

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СВС КОМПОЗИТОВ $Ti_5Si_3+Ti$ СВЯЗКА

ПРИБЫТКОВ Г. А., КРИНИЦЫН М. Г., КОРЖОВА В. В.

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН,  
634055, г. Томск-55, пр. Академический, 2/1

**АННОТАЦИЯ.** Синтезированы и методами рентгеноструктурного анализа, оптической и растровой электронной микроскопии исследованы продукты горения порошковых реакционных смесей титан – кремний составов, соответствующих двухфазной области  $\beta-Ti + Ti_5Si_3$  на двойной равновесной диаграмме. Обсуждены особенности формирования структуры продукта синтеза – металлматричного композита «силицид титана – титановая связка» при использовании в реакционных смесях полидисперсного порошка титана. Измерены температуры горения смесей с различным соотношением компонентов и средний размер карбидных частиц в продуктах синтеза.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** титан, силицид титана, СВС, фазовый состав, микроструктура.

## ВВЕДЕНИЕ

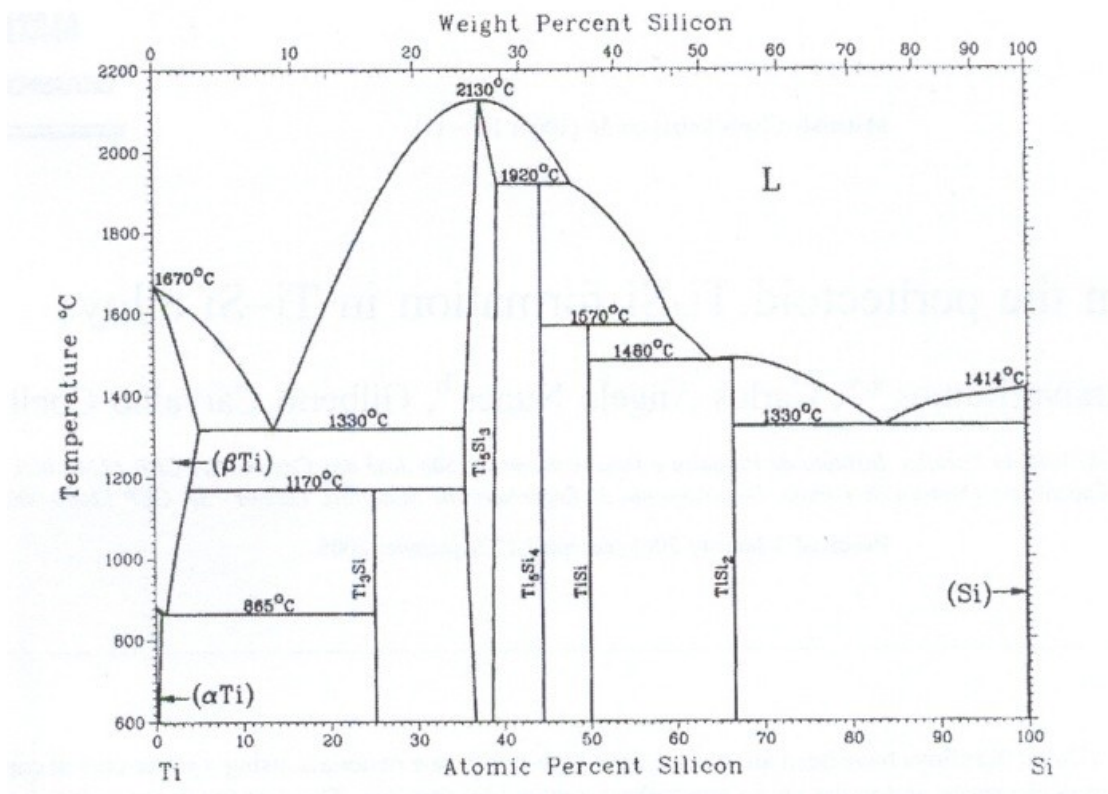
Двойные сплавы на основе титана, легированного кремнием, находят применение как конструкционные в современной промышленности. Увеличение содержания кремния в двойных сплавах на основе титана приводит к увеличению твердости и прочности с одновременным охрупчиванием. В работе [1] показано, что литые сплавы с 3 и 5 % кремния имеют приемлемое сочетание прочности и вязкости и перспективны для применения в дентальной хирургии. Для получения легированных кремнием двойных сплавов используют также спекание с последующей экструзией [2].

Добавка кремния в титановые сплавы широко используется для повышения механических свойств. Введение 0.4 % кремния в литой сплав  $Ti-8.5Al-1.5Mo$  приводит к увеличению прочности при растяжении на 10.5 %, а пластичности на 68.5 % за счет измельчения зерна и влияния на фазовые превращения в сплаве [3]. Путем моделирования, результаты которого подтверждены экспериментом, показано полезное влияние кремния, введенного в  $Ti6Al4V$  на стойкость к окислению при 973 К [4] и коррозионную стойкость в кислотах [5].

