газа [16]. Однако публикации по синтезу таких соединений в режиме горения в потоке азота (с вынужденной фильтрацией) отсутствуют.

Цель данной работы — изучение горения порошка сплава  $TiAl$  в потоке азота и возможности синтеза тройных соединений системы  $Ti-Al-N$  в этом процессе.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала использовали порошок сплава  $T65Ю35$ , полученного гидридно-кальциевым методом в производственном объединении «Полема». Фазовый состав исходного порошка представлен практически одной фазой  $TiAl$ . Дисперсность порошков менее  $100\text{ }\mu\text{м}$ . Для обеспечения газопроницаемости шихты порошок гранулировали аналогично [17, 18] путем смешивания его с раствором канифоли (содержание канифоли составляло 2 % от массы шихты) в ацетоне. Полученную смесь протирали через сито и просушивали при температуре  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Реактор для изучения горения с вынужденной фильтрацией газа (рис. 1) включал в себя цилиндрическую кварцевую трубку диаметром  $25\text{ мм}$ , с толщиной стенки  $4\text{ мм}$ . Исходный порошок помещали в кварцевую трубку, на дно которой укладывали металлическую

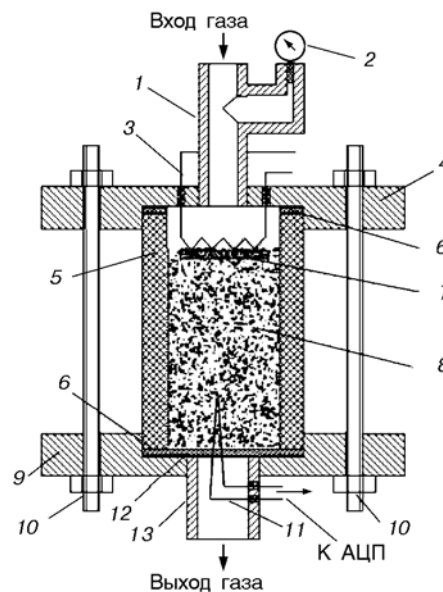


Рис. 1. Принципиальная схема реактора для изучения горения с вынужденной фильтрацией газа:

1 — входная труба (сталь), 2 — образцовый манометр МО-11202 (цена деления  $0.04\text{ атм}$ ), 3 — поджигающая спираль (молибден), 4 — верхний фланец (сталь), 5 — кварцевая трубка, 6 — прокладка (фторопласт), 7 — таблетка из порошка титана ПТС (инициирующий состав), 8 — шихта, 9 — нижний фланец, 10 — шпильки с гайками, 11 — термопара, 12 — металлическая сетка (размер ячеек  $0.1 \times 0.1\text{ мм}$ ), 13 — выходная трубка (сталь)

сетку с размером ячейки  $0.1 \times 0.1\text{ мм}$ . Сверху устанавливали инициирующую таблетку из порошка титана ПТС массой  $7\text{ г}$ , к таблетке подводили спираль из молибденовой проволоки. Зажигание осуществляли подачей на спираль импульса тока от трансформатора. Давление на входе измеряли образцовым манометром МО-11202 (цена деления  $0.04\text{ атм}$ ), расход газа — ротаметрами РМ-0,4 ГУЗ и РМ-2,5 ГУЗ (на схеме не указаны) перед подачей в реакционную камеру. Температуру регистрировали вольфрам-рениевыми термопарами ВР-5/20, толщина проволоки  $200\text{ }\mu\text{м}$ . Термопара в корундовой двухканальной трубке вводилась в реакционный объем снизу вдоль оси трубки. Спай термопары располагался на расстоянии  $20\text{ мм}$  от металлической сетки. Сигнал термопары записывали на компьютер через аналого-цифровой преобразователь LA-20USB (фирмы «Руднев-Шиляев»). Скорость распространения зоны реакции опреде-

ляли по времени прохождения фронтом горения базовой длины 30 мм. Базовую длину отмечали метками на боковой поверхности кварцевой трубки. Время пересечения фронтом горения меток измеряли секундомером (цена деления 0.1 с). При скорости распространения реакционной зоны менее 1 мм/с относительная погрешность измерения времени не превышала 1 %. Высота слоя порошка равнялась  $90 \pm 5$  мм. Масса гранулированного порошка составляла  $42 \pm 2$  г для гранул среднего размера 470 мкм,  $45 \pm 2$  г для гранул среднего размера 1 500 мкм. Давление на входе в реакционную камеру при всех использованных расходах не превышало 0.08 атм.

