

К. х. н. П. В. Истомин, к. х. н. Е. И. Истомина (✉), к. т. н. А. В. Надуткин,  
к. г.-м. н. В. Э. Грасс

ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО РАН», г. Сыктывкар, Россия

УДК 666.3:[546.261+546.82]:66.091

## ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЬТИКАНАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Ti_3SiC_2$

Для получения мультисканальной керамики на основе  $Ti_3SiC_2$  предложено использовать реакционные композиции, составленные из регулярно уложенных титановых стержней и карбидкремниевой керамической массы, заполняющей пространство между титановыми стержнями. Изучен физико-химический механизм формирования мультисканальной структуры получаемого керамического материала. Ключевой стадией процесса является реакция при 1360–1370 °С, в результате которой происходят интенсивное плавление титановых компонентов и последующая инфильтрация карбидкремниевой керамической массы образующимся расплавом. На месте исходных титановых элементов образуются полые каналы.

**Ключевые слова:** мультисканальная керамика,  $Ti_3SiC_2$ , МАХ-фаза, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

### ВВЕДЕНИЕ

Химическое соединение  $Ti_3SiC_2$  относится к классу сложных карбидов и нитридов переходных металлов со слоистой кристаллической структурой, получивших широкую известность под общим названием МАХ-фазы. Зерна МАХ-фаз имеют наноламинатное строение и способны проявлять такие виды деформации, как расслоение, изгиб, коробление, которые локализуют механические микрповреждения и препятствуют макроскопическому разрушению материала. Поэтому материалы на основе МАХ-фаз имеют высокую трещиностойкость, хорошую механическую обрабатываемость и нечувствительны к термоудару, что нехарактерно для керамики и делает их близкими по свойствам к металлам. Подобно металлам, МАХ-фазы имеют также хорошую механическую обрабатываемость. Из всех соединений семейства МАХ-фаз  $Ti_3SiC_2$  является наиболее изученным. Рост интереса к этому соединению начался после исследований Мишеля Барсума [1], впервые обратившего внимание на уникальные свойства этого соединения и перспективы его использования в технической сфере. С тех пор накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал, касающийся синтеза, структуры и свойств  $Ti_3SiC_2$  [2–4].

Керамические материалы на основе  $Ti_3SiC_2$  способны длительно работать в условиях комбинированного действия высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Перспективным является использование таких материалов в технических системах, предполагающих работу с горячими газовыми и жидкими средами. В частности, они могут быть востребованы в качестве материала для химических микрореакторов [5, 6], компактных высокотемпературных теплообменников [7–11], систем фильтрации топочных газов [12, 13] и расплавов металлов [14]. Для этих целей материал должен иметь мультисканальную структуру, т. е. включать регулярную систему протяженных изолированных полых каналов, обеспечивающих направленное течение газов и жидких сред. Формирование регулярной системы протяженных изолированных полых каналов малого диаметра в керамических материалах является технической сложной задачей. Известны несколько подходов к ее решению, включая методы механической микрообработки [5], экструзии [15–17], химического травления [18], а также аддитивные технологии [19–21]. Каждый из этих подходов имеет ограничения, что препятствует их широкому практическому использованию. Это стимулирует поиск новых, более эффективных решений.

Цель настоящей работы — разработка метода синтеза мультисканального керамического материала на основе  $Ti_3SiC_2$  с использованием реакционных композиций, составленных из протяженных титановых элементов в форме стержней, уложенных регулярным образом, и керамической



И. Е. Истомина  
E-mail: istomina-ei@yandex.ru

массы на основе SiC с добавкой углерода, заполняющей пространство между титановыми элементами. Задачи исследования включали изучение процессов формирования мультисканальной структуры материала.

**МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве титановых элементов использовали круглые стержни титана марки VT1-0 диаметром 0,8 и 1,0 мм. В качестве керамической массы использовался шликер на основе частиц SiC (6Н-политип, SiC < 99 %, дисперсность 15 мкм, массовая доля 95 %) и углерода (печная сажа марки П-703, массовая доля 5 %), а также водного раствора поливинилового спирта, обеспечивающего дообжиговую прочность заготовки. Формирование заготовок включало следующие операции: послойную укладку титановых элементов; заливку шликера; вибрационную обработку; сушку при 70 °С до затвердевания шликера. Дообжиговые заготовки представляли собой реакционные композиции из титановых стержней, уложенных в несколько рядов с шагом 1,75 мм с ошибкой позиционирования не более 0,5 мм, и карбидкремниевой керамической массы, заполняющей пространство между титановыми стержнями (рис. 1).