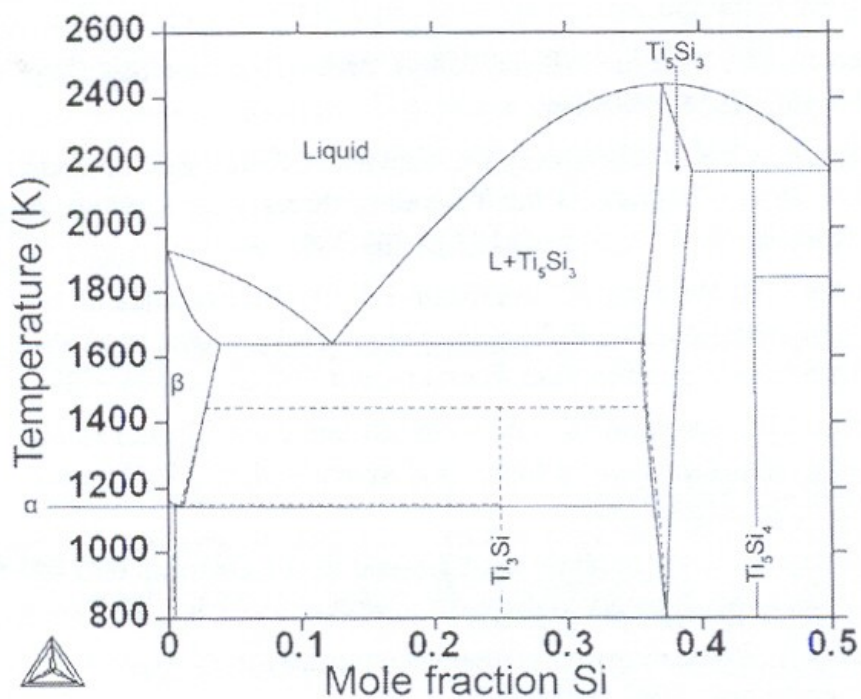
Сплавы титан – кремний применяют во всем концентрационном интервале двойной системы. На основе многочисленных исследований построены равновесная и метастабильная диаграммы (рис. 1). На равновесной диаграмме имеются пять промежуточных соединений – силицидов титана. Отличие равновесной и метастабильной диаграмм касается титанового угла и заключается в отсутствии на метастабильной диаграмме силицида  $Ti_3Si$ . Этого силицида нет в литых и спеченных сплавах, но он образуется по эвтектоидной реакции  $\beta-Ti + Ti_5Si_3$  после длительной выдержки при достаточно высокой температуре (90 часов, 1100 °С [6]). В двойных титановых сплавах конструкционного назначения силицид  $Ti_5Si_3$  служит в качестве упрочняющей фазы, а также используется как высокотемпературный жаростойкий материал, к тому же отличающийся малым удельным весом. Силицид  $TiSi_2$  также обладает малым удельным весом, высокой окислительной стойкостью и коррозионной стойкостью.

Для получения силицидов и материалов на их основе применяют множество методов: направленную кристаллизацию из жидких растворов эвтектического состава [9, 10], механическое сплавление при обработке порошковых смесей [11–14], реакционное

спекание [15]. В целях разработки материалов для микроэлектроники проведены обширные исследования тонких силицидных пленок, образующихся при отжиге нанослоя титана, напыленного на кремниевую подложку [16] или сэндвичей из чередующихся нанослоев кремния и титана [17 – 20].



a)



b)

Рис. 1. Равновесная (a) [7] и метастабильная (б) [8] диаграммы титан – кремний

Одним из перспективных методов получения силицидов титана является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в порошковых смесях титана и кремния. Исследования закономерностей синтеза и продуктов СВС в системе титан – кремний были начаты в конце семидесятых годов прошлого века и продолжаются по настоящее время. В одной из первых опубликованных работ [21] определены концентрационные пределы горения смесей в волновом режиме, рассчитаны адиабатические температуры горения силицидов, определен фазовый состав продуктов горения в зависимости от элементного состава смесей. В работе [22] проведено более подробное исследование на тех же составах и обсуждена природа зависимостей максимальной температуры и скорости движения фронта реакции синтеза от соотношения компонентов и размера частиц титана в реакционных смесях, от пористости прессовок. В более поздних работах на основе результатов структурных исследований методом остановленного фронта обсуждена последовательность структурных превращений при прохождении фронта реакции по прессовке из реакционной смеси [23], рассчитаны энергии активации реакций синтеза силицидов [24, 25]. Опубликовано несколько работ по исследованию синтеза силицидов титана из механоактивированных реакционных смесей. Установлено, что при достаточной интенсивности и длительности обработки смеси состава  $5\text{Ti}+3\text{Si}$  в планетарной мельнице [26] или в вибромельнице [27] происходит механосинтез с образованием силицида.

Основным объектом исследований в цитированных выше работах являются продукты СВС в смесях состава, соответствующего силициду  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и только в единичных работах – силициду  $\text{TiSi}_2$ . Однако практический интерес представляют также продукты синтеза в смесях с содержанием титана, превышающем необходимое для образования  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . В ранней работе [21] установлено, что устойчивый волновой режим горения в смесях, содержащих избыток титана, реализуется при содержании титана до 85.1 масс. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа продукты синтеза в этих составах содержат две фазы: силицид  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и титан. То есть, эти продукты должны иметь структуру металломатричного композита, состоящего из силицидных включений в титановой матрице. Представляет интерес исследовать фазовый состав и структуру такого СВС композита с целью оценки перспектив его практического применения. Ранее нами были детально исследованы продукты СВС, синтезированные из богатых титаном порошковых смесей с углеродом [28]. Установлено, что продукты синтеза имеют структуру металломатричного композита из карбидных включений в титановой матрице. Дроблением СВС спеков были получены композиционные порошки, использованные для электронно-лучевой наплавки [29], детонационного [30] и плазменного [31] напыления износостойких покрытий.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения синтеза были приготовлены реакционные смеси составов, указанных в табл. 1. Шихтовой состав реакционных смесей и расчетные значения содержания титановой связки (при условии образования при синтезе силицида  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  стехиометрического состава) приведены в табл. 1. Реакционные смеси готовили из порошков титана (ТПП-8; < 160 мкм; 99.4 %) и кремния (Кр-00; < 40 мкм; 99.45 %). Порошки смешивали 4 часа всухую и прессовали в цилиндрические образцы  $\varnothing 20 \times 25$  мм пористостью 32 – 36 %. С целью измерения температуры горения посередине высоты прессовки просверливали глухое отверстие диаметром 2 мм, в которое помещали спай термодпары ВР5-ВР20 с диаметром термоэлектродов 100 мкм. Максимальную температуру при прохождении фронта горения определяли из термограмм автоматической записи сигнала с термодпары.

Синтез проводили в герметичном реакторе в среде аргона с избыточным давлением около 0.5 атм. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. Полученный спек дробили с рассевом на фракции. Композиционные порошки были исследованы на оборудовании Центров коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН и Томского государственного университета методом рентгеноструктурного анализа

(дифрактометр XRD-6000,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение), оптической металлографии (AXIOVERT-200MAT, Zeiss, Germany) и растровой электронной микроскопии (EVO 50, Zeiss, Germany и Philips SEM 515). Образцы для металлографического исследования готовили шлифовкой и полировкой алмазными пастами гранул СВС продукта, залитых в эпоксидную смолу.

