

## Применение горения смеси порошков Ti-Na<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-C для синтеза высокодисперсной композиции TiN-TiC

*А.П. Амосов\*, Ю.В. Титова, А.Ф. Минеханова, Д.А. Майдан, А.В. Шоломова*

*Самарский государственный технический университет, Самара, Россия*

*\*egundor@yandex.ru*

**Аннотация.** Показаны области применения и методы получения керамического нитридно-карбидного композита TiN-TiC, в том числе метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Представлены собственные результаты исследования возможности получения композита TiN-TiC методом азидного СВС при сжигании смесей порошков Ti, C, азида натрия Na<sub>3</sub> и галоидной соли NH<sub>4</sub>Cl с использованием термодинамического расчета и экспериментального исследования температур и состава продуктов горения.

**Ключевые слова:** горение, синтез, нитрид титана, карбид титана, порошковая композиция.

### 1. Введение

В связи с развитием аэрокосмической, энергетической, химической и автомобильной промышленности растет потребность в труднообрабатываемых материалах, таких как никелевые суперсплавы и высоколегированные коррозионностойкие и сверхвысокопрочные стали. Также растет спрос на режущие инструментальные материалы, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками для высокоскоростной резки труднообрабатываемых материалов. С целью повышения эксплуатационных характеристик и снижения стоимости металлообрабатывающего инструмента проводятся разработки в области создания перспективных безвольфрамовых твердых сплавов или керметов – спеченных твердых сплавов на основе карбида или карбонитрида титана с матричным металлическим связующим материалом в виде никеля, кобальта или их сплавов с упрочняющими добавками переходных металлов IV, V и VI групп (Mo, W, Cr, Nb и т. д.) [1]. Эти материалы имеют и свойства керамики (исключительные твердость и износостойкость, устойчивость к окислению, низкая адгезия к обрабатываемому материалу), и свойства металлов (высокие прочность и сопротивление удару). Одними из наиболее широко распространенных и изученных керметов являются сплавы на основе карбида титана [2, 3].

В пользу выбора титана в качестве основного элемента для замены дорогостоящего вольфрама свидетельствует его распространенность в земной коре. Карбид титана в качестве наиболее твердого керамического наполнителя с высокой температурой плавления чаще остальных карбидов используют при разработке керметов. Однако основной недостаток карбида титана – его хрупкость, в связи с чем для снижения хрупкости керметов на основе TiC приходится использовать легирующие добавки других керамических соединений. Настоящий бум в области режущих керметов начался в 1970-х годах, когда было установлено, что добавка TiN к керметам TiC-Mo-Ni позволяет значительно повысить их механические свойства в широком интервале температур, а также в несколько раз увеличить стойкость режущего инструмента [2]. Исследование влияния добавки TiN на спекание, механические свойства и микроструктуру керамики TiC показало, что введение 5% TiN увеличило относительную плотность TiC примерно на 1.5% до значения 97%, твердость по Виккерсу до 2750 HV, прочность на изгиб до 450 МПа [6]. Следующим шагом в улучшении механических свойств керметов стало применение особомелкозернистых и наноразмерных керамических порошков TiC и TiN [2, 3, 5, 6].

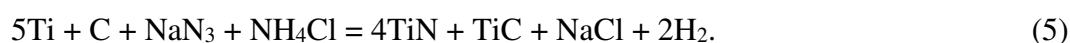
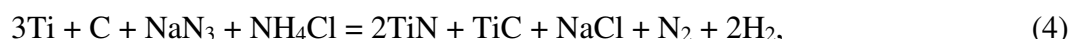
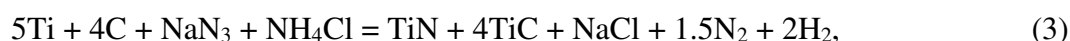
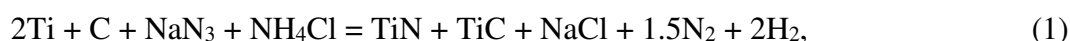
Однако такие керметы имеют высокую стоимость и трудны в изготовлении, что связано с высокой стоимостью керамических нанопорошков и практической невозможностью их однородного механического смешивания [6]. Поэтому предпочтительны химические методы