Заготовки термообработывали в вакуумной электропечи. Режим термообработки предполагал нагрев со скоростью 3000 °С/ч, изотермическую выдержку в течение 10 мин при 1450 °С и охлаждение. За ходом реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) наблюдали через смотровое окно для пирометрического контроля температуры. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (Cu K<sub>α</sub>-излучение), микроструктуру и локальный элементный состав исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega 3 SBU, оборудованном энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-act (Oxford Instruments).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

При термообработке всех образцов наблюдалась реакция СВС. Аналогично процессу, описанному

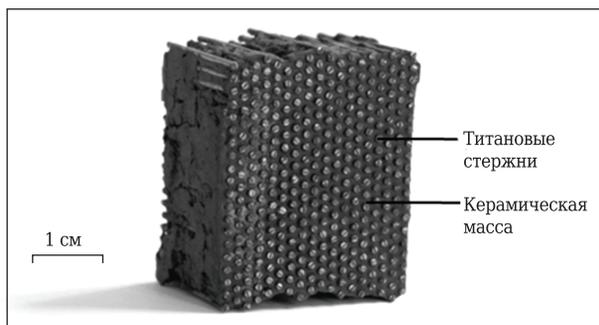
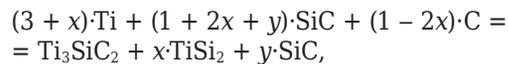


Рис. 1. Исходная заготовка

ранее для слоистых композиций [22], инициирование реакции СВС в интервале 1360–1370 °С приводило к моментальному саморазогреванию материала до существенно более высокой температуры. В результате обжига полученные керамические образцы приобретали характерную мультисканальную структуру, в которой форма и размер каналов соответствовали геометрическим параметрам титановых элементов исходной композиции. Синтезированные образцы показаны на рис. 2.

По данным РФА, основными компонентами материала являлись Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и SiC, количество которых составляло 55 и 40 об. % соответственно. Помимо этих фаз в состав материала входила фаза TiSi<sub>2</sub>, количество которой не превышало 5 об. %. Рентгенограмма полученного материала показана на рис. 3. Микроструктура межканальных стенок, локальный элементный состав и атомное отношение Si/Ti, по данным ЭДС-анализа, представлены на рис. 4. Результаты ЭДС-анализа хорошо согласованы с данными РФА, подтверждая наличие двух фаз Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и SiC. Таким образом, установлено, что материал межканальных стенок представлял собой композит, образованный керамической матрицей на основе Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, армированной частицами SiC. Согласно представленным результатам синтез полученного керамического композита может быть выражен следующей суммарной реакцией:



где параметр y позволяет варьировать содержание дисперсной фазы в композите, а параметр

