

Металлургия и материаловедение

УДК 536.46

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОРИСТОЙ МАХ-ФАЗЫ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА С РАСПЛАВОМ НИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ПРОЦЕССА СВС*

**Е.И. Латухин, А.П. Амосов, Д.В. Борисов, А.М. Рябов, В.А. Новиков,
А.Ю. Илларионов**

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Рассмотрена возможность получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композиционного материала, состоящего из пористого каркаса МАХ-фазы карбосилицида титана, пропитанного никелем. Для синтеза карбосилицида титана Ti_3SiC_2 использовалась шихта СВС, представляющая собой исходную смесь порошков титана, кремния и углерода (сажи) с соотношением компонентов $3Ti + 1,25Si + 2C$. Никель для пропитки каркаса Ti_3SiC_2 вводился в трех вариантах: в первом – с добавлением порошка никеля в шихту СВС, во втором – в виде брикета, прессованного из порошка никеля, между двумя прессованными брикетами шихты СВС, и в третьем – аналогично второму варианту, но с барьерными слоями из бумаги между брикетами никеля и шихты СВС. С использованием рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа установлено, что во всех трех вариантах наличие расплава никеля препятствует образованию МАХ-фазы карбосилицида титана, уменьшая ее количество или полностью разрушая. Это объяснено высокой химической активностью жидкой фазы никеля по отношению к титану при повышенных температурах, приводящей к образованию интерметаллидов никелида титана вместо МАХ-фазы. При больших количествах никеля продукт синтеза состоит из карбида титана, никелидов титана и никеля. В случае малого количества никеля в интерметаллиды связывается только часть титана, а остальная часть титана идет на образование МАХ-фазы и карбида титана. Таким образом, в исследованных условиях СВС не удастся получить каркасный композит Ti_3SiC_2-Ni .

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, МАХ-фаза, Ti_3SiC_2 , пористый каркас, никель, пропитка.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-08-00867).

Евгений Иванович Латухин (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Александр Петрович Амосов (д.ф.-м.н., проф.), заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Денис Вячеславович Борисов, аспирант.

Александр Михайлович Рябов, аспирант.

Владислав Александрович Новиков, ассистент.

Алексей Юрьевич Илларионов, лаборант-исследователь.

Введение

Разработка каркасных металлокерамических композитов представляет большой интерес, так как жесткий керамический каркас может обеспечить повышенную износостойкость и возможность сохранять несущую способность при температурах, превышающих температуру плавления металла (сплава) [1, 2]. Традиционным является двухстадийный способ получения каркасных композитов, когда сначала проводится спекание порошков для получения пористого керамического каркаса, а затем пропитка (инфильтрация) каркаса металлическим расплавом. Двухстадийная технология требует больших энергозатрат и дорогостоящего оборудования для получения керамического каркаса и расплава металла. В этой связи заслуживает внимания исследование возможности применения одностадийной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в которой не требуется больших затрат электроэнергии на получение керамического пористого каркаса и расплавление металла [3]. Очень высокие температуры каркаса, синтезированного в процессе горения исходной смеси порошков, улучшают смачивание керамического каркаса металлическим расплавом, и прочность композитов с СВС-каркасом оказывается выше прочности композитов с каркасом, спеченным по традиционной технологии. Наконец, энергосберегающий метод СВС перспективен также для синтеза МАХ-фаз, которые получают в основном длительным реакционным спеканием порошков при высокотемпературном нагреве.

В работе [3] исследовано применение метода СВС-прессования для получения алюмокерамических каркасных композитов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC . Такие композиты привлекательны своим малым удельным весом, но не могут обеспечить высокую твердость, износостойкость и прочность как при нормальной, так и, особенно, при очень высокой температуре. Для решения таких задач необходимо пропитку керамических каркасов осуществлять не расплавом алюминия, а расплавом других, жаропрочных металлов. Хорошо известны никелевые жаропрочные сплавы, из которых изготавливают рабочие и сопловые лопатки, диски ротора турбины, детали камеры сгорания газотурбинных двигателей (ГТД), способные работать до температур 1050–1100 °С. Для ГТД следующего поколения требуются материалы с жаропрочностью на 150–250 °С больше [4]. Разработка КМ с пропиткой каркаса из МАХ-фазы расплавом никеля может привести к созданию материалов с требуемой жаропрочностью. Поэтому целью настоящего исследования являлось исследование взаимодействия расплава никеля и пористого каркаса МАХ-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 в условиях СВС.