прямого синтеза керамических порошков внутри нужной композиции из недорогих исходных реагентов. Среди химических методов большое внимание привлекает простой энергосберегающий метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений в режиме горения [7]. Метод СВС позволяет получать наноразмерные керамические соединения и отличается экономичностью, так как синтез нанопорошков TiN и TiC происходит за счет собственного тепловыделения горения в очень простом оборудовании из дешевых исходных реагентов, чаще всего, порошков Ti, C (сажи) и газообразного N<sub>2</sub> [8, 9].

В настоящей работе исследуется применение метода азидного СВС для получения высокодисперсной субмикронной и наноразмерной порошковой композиции TiN-TiC при сжигании смесей порошков Ti, C (сажи), азиды натрия в качестве азотирующего реагента, а также галоидной соли NH<sub>4</sub>Cl.

## 2. Материалы и методы исследования

Известны составы исходных смесей порошков для синтеза однофазных керамических соединений TiN и TiC [7–9], на основе анализа которых для синтеза композиции TiN-TiC с мольным соотношением фаз от 1:4 до 4:1 были использованы следующие уравнения химических реакций:



В качестве исходного сырья использовались: порошок титана марки ПТС-3 ( $\geq 98.00$  масс.%, 40 мкм), порошок хлорида аммония NH<sub>4</sub>Cl классификация «Ч» ( $\geq 99.00$  масс.%, 20 мкм), порошок азиды натрия классификации «Ч» ( $\geq 98.71$  масс.%, 100 мкм), сажа марки П701 ( $\geq 99.7$  масс., средний размер частиц 70 нм, средний размер агломератов 1 мкм).

Термодинамический анализ возможности синтеза целевой композиции TiN-TiC осуществлялся с применением программы «Thermo», разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка, Московская обл.) [10]. Экспериментальные зависимости температуры и скорости горения от соотношения исходных компонентов в системе «Ti-C-NaN<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl» исследовались в лабораторном реакторе СВС-Аз объемом 4.5 литра с двумя термопарами при различном содержании порошков титана и углерода в исходной шихте, давлении азота  $P = 4$  МПа, насыпной плотности шихты  $\delta = 0.4$  и диаметре образца 30 мм.

Фазовый состав синтезированных продуктов определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'trA-138, оснащенный рентгеновской трубкой с медным анодом максимальной мощностью 2200 Вт. Сканирование проводили в диапазоне углов  $2\theta$  (20...80)° со скоростью 2°/мин. Расшифровку дифрактограмм и количественную оценку фазового состава методом Ритвельда выполняли в программе PDXL 1.8 с использованием баз кристаллографических данных PDF-2009 и COD-2019. Исследование морфологии частиц синтезированного порошка и их химического состава проводились на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы «Jeol» с приставкой энергодисперсионной спектроскопии Jeol JED-2200.

### 3. Результаты и обсуждение

Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры и состава продуктов реакций (1)–(5) системы «Ti-C-Na<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>Cl» представлены в Таблице 1.