Фазовый состав продуктов изучали с помощью рентгеновских дифрактометров ДРОН 2.0 и D8 Discover фирмы «Bruker». Содержание фаз в продуктах определяли количественным рентгенофазовым анализом с помощью программы DIFFRAC.EVA (Bruker), которая поставляется с дифрактометром D8 Discover, по корундовым числам. Микроструктуру продуктов изучали на оптическом микроскопе Axiovert 200M и микроанализаторах CAMEBAX Microbeam и Philips SEM 515.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

У большинства сгоревших образцов центральная часть отличается по цвету от периферийной (рис. 2). Белый налет в центре образца — это тонкий слой нитрида алюминия, образующийся путем осаждения из

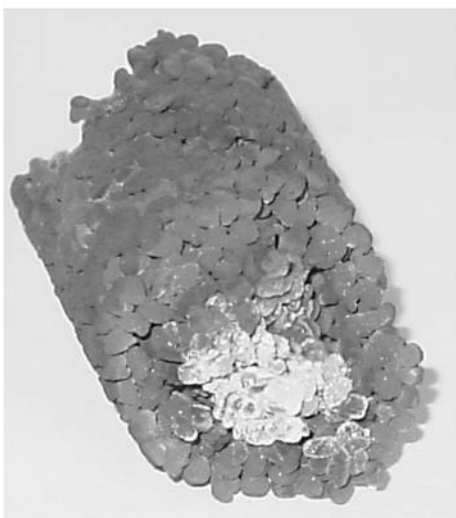
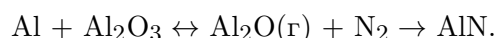


Рис. 2. Внешний вид сгоревшего образца

газовой фазы. Температура горения в эксперименте недостаточно велика для интенсивного испарения алюминия. Наиболее вероятным механизмом образования такой сегрегации представляется [19] образование летучих соединений алюминия с кислородом, присутствующим в виде примеси в исходном сплаве (оксидная пленка на алюминии), с последующей реакцией этих оксидов с азотом, в результате чего в газовой фазе образуется нитрид алюминия. Затем происходит осаждение (переход в твердое состояние) нитрида алюминия:



При температуре горения устойчивым является твердое состояние нитрида алюминия (температура плавления AlN 2430 °C), сле-

