

Применение горения смеси порошков Ti-NaN₃-NH₄Cl-С 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, азода натрия NaN₃ и галоидной соли NH₄Cl 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].

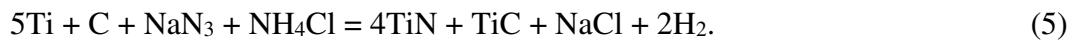
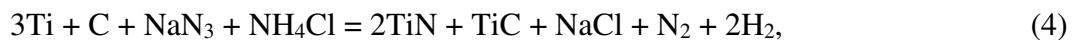
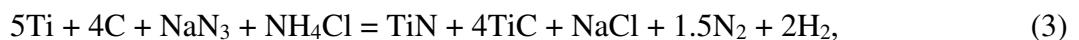
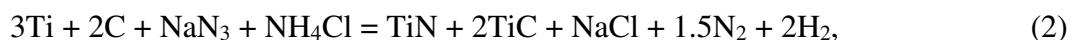
Однако такие керметы имеют высокую стоимость и трудны в изготовлении, что связано с высокой стоимостью керамических нанопорошков и практической невозможностью их однородного механического смещивания [6]. Поэтому предпочтительны химические методы

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 N₂ [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), азода натрия в качестве азотирующего реагента, а также галоидной соли NH₄Cl.

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 (≥ 98.00 масс.%, 40 мкм), порошок хлорида аммония NH₄Cl классификация «Ч» (≥ 99.00 масс.%, 20 мкм), порошок азода натрия классификации «Ч» (≥ 98.71 масс.%, 100 мкм), сажа марки П701 (≥ 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-NaN₃-NH₄Cl» 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, оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом максимальной мощностью 2200 Вт. Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ (20...80) $^{\circ}$ со скоростью 2 $^{\circ}$ /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 спектрометрии Jeol JED-2200.

3. Результаты и обсуждение

Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры и состава продуктов реакций (1)–(5) системы «Ti-C-NaN₃-NH₄Cl» представлены в Таблице 1.

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

| Уравнение | Адиабатическая температура, К | Количество, моль | | | | | | | | | Энтальпия реакции, Дж | |
|-----------|-------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------------|-------|
| | | TiС _{TB} | TiN _{TB} | TiN _Ж | NaCl _Г | NaCl _Ж | N _{2Г} | H _{2Г} | Cl _Г | H _Г | | |
| 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_{Γ} , скорости U_{Γ} , максимального давления P_m , 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_{Γ} , °C | U_{Γ} , см/с | P_m , МПа |
|--|-------------------|---------------------|-------------|
| 2Ti+C+NaN ₃ +NH ₄ Cl | 1840 | 0.70 | 4.63 |
| 3Ti+2C+NaN ₃ +NH ₄ Cl | 1930 | 0.78 | 4.56 |
| 5Ti+4C+NaN ₃ +NH ₄ Cl | 2260 | 0.85 | 4.53 |
| 3Ti+C+NaN ₃ +NH ₄ Cl | 2420 | 0.91 | 4.41 |
| 5Ti+C+NaN ₃ +NH ₄ 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–NaN₃–NH₄Cl». 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_{0.5}C_{0.5}) 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 °C), продукт реакции СВС представляет собой не только порошковую композицию из двух фаз: TiN и TiC, но и однофазный твердый раствор $\text{TiN}_{0.5}\text{C}_{0.5}$.

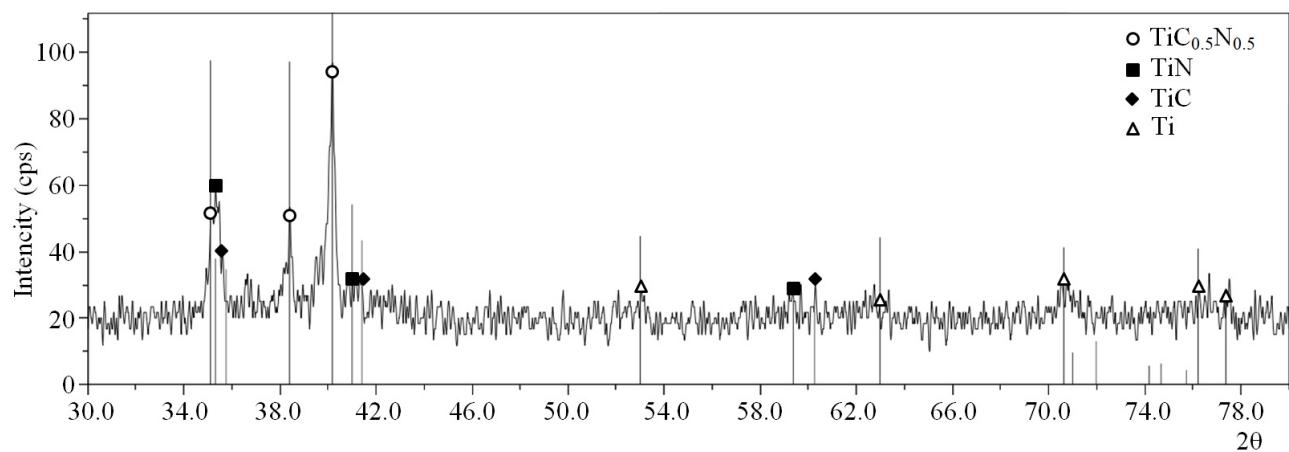


Рис.1. Рентгенограмма промытых продуктов горения смеси « $3\text{Ti}+2\text{C}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ ».