Материалы и методы эксперимента

Для проведения исследования были приготовлены порошковые смеси из расчета получения методом СВС соединения Ti_3SiC_2 . Шихта СВС для синтеза в режиме горения представляет собой экзотермическую смесь порошковых компонентов в насыпном или спрессованном состоянии. При получении исходных смесей использовали порошки следующих марок: титан марки ПТС, углерод технический марки П701 (сажа), порошок кремния Кр0 и порошок никеля карбонильного ПНК-1Л8. Для удаления влаги исходные порошки подвергали сушке при температуре 60÷70 °С в сушильных шкафах. Время сушки металлических порошков составляло 12 часов; сажи – 24 часа. Дозировку компонентов шихты осуществляли с точностью 0,1 г. Ранее проведенные исследования [5, 6] показа-

ли, что избыточное содержание кремния в данной системе способствует повышению содержания МАХ-фазы в продуктах синтеза, поэтому молярный состав порошковой смеси был следующий: $3\text{Ti} + 1,25\text{Si} + 2\text{C}$. Смешивание порошков производили в шаровой мельнице в течение 1 часа.

Из порошковых смесей односторонним прессованием формовали шихтовые брикеты в форме цилиндра диаметром 23 мм с массой 10 г и диаметром 40 мм с массой 20 г. Пористость шихтовых брикетов составляла примерно 0,5. Опыты проводились в трех вариантах. В первом варианте использовались шихтовые прессованные порошковые брикеты из смесей $(100-X)(3\text{Ti}+1,25\text{Si}+2\text{C})+X\text{Ni}$, где $X=0, 10, 20$ и 50 масс. % – содержание никеля. Во втором варианте отдельно прессовались порошковые брикеты из никеля массой 6 и 8 г в пресс-форме диаметром 23 мм, а также массой 12 г в пресс-форме диаметром 40 мм, которые располагались между двух шихтовых брикетов $3\text{Ti}+1,25\text{Si}+2\text{C}$ массой 10 г каждый для диаметра 23 мм и массой 20 г каждый для диаметра 40 мм. В третьем варианте опыты проводились так же, как и во втором, но между прессованными брикетами $3\text{Ti}+1,25\text{Si}+2\text{C}$ и никеля были барьерные слои из обычной писчей бумаги (рис. 1).

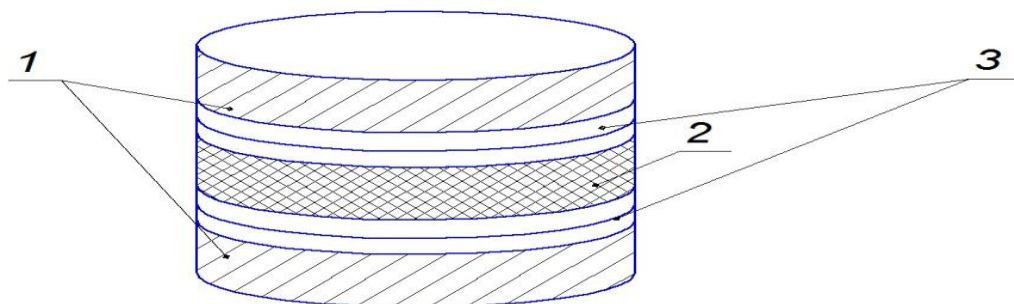


Рис. 1. Схема слоистой прессованной порошковой заготовки для проведения экспериментов:

