

УДК 536.74

DOI: 10.30987/article\_5d2d92320dcd4.93177041

А.Р. Луц, Е.А. Амосов, Ю.В. Махонина

## ОЦЕНКА КРИТИЧЕСКОГО РАЗМЕРА ЗАРОДЫША И УСЛОВИЙ РОСТА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ КАРБИДА ТИТАНА В ХОДЕ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СВС

Приведены результаты расчета критического размера зародыша кристаллической фазы карбида титана в ходе реализации процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в расплаве алюминия. На основе экспоненциальной зависимости скорости диффузии от абсолютной температуры сделано предположение о наноразмере получаемых частиц карбидной фазы. С приме-

нением формулы Селякова - Шеррера по дифрактограммам образцов определены реальные размеры частиц карбида титана, подтвердившие их нанодисперсный уровень.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, СВС, композиционный материал, карбид титана, кристаллическая фаза.

A.R. Luts, E.A. Amosov, Yu.V. Makhonina

## ASSESSMENT OF GERM CRITICAL DIMENSION AND CONDITIONS OF TITANIUM CARBIDE CRYSTALLINE PHASE GROWTH DURING SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

The purpose of the work consists in the critical dimension definition of a germ and the finite quantity of a titanium carbide crystalline phase during the realization of a self-propagating high temperature synthesis in aluminum melt. For investigations there were used the following components: A7 technical aluminum (cleanness 99.7%), TPP-7 titanium powder (cleanness 97.9%), P-701 technical carbon (cleanness 99.7%), PMC-1 copper powder (cleanness 99.5%), Mn-95 manganese powder (cleanness 95%), halide salt  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  (mass share of basic matter not less than 99.0%). A metallographic analysis was carried out with the aid of Jeol JSM-6390A raster electronic microscope. X-Ray spectrum shooting was carried out with the aid of ARL X<sup>tr</sup>A diffractometer and with the use of Cu-radiation during continuous scanning in the range of 20 from 20 to 80 degrees at the rate of 2 degrees per minute. By results of theoretical computa-

tions of the microstructures and diffractograms analysis of the obtained samples of the composite alloy of (Al-5%Cu-2%Mn) – 10%TiC system there was revealed that: 1) germ critical dimension of the titanium carbide phase in aluminum melt was about 2 nm; 2) according to the exponential dependence of the rate of titanium carbide crystalline growth upon a temperature, at the melt temperature of 1173 K its dimension must be 50 nm; 3) calculation of particles of the titanium carbide phase according to diffractograms data with use of Sekyakov-Sherrer formula confirms their nano-dimensional level; 4) presence of the titanium carbide phase both in nano-dispersed state, and in nano-structural one results in composite stress-strain characteristics increase.

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis, SHS, composite, titanium carbide, crystalline phase.

### Введение

В последнее время значительно увеличилось количество исследований, посвященных синтезу алюмоматричных композиционных материалов (АМКМ), упрочненных дисперсными частицами карбида титана, отличающегося высокими показателями твердости, модулем упругости и пр. Следует отметить, что традиционный метод механического замешивания готовых частиц в расплав все чаще уступает место более современному и менее дорогостоящему методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

(СВС) [1]. Помимо простоты применяемого оборудования и короткого технологического цикла метод СВС характеризуется возможностью синтеза высокодисперсных (нано- и ультраразмерных) частиц карбида титана непосредственно в расплаве алюминия, что, по мнению многих зарубежных исследователей [2; 3], является непременным условием для значительного улучшения материалов системы Al-TiC. В наших ранних работах уже были рассмотрены условия зарождения частиц карбидной фазы, а также влияние на этот процесс

температуры расплава [4]. Однако не менее важными являются условия, при которых возможен рост данных частиц, и их конечные размеры, поскольку именно от этого во многом зависят эксплуатацион-

ные свойства композиционного материала. В данной работе представлены результаты расчетов и анализ практических результатов оценки возможного размера частиц карбида титана.

