

К. т. н. **М. Н. Каченюк**, к. т. н. **В. Г. Гилёв** (✉), к. т. н. **А. А. Сметкин**

ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет», г. Пермь, Россия

УДК 546.822/824.022.2

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СМЕСИ ДЛЯ СИНТЕЗА КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА

Представлены результаты исследований композиционных порошков состава  $Ti-C-SiC-Al_2O_3$ , полученных механоактивацией в планетарной мельнице. Показано, что при механоактивации в течение первого часа формируются композитные частицы чешуйчатой формы, представляющие собой титановую матрицу с внедренными частицами  $SiC$  и  $Al_2O_3$ . Наблюдается постепенное снижение соотношения  $SiC/Ti$  по мере измельчения и образования композитных частиц, что объясняется значительным различием (в  $\sim 7$  раз) глубины проникновения  $Cu K\alpha$ -излучения в  $Ti$  и  $SiC$ .

**Ключевые слова:** карбосилицид титана ( $Ti_3SiC_2$ ), механоактивация (МА), композиционный материал (КМ).

### ВВЕДЕНИЕ

Одними из перспективных функциональных материалов для изготовления деталей и изделий, подвергающихся интенсивному износу в процессе эксплуатации, являются композиты системы  $Ti-C-SiC-Al_2O_3$  [1–3]. Оптимальный элементный состав такой композиции обеспечивает при высокотемпературной консолидации формирование тернарного соединения  $Ti_3SiC_2$ , которому присущи свойства как металла, так и керамики. Карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$  обладает уникальной комбинацией характеристик: высокими модулем Юнга, электро- и теплопроводностью, стойкостью к окислению и термоудару, сопротивлением усталости [4], удивительно низким для керамического материала пределом текучести [5].

Введение мелкодисперсного порошка  $Al_2O_3$ , имеющего высокую активность и равномерность распределения по границам зерен исходных порошков в процессе механоактивации (МА), обеспечит снижение роста зерна при термомеханической консолидации, приведет к повышению твердости и износостойкости, снижению трещиностойкости композиционного материала (КМ). Важным является тот факт, что  $Al_2O_3$  с высокими твердостью и модулем Юнга имеет ТКЛР ( $8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), близкий к ТКЛР  $Ti_3SiC_2$  ( $9,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ). Поэтому введение  $Al_2O_3$  вполне оправданно, и в ряде работ [6–9] показаны способы формирования и некоторые свойства КМ  $Ti_3SiC_2/Al_2O_3$ . При этом следует отметить, что в большинстве случаев в таких

композитах при их консолидации используется чистый порошок карбосилицида титана.

Получение сложной композиции без использования готового карбосилицида титана сопряжено с особенностями исходных компонентов. Процесс МА является уникальным способом подготовки смеси к последующей консолидации материала. Обработка смесей в планетарной мельнице способствует снижению температуры спекания продуктов помола и повышению реакционной способности твердых реагентов. Именно МА обуславливает скорость и полноту протекания различных физических и химических процессов в смесях и, следовательно, влияет на структуру и свойства КМ. Активация материалов с использованием механических сил может быть представлена в виде многоступенчатого процесса, в котором на каждом этапе в материале изменяются физико-химические параметры, а также накапливаемая энергия [10, 11].

Цель настоящей работы — исследование кинетики измельчения, процессов формирования структуры и морфологии композиционных частиц при МА порошковой композиции  $Ti-C-SiC-Al_2O_3$ ; МА этой композиции является подготовительным этапом формирования КМ на основе карбосилицида титана.

### ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

В качестве исходных материалов для создания композиций  $Ti - 25 \text{ мас. \% } SiC - 4,5 \text{ мас. \% } C - 5 \text{ мас. \% } Al_2O_3$  (далее А5) и  $Ti - 25 \text{ мас. \% } SiC - 4,5 \text{ мас. \% } C - 10 \text{ мас. \% } Al_2O_3$  (далее А10) использовали порошки титана ТПП-7 фракции мельче 325 мкм, технического карбида кремния фракции мельче 10 мкм, углерода С-1, измельченного глинозема



В. Г. Гилёв

E-mail: xray@pm.pstu.ac.ru

фракции мельче 0,3 мкм с преимущественной фазой  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . МА шихты проводили в планетарной мельнице САНД при частоте вращения барабана мельницы 280 мин<sup>-1</sup> в атмосфере вакуума в течение 1, 3 и 4 ч. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала 7,5 : 1. Для исключения загрязнения материала при помоле использовали оснастку, изготовленную из титана.