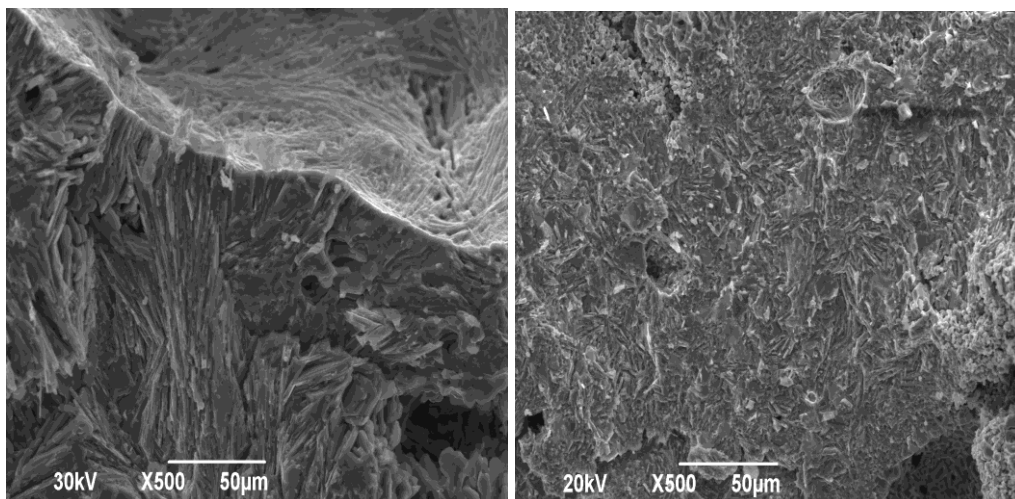
1 – брикеты шихты СВС для синтеза карбосилицида титана; 2 – брикет никеля; 3 – барьерные слои из бумаги

Синтез выполняли в засыпке из просушенного речного песка на глубине 15–20 мм [7].

Полученные в результате проведения процесса СВС образцы исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL-6390A с приставкой энергодисперсионного анализатора Jeol JED-2200. Фазовый состав определялся рентгенофазовым методом с помощью дифрактометра ARL X'tra.

Результаты эксперимента

В первом варианте экспериментов исследовали непосредственное воздействие никеля на процесс синтеза МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , когда порошок никеля вводился в исходную смесь порошков. На рис. 2 представлена микроструктура сколов образцов карбосилицида титана, синтезированного без добавки никеля и с 10 % никеля. На основании ранее проведенных исследований известно, что округлые частицы – это карбид титана, а пластины – карбосилицид титана [7]. Из рис. 2 видно, что введение в исходную смесь порошка никеля изменяет микроструктуру продукта реакции.



a

б

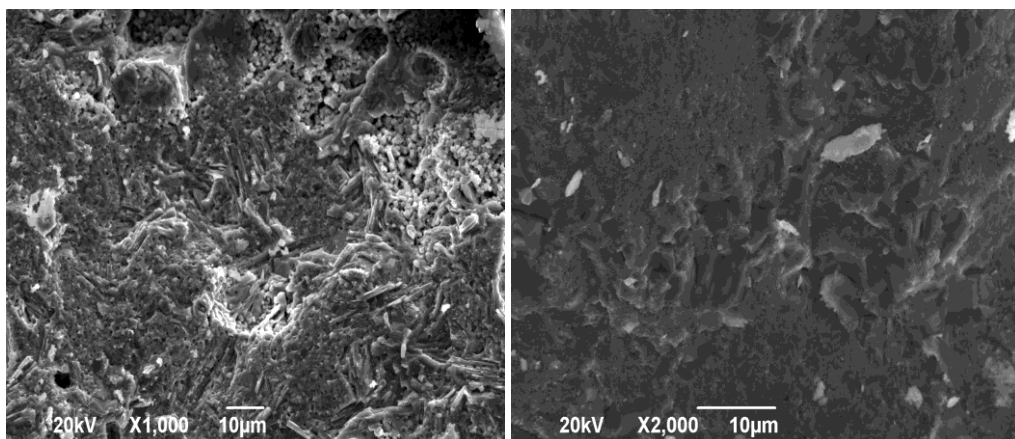
Рис. 2. Общий вид скола образцов, синтезированных из шихт состава:
a – 3Ti+1,25Si+2C; *б* – 90%(3Ti+1,25Si+2C)+10%Ni

На рис. 2(б) характерные пластины МАХ-фазы имеют значительно меньший размер, чем на рис. 2(а); этот размер в 5–9 раз меньше, а самих пластин значительно меньше. Кроме того, количество мелких округлых частиц TiC размером 1–5 мкм возросло.