### Модель образования зародыша кристаллической фазы при СВС-реакции образования карбида титана

Как известно из классических работ по СВС [5], образование карбида титана происходит при растворении графита в расплаве титана с последующей кристаллизацией. Допустим, что в разогретой

СВС-шихте есть скопление одинакового количества атомов титана (белого цвета на рис. 1а) и атомов углерода (черного цвета на рис. 1а).

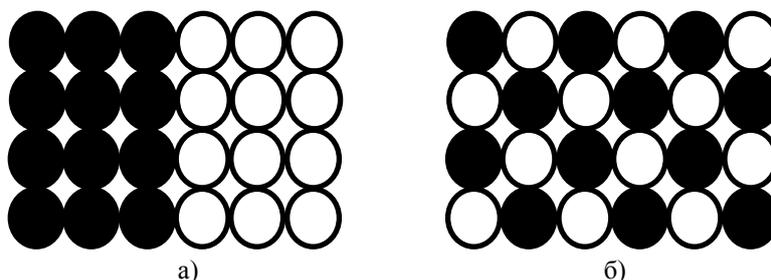


Рис. 1. Модель образования кристалла карбида титана: а – до СВС-реакции; б – после СВС-реакции

Неупорядоченное скопление одинакового количества атомов титана и атомов углерода можно условно считать жидким карбидом титана. Пусть теперь за счёт диффузионных смещений это скопление стало упорядоченным, то есть, иначе говоря, образовался нанокристалл карбида титана (рис. 1б). Определим, каким должен быть размер этого кристалла, чтобы он мог самостоятельно расти в последующие моменты времени за счёт присоединения атомов титана и углерода из окружающей среды, т.е. его критический размер. Известно [6], что сферический зародыш новой фазы способен к самостоятельному росту, если его радиус превышает следующее значение:

$$r_{кр} = (2 \sigma T_{пл}) / (\rho \Delta H \Delta T),$$

где  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия;  $T_{пл}$  – температура плавления;  $\Delta H$  – удель-

ная теплота плавления;  $\Delta T$  – переохлаждение расплава;  $\rho$  – плотность твердой фазы.

Принимаем, исходя из литературных данных [7], что для карбида титана  $\sigma = 2,7$  Дж/м<sup>2</sup>,  $T_{пл} = 3500$  К,  $\Delta H = 1,1 \cdot 10^6$  Дж/кг,  $\rho = 4900$  кг/м<sup>3</sup>. Полагая, что образование карбида титана происходит при температуре плавления титана 1933 К, принимаем переохлаждение равным 1600 К и получаем следующую оценку критического размера зародыша TiC:  $r_{кр} = 2$  нм. Для сравнения (по расчетам Ю.С. Нагорного): критический радиус зародыша фазы SiC составляет 3-4 нм [8]. Таким образом, согласно нашей модели, если радиус случайно образовавшегося зародыша TiC превышает 2 нм, то в рассматриваемой системе «жидкий титан + растворённый углерод» возможен его самопроизвольный дальнейший рост.

### Оценка величины кристаллов карбида титана, образующихся в расплаве алюминия при протекании СВС-реакции

Известно, что смещение атомов и скорость роста частиц прямо пропорциональны коэффициенту диффузии, который,

в свою очередь, экспоненциально зависит от абсолютной температуры. Поэтому в случае реализации диффузионного меха-

низма роста кристаллов карбида титана величина логарифма их размера должна быть прямо пропорциональна величине абсолютной температуры системы. Анализ литературных данных [9] позволил нам предложить следующую формулу для прогнозирования размера  $D$  частиц продукта СВС-реакции при температуре реакции  $T$ :

$$\ln D = (T/t) \ln d,$$

где  $d$  – средний размер частиц продукта реакции при абсолютной температуре  $t$ .

В работе [10] показано, что при температуре 700 К средний размер частиц выросших кристаллитов СВС-продукта составляет около 10 нм. Следовательно, при повышении температуры до 1173 К (оптимальная температура расплава) в ходе реализации СВС-процесса прогнозируемый размер частицы карбидной фазы должен составлять примерно 50 нм. Однако следует также принимать во внимание, что в процессе охлаждения расплава по окончании СВС-реакции (в течение примерно 20 минут) возможно дальнейшее диффузионное перемещение атомов и, соответственно, рост частиц.