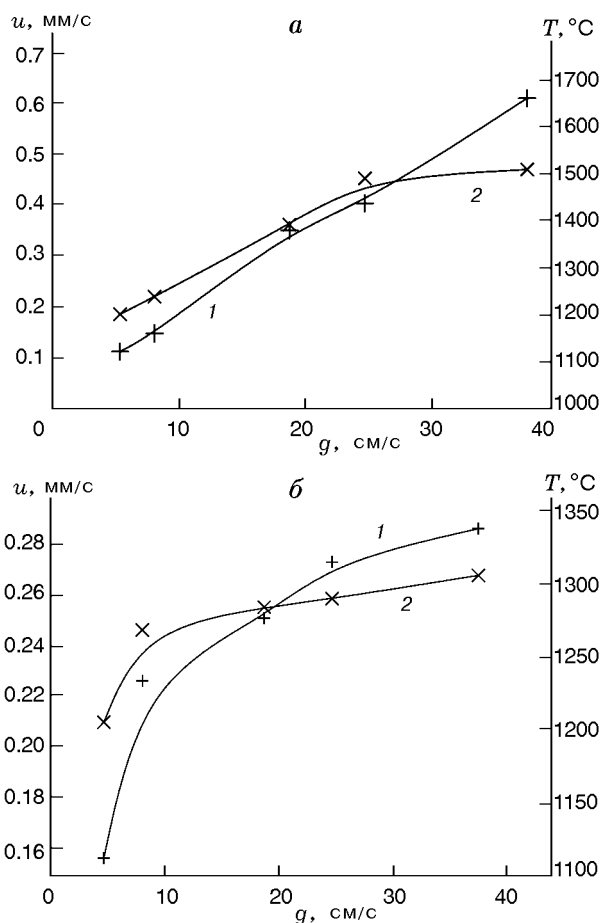


Рис. 3. Зависимости скорости распространения зоны горения (1) и температуры горения (2) от скорости потока азота при среднем размере гранул 470 (а) и 1 500 мкм (б)

довательно, он должен переходить в твердое состояние путем десублимации и при отсутствии потоков в направлении, перпендикулярном направлению распространения зоны горения, должен осаждаться в том месте, где образовался. Скорость образования осаждаемых частиц должна определяться скоростью образования нитрида алюминия, которая выше в высокотемпературных участках реактора, т. е. в центре. Поэтому основная часть нитрида алюминия осаждается в центральной части образца. Так как объем оксидной пленки мал, то через газовую фазу азотируется небольшая часть алюминия. Основная часть алюминия взаимодействует с азотом в конденсированном состоянии.

Скорость распространения волны горения  $u$  и температура  $T$  растут с увеличением скорости потока азота до  $g = 40$  см/с (рис. 3). Поток газа, проходя к зоне реакции через слой горячих продуктов реакции, переносит сюда тепло и увеличивает температуру, повышая скорость тепловыделения и скорость распространения реакционной зоны. Скорость и температура горения уменьшаются с увеличением размера гранул. Это, по-видимому, связано с тем, что порошки в гранулах спекаются (агломерируют) при нагреве в зоне реакции, что затрудняет поступление азота к внутренним частям гранул. Увеличение размера гранул приводит к увеличению объема порошка, к которому затруднен доступ азота.

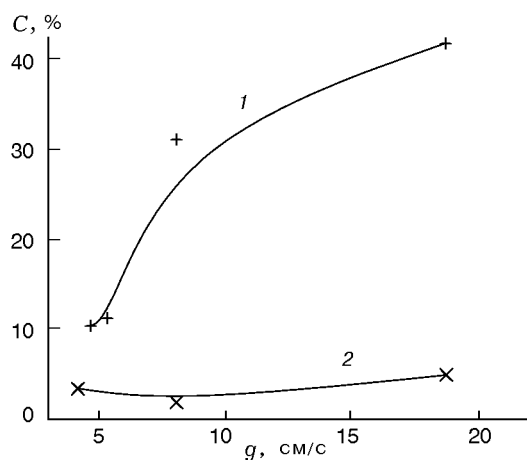


Рис. 4. Зависимость массового содержания тройных фаз в продуктах горения от скорости потока:

1 — средний размер гранул 1500 мкм, 2 — 470 мкм

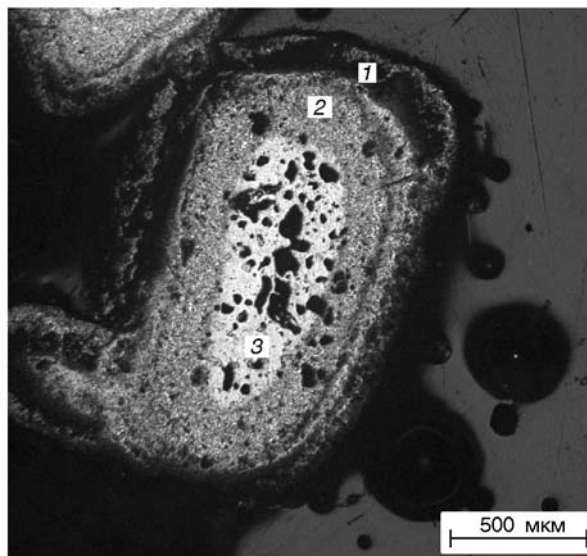


Рис. 5. Оптическое изображение шлифа частицы продукта горения порошка со средним размером гранул 1500 мкм (суммарное содержание тройных фаз в образце 18,5 %)