Таблица 1

**Шихтовый состав реакционных смесей и целевой состав продуктов**

Целевой состав СВС продукта	Состав реакционных смесей масс. %	
	Ti	Si
$\text{Ti}_5\text{Si}_3$	73.97	26.03
$\text{Ti}_5\text{Si}_3+10$ об % Ti	76.71	23.29
$\text{Ti}_5\text{Si}_3+20$ об % Ti	79.39	20.61
$\text{Ti}_5\text{Si}_3+30$ об % Ti	82.04	17.96
$\text{Ti}_5\text{Si}_3+40$ об % Ti	84.68	15.32

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

**Фазовый состав**

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 2, табл. 2) продукты синтеза всех исследованных смесей содержат только две фазы: силицид  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и альфа-титан. Кроме того, на рентгенограммах имеются слабые неидентифицированные линии. Параметры решетки титана в СВС продуктов, синтезированных из смесей с различным соотношением титана и кремния, изменяются в некоторых пределах, однако какой-либо закономерности не обнаружено. Причиной некоторого отличия параметров решетки от справочных данных для чистого титана ( $a = 0.2950$  нм,  $c = 0.4686$  нм, [32]), скорее всего, является загрязнение титана примесями азота и кислорода, которые образуют широкую область твердого раствора на основе  $\alpha$ -Ti. Влияние кремния на параметры решетки титана маловероятно, так как его растворимость в решетке  $\alpha$ -Ti незначительна. Параметры решетки силицида также изменяются в некоторых пределах, но мало отличаются от справочных данных ( $a = 0.514$  нм,  $c = 0.743$  нм).

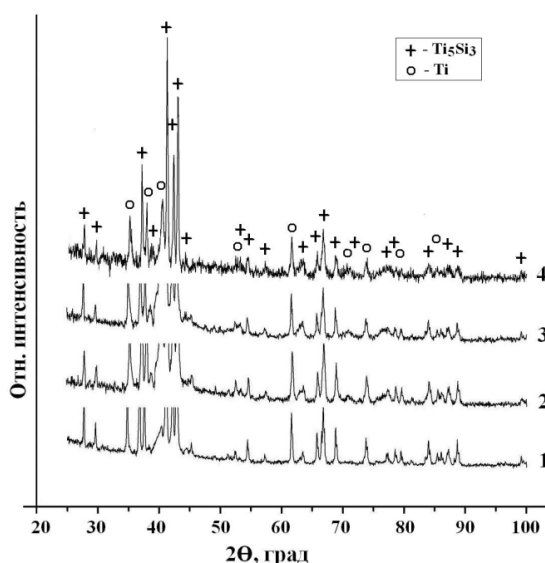


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов синтеза в реакционных смесях титана и кремния. Целевое содержание (об. %) титановой связки: 1 – 10 %; 2 – 20 %; 3 – 30 %; 4 – 40 %

Фазовый состав и параметры решеток титана и силицида в СВС продукте

Целевой состав СВС продукта	Содержание фаз, об %				Параметры решетки			
					Титан		Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	
	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	α-Ti	Неидент.	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	a, в, нм	c, нм	a, нм	c, нм
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +10 об. % Ti	86.4	11.1	2.5	86.4	0.2949	0.4685	0.5131	0.7436
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +20 об. % Ti	78.3	9.3	12.4	78.3	0.2944	0.4665	0.5127	0.7421
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +30 об. % Ti	74.9	19.3	5.8	74.9	0.2957	0.4685	0.5138	0.7434
Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> +40 об. % Ti	59.7	29.7	10.6	59.7	0.2952	0.4674	0.5144	0.7443

### Температура горения

Зависимость температуры горения от расчетного содержания несвязанного титана в реакционных смесях приведена на рис. 3. Монотонное понижение температуры горения на графике объясняется тем, что непрореагировавший титан является инертной в тепловом отношении добавкой. Подобная зависимость температуры горения характерна для реакционных смесей, содержащих порошковый компонент, не участвующий в реакции синтеза [28, 32, 33].