В ходе практических исследований, проведенных на базе СамГТУ, посредством метода СВС был синтезирован ряд композитов: Al-10%TiC, (Al-5%Cu)-10%TiC, Al-(5%Cu-2%Mn)-10%TiC [11]. При этом во всех случаях ставилось целью не только получение собственно карбида титана, но и увеличение дисперсности этой фазы. Однако если в первых двух системах с помощью различных технологических приемов удалось достичь нано- и ультрадисперсного уровня, то в последней системе, включающей марганец, размер частиц оказался чрезвычайно велик и близок к субмикронному уровню (рис. 2а).

При проведении синтеза композита этого же состава, но в присутствии 5% от массы шихты галоидной соли  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  дисперсность частиц была существенно повышена, вплоть до наноуровня (рис. 2б)

[12]. Поскольку на всех полученных образцах проводился рентгенофазовый анализ (съемка рентгеновских спектров производилась на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA (Thermo Scientific) с использованием Cu-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов  $2\theta$  от 20 до 80 град со скоростью 2 град/мин) с целью подтверждения наличия синтезируемых фаз, в ходе данной работы были определены размеры частиц на основе типичных дифрактограмм, полученных для сплавов системы (Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC (рис. 2в, г). Для этого выполнен ряд вычислений по следующему алгоритму:

1) определение ширины на половине высоты пика для алюминия ( $\approx 0,2^\circ$ ) (величина полуширины эталона);

2) определение ширины на половине высоты пика карбида титана;

3) нахождение разности полуширин в градусах, перевод в радианы; расчет по ширине дифракционных пиков и формуле Селякова - Шеррера среднего размера частиц карбида титана.

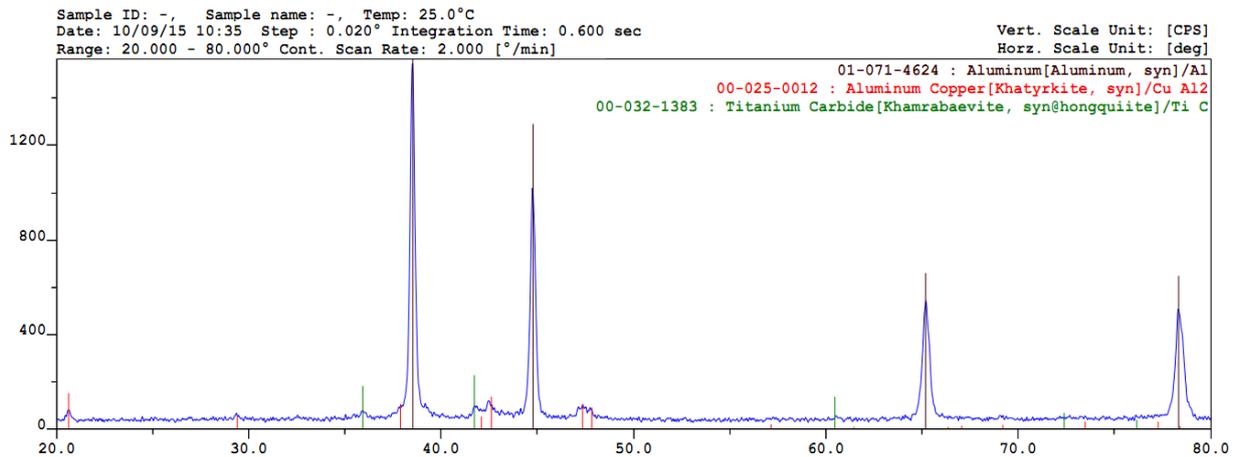
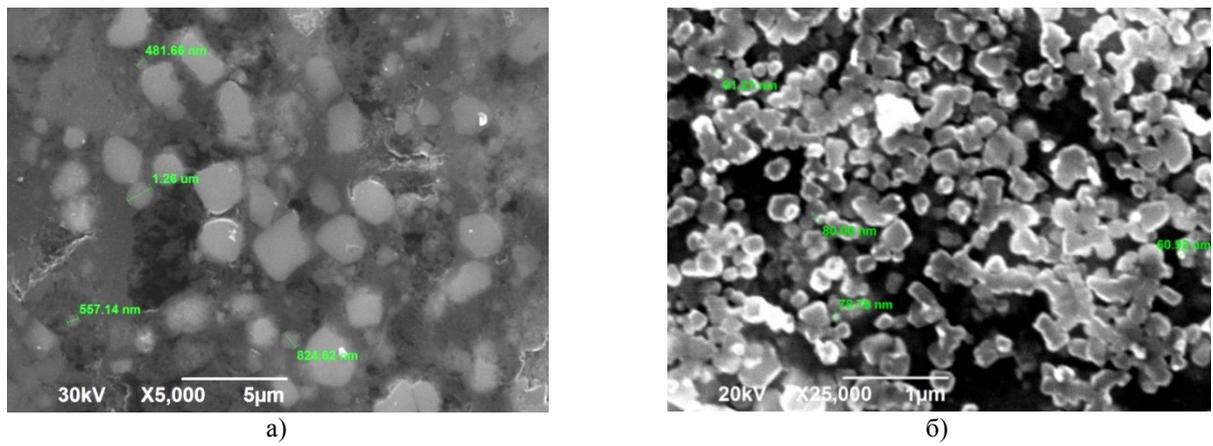
Для системы (Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC использование формулы Селякова - Шеррера для расчета размера частиц  $D$  по длине волны  $\lambda$  (для медного излучения в дифрактометре  $\lambda = 0,154$  нм) и углу отражения  $\theta$  (в данном случае  $18^\circ$ ) дало следующий результат:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} = \frac{0,154 \times 10^3}{8,7 \times 0,95} = 19 \text{ нм.}$$