На рис. 3 изображены фотографии образцов, синтезированных с добавками 20 и 50 % никеля в шихту. Эти фотографии сделаны при большем увеличении, которое позволяет заметить, что пластин Ti_3SiC_2 нет на рис. 3, б, а на рис. 3, а их достаточно много.

Эти выводы соответствуют результатам энергодисперсионного анализа, приведенным на рис. 4 и в таблице. Если судить по элементному составу, то точке 1 соответствует состав TiC-TiNi, который занимает значительную часть площади фотографии микроструктуры на рис. 3, б и 4, что свидетельствует о наличии значительного количества интерметаллидной фазы никелида титана. Такой результат можно объяснить высокой реакционной способностью никеля в жидком состоянии, которая приводит к образованию интерметаллидной фазы и препятствует образованию МАХ-фазы. В случае малого количества никеля в интерметаллид связывается только часть титана, а остальная часть титана идет на образование МАХ-фазы и карбида титана. Результатам элементного анализа для точек 2 и 3 можно поставить в соответствие состав TiC-TiSi₂-Ni.

Из вышесказанного следует, что никель даже в малых количествах, введенный в шихту перед началом синтеза, уменьшает выход МАХ-фазы карбосилицида титана и размеры его пластин, а большое количество никеля приводит к полному отсутствию МАХ-фазы после синтеза. Таким образом, введение никеля в исходную шихту препятствует образованию МАХ-фазы и не позволяет получить каркасный композит Ti_3SiC_2 -Ni.



a

б

Рис. 3. Общий вид скола образцов, синтезированных из шихт состава:
a – 80%(3Ti+1,25Si+2C)+20%Ni; *б* – 50%(3Ti+1,25Si+2C)+50%Ni

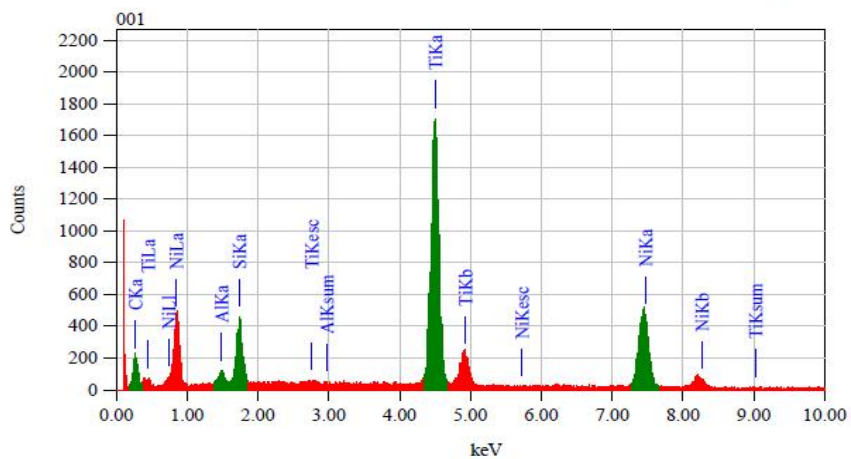
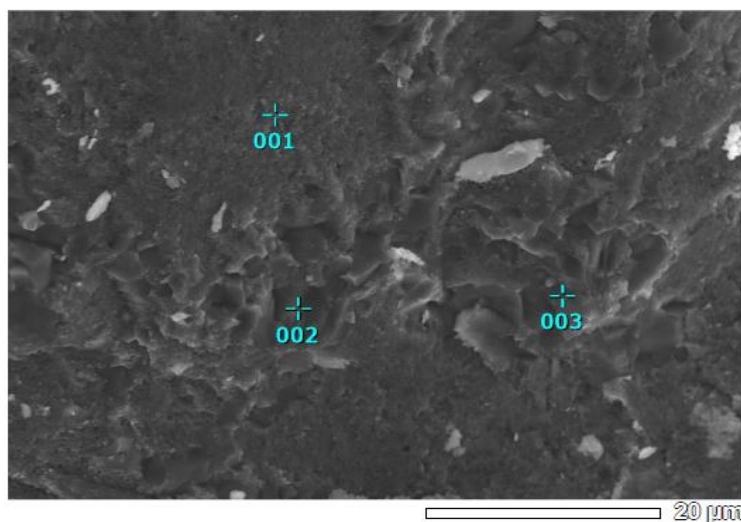