**Таблица 1.** Адиабатические температуры и состав продуктов реакций уравнений (1)–(5)

| Уравнение | Адиабатическая температура, К | Количество, моль  |                   |                  |                   |                   |                 |                 |                 |                |                 | Энтальпия реакции, Дж |
|-----------|-------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------------|
|           |                               | TiC <sub>ТВ</sub> | TiN <sub>ТВ</sub> | TiN <sub>Ж</sub> | NaCl <sub>Г</sub> | NaCl <sub>Ж</sub> | N <sub>2Г</sub> | H <sub>2Г</sub> | Cl <sub>Г</sub> | H <sub>Г</sub> | Na <sub>Г</sub> |                       |
| 1         | 2142                          | 1.00              | 1.00              | —                | 0.59              | 0.41              | 1.50            | 2.00            | —               | —              | —               | -489                  |
| 2         | 2241                          | 2.00              | 1.00              | —                | 0.94              | 0.06              | 1.50            | 2.00            | —               | —              | —               | -698                  |
| 3         | 2553                          | 4.00              | 1.00              | —                | 0.99              | —                 | 1.50            | 1.99            | 0.01            | 0.20           | 0.01            | -1116                 |
| 4         | 2716                          | 1.00              | 2.00              | —                | 0.99              | —                 | 1.00            | 1.99            | 0.01            | 0.20           | 0.01            | -827                  |
| 5         | 3220                          | 1.00              | 0.74              | 3.26             | 0.96              | —                 | —               | 1.94            | 0.04            | 0.12           | 0.04            | -1503                 |

Из Таблицы 1 видно, что адиабатические температуры реакций (1)–(5) достаточно высоки для реализации режима горения, а конденсированные продукты реакций представляют собой целевые фазы TiN и TiC с примесью водорастворимой побочной соли NaCl, которая легко удаляется водной промывкой.

Результаты экспериментального определения параметров горения: максимальной температуры  $T_{\text{Г}}$ , скорости  $U_{\text{Г}}$ , максимального давления  $P_{\text{М}}$ , для синтеза керамических нитридно-карбидных композиций TiN-TiC представлены в Таблице 2.

**Таблица 2.** Параметры горения шихтовых композиций для синтеза TiN-TiC

| Составы шихтовых композиций в соответствии с реакциями (1)–(5) | $T_{\text{Г}}$ , °C | $U_{\text{Г}}$ , см/с | $P_{\text{М}}$ , МПа |
|--|---------------------|-----------------------|----------------------|
| 2Ti+C+NaN <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl                     | 1840                | 0.70                  | 4.63                 |
| 3Ti+2C+NaN <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl                    | 1930                | 0.78                  | 4.56                 |
| 5Ti+4C+NaN <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl                    | 2260                | 0.85                  | 4.53                 |
| 3Ti+C+NaN <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl                     | 2420                | 0.91                  | 4.41                 |
| 5Ti+C+NaN <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl                     | 2940                | 0.95                  | 4.23                 |

Из анализа приведенных в Таблице 2 данных следует, что увеличение количества титана в шихте при одинаковом количестве углерода, то есть увеличение доли нитрида титана в продукте, приводит к резкому увеличению температуры и скорости горения, а увеличение доли карбида титана в продукте при увеличении количества углерода в шихте приводит к относительно более медленному увеличению температуры и скорости горения. Из представленных данных видно, что экспериментальные максимальные температуры горения согласуются с расчетными адиабатическими. С увеличением содержания титана и углерода параметры горения (температура и скорость горения) увеличиваются, что соответствует результатам термодинамических расчетов.

На Рис.1 представлена типичная рентгенограмма промытых продуктов горения смеси «Ti-C-Na<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>Cl». Результаты рентгенофазового анализа продуктов всех реакций сведены в Таблице 3.

Из Таблицы 3 и рентгенограммы видно, что при горении смесей (1)–(5) удается синтезировать целевую композицию TiN-TiC, однако в состав продуктов реакции входят также карбонитрид титана (TiN<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>) и примесь свободного титана (0.5–0.9 масс.%). При этом доля карбонитрида титана является весьма значительной и увеличивается с 17.2 до 41.6 масс. % с увеличением содержания титана в исходной смеси с 2 до 5 молей, что можно объяснить увеличением температуры горения. Результаты экспериментального исследования

(Таблица 3) показывают состав охлажденных продуктов реакций СВС-Аз и поэтому значительно отличаются от результатов термодинамического расчета (Таблица 1) состава продуктов при максимально возможной адиабатической температуре реакций СВС-Аз. Из-за высоких температур горения ( $> 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), продукт реакции СВС представляет собой не только порошковую композицию из двух фаз: TiN и TiC, но и однофазный твердый раствор  $\text{TiN}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ .