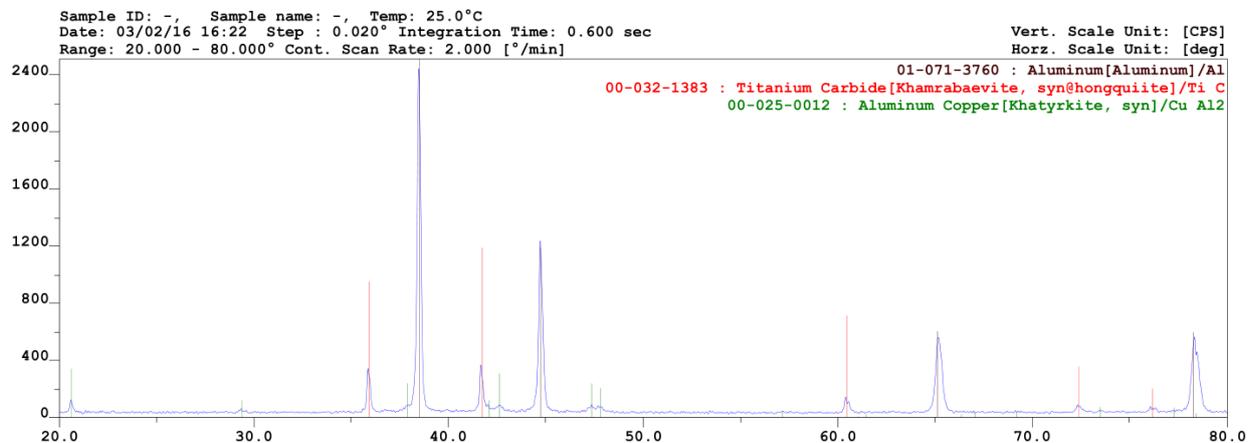
Т.е. средний размер частиц карбида титана, измеренный по уширению пиков на дифрактограмме, составляет 19 нм, что противоречит снимкам с электронного микроскопа (рис. 2а), где видны частицы размерами 481, 567, 834 нм.