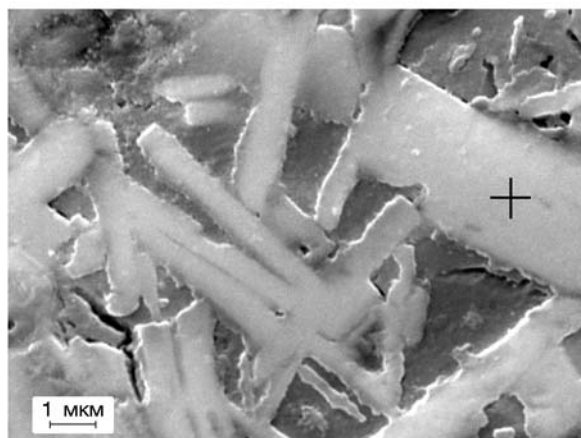


Рис. 6. Изображение микроструктуры в зоне 2 (см. рис. 5), полученное в растровом электронном микроскопе:

крестиком помечено зерно фазы  $Ti_2AlN$ , содержание элементов в нем (по данным микрорентгено-спектрального анализа):  $Ti$  — 47,3,  $Al$  — 24,9,  $N$  — 27,8 % ат., что близко к составу  $Ti_2AlN$

Суммарное содержание тройных фаз  $Ti_2AlN$  и  $Ti_3Al_2N_2$  (последняя фаза, согласно [3], имеет состав  $Ti_4AlN_3$ ) в продуктах горения определяли методом количественного рентгенофазового анализа. Изменение этой величины в зависимости от скорости потока газа для гранул двух размеров показано на рис. 4. Тройные фазы являются продуктами

неполного реагирования исходного сплава с азотом (при полном реагировании продукт состоял бы из фаз TiN и AlN). Увеличение размера гранул способствует снижению глубины превращения, при этом увеличивается содержание тройных фаз.

В процессе горения частицы порошка в пределах гранулы спекаются, однако полного слияния гранул между собой не происходит. Структуру прореагировавшей гранулы продукта можно разделить на три части (рис. 5). По результатам микроанализа в части 1 преобладает фаза AlN, в части 2 — фазы Ti<sub>2</sub>AlN и TiN с включениями AlN и Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>. Часть 3 преимущественно состоит из соединений титана с алюминием с небольшими включениями тройных фаз и нитридов титана и алюминия. В процессе горения доступ азота к части 3 ограничен из-за экранирования внешними слоями. Спекание порошка в центральной части также затрудняет реакцию азотирования. Повышение скорости потока, вероятно, способствует увеличению ширины зоны 2, в которой в основном расположены тройные фазы, что приводит к росту содержания тройных фаз (см. рис. 4).

Представленное на рис. 6 изображение и результаты счета элементного состава зерна подтверждают наличие фазы Ti<sub>2</sub>AlN в зоне 2 частицы продукта.

## ВЫВОДЫ

Показана принципиальная возможность получения MAX-фаз Ti<sub>2</sub>AlN и Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> при горении гранулированного порошка сплава TiAl в потоке азота. В процессе горения наблюдается перенос алюминия через газовую фазу с осаждением в виде нитрида алюминия в центральной части образца.