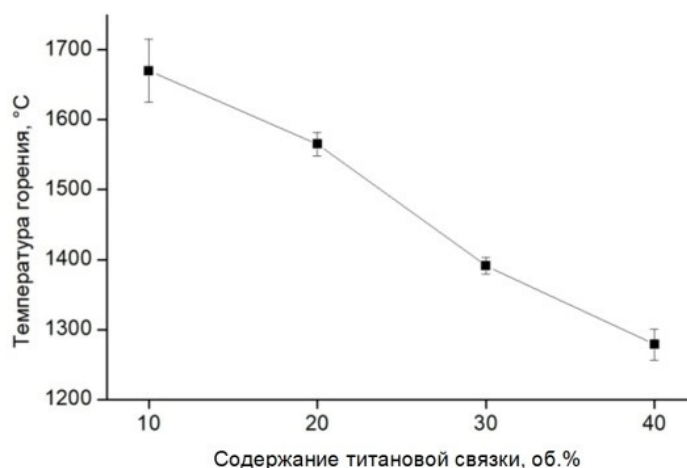
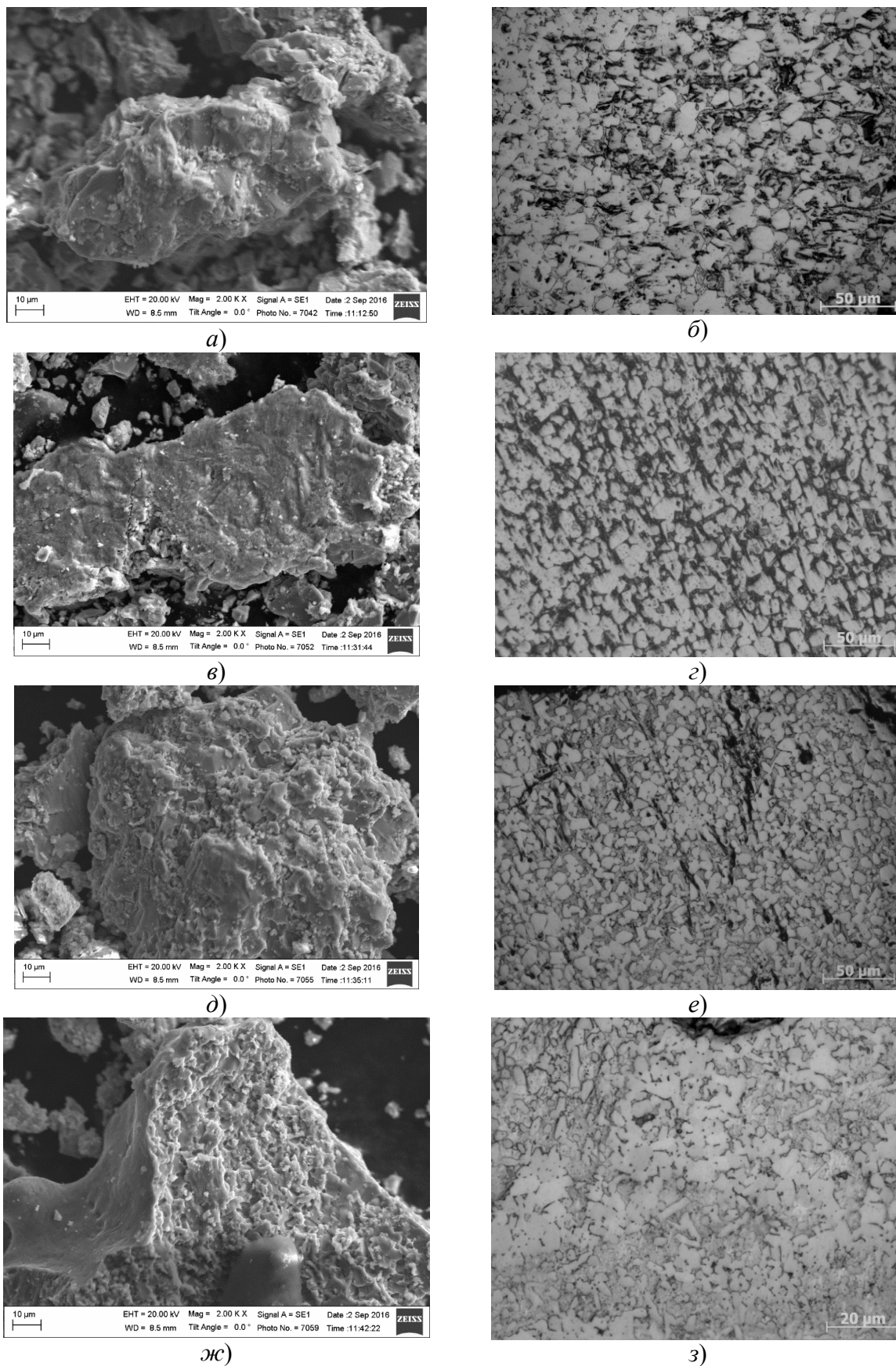


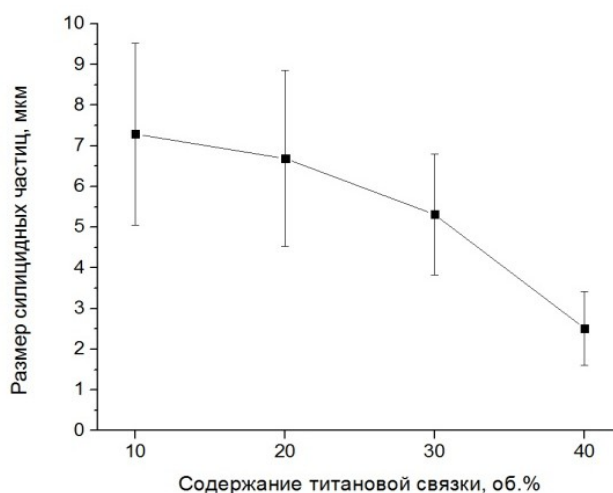
Рис. 3. Зависимость температуры горения от целевого содержания титановой связки в СВС композите Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+Ti

### Микроструктура

На рис. 4 приведена морфология гранул СВС продукта и изображения их внутренней структуры на металлографических шлифах. Увеличение дисперсности структуры СВС продукта по мере увеличения содержания титана в реакционных смесях прослеживается как на наружных поверхностях и изломах гранул (рис. 4, а, в, д, ж), так и на их сечениях (рис. 4, б, г, з, и). На рис. 5 приведена зависимость среднего размера силицидных частиц от целевого содержания титановой связки. Несмотря на большой разброс значений, прослеживается монотонное уменьшение размера силицидных частиц, подобное тому, что получено для температуры горения (рис. 3). Такая корреляция температуры горения и дисперсности тугоплавкой фазы, образующейся кристаллизацией из жидкометаллического раствора, является типичной для многих систем [28, 33–35]. Чем выше температура горения, тем больше длительность периода существования жидкого раствора, в котором происходит зарождение и рост зародышей тугоплавкой фазы.



**Рис. 4. Морфология (а, в, д, ж) и внутренняя структура (б, з, ж, з) продуктов синтеза в порошковых смесях титан – кремний. Целевой состав продуктов синтеза:**  
**а), б) –  $Ti_5Si_3+10$  об %Ti; в), з) –  $Ti_5Si_3+20$  об %Ti;**  
**д), е) –  $Ti_5Si_3+30$  об %Ti; ж), з) –  $Ti_5Si_3+40$  об %Ti**



**Рис. 5. Зависимость среднего размера силицидных включений в СВС композите  $Ti_5Si_3+Ti$  от целевого содержания титановой связки**

### Обсуждение результатов

Согласно результатам рентгенофазового анализа (табл. 2), экспериментально определенное содержание титана в продуктах синтеза близко к рассчитанному только для состава с целевым содержанием титановой связки 10 %. Для остальных трех составов экспериментальные значения примерно на 10 % меньше расчетных. Обсудим возможные причины этого несовпадения с привлечением полученной нами зависимости температуры горения (рис. 3) и опубликованных данных других авторов.