В случае применения в ходе синтеза 5% соли  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  результат вычислений оказался следующим:

$$D = \frac{0,154 \times 10^3}{2,9 \times 0,95} = 56 \text{ нм.}$$



б)



г)

Рис. 2. Микроструктура и РФА образцов: а, в – (Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC;  
 б, г – (Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC + 5%Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>

Для системы (Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC использование формулы Селякова - Шеррера для расчета размера частиц  $D$  по длине волны  $\lambda$  (для медного излучения

в дифрактометре  $\lambda = 0,154$  нм) и углу отражения  $\theta$  (в данном случае  $18^\circ$ ) дало следующий результат:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} = \frac{0,154 \times 10^3}{8,7 \times 0,95} = 19 \text{ нм.}$$

Т.е. средний размер частиц карбида титана, измеренный по уширению пиков на дифрактограмме, составляет 19 нм, что

противоречит снимкам с электронного микроскопа (рис. 2а), где видны частицы размерами 481, 567, 834 нм.

В случае применения в ходе синтеза 5% соли  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  результат вычислений оказался следующим:

$$D = \frac{0,154 \times 10^3}{2,9 \times 0,95} = 56 \text{ нм.}$$

На рис. 2б показано, что по результатам микроанализа размеры частиц в данном случае составляют 78, 80, 91 нм.

Таким образом, в обоих случаях наблюдается ситуация, при которой расчетный размер частиц оказывается меньшим, чем видимый на микроструктуре. Полученный факт можно объяснить высокой экзотермичностью реакции образования карбида титана, которая, как показано в ранних исследованиях, идет активнее в случае применения галоидной соли. Вероятно, в первом случае, поскольку часть времени затрачивается на удаление препятствующих синтезу оксидов алюминия, СВС-реакция занимает более длительное время, в результате чего образующиеся наночастицы спекаются, образуя агрегаты ультрадисперсного и субмикронного уровня. Скоротечность синтеза во втором случае не оставляет времени для такого

спекания, и на выходе имеются частицы карбида титана нанодисперсного уровня. Но в обоих случаях порядок рассчитанных по дифрактограммам значений совпадает с предположенным выше их уровнем (на основе зависимости от абсолютной температуры системы). Это еще раз дает основание предположить, что даже в случае наличия крупных частиц на микроструктуре синтезированная фаза карбида титана состоит из множества частиц наноразмера, т.е. является наноструктурированной.

Данный вывод чрезвычайно важен, поскольку общеизвестно, что наноразмерные добавки существенно влияют на свойства матричных материалов, и это явление позволяет в разы увеличить прочностные, упругие и эксплуатационные свойства материалов. Поэтому в заключение было проведено сравнение значений механических характеристик образцов композиционных материалов данной системы, имеющих наноструктурированные и наноразмерные включения керамической фазы (таблица).

Таблица

Механические свойства композиционных материалов системы Al-10%TiC

Материал	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	НВ, МПа
(Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC (фаза TiC наноструктурированная)	97	188	8,6	13,3	960
(Al-5%Cu-2%Mn)-10%TiC + 5% $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ (фаза TiC нанодисперсная)	114	213	6,6	7,3	970

Наблюдается прямая зависимость увеличения значений механических свойств от увеличения дисперсности фазы карбида титана, но разница между характеристиками материалов с наноструктури-

рованной и нанодисперсной фазами весьма незначительна, что можно объяснить возможностью образования упрочняющих дислокационных петель в обоих видах композиционных материалов.

### Заключение

Таким образом, на основании расчетных данных и анализа результатов практических исследований выявлено:

- Критический размер зародыша фазы карбида титана в расплаве алюминия составляет около 2 нм.

- Если принять во внимание экспоненциальную зависимость скорости роста кристалла карбида титана от температуры, то при температуре расплава 1173 К его размер должен составлять около 50 нм.