Удельную поверхность МА-смесей определяли методом БЭТ на приборе Sorbi 4.1, фазовый состав смесей и структурные параметры частиц — на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении, морфологию, структуру и элементный состав частиц — с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega 3 (Tescan) во вторичных и обратно рассеянных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав смесей А5 и А10 предложен из соображений получения в последующем реакционным горячим прессованием или плазменно-искровым спеканием матрицы из карбосилицида титана, формирование которого происходит через реакции промежуточных фаз  $\text{TiC}_x$  и  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  выше 1250 °С [12, 13].

Анализ удельной поверхности смесей А5 и А10 до и после МА показал, что в процессе МА происходят интенсивное измельчение в первую очередь хрупких компонентов шихты и незначительное дробление пластичных частиц титана. Поэтому изменение удельной поверхности обусловлено в первую очередь мелкой фракцией карбида кремния и измельчением титановых частиц (табл. 1).

Для корректной интерпретации СЭМ-изображений и результатов спектрального энергодисперсионного анализа необходимо учитывать условия, при которых они получены. В первую очередь следует обратить внимание на размер области взаимодействия первичных элек-

Таблица 1. Зависимость удельной поверхности смесей А5 и А10 от продолжительности МА  $\tau_{\text{МА}}$

$\tau_{\text{МА}}$ , мин	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г, смеси	
	А5	А10
0,5	6,75±0,16	9,97±0,01
1,0	10,96±0,29	11,44±0,73
2,0	10,28±0,19	11,68±0,16
3,0	12,6±0,08	11,75±0,32

тронов с анализируемым веществом. Для расчета глубины пробега электрона  $r$  или определения глубины зоны генерации использовали формулу Kanaya–Okayama [14]:

$$r = 2,76 \cdot 10^{-2} \frac{A \cdot E_0^{1,67}}{\rho \cdot Z^{0,89}}, \quad (1)$$

где  $A$  — средняя атомная масса;  $E_0$  — энергия электрона возбуждения;  $\rho$  — плотность материала;  $Z$  — средний атомный номер материала.

Глубина пробега электрона в образце пропорциональна начальной энергии, обратно пропорциональна плотности, слабо зависит от атомного номера, поэтому произведение пройденного пути на плотность примерно постоянно для всех элементов при данной энергии  $E_0$  [15]. В соответствии с формулой (1) рассчитана глубина пробега электрона  $r$  при ускоряющем напряжении 20 кВ (табл. 2).

Анализ состава порошков после различной  $\tau_{\text{МА}}$  показал, что при МА смесей формируются композиционные частицы, представляющие собой титановую матрицу с внедренными более мелкими частицами SiC и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1). На СЭМ-изображениях хорошо различимы внедренные в титановую матрицу частицы SiC размерами порядка 1–2 мкм

Таблица 2. Глубина пробега электрона  $r$  в композиции Ti–SiC– $\text{Al}_2\text{O}_3$

Элемент	$A$ , г/моль	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$r$ , мкм
Ti	47,88	4,50	2,56
Si	28,08	2,33	4,65
C	12,01	2,26	4,43
Al	26,98	2,70	4,13
O	15,99	1,43	7,21