Измеренная нами температура горения изменяется в температурном интервале от температуры плавления титана (при 10 % Ti) до эвтектической температуры (в смеси состава с 40 % Ti). То есть, для реализации устойчивого горения в волновом режиме необходимо образование жидкой фазы в волне горения. Согласно [22] силицидные частицы зарождаются и растут в жидком растворе, который образуется в волне горения. Образование однофазного продукта  $Ti_5Si_3$  в смесях стехиометрического состава происходит только в смесях с мелким (< 45 мкм) титаном. В смесях с более крупным титаном из-за высокой скорости движения фронта (до 6 см/с) остается непрореагировавший титан, который понижает температуру и скорость горения [22]. Так как мы использовали полидисперсный (< 160 мкм) порошок титана, то при относительно невысоких температурах горения смесей целевого состава 20 – 40 % Ti (рис. 3) крупные частицы титана не успевают раствориться в эвтектическом расплаве и при охлаждении обрастают «скорлупой» из силицида, кристаллизующегося из пересыщенного жидкого раствора. Эта «скорлупа» понижает как интенсивность первичного рентгеновского пучка, так и интенсивность дифракции от титановой сердцевины таких частиц. Мы рассчитали толщину поглощающего слоя  $Ti_5Si_3$ . При симметричной съемке по Брэггу-Брентано глубину проникновения рентгеновских лучей в зависимости от угла падения пучка можно оценить по уравнению:  $h = K_\alpha \cdot \sin \theta / 2\mu$ . [32]. Здесь  $\theta$  – угол наклона пучка к плоскости слоя,  $\mu$  – коэффициент ослабления медного излучения, рассчитанный для элементного состава силицида по закону аддитивности. Значение коэффициента  $K_\alpha = 3$  было принято в предположении, что интенсивность дифрагированного излучения равна 5 % от интенсивности падающего пучка [36].

Согласно результатам расчета толщина поглощающего слоя изменяется от 6 до 23 мкм при увеличении угла падения  $\theta$  от 15 до 75 градусов. Так как для рентгеновской съемки использовали продукты синтеза в виде полидисперсного порошка < 57 мкм, то содержащиеся в нем капсулированные частицы с сердцевиной из чистого титана, могли быть причиной заниженных значений содержания титана (табл. 2).

Для состава с 10 % титана температура горения была достаточно высокой. Поэтому в эвтектической жидкости успевал раствориться практически весь титан реакционной смеси, а возможное «капсулирование» отдельных немногочисленных крупных исходных частиц титана не повлияло на результаты рентгенофазового анализа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В порошковых реакционных смесях титан – кремний составов, соответствующих двухфазной области  $\beta\text{-Ti} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$  на двойной равновесной диаграмме волновой режим горения реализуется при предельном содержании титана 84.68 масс. %. Температура горения при увеличении содержания титана в реакционных смесях монотонно уменьшается от температуры плавления титана до эвтектической (1330 °C). Одновременно монотонно уменьшается средний размер силицидных включений в структуре металлматричного композита  $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}$  связка. Обсуждены особенности формирования структуры композита при синтезе и предложено объяснение заниженного содержания титана, которое было получено из результатов рентгеноструктурного анализа.

*Авторы благодарят Кривопалова В.П. и Данковцева Г.О. за помощь при проведении синтеза порошков и металлографических исследований.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-19-01425-П).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hsu H.-C., Wu S.-C., Hsu S.-K., Li Y.-C., Ho W.-F. Structure and mechanical properties of as-cast Ti-Si alloys // *Intermetallics*, 2014, vol. 47, pp. 11-16.
2. Ye X. X., Imai H., Shen J. H., Chen B., Han G. Q., Umeda J., Takahashi M., Kondoh K. Strengthening-toughening mechanism study of powder metallurgy Ti-Si alloy by interrupted in-situ tensile tests // *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 694, pp. 82-92.
3. Wang X., Wang L., Wang Q. J., Wu Y. D., Si J. J., Hui X. D. Enhanced mechanical properties and structure stability induced by Si in Ti-8.5Al-1.5Mo alloys // *Materials Science & Engineering A*, 2016, vol. 676, pp. 304-311.
4. Somesh Kr. B., Ryoji S., Satoshi S., Kyosuke U., Takayuki N. Mechanisms of oxidation of pure and Si-segregated  $\alpha\text{-Ti}$  surfaces // *Applied Surface Science*, 2019, vol. 463, pp. 686-692.
5. Jiang Z., Dai X., Middleton H. Effect of silicon on corrosion resistance of Ti-Si alloys // *Materials Science and Engineering B*, 2011, vol. 176, pp. 79-86.
6. Saraiva R. A., Angelo N. C., Carvalho C. G. On the peritectoid  $\text{Ti}_3\text{Si}$  formation in Ti-Si alloys // *Materials Characterization*, 2006, vol. 56, pp. 107-111.
7. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Vol. 3, Second Edition, ASM International, Materials Park, OH, 1990. 3542 p.
8. Fiore M., Neto F. B., Azevedo C. R. F. Assessment of the Ti-Rich Corner of the Ti-Si Phase Diagram: The Recent Dispute About the Eutectoid Reaction // *Materials Research*, 2016, vol. 19, iss. 4, pp. 942-953.
9. Zhu K., Ma W., Wei K., Lei Y., Hu J., Lv T., Dai Y. Separation mechanism of  $\text{TiSi}_2$  crystals from a Ti-Si eutectic alloy via directional solidification // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 750, pp. 102-110.
10. Zhang Y., Lei Y., Ma W., Wang H., Hu Y., Wei K., Li S. Preparation of high-purity Ti-Si alloys by vacuum directional solidification // *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 832, pp. 153989.
11. Eryomina M. A., Lomayeva S. F., Demakov S. L. Synthesis of titanium carbosilicides in Ti-Si and Ti-Si-Cu systems under mechanical alloying of elemental powders in liquid hydrocarbon // *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, vol. 290, pp. 121575.
12. Nepapushev A. A., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. The influence of high-energy ball milling on the heterogeneous reaction kinetics in the Ti-Si system // *Intermetallics*, 2018, vol. 93, pp. 366-370.