• Расчет величины частиц фазы карбида титана по данным дифрактограмм с применением формулы Селякова - Шеррера показывает их наноразмерный уровень. Это дает основание предположить, что присутствующие на микроструктуре включения субмикронных и ультрадисперсных размеров в действительности яв-

ляются наноструктурированными, т.е. состоят из спеченных наночастиц.

• Присутствие фазы карбида титана как в нанодисперсном, так и в наноструктурированном состоянии приводит к повышению механических характеристик композиционных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амосов, А.П. Применение процессов СВС для получения *in situ* алюмоматричных композиционных материалов, дискретно армированных наноразмерными частицами карбида титана / А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.А. Ермошкин // Изв. вузов. Цвет. металлургия. - 2016. - № 1. - С. 39-49.
2. Lecatou, A. Aluminum reinforced by WC and TiC nanoparticles (in-situ): Microstructure, wear and corrosion behavior / A. Lecatou, A.E. Karantzalis, A. Evangelou // *Mat. & Design*. - 2014. - Vol. 65. - P. 1121-1135.
3. Zhou, D.F. The nano-sized TiC particle reinforced Al-Cu matrix composite with superior tensile ductility / D.F. Zhou, Q. Jiang Qiu // *Materials Science and Engineering*. - 2015. - A622. - P. 189-193.
4. Луц, А.Р. Влияние температуры расплава алюминия на формирование дисперсных частиц карбида титана в ходе реализации процесса СВС / А.Р. Луц, Е.А. Амосов, А.Д. Рыбаков // Вестник Брянского государственного технического университета. - 2018. - № 4 (65). - С. 31-36.
5. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. - М.: Торус Пресс, 2007. - 336 с.
6. Ландау, Л.Д. Курс теоретической физики. Т. 5. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М., 2002. - Ч. 1. - 616 с.
7. Hugosson, H.W. Surface energies and work functions of the transition metal carbides / H.W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, A.V. Ruban, P. Souvatzis, I.A. Abrikosov // *Surface Science*. - 2004. - V. 557. - P. 243-254.
8. Нагорнов, Ю.С. Термодинамика зародышеобразования карбида кремния в процессе карбонизации нанопористого кремния / Ю.С. Нагорнов // *ЖТФ*. - 2015. - Т. 85. - Вып. 5. - С. 71-80.
9. Сторожева, Т.И. Получение нанодисперсных порошков YAG:Nd методом СВС / Т.И. Сторожева [и др.] // *Неорганические материалы*. - 2009. - № 22. - С. 194-198.
10. Xin Feng, Li Yi Shi. Novel chemical metathesis route to prepare TiCN nanocrystallites at low temperature / Xin Feng, Li Yi Shi // *Materials Chemistry and Physics*. - 2005. - № 94 (1). - P. 58-61.
11. Amosov, A.P. Nanostructured aluminum matrix composites of Al-10%TiC obtained in situ by the method of SHS in the melt / A.P. Amosov, A.A. Ermoshkin // *Key Engineering Materials*. - 2016. - Vol. 684. - P. 281-286.
12. Луц, А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурных композиционных сплавов (Al-2%Mn) - 10%TiC и (Al-5%Cu-2%Mn) - 10%TiC при легировании порошковым марганцем / А.Р. Луц, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Д. Рыбаков, В.А. Новиков, С.И. Шипилов // Изв. вузов. ПМ и ФП. - 2018. - № 3. - С. 30-40.
1. Amosov, P. SHS process application to obtain in situ aluminum matrix composites reinforced discretely with nano-dimensional particles of titanium carbide / A.P. Amosov, E.I. Latukhin, A.A. Ermoshkin // *College Proceedings. Non-ferrous Metallurgy*. - 2016. - No.1. - pp. 39-49.
2. Lecatou, A. Aluminum reinforced by WC and TiC nanoparticles (in-situ): Microstructure, wear and corrosion behavior / A. Lecatou, A.E. Karantzalis, A. Evangelou // *Mat. & Design*. - 2014. - Vol. 65. - P. 1121-1135.
3. Zhou, D.F. The nano-sized TiC particle reinforced Al-Cu matrix composite with superior tensile ductility / D.F. Zhou, Q. Jiang Qiu // *Materials Science and Engineering*. - 2015. - A622. - P. 189-193.
4. Luts, A.R. Impact of aluminum melt temperature upon formation of titanium carbide dispersed particles during realization of SHS process / A.R. Luts, E.A. Amosov, A.D. Rybakov // *Bulletin of Bryansk State Technical University*. - 2018. - No.4 (65). - pp. 31-36.
5. Merzhanov, A.G. *Solid Flame Burning* / A.G. Merzhanov, A.S. Mukasiyan. - М.: Torus Press, 2007. - pp. 336.
6. Landau, L.D. *Course of Theoretical Physics*. Vol. 5. Statistical Physics / L.D. Landau, E.M. Lifshits. - М.: 2002. - Part 1. - pp. 616.
7. Hugosson, H.W. Surface energies and work functions of the transition metal carbides / H.W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, A.V. Ruban, P. Souvatzis, I.A. Abrikosov // *Surface Science*. - 2004. - V. 557. - P. 243-254.
8. Nagornov, Yu.S. Thermodynamics of silicon carbide nucleation during nano-porous silicon carbonization / Yu.S. Nagornov // *JTP*. - 2015. - Vol.85. Issue 5. - pp. 71-80.