Увеличение размеров гранул приводит к снижению температуры горения и увеличению содержания MAX-фаз в продуктах. Получены материалы, содержащие до 40 % фаз Ti<sub>2</sub>AlN и Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Barsoum M. W., El-Raghy T. The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials // Amer. Scient. — 2001. — V. 89, N 4. — P. 334–343.
2. Procopio A. T., Barsoum M. W., El-Raghy T. Characterization of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> // Metallurg. and Mater. Trans. A. — 2000. — V. 31, N 2. — P. 333–337.
3. Procopio A. T., El-Raghy T., Barsoum M. W. Synthesis of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> and phase equilibria in the Ti—Al—N system // Ibid. — P. 373–378.
4. Ming Yan, Bingchu Mei, Jiaoqun Zhu, Chenguang Tian, Ping Wang. Synthesis of high-purity bulk Ti<sub>2</sub>AlN by spark plasma sintering (SPS) // Ceram. Intern. — 2008. — V. 34. — P. 1439–1442.
5. Ming Yan, Yan-lin Chen, Bing-chu Mei, Jiao-qun Zhu. Synthesis of high-purity Ti<sub>2</sub>AlN ceramic by hot pressing // Trans. of Nonferrous Metals Soc. of China. — 2008. — V. 18. — P. 82–85.
6. Lin Z. J., Zhuo M. J., Li M. S., Wang J. Y., Zhou Y. C. Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti<sub>2</sub>AlN ceramic // Scripta Materialia. — 2007. — V. 56. — P. 1115–1118.
7. Mabuchi H., Tsuda H., Nakayama Y., Sukedai E. Processing of TiAl—Ti<sub>2</sub>AlN composites and their compressive properties // J. Mater. Res. — 1992. — V. 7. — P. 894–900.
8. Kondakov A. A., Grachev V. V. Combustion modes of ternary system titanium — aluminum — nitrogen // SHS 2013, XII Intern. Symp. on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, South Padre Island, Texas, USA, Oct. 2013: Book of Abstracts. — P. 27–28.
9. Chlubny L., Lis J., Bucko M. M. Influence of precursors stoichiometry on SHS synthesis of powders of multilayered materials in the Ti—Al—C—N system // Ibid. — P. 201–202.
10. Кондаков А. А., Грачев В. В. Режимы фильтрационного горения тройной системы титан — алюминий — азот // Материалы Третьей конф. по фильтрационному горению, Черноголовка, 18–21 июня 2013 г. — С. 35–38.
11. Lis J., Chlubny L., Łopacinski M., Stobierski L., Bucko M. Ceramic nanolaminates — Processing and application // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — V. 28, N 5. — P. 1009–1014.
12. Wang K. Y. Thermal behaviour s of mechanically alloyed Ti<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> in a nitrogen atmosphere // J. Mater. Sci. — 1995. — V. 30. — P. 5427–5432.
13. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Иванова И. И., Печковский Э. П. Механические свойства пористых наноламинатов-композитов Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>/TiC и Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>/TiN в интервале температур 20–1300 °С // Порошковая металлургия. — 2010. — № 7/8. — С. 56–68.
14. Zhou Yi, Sun Dong-Li, Jiang De-Peng, Han Xiu-Li, Qing Wang, Wu Gao-Hui. Microstructural characteristics and evolution of Ti<sub>2</sub>AlN/TiAl composites with a network reinforcement architecture during reaction hot pressing process // Mater. Characterization. — 2013. — V. 80. — P. 28–35.
15. Magnan J., Weatherly G. C., Cheynet M.-C. The nitriding behavior of Ti—Al alloys at 1000 °C // Metallurg. and Mater. Trans. A. — 1999. — V. 30, N 1. — P. 19–29.

16. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах / под ред. Ю. Ш. Матроса. — Новосибирск: Наука, 1988.
17. Сеплярский Б. С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А. Экспериментальное исследование горения «безгазового» гранулированного состава Ti + 0.5C в спутном потоке аргона и азота // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 5. — С. 55–63.
18. Браверман Б. Ш., Максимов Ю. М., Цыбульник Ю. В. О возможности азотирования промышленных ферросплавов в потоке азотсодержащего газа // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 6. — С. 87–88.
19. Браверман Б. Ш., Цыбульник Ю. В. Горение сплавов хрома с алюминием в азоте // Материалы VII Всерос. науч. конф. — Томск, 2011. — С. 74–75.

*Поступила в редакцию 31/III 2014 г.,  
в окончательном варианте — 11/XI 2014 г.*

---