Рис. 4. Энергодисперсионный анализ образца, синтезированного из шихты состава
 50%(3Ti+1,25Si+2C)+50%Ni

**Элементный состав синтезированного материала в разных точках
(см. рис. 4)**

Элемент	Точка 1		Точка 2		Точка 3	
	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %
C	8,34	27,07	7,43	23,17	9,20	29,66
Al	1,10	1,59	–	–	–	–
Si	4,80	6,67	17,38	23,17	5,70	7,85
Ti	51,55	41,96	39,68	31,02	42,90	34,67
Ni	34,20	22,71	35,51	22,65	42,20	27,82

Во втором варианте экспериментов брикет никеля, находящийся между двух спрессованных слоев шихты СВС, должен был во время синтеза МАХ-фазы подогреться теплом химической реакции ее образования и плавиться. Расплав никеля должен был пропитывать пористые каркасы синтезированной МАХ-фазы в прилегающих брикетах и образовывать композиционный материал – каркасный композит Ti_3SiC_2-Ni .

Согласно проведенным ранее исследованиям, пористость синтезируемого методом СВС каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 составляет 42 % [8]. Для полного заполнения такого каркаса в виде диска диаметром 23 мм требуется примерно 15,5 г никеля. Однако такое количество никеля не может быть расплавлено теплом образования пористого каркаса. Поэтому опытным путем определялось количество никеля, которое может быть расплавлено между двумя брикетами шихты. Это количество оказалось равным: 8 г для диаметра 23 мм и массы шихтовых заготовок СВС по 10 г; 12 г для диаметра 40 мм и массы шихтовых заготовок по 20 г.



Рис. 5. Общий вид слоевого образца, синтезированного из двух шихтовых брикетов по 10 г и брикета никеля 8 г между ними, диаметр 23 мм

На рис. 5 представлена фотография синтезированного слоистого образца диаметром 23 мм. Из рисунка видно, что слой никеля расплавился и пропитал в основном нижний образец на глубину около 2 мм при общей толщине нижнего образца около 5 мм. Такую пропитку можно объяснить действием капиллярных сил и сил тяжести на расплав. Более детальное исследование микроструктуры образца показало, что пластины МАХ-фазы наблюдаются там, где нет никеля. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа срединной части

образца, показанными на рис. 6. Аналогичные результаты были получены на образцах диаметром 40 мм.