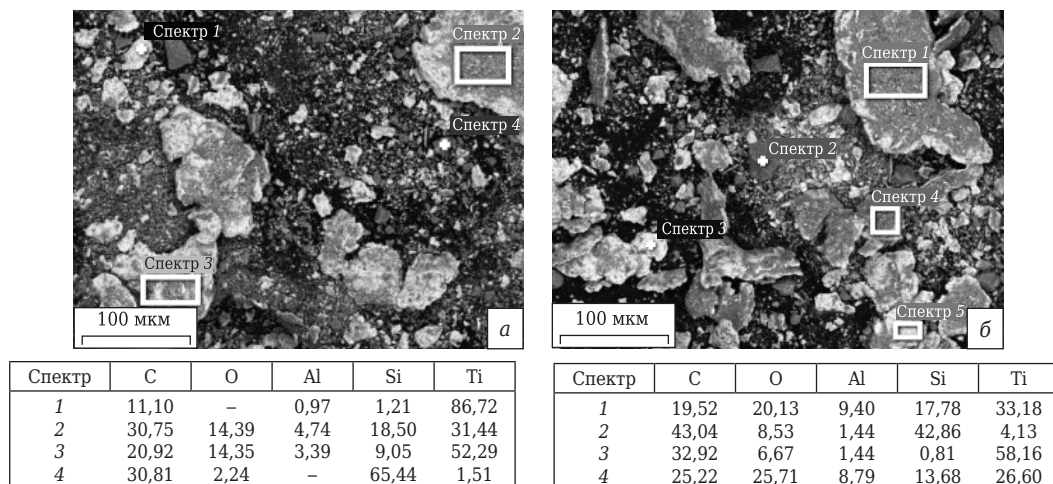


Рис. 1. СЭМ-изображение и элементный состав, %, смесей А5 (а) и А10 (б) после МА в течение 3 ч

и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  размерами менее 100 нм. С увеличением  $\tau_{\text{МА}}$  морфология частиц титана претерпевает наиболее существенные изменения, они приобретают чешуйчатую форму диаметром порядка 20 и толщиной 2–6 мкм. Наблюдаемое изменение формы титановых частиц обусловлено многократной пластической деформацией при МА, внедрением в них частиц SiC и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом очевидно, что с ростом  $\tau_{\text{МА}}$  происходит измельчение уже композиционных частиц до размера 2–3 мкм.

Полнопрофильный анализ дифрактограмм смесей указывает на одинаковый характер уменьшения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). По мере увеличения  $\tau_{\text{МА}}$  наиболее интенсивное измельчение наблюдается до  $\tau_{\text{МА}} = 30$  мин, далее размер ОКР остается практически неизменным для смеси как А5, так и А10. При этом величина микроискажений  $da/a$  также значительно увеличивается при  $\tau_{\text{МА}} = 30$  мин, а далее остается практически постоянной (рис. 2). При анализе фазового состава смесей необходимо учитывать глубину проникновения [16]. При использовании  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения с длиной волны 0,154 нм и энергией 8,051 эВ глубина проникно-

вления составляет единицы микрометра. Сравнение дифрактограмм смесей показывает, что при увеличении  $\tau_{\text{МА}}$  от 30 до 180 мин растет интенсивность линий Ti и уменьшается интенсивность линий SiC (рис. 3). Особенно это заметно, если сравнивать максимальную интенсивность линии SiC при  $2\theta = 35,6$  град и интенсивность линии Ti при  $2\theta = 40,2$  град. После 30 мин МА видны две слабые линии политипа 15R-SiC. При увеличении  $\tau_{\text{МА}}$  они исчезают. Ранее наблюдались аналогичные явления в виде исчезновения при помоле SiC политипов высокой слойности [17]. Аналогичная закономерность (но менее ярко) просматривается и для смеси А5. Кроме того, в смеси А5 уже после 30 мин МА исчезают линии политипа 15R-SiC (см. рис. 3). Оценка соотношения SiC/Ti методом полнопрофильного анализа подтверждает это наблюдение. В исходном расчетном составе это отношение равно 25/71, т. е. меньше единицы. После простого перемешивания (без помола) а также после помола в течение 30 мин это отношение значительно больше единицы, а при увеличении  $\tau_{\text{МА}}$  уменьшается до уровня около 0,6, т. е. постепенно приближается к величине 0,334, рассчитанной для исходного состава смеси.

Наблюдаемое изменение результатов можно объяснить следующим образом. На ранних стадиях МА смеси частицы Ti, представляющие собой фрагменты титановой губки, обладают высокой пористостью и, кроме того, они покрываются слоем частиц SiC. Поэтому в поверхностном слое объекта исследования преобладает SiC. В результате более длительного помола частицы Ti уплотняются и часть частиц SiC фиксируется внутри агломератов из титана, в результате чего в поверхностном слое соотношение SiC/Ti