9. Storozheva, T.I. Manufacturing YAG:Nd nano-dispersed powders through SHS method / T.I. Syorozheva [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2009. No.22. – pp. 194-198.
10. Xin Feng, Li Yi Shi. Novel chemical metathesis route to prepare TiCN nanocrystallites at low temperature / Xin Feng, Li Yi Shi // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. - № 94 (1). - P. 58-61.
11. Amosov, A.P. Nanostructured aluminum matrix composites of Al-10%TiC obtained in situ by the method of SHS in the melt / A.P. Amosov, A.A. Ermoshkin // *Key Engineering Materials*. – 2016. - Vol. 684. - P. 281-286.
12. Luts, A.R. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-structural composite alloys (Al-2%Mn) - 10%TiC and (Al-5%Cu-2%Mn) - 10%TiC during alloying with powder manganese / A.R. Luts, A.P. Amosov, E.I. Latukhin, A.D. Rybakov, V.A. Novikov, S.I. Shipilov // *College Proceedings PM and FP*. – 2018. – No.3. – pp. 30-40.

*Статья поступила в редакцию 21.05.19*

*Рецензент: д.т.н., профессор Брянского государственного  
технического университета,  
гл. редактор журнала «Вестник БГТУ»  
Киричек А.В.  
Статья принята к публикации 27. 06. 19.*

#### Сведения об авторах:

**Луц Альфия Расимовна**, к.т.н., доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы»

Самарского государственного технического университета, e-mail: [alya\\_luts@mail.ru](mailto:alya_luts@mail.ru).

**Амосов Евгений Александрович**, к.т.н., доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного

**Luts Alfia Rasimovna**, Can. Sc. Tech., Assistant Prof. of the Dep. “Metal Science, Powder Metallurgy, Nano-Materials”, Samara State Technical University, e-mail: [alya\\_luts@mail.ru](mailto:alya_luts@mail.ru).

**Amosov Evgeny Alexandrovich**, Can. Sc. Tech., Assistant Prof. of the Dep. “Metal Science, Powder Met-

технического университета, e-mail: [amosov-ea@rambler.ru](mailto:amosov-ea@rambler.ru).

**Махонина Юлия Владимировна**, магистрант кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета, e-mail: [cullenbella97@mail.ru](mailto:cullenbella97@mail.ru).

allurgy, Nano-Materials”, Samara State Technical University, e-mail: [amosov-ea@rambler.ru](mailto:amosov-ea@rambler.ru).

**Manokhina Julia Vladimirovna**, Master degree student of the Dep. “Metal Science, Powder Metallurgy, Nano-Materials”, Samara State Technical University, e-mail: [cullenbella97@mail.ru](mailto:cullenbella97@mail.ru).