13. Guzmán D., García C., Álvaro S., Sepúlveda R., Aguilar C., Rojas P., Iturriza I., Luno-Bilbao C. Synthesis and Electrochemical Properties of Ti-Si Alloys Prepared by Mechanical Alloying and Heat Treatment // *Metals*, 2018, vol. 8, pp. 417.
14. Yan Z. H., Oehring M., Bormann R. Metastable phase formation in mechanically alloyed and ball milled Ti-Si // *Journal of Applied Physics*, 1992, vol. 72, pp. 2478.
15. Liu Z., Liu Z., Ji S., Liu Y., Jing Y. Fabrication of Ti-Si intermetallic compound porous membrane using an in-situ reactive sintering process // *Materials Letters*, 2020, vol. 271, pp. 127786.
16. Quintero A., Libera M., Cabral C., Lavoie C., and Harper J. M. E. Two-step codeposition process for enhanced C54-TiSi<sub>2</sub> formation in the Ti-Si binary system // *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, pp. 4879.
17. Cocchi R., Giubertoni D., Ottaviani G., Marangon T., Mastracchio G., Queirolo G., Sabbadini A. Initial reactions in Ti-Si bilayers: New indications from in situ measurements // *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, pp. 6079.
18. Brasen D., Willens R. H., Nakahara S., Boone T. Structural characterization of Ti-Si thin-film superlattices // *Journal of Applied Physics*, 1986, vol. 60, pp. 3527.
19. Jongste J. F., Alkemade P. F. A., Janssen G. C., Radelaar S. Kinetics of the formation of C49 TiSi<sub>2</sub> from Ti-Si multilayers as observed by in situ stress measurements // *Journal of Applied Physics*, 1993, vol. 74, pp. 3869.
20. Raaijmakers I. J. M. M., Kim K.-B. A comparison of the reaction of titanium with amorphous and monocrystalline silicon // *Journal of Applied Physics*, 1990, vol. 67, pp. 6255.
21. Саркисян А. Р., Долуханян С. К., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Некоторые закономерности горения смеси переходных металлов с кремнием // *Физика горения и взрыва*. 1978. № 3. С. 49-55.
22. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. А. Некоторые закономерности горения смесей титана с кремнием // *Физика горения и взрыва*. 1979. № 1. С. 43-49.
23. Rogachev A. S., Shugaev V. A., Khomenko I., Varma A., Kachelmyer C. R. On the Mechanism of Structure Formation During Combustion Synthesis of Titanium Silicides // *Combustion Science and Technology*, 1995, vol. 109, pp. 53-70.
24. Kachelmyer C. R., Varma A., Rogachev A. S., Sytshev A. E. Influence of Reaction Mixture Porosity on the Effective Kinetics of Gasless Combustion Synthesis // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1998, vol. 37, no. 6, pp. 2246-2249.
25. Yeh C. L., Chen W. H., Hsu C. C. Formation of titanium silicides Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TiSi<sub>2</sub> by self-propagating combustion synthesis // *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, vol. 432, pp. 90-95.
26. Nepapushev A. A., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. The influence of high-energy ball milling on the heterogeneous reaction kinetics in the Ti-Si system // *Intermetallics*, 2018, vol. 93, pp. 366-370.
27. Yen B. K., Aizawa T., Kihara J. Reaction Synthesis of Titanium Silicides via Self-Propagating Reaction Kinetics // *Journal of American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, pp. 1953-1956.
28. Прибытков Г. А., Криницын М. Г., Коржова В. В. Исследование продуктов СВ-синтеза в порошковых смесях титана и углерода, содержащих избыток титана // *Перспективные материалы*. 2016. № 5. С. 59-68.
29. Krinitcyn M., Pribytkov G., Korzhova V., Firsina I. Structure and properties of composite coatings prepared by electron beam melting with "titanium carbide - titanium binder" // *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 358, pp. 706-714.
30. Dudina D. V., Pribytkov G. A., Krinitcyn M. G., Korchagin M. A., Bulina N. V., Bokhonov B. B., Batraev I. S., Rybin D. K., Ulianitsky V. Yu. Detonation spraying behavior of TiC<sub>x</sub> - Ti powders and the role of reactive processes in the coating formation // *Ceramics International*, 2016, vol. 42, pp. 690-696.
31. Прибытков Г. А., Калита В. И., Комлев Д. И., Криницын М. Г., Коростелева Е. Н., Барановский А. В., Радюк А. А., Иванников А. Ю., Михайлова А. Б., Коржова В. В. Твердость и износостойкость плазменных покрытий, напыленных СВС композиционными порошками "TiC+Ti связка" // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2019. № 8. С. 359-364.
32. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. 2-е изд. исправ. и дополн. М.: Металлургия, 1970. 366 с.
33. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012. 398 с.
34. Прибытков Г. А., Фирсина И. А., Коржова В. В., Криницын М. Г., Полянская А. А. Синтез композиционных порошков "TiC – связка из сплава NiCrBSi" для наплавки и напыления

износостойких покрытий // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 2. С. 43-53. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-43-53>

35. Pribytkov G. A., Korzhova V. V., Krinitcyn M. G., Firsina I. A. Synthesis and electron beam facing of titanium monoboride – titanium matrix composite powders // *Inorganic Materials, Applied Research*, 2019, vol. 10, no. 6, pp. 1338-1347.

36. Миркин Л. И. Уманский Я. С. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. 862 с.

---

## Synthesis and Structure of SHS Composites $Ti_5Si_3$ + Ti Binding

Pribytkov G. A., Krinitcyn M. G., Korzhova V. V.