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 1840–2260 °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 2420–2940 °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].

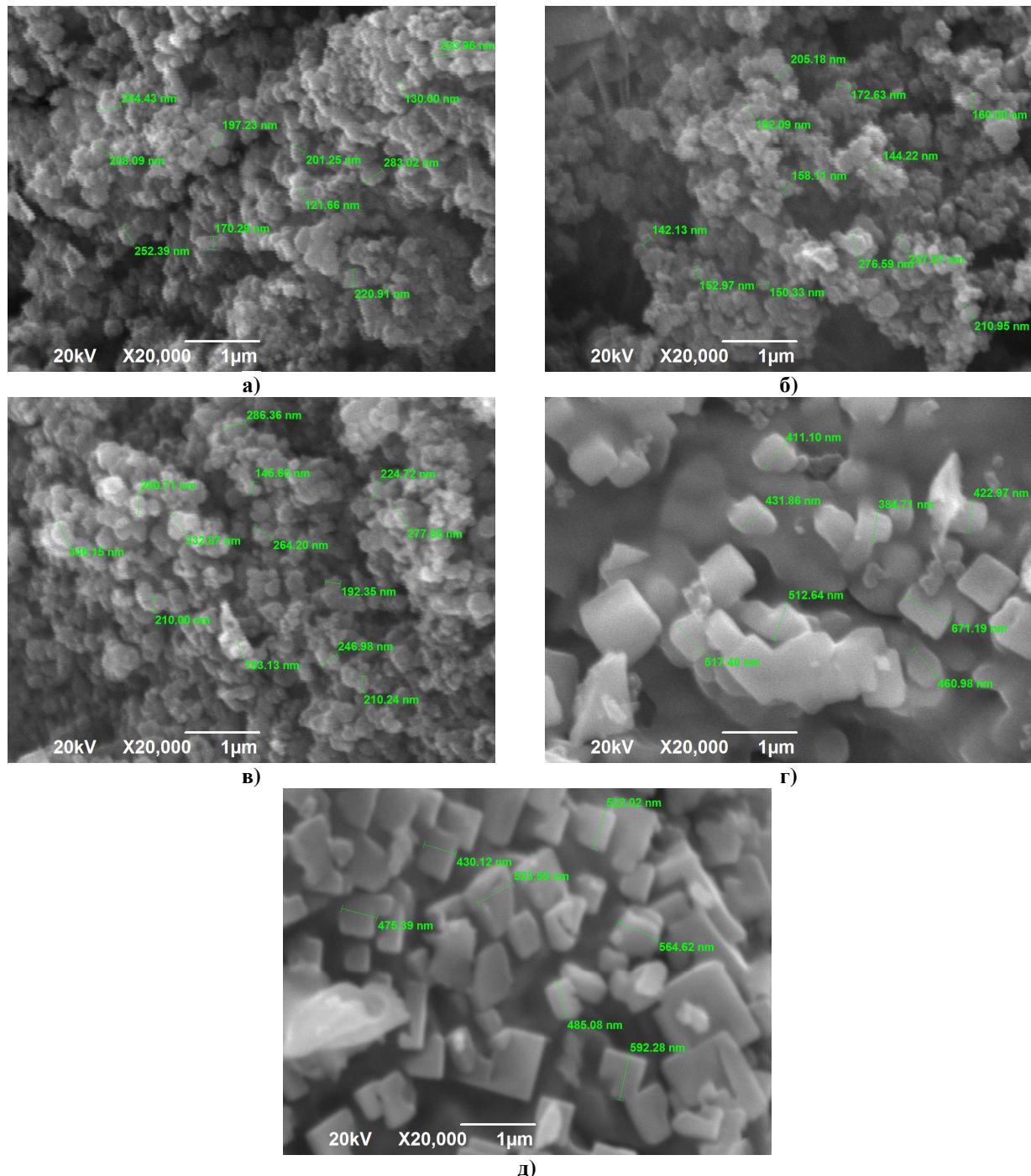


Рис.2. Морфология частиц продуктов горения исходных смесей уравнений (1)–(5): а) 2Ti+C+NaN₃+NH₄Cl; б) 3Ti+2C+NaN₃+NH₄Cl; в) 5Ti+4C+NaN₃+NH₄Cl; г) 3Ti+C+NaN₃+NH₄Cl; д) 5Ti+C+NaN₃+NH₄Cl.

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 (TiN_{0.5}C_{0.5}), причем в заметных количествах от 17.2 до 41.6 масс.%, а также небольшая примесь непрореагированного 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
- [9] Амосов А.П., Самборук А.Р., Самборук А.А., Ермошкин А.А., Закамов Д.В., Криволуцкий 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