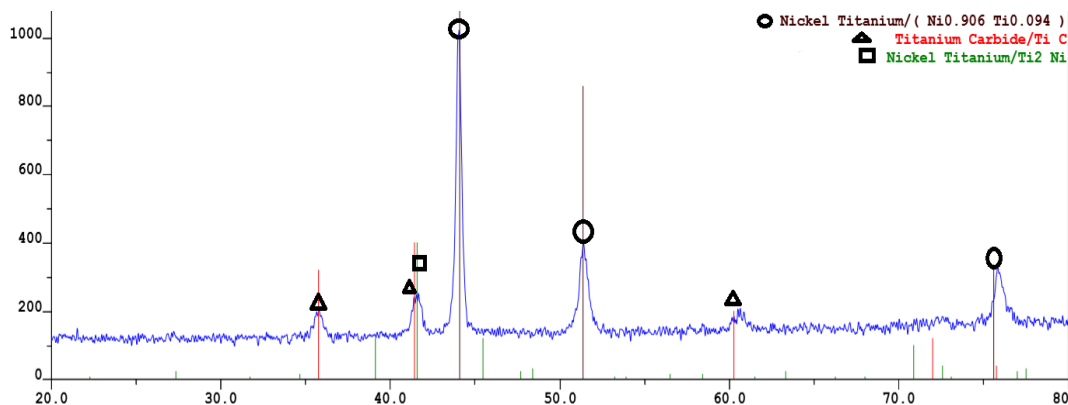
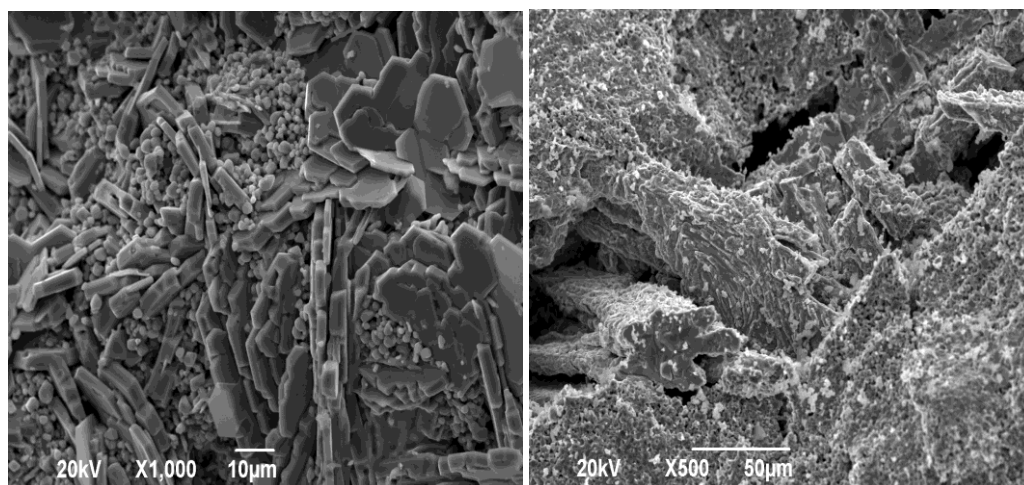


Рис. 6. Спектр РФА срединной части образца, представленного на рис. 5

Таким образом, когда расплав никеля образуется рядом с областью синтеза пористой МАХ-фазы карбосилицида титана и начинает пропитывать ее, то за счет своей высокой реакционной способности он приводит к образованию интерметаллидной фазы, что препятствует образованию МАХ-фазы или разрушает ее в области пропитки. В результате образуется пористый композиционный материал, состоящий из верхнего и нижнего слоев МАХ-фазы и композиционный прослойки из карбида титана и никелидов титана.

В третьем варианте экспериментов между брикетом никеля и шихтовыми брикетами вводились барьерные слои. Результаты предыдущих вариантов показали, что если никель присутствует в исходной шихте или его расплав пропитывает каркас МАХ-фазы в процессе его образования, то это препятствует образованию МАХ-фазы и получению однородного каркасного композиционного материала Ti_3SiC_2-Ni . Наличие барьерного слоя должно предотвращать проникание расплава никеля в каркас МАХ-фазы на стадии ее образования, но обеспечивать последующее проникание расплава в каркас через определенное время после образования МАХ-фазы под действием приложенного внешнего избыточного давления. Соответствующие эксперименты без приложения внешнего избыточного давления показали, что при сгорании шихтовых брикетов брикет никеля расплавляется, но не проникает через барьерные слои и не пропитывает каркасы МАХ-фазы, синтезируемые из шихтовых брикетов.