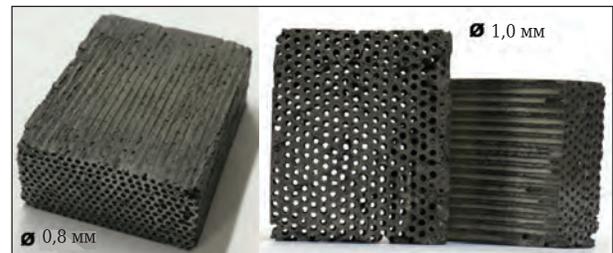


Рис. 2. Образцы мультисканальной керамики

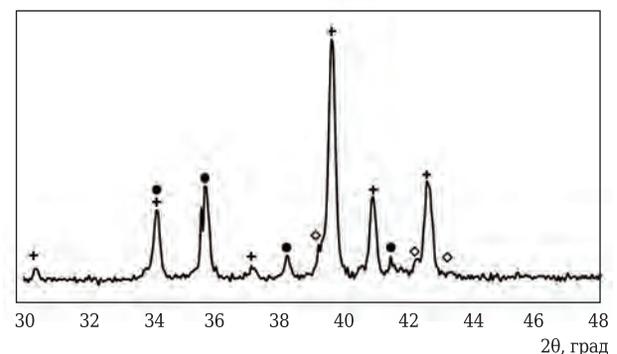
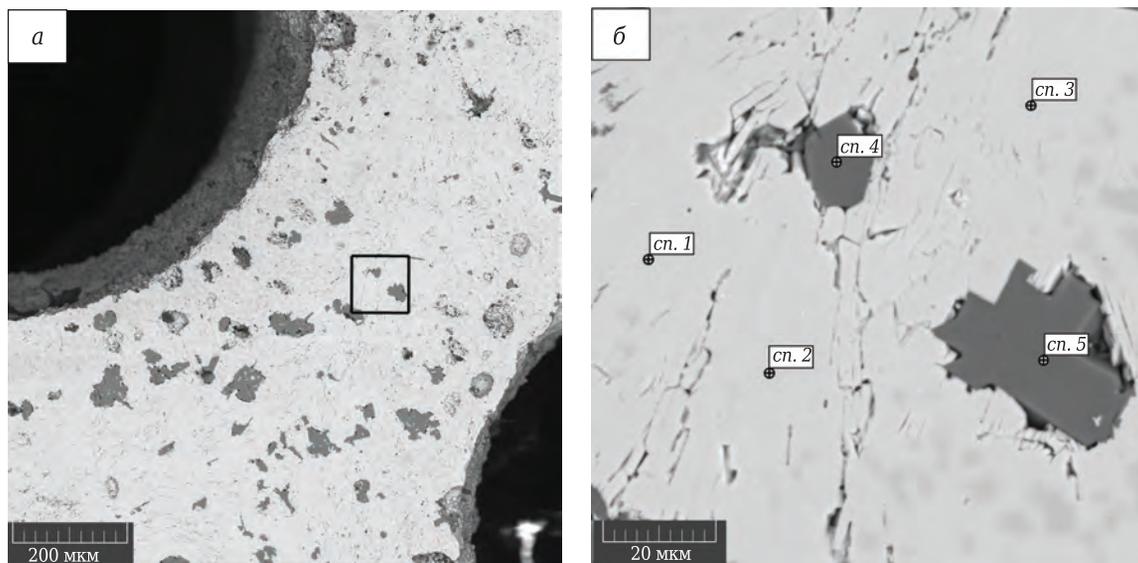


Рис. 3. Типичная рентгенограмма полученного материала (образец с диаметром каналов 1,00 мм): + — Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>; ● — SiC; ◇ — TiSi<sub>2</sub>



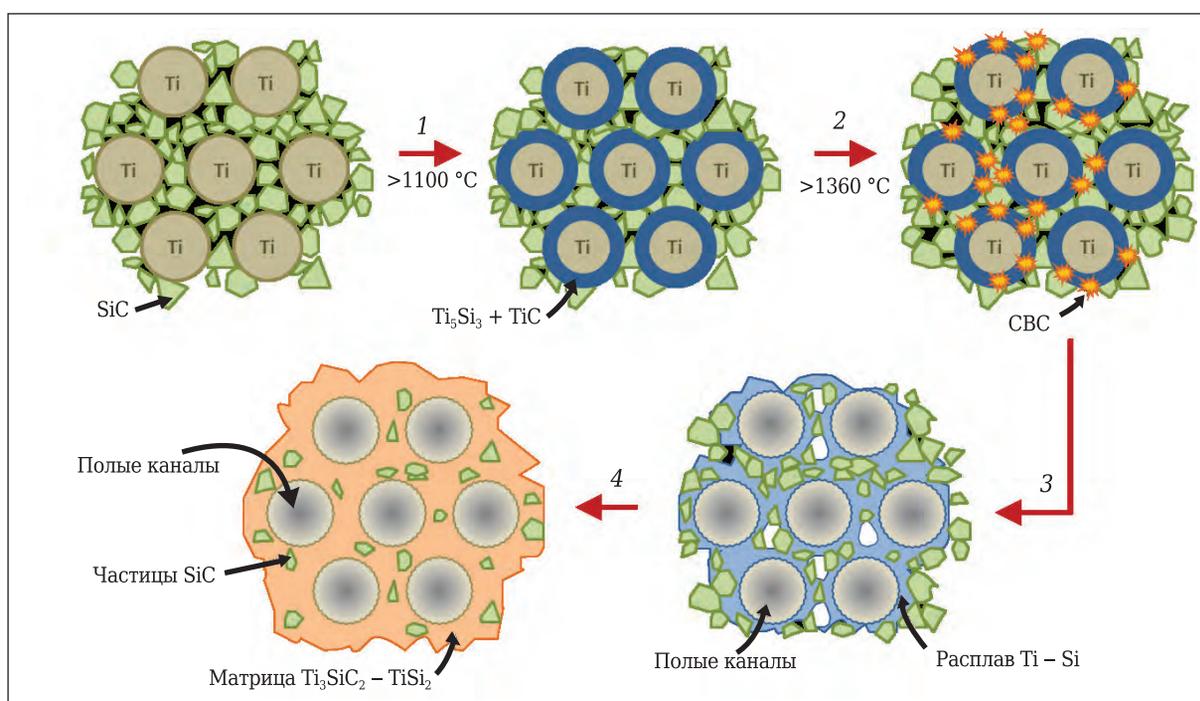
**Рис. 4.** Поперечный разрез образца мультислойной керамики на основе  $Ti_3SiC_2$  в режиме отраженных электронов (а, б) и локальный элементный состав по данным ЭДС-анализа