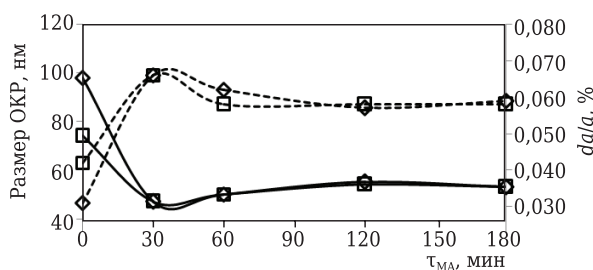


Рис. 2. Зависимости размера ОКР (—) и микроискажений  $da/a$  (---) от  $\tau_{\text{МА}}$  смесей А5 (◇) и А10 (□)

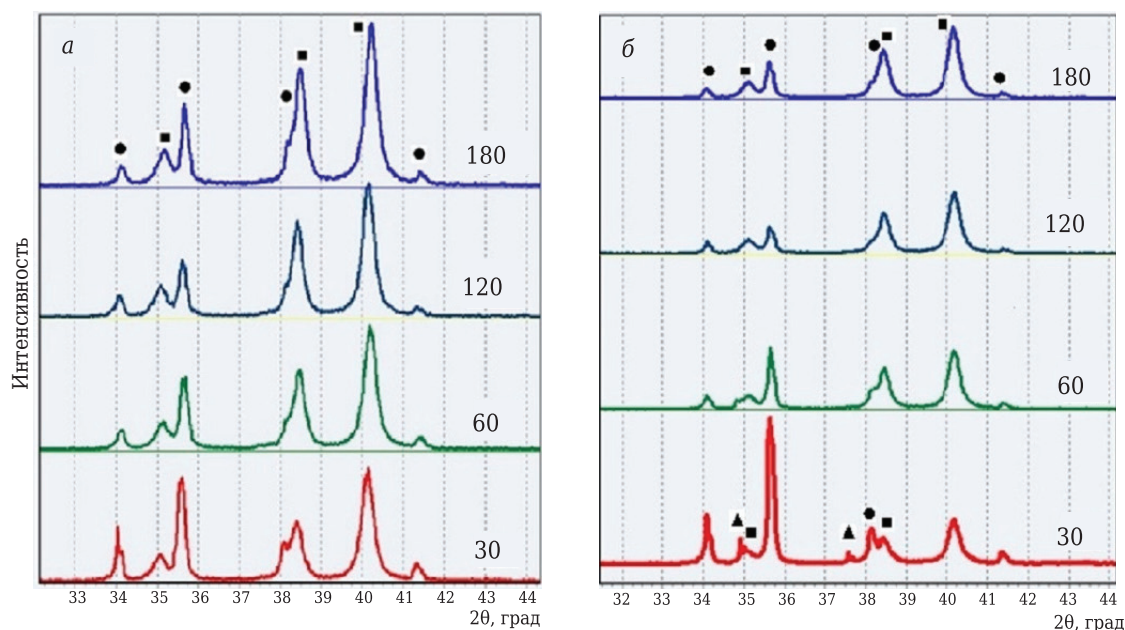


Рис. 3. Сравнение дифрактограмм смесей А5 (а) и А10 (б) после различной  $\tau_{\text{МА}}$  (указана на кривых, мин): ■ — Ti; ● — 6H-SiC; ▲ — 15R-SiC



приближается к среднему составу (рис. 4). По-видимому, происходит образование композиционных частиц, как это показано в статье [18]. Поэтому полученный результат лучше всего объяснить, исходя из глубины проникновения характеристического излучения меди в титан и карбид кремния. Оценка глубины проникновения рентгеновского излучения от медного анода рентгеновского дифрактометра показала, что глубина проникновения в Ti примерно в 7 раз меньше, чем в SiC, при  $2\theta$  от 30 до 70 град и составляет для Ti соответственно от 5,4 до 10,1 мкм, а для SiC от 36,5 до 66 мкм. Оценка проведена согласно [19] на сайте [16].

Таким образом, при прочих равных условиях, если представить модельный образец толщиной более глубины проникновения (70 мкм), сигнал от участков Ti и SiC с равными толщинами и площадями будут создавать объемы SiC, превышающие в 7 раз объемы Ti. Полученный результат после этих прикидок уже не кажется странным. И становится понятным, что уже на первых стадиях МА происходит образование композитных частиц, приводящее к снижению соотношения SiC/Ti.