Из результатов динамического рентгенофазового анализа следует, что при зажигании смеси порошков Ti-Si-C сначала за время менее 1 с возникает фаза TiC с достижением максимальной температуры, затем за счет взаимодействия TiC с расплавом Ti-Si через 3 с начинается, а через 6 с заканчивается образование МАХ-фазы Ti_3SiC_2 [9, 10]. На рис. 7 показана структура образца диаметром 40 мм, синтезированного при наличии барьерных слоев, с приложением давления через 15 сек после окончания горения. Весь объем образующегося расплава никеля поглощается пористыми каркасами МАХ-фазы, заполняя в срединной части прилегающие объемы порового пространства.



a *б*

Рис. 7. Общий вид образцов:
a – не пропитанная никелем нижняя часть образца;
б – пропитанная никелем срединная часть образца

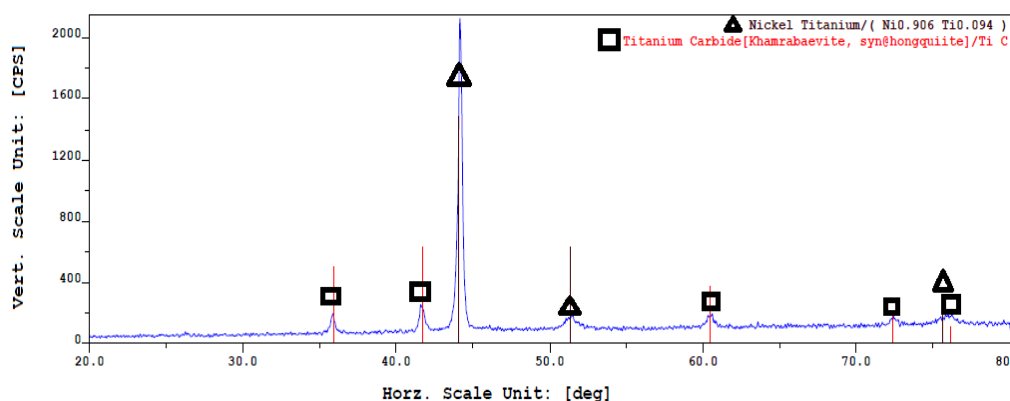


Рис. 8. Спектр РФА пропитанной никелем срединной части образца, представленной на рис. 7, *б*

Представленные рис. 8 результаты рентгенофазового анализа срединной части образца, пропитанного никелем через 15 сек, т. е. после формирования МАХ-фазы, показали, что полученный материал состоит из карбида титана и интерметаллида.

Из рис. 7 видно, что характерные для МАХ-фазы пластины отсутствуют в той части, где была пропитка никелем на рис. 7, *б*, и присутствуют там, где никеля нет на рис. 7, *а*. В этом отношении нет заметной разницы для образцов диаметром 23 и 40 мм.

Таким образом, задержка в пропитке пористого каркаса МАХ-фазы расплавом никеля с помощью барьерных слоев практически не изменяет картину процесса по сравнению с первыми двумя вариантами экспериментов. Пропитка происходит с разрушением образовавшейся МАХ-фазы и не позволяет получить каркасный композит Ti_3SiC_2-Ni .