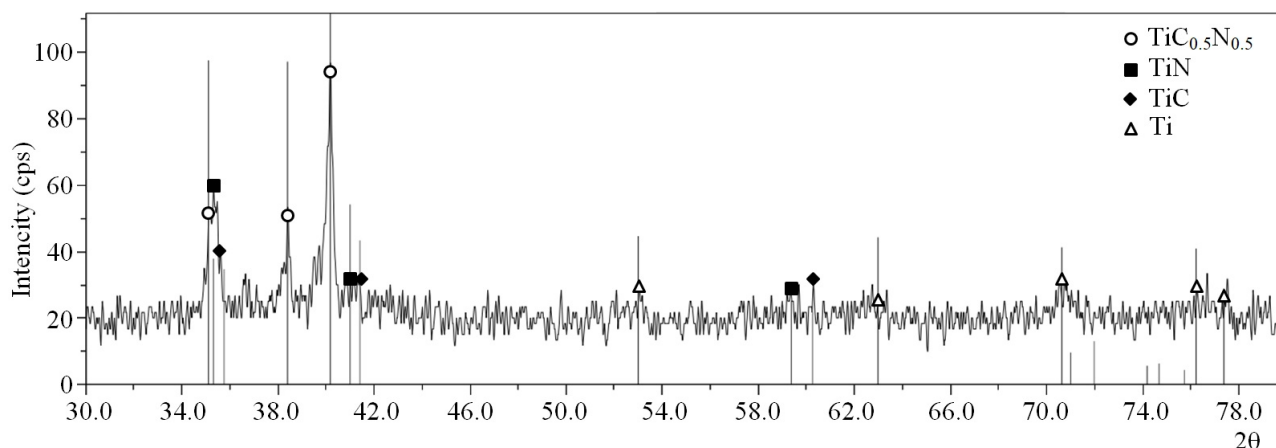


Рис.1. Рентгенограмма промытых продуктов горения смеси « $3\text{Ti}+2\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ ».

**Таблица 3.** Соотношение фаз в промытых продуктах горения смесей уравнений (1)–(5)

| Составы шихтовых композиций в соответствии с реакциями (1)–(5) | Состав продуктов горения, масс. % |      |                                  |     |
|--|-----------------------------------|------|----------------------------------|-----|
|  | TiN                               | TiC  | $\text{TiN}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ | Ti  |
| $2\text{Ti}+\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$        | 44.5                              | 37.8 | 17.2                             | 0.5 |
| $3\text{Ti}+2\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$       | 35.7                              | 39.8 | 23.8                             | 0.7 |
| $5\text{Ti}+4\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$       | 29.1                              | 41.4 | 28.6                             | 0.9 |
| $3\text{Ti}+\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$        | 53.7                              | 12.6 | 33.0                             | 0.7 |
| $5\text{Ti}+\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$        | 55.1                              | 2.5  | 41.6                             | 0.8 |

Результаты исследования морфологии частиц порошка синтезированного продукта представлены на Рис.2. Из Рис.2а, Рис.2б, Рис.2в видно, что при меньших температурах горения  $1840\text{--}2260\text{ }^{\circ}\text{C}$  исходных смесей с содержанием титана 2–5 молей и углерода 1–4 моля образуются агломераты очень мелких субмикронных преимущественно равноосных частиц порошков нитрида и карбида титана размером от 100 до 300 нм. Результаты энергодисперсионного анализа показывают следующее содержание химических элементов в продукте горения смеси (1): N – 33.57 масс.%, C – 16.76 масс.%, Ti – 49.67 масс.%; смеси (2): N – 31.51 масс.%, C – 28.3 масс.%, Ti – 40.19 масс.%; смеси (3): N – 17.84 масс.%, C – 33.29 масс.%, Ti – 48.87 масс.%. При больших температурах горения  $2420\text{--}2940\text{ }^{\circ}\text{C}$  исходных смесей с содержанием титана от 3 и 5 молей при содержании углерода 1 моль (Рис.2г, Рис.2д) продукты горения представляют собой кубические частицы нитрида и карбонитрида титана более крупного размера от 200 нм до 1 мкм. Согласно результатам энергодисперсионного анализа продукты горения смеси (4) содержат следующие химические элементы: N – 24.07 масс.%, C – 15.16 масс.%, Ti – 60.77 масс.%; смеси (5) – N – 18.02 масс.%, C – 8.79 масс.%, Ti – 73.19 масс.%. То, что при больших температурах горения синтезируются более крупные частицы керамических соединений, вполне согласуется с принципами регулирования размера кристаллитов продуктов СВС [11].