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS, Tomsk-55, Russia

**SUMMARY** Combustion synthesis products in titanium - silicon powder reaction mixtures have been studied by X-ray diffraction analysis, optical and scanning electron microscopy. Samples for the synthesis in a wave mode combustion have been compacted by pressing to 65 % density of titanium (<160  $\mu\text{m}$ ) and silicon (<40  $\mu\text{m}$ ) powder mixes. Silicon and titanium concentrations in the mixtures correspond to  $\beta\text{-Ti}+Ti_5Si_3$  area on the binary equilibrium diagram. Therefore synthesis products represent a composite consisting of  $Ti_5Si_3$  silicide inclusions in the titanium matrix. The titanium concentration dependence in the reaction mixtures of burning temperature  $T_b$  and the combustion synthesis products microstructure have been investigated. Some portion of the titanium is not involved in the exothermic reaction with the silicon to form the silicide and serves as inert addition to the mixture. Therefore  $T_b$  decreased monotonously with titanium concentration increase in the reaction mixtures. The average size of the carbide particles in composite structure reduces concurrent with  $T_b$  drop. That is a consequence of temperature interval cut, while silicide particles grow up in Ti-Si liquid solution. Titanium binder content in the synthesis products determined from X-ray diffraction is found to be near 10 percentages less than that estimated from the mixture elemental composition. A methodical reason of the discrepancy was proposed based on structure features of the SHS composite. Coarse titanium particles are covered with silicide shells that inhibit a penetration of the X-ray radiation to the titanium core. A thickness of the reflecting layer  $h$  estimated for  $CuK_\alpha$  radiation varied from 6 to 23  $\mu\text{m}$  in 15-75 angular degree beam incidence range. Thus, the titanium core of the coarse particles is screened with the silicide shell, that results in the understatement of the titanium content.

**KEYWORDS:** titanium, titanium silicide, SHS, phase composition, microstructure.

## REFERENCES

1. Hsu H.-C., Wu S.-C., Hsu S.-K., Li Y.-C., Ho W.-F. Structure and mechanical properties of as-cast Ti-Si alloys. *Intermetallics*, 2014, vol. 47, pp. 11-16. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.12.004>

2. Ye X. X., Imai H., Shen J. H., Chen B., Han G. Q., Umeda J., Takahashi M., Kondoh K. Strengthening-toughening mechanism study of powder metallurgy Ti-Si alloy by interrupted in-situ tensile tests. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 694, pp. 82-92. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.319>

3. Wang X., Wang L., Wang Q. J., Wu Y. D., Si J. J., Hui X. D. Enhanced mechanical properties and structure stability induced by Si in Ti–8.5Al–1.5Mo alloys. *Materials Science & Engineering A*, 2016, vol. 676, pp. 304-311. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.009>

4. Somesh Kr. B., Ryoji S., Satoshi S., Kyosuke U., Takayuki N. Mechanisms of oxidation of pure and Si-segregated  $\alpha$ -Ti surfaces. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 463, pp. 686-692. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.253>

5. Jiang Z., Dai X., Middleton H. Effect of silicon on corrosion resistance of Ti–Si alloys. *Materials Science and Engineering B*, 2011, vol. 176, pp. 79-86. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.09.006>

6. Saraiva R. A., Angelo N. C., Carvalho C. G. On the peritectoid  $Ti_3Si$  formation in Ti–Si alloys. *Materials Characterization*, 2006, vol. 56, pp. 107-111. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2005.09.009>

7. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Vol. 3, Second Edition, ASM International, Materials Park, OH, 1990. 3542 p.

8. Fiore M., Neto F. B., Azevedo C. R. F. Assessment of the Ti-Rich Corner of the Ti-Si Phase Diagram: The Recent Dispute About the Eutectoid Reaction. *Materials Research*, 2016, vol. 19, iss. 4, pp. 942-953. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0157>
9. Zhu K., Ma W., Wei K., Lei Y., Hu J., Lv T., Dai Y. Separation mechanism of TiSi<sub>2</sub> crystals from a Ti-Si eutectic alloy via directional solidification. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 750, pp. 102-110. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.161>
10. Zhang Y., Lei Y., Ma W., Wang H., Hu Y., Wei K., Li S. Preparation of high-purity Ti-Si alloys by vacuum directional solidification. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 832, pp. 153989. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153989>
11. Eryomina M. A., Lomayeva S. F., Demakov S. L. Synthesis of titanium carbosilicides in Ti-Si and Ti-Si-Cu systems under mechanical alloying of elemental powders in liquid hydrocarbon. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, vol. 290, pp. 121575. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121575>
12. Nepapushev A. A., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. The influence of high-energy ball milling on the heterogeneous reaction kinetics in the Ti-Si system. *Intermetallics*, 2018, vol. 93, pp. 366-370. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.10.022>
13. Guzmán D., García C., Álvaro S., Sepúlveda R., Aguilar C., Rojas P., Iturriza I., Luno-Bilbao C. Synthesis and Electrochemical Properties of Ti-Si Alloys Prepared by Mechanical Alloying and Heat Treatment. *Metals*, 2018, vol. 8, pp. 417. <https://doi.org/10.3390/met8060417>
14. Yan Z. H., Oehring M., Bormann R. Metastable phase formation in mechanically alloyed and ball milled Ti-Si. *Journal of Applied Physics*, 1992, vol. 72, pp. 2478. <https://doi.org/10.1063/1.351594>
15. Liu Z., Liu Z., Ji S., Liu Y., Jing Y. Fabrication of Ti-Si intermetallic compound porous membrane using an in-situ reactive sintering process. *Materials Letters*, 2020, vol. 271, pp. 127786. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127786>
16. Quintero A., Libera M., Cabral C., Lavoie C., and Harper J. M. E. Two-step codeposition process for enhanced C54-TiSi<sub>2</sub> formation in the Ti-Si binary system. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, pp. 4879. <https://doi.org/10.1063/1.1360698>
17. Cocchi R., Giubertoni D., Ottaviani G., Marangon T., Mastracchio G., Queirolo G., Sabbadini A. Initial reactions in Ti-Si bilayers: New indications from in situ measurements. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, pp. 6079. <https://doi.org/10.1063/1.1352556>
18. Brasen D., Willens R. H., Nakahara S., Boone T. Structural characterization of Ti-Si thin-film superlattices. *Journal of Applied Physics*, 1986, vol. 60, pp. 3527. <https://doi.org/10.1063/1.337606>
19. Jongste J. F., Alkemade P. F. A., Janssen G. C., Radelaar S. Kinetics of the formation of C49 TiSi<sub>2</sub> from Ti-Si multilayers as observed by in situ stress measurements. *Journal of Applied Physics*, 1993, vol. 74, pp. 3869. <https://doi.org/10.1063/1.354481>
20. Raaijmakers I. J. M. M., Kim K.-B. A comparison of the reaction of titanium with amorphous and monocrystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 1990, vol. 67, pp. 6255. <https://doi.org/10.1063/1.345141>
21. Sarkisyan A. R., Doluhanyan S. K., Borovinskaya I. P., Merzanov A. G. Nekotorye zakonomernosti gorenija smesi perehodnyh metallov s kremniem [Some regularities of combustion of a mixture of transition metals with silicon]. *Fizika gorenija i vzryva* [Combustion, Explosion and Shock Waves], 1978, no. 3, pp. 49-55.
22. Azatyan T. S., Maltzev V. M., Merzhanov A. G., Seleznev V. A. Nekotorye zakonomernosti gorenija smesej titana s kremniem [Some regularities of combustion of titanium-silicon mixtures]. *Fizika gorenija i vzryva* [Combustion, Explosion and Shock Waves], 1979, no. 1, pp. 43-49.
23. Rogachev A. S., Shugaev V. A., Khomenko I., Varma A., Kachelmyer C. R. On the Mechanism of Structure Formation During Combustion Synthesis of Titanium Silicides. *Combustion Science and Technology*, 1995, vol. 109, pp. 53-70. <https://doi.org/10.1080/00102209508951895>
24. Kachelmyer C. R., Varma A., Rogachev A. S., Sytschev A. E. Influence of Reaction Mixture Porosity on the Effective Kinetics of Gasless Combustion Synthesis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1998, vol. 37, no. 6, pp. 2246-2249. <http://dx.doi.org/10.1021/ie9704915>
25. Yeh C. L., Chen W. H., Hsu C. C. Formation of titanium silicides Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TiSi<sub>2</sub> by self-propagating combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, vol. 432, pp. 90-95. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.131>
26. Nepapushev A. A., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. The influence of high-energy ball milling on the heterogeneous reaction kinetics in the Ti-Si system. *Intermetallics*, 2018, vol. 93, pp. 366-370. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.10.022>