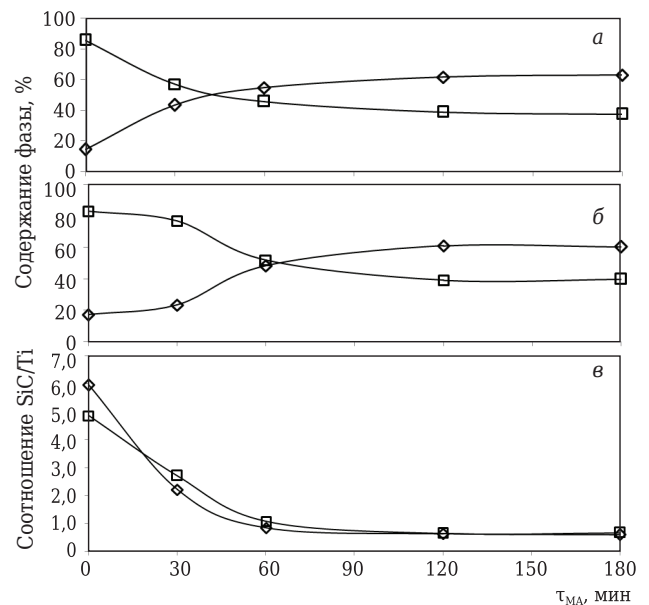
Имеется ряд работ, посвященных МА смесей порошков металлов и керамики, отмечающих процессы плакирования твердых частиц более мягким материалом металлических порошков. На начальных стадиях этот процесс сопровождается адгезией, химическим взаимодействием, диффузией и (иногда) образованием новых соединений [20–22]. В исследованном нами случае, по-видимому, происходят аналогичные процессы, однако частицы Ti крупнее частиц SiC, и это выглядит на ранних стадиях как налипание (поверхностное внедрение) частиц SiC на поверхность частиц Ti.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением рентгеноструктурного анализа и СЭМ определены изменения в структурном состоянии и фазовом составе смесей Ti–C–SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для синтеза материала на основе Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

## Библиографический список

1. **Zhao, B.** Fabrication and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiC<sub>w</sub>–TiC<sub>np</sub> ceramic tool material / B. Zhao, H. Liu, C. Huang [et al.] // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43, № 13. — P. 10224–10230. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.049.
2. **Cabrero, J.** Fabrication and characterization of sintered TiC–SiC composites / J. Cabrero, F. Audubert, R. Pailler // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2011. — Vol. 31, № 3. — P. 313–320. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.010.
3. **Chen, J.** Characterization of sintered TiC–SiC composites / J. Chen, W. J. Li, W. Jiang // *Ceram. Int.* — 2009. — Vol. 35, № 8. — P. 3125–3129. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.04.022.
4. **Yoo, H.-I.** Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> has negligible thermopower / H.-I. Yoo, M. W. Barsoum, T. El-Raghy // *Nature*. — 2000. — № 407. — P. 581, 582. DOI: 10.1038/35036686.



**Рис. 4.** Зависимости количества фаз SiC (□) и Ti (◇) для смесей A5 (а), A10 (б) и соотношения SiC/Ti (в) по результатам полнопрофильного анализа дифрактограмм от τ<sub>МА</sub>

в процессе МА в планетарной мельнице САНД. Формирования фаз тернарного соединения Ti–Si–C на этапе МА не происходит. Наблюдается постепенное снижение соотношения количества фаз SiC/Ti по мере измельчения и образования композитных частиц, что объясняется значительным различием (в ~7 раз) глубины проникновения Cu K<sub>α</sub>-излучения в Ti и SiC.

На основании полученных результатов можно рекомендовать результаты измерений фазового состава смеси методом рентгеноструктурного анализа использовать как критерий для оценки степени перемешивания компонентов смеси в процессе МА и образования композитных частиц, т. е. как критерий степени готовности смеси к спеканию.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 17-48-590547 p\_a.