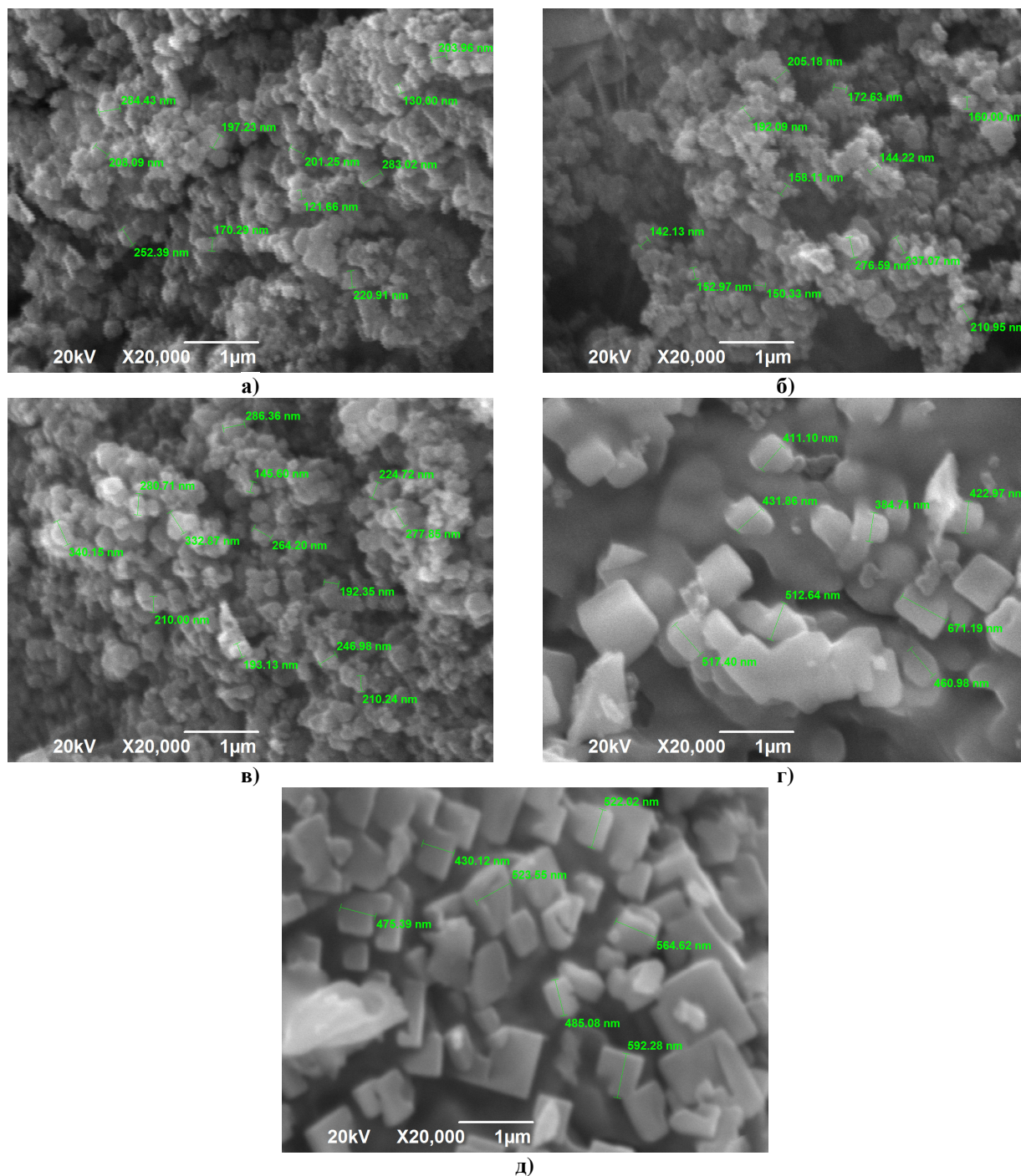


Рис.2. Морфология частиц продуктов горения исходных смесей уравнений (1)–(5): а)  $2\text{Ti}+\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ ; б)  $3\text{Ti}+2\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ ; в)  $5\text{Ti}+4\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ ; г)  $3\text{Ti}+\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ ; д)  $5\text{Ti}+\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, показано, что при использовании метода азидного СВС удается синтезировать целевую керамическую нитридно-карбидную порошковую композицию TiN-TiC высокодисперсных субмикронных равноосных частиц размером от 100 нм до 1 мкм. Однако в состав промытых конденсированных продуктов синтеза, наряду с целевыми фазами TiN и TiC, также входит карбонитрид титана ( $\text{TiN}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ ), причем в заметных количествах от 17.2 до 41.6 масс.%, а также небольшая примесь непрореагировавшего титана менее 1 масс.%. Из-за высокой дисперсности смеси порошков продукт азидного СВС такого

состава может быть использован для получения керамических и металлокерамических композитов при меньших температурах спекания, а также в качестве модификаторов алюминиевых сплавов и армирующей фазы в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах [12].

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания № 0778-2020-0005.

### 5. Литература

- [1] Патрушев А.Ю., Фарафонов Д.П., Серов М.М., *Труды ВИАМ*, **11**, 2021; doi: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-66-81
- [2] Панов В.С., Коняшин И.Ю., Левашов Е.А., Зайцев А.А., *Твердые сплавы*. (Москва: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2019).