27. Yen B. K., Aizawa T., Kihara J. Reaction Synthesis of Titanium Silicides via Self-Propagating Reaction Kinetics. *Journal of American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, pp. 1953-1956. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02574.x>
28. Pribytkov G. A., Krinitcyn M. G., Korzhova V. V. Issledovanie produktov SV-sinteza v poroshkovykh smesyah titana i ugleroda, soderzhaschhix izbytok titana [Investigation of SH synthesis products in powder mixtures of titanium and carbon containing excess titanium]. *Perspektivnye materialy* [Promising materials], 2016, № 5, pp. 59-68.
29. Krinitcyn M., Pribytkov G., Korzhova V., Firsina I. Structure and properties of composite coatings prepared by electron beam melting with "titanium carbide - titanium binder". *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 358, pp. 706-714. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.001>
30. Dudina D. V., Pribytkov G. A., Krinitcyn M. G., Korchagin M. A., Bulina N. V., Bokhonov B. B., Batraev I. S., Rybin D. K., Ulianitsky V. Yu. Detonation spraying behavior of  $TiC_x$  - Ti powders and the role of reactive processes in the coating formation. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, pp. 690-696. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.166>
31. Pribytkov G. A., Kalita V. I., Komlev D. I., Krinitcyn M. G., Korosteleva E. N., Baranovskij A. V., Radyuk A. A., Ivannikov A. Yu., Mihajlova A. B., Korzhova V. V. Tverdost i iznosostojkost plazmennyykh pokrytij, napyilennykh SVS kompozitsionnymi poroshkami "TiC+Ti svyazka" [Hardness and wear resistance of plasma coatings sprayed with SHS composite powders "TiC+Ti binder"]. *Uprochnyayushhie tehnologii i pokrytiya* [Hardening Technologies and Coatings], 2019, no. 8, pp. 359-364.
32. Gorelik S. S., Rastorguev L. N., Skakov Yu. A. *Rentgenograficheskiy i elektronnoopticheskiy analiz* [X-ray and electron-optical analysis]. 2 izd. Moscow: Metallurgiya Publ., 1970. 366 p.
33. Rogachev A. S., Mukasyan A. S. *Gorenie dlya sinteza materialov: vvedenie v strukturnuyu makrokinetiku* [Combustion for Synthesis of Materials: An Introduction to Structural Macrokinetics]. Moscow: Fizmatlit Publ., 2012. 398 p.
34. Pribytkov G. A., Firsina I. A., Korzhova V. V., Krinitcyn M. G., Polaynskaya A. A. Synthesis of "TiC – NiCrBSi Alloy Binder" Composite Powders for Cladding and Deposition of Wear-Resistant Coatings. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals Research*, 2019, vol. 60, no. 3, pp. 282-289. <https://doi.org/10.3103/S1067821219030118>
35. Pribytkov G. A., Korzhova V. V., Krinitcyn M. G., Firsina I. A. Synthesis and electron beam facing of titanium monoboride – titanium matrix composite powders. *Inorganic Materials, Applied Research*, 2019, vol. 10, no. 6, pp. 1338-1347. <https://doi.org/10.1134/S2075113319060182>
36. Mirkin L. I., Umanskiy Ya. S. *Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov* [Handbook on X-ray structural analysis of polycrystals]. Moscow: Gos. izd-vo fiz.-mat. lit-ry Publ., 1961. 862 p.

---

Прибытков Геннадий Андреевич, доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник, ИФПМ СО РАН, тел. (3822)286-967, e-mail: [gapribyt@mail.ru](mailto:gapribyt@mail.ru)

Криницын Максим Германович, кандидат технических наук, технолог, ИФПМ СО РАН, тел. (3822)286-967, e-mail: [krinmax@gmail.com](mailto:krinmax@gmail.com)

Коржова Виктория Викторовна, кандидат технических наук, научный сотрудник, ИФПМ СО РАН, тел. (3822)28841, e-mail: [vicvic5@mail.ru](mailto:vicvic5@mail.ru)