Заключение

Проведено исследование взаимодействия никеля с МАХ-фазой карбосилицида титана как в процессе ее синтеза, так и непосредственно после синтеза. Установлено, что введение как никеля в исходную порошковую смесь, так и расплава никеля в продукты синтеза препятствуют образованию МАХ-фазы, уменьшая ее количество или разрушая ее. Это можно объяснить высокой химической активностью жидкой фазы никеля по отношению к титану при повышенных температурах, приводящей к образованию интерметаллидов никелида титана вместо образования МАХ-фазы. В случае малого количества никеля в интерметаллид связывается только часть титана, а остальная часть титана идет на образование МАХ-фазы и карбида титана.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в отличие от пропитки пористой МАХ-фазы Ti_2AlC расплавом алюминия взаимодействие пористой МАХ-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 с расплавом никеля как непосредственно во время процесса СВС, так и после него приводит к разрушению МАХ-фазы, поэтому пока не удастся в исследованных условиях СВС получить каркасный композит Ti_3SiC_2-Ni .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Binner J., Chang H., Higginson R.* Processing of ceramic-metal interpenetrating composites // J. of Europ. Ceram. Soc. 2009. Vol. 29. P. 837-842.
2. *Liu J., Binner J., Higginson R.* Dry sliding wear behavior of co-continuous ceramic foam/aluminum alloy interpenetrating composites produced by pressureless infiltration // Wear. 2012. Vol. 276-277. P. 94-104.
3. *Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А.* Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC методом СВС-прессования // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2015. – № 6. – С. 53-62.
4. *Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С.* Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 5. – С. 52-57.
5. *Pampuch R., Lis J., Stobierski L., Tymkiewicz M.* Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 , Journal of the European Ceramic Society, 5 (1989) 283–287.
6. *Meng F., Liang B., Wang M.* Investigation of formation mechanism of Ti_3SiC_2 by self-propagating high-temperature synthesis, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 41 (2013) 152–161.
7. *Amosov A.P., Latukhin E.I., Davydov D.M.* The influence of gas atmosphere composition on formation of surface films in self-propagating high-temperature synthesis of porous Ti_3SiC_2 , Modern Applied Science, 9 (2015) 3, 17-24.
8. *Логинов А.С., Латухин Е.И.* Исследование макроструктуры пористого карбосилицида титана // Сборник статей VIII международной научно-практической конференции «Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового времени». Ч. 3. Екатеринбург, 3-4 апреля 2015 г. – С. 76-77.
9. *Евстигнеев В.В.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы // Ползуновский вестник. – 2005. – № 4-1. – С. 21-35.
10. *Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., and Konovalikhin S.V.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis in the Ti–Si–C System: Features of Product Patterning // Nanotechnologies in Russia, 2015, Vol. 10, Nos. 1–2, pp. 67–74.

Статья поступила в редакцию 1 февраля 2017 г.

INTERACTION OF POROUS Ti_3SiC_2 MAX-PHASE WITH NI MELT IN SHS PROCESS

E.I. Latukhin, A.P. Amosov, D.V. Borisov, A.M. Ryabov, V.A. Novikov, A.Yu. Illarionov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

A possibility was studied to create a composite material by self-propagating high-temperature synthesis (SHS), which consist of porous Ti_3SiC_2 MAX-phase structure, impregnated with a nickel. To synthesize the porous Ti_3SiC_2 skeleton, a SHS charge was used consisting of the initial mixture of powders of titanium, silicon and carbon (soot) in a ratio $3Ti + 1,25Si + 2C$. Nickel for impregnating the Ti_3SiC_2 skeleton was introduced in three versions: the first - with the addition of nickel powder in the SHS charge, the second - in the form of a briquette pressed from nickel powder, between two briquettes pressed from the SHS charge, and in the third - similar to the second version, but with the barrier layers of paper between the nickel briquette and briquettes of the SHS charge. Using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive analysis, it was found that in all three cases the presence of nickel melt prevents the formation of the MAX-phase of Ti_3SiC_2 , reducing its amount or completely destroying it. This was explained by the high reactivity of liquid phase of nickel relative to titanium at elevated temperatures, leading to the formation of intermetallic phase NiTi instead of MAX-phase. When large amounts of nickel, the synthesized product consists of titanium carbide TiC, titanium nickelide NiTi and nickel Ni. In case of a small amount of nickel, intermetallic compound bounds only a portion of titanium, and the remainder goes to the formation of titanium-containing MAX phase, and titanium carbide. Thus, in the investigated conditions, the SHS process was unable to produce a skeleton composite Ti_3SiC_2 -Ni.

Keywords: *self-propagating high-temperature synthesis, MAX-phases, Ti_3SiC_2 , porous structure, nickel, impregnation.*

Evgeny I. Latukhin (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

Alehander P. Amosov (Ph.D. (Phys. & Math.)), Associate Professor.

Denis V. Borisov, Postgraduate Student.

Alehander M. Ryabov, Postgraduate Student.

Vyacheslav A. Novikov, Assistant.

Aleksey Yu. Illarionov, Laborant. laboratory worker.