- [3] Liu N., Han C.L., Xu Y.D., Chao S., Shi M., Feng J.P., *Mater. Sci. Eng. A*, **382**, 122, 2004; doi: 10.1016/J.MSEA.2004.04.053
- [4] Pazhouhanfar Y., Namini A.S., Delbari S.A., Nguyen T.P, Le Q.V., Shaddel S., Pazhouhanfar M., Shokouhimehr M., Asl M.S., *Ceram. Int.*, **46**, 18924, 2020; doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.215
- [5] Wang D., Xue Ch., Cao Y., Zhao J., *Ceram. Int.*, **44**, 5093, 2018; doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.109
- [6] Palmero P., *Nanomaterials*, **5**(2), 656, 2015; doi: 10.3390/nano5020656
- [7] Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., *Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов*. (Москва: Машиностроение-1, 2007).
- [8] Амосов А.П., Бичуров Г.В., Титова Ю.В., Шиганова Л.А., *Известия Самарского научного центра РАН*, **11**(3), 111, 2009; [http://www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2009/2009\\_3\\_111\\_116.pdf](http://www.ssc.smr.ru/media/journals/izvestia/2009/2009_3_111_116.pdf)
- [9] Амосов А.П., Самборук А.Р., Самборук А.А., Ермошкин А.А., Закамов Д.В., Криволицкий К. С., *Изв. вузов. Порошк. металлург. функц. покр.*, **4**, 31, 2013; doi: 10.17073/1997-308X-2013-4-31-38
- [10] Shiryaev A., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **4**(4), 351, 1995.
- [11] Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е., *Изв. вузов. Цвет. металлург.*, **5**, 9, 2006.
- [12] Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А., Ермошкин А.А., Тимошкин И.Ю., *Изв. вузов. Цвет. металлург.*, **1**, 68, 2015; doi: 10.17073/0021-3438-2015-1-68-74