5. **Howie, P. R.** Softening non-metallic crystals by inhomogeneous elasticity / P. R. Howie, R. P. Thompson, W. J. Clegg // *Scientific Reports*. — 2017. — № 7. — P. 11602. DOI: 10.1038/s41598-017-09453-1.
6. **Cai, Y.** Microstructures and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites synthesized by reactive hot pressing / Y. Cai, H. Yin, L. Pan [et al.] // *Mater. Sci. Eng., A*. — 2013. — Vol. 571, № 1. — P. 137–143. DOI: 10.1016/j.msea.2013.02.017.
7. **Wang, H. J.** Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites prepared by SPS / H. J. Wang, Z. H. Jin, Y. Miyamoto // *Ceram. Int.* — 2003. — № 29 (5). — P. 539–542. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00199-2.
8. **Yeh, C. L.** Formation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in situ composites by SHS involving thermite reactions / C. L. Yeh, R. F. Li, Y.

- G. Shen // J. Alloys Compd. — 2009. — Vol. 478, № 1/2. — P. 699–704. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.11.131.
9. **Wang, H. J.** Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on mechanical properties of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  composite / H. J. Wang, Z. H. Jin, Y. Miyamoto // Ceram. Int. — 2002. — № 28. — P. 931–934. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00076-7.
10. **Болдырев, В. В.** Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 3. — С. 203–216. DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205.
11. **Григорьева, Т. Ф.** Механохимический синтез в металлических системах / Т. Ф. Григорьева, А. П. Баранова, Н. З. Ляхов. — Новосибирск : Параллель, 2008. — 311 с.
12. **El-Raghy, T.** Processing and mechanical properties of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ : I. Reaction path and microstructure evolution / T. El-Raghy, M. W. Barsoum // J. Am. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 82. — P. 2849–2854. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02166.x.
13. **Wu, E.** Reaction kinetics in  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  synthesis studied by time-resolved neutron diffraction / E. Wu, D. P. Riley, E. H. Kisi, R. I. Smith // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25, № 15. — P. 3503–3508. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.005.
14. **Капая, К.** Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets / K. Kanaya, S. Okayama // J. Phys. D. — 1972. — № 5. — P. 43–58.
15. **Рид, С. Дж. Б.** Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С. Дж. Б. Рид. — М. : Техносфера, 2008. — 232 с.
16. [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/atten2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html).
17. **Gilev, V. G.** Structural changes during milling of silicon carbide / V. G. Gilev, S. V. Smirnova, V. I. Karmanov, I. V. Filimonova // Powder Metall. Met. Ceram. — 2003. — Vol. 42, № 3/4. — P. 109–113.
18. **Shkodich, N. F.** Effect of mechanical activation on ignition and combustion of Ti–BN and Ti–SiC–C blends / N. F. Shkodich, A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko [et al.] // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2011. — Vol. 20, № 3. — P. 191–199.
19. **Henke, B. L.** X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E = 50\text{--}30000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$  / B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis // At. Data Nucl. Data Tables. — 1993. — Vol. 54, № 2. — P. 181–342.
20. **Wang, R.** Microstructure and morphology of mechanical alloying Ni/SiC compound powder / R. Wang, H. Ma, D. Wei // Special Casting and Nonferrous Alloys. — 2015. — № 11. — P. 102–105. DOI: 10.15980/j.tzzz.2015.11.025.
21. **Wei, D.** Preparation of Cu/SiC mixed powder by high energy ball milling / D. Wei, S. Shi, X. Li // Special Casting and Nonferrous Alloys. — 2015. — № 6. — P. 73–77. DOI: 10.15980/j.tzzz.2015.06.002.
22. **Довыденков, В. А.** Оптимизация состава компонентов в композиционном материале из механолегированных гранул системы Cu–Al–O–C и связующего на основе меди / В. А. Довыденков, А. В. Довыденкова, М. В. Ярмолик, Г. П. Фетисов // Технология металлов. — 2016. — № 12. — С. 20–23. ■

Получено 25.12.17

© М. Н. Каченюк, В. Г. Гилёв,

А. А. Сметкин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**THERMEC'2018 in FRANCE**



MINES  
ParisTech



Université  
de Lille



UNIVERSITÉ  
FRANÇOIS-RABELAIS  
TOURS

[www.thermec2018.sciencesconf.org](http://www.thermec2018.sciencesconf.org)



**THERMEC 2018 — 10-я Международная конференция по обработке и производству передовых материалов**

**Обработка, изготовление, свойства, применение**      8–13 июля 2018 г., Париж, Франция