Точка (см. рис. 4,б)	Элементный состав, ат. %			Атомное отношение Si/Ti
	C	Si	Ti	
сн. 1	39,8	13,0	47,2	0,27
сн. 2	40,2	14,4	45,4	0,32
сн. 3	40,8	14,1	45,1	0,32
сн. 4	54,4	45,4	0,2	–
сн. 5	55,1	44,8	0,1	–

х регулирует содержание нежелательной фазы  $TiSi_2$ .

Анализ экспериментальных данных позволил установить, что механизм фазообразования и формирования микроструктуры керамического тела в целом совпадает с изученным ранее механизмом для порошковых смесей и слоевых

композиций системы Ti-SiC-C [22, 23]. Однако имеется ряд важных различий, обусловленных морфологическими особенностями используемых титановых реагентов. Последовательность процессов фазо- и структурообразования схематично показана на рис. 5 и включает следующие стадии:



**Рис. 5.** Последовательность процессов фазо- и структурообразования

– **стадия 1.** Выше 1100 °С происходит первичное взаимодействие исходных реагентов, которое приводит к формированию слоя продуктов TiC и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, согласно уравнению реакции  $8Ti + 3SiC = 3TiC + Ti_5Si_3$ ;

– **стадия 2.** При 1330 °С в зонах контакта металлического титана и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> происходит образование эвтектического расплава, что приводит к резкому ускорению химических реакций за счет более интенсивного тепло- и массопереноса. В результате процесс переключается в режим СВС; происходит интенсивное плавление титана;

– **стадия 3.** За счет смачивания титановый расплав растекается в области, заполненные частицами SiC; происходит инфильтрация карбидкремниевой керамической массы расплавом. В зоне исходных титановых элементов образуются полые каналы, форма которых полностью повторяет форму титановых элементов;

– **стадия 4.** Расплав по мере инфильтрации керамической массы насыщается кремнием и углеродом за счет растворения углеродсодержащих фаз (SiC, TiC и C). В результате кристаллизации из расплава сначала Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, а затем TiSi<sub>2</sub> формируются керамический материал, состоящий из двухфазной матрицы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> и армирующих частиц SiC, равномерно распределенных в матрице. Этот композит образует стен-

ки каналов. При отсутствии внешнего давления материал сохраняет характерную мультиканальную структуру до окончания синтеза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована принципиальная возможность получения мультиканального керамического композиционного материала с матрицей на основе Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Изучен физико-химический механизм его формирования.

Предложенный способ предполагает использование реакционных композиций, составленных из регулярно уложенных титановых стержней и карбидкремниевой керамической массы, заполняющей пространство между титановыми стержнями. Подход успешно реализован при получении образцов размерами 48×48×24 мм с диаметром каналов 0,8 и 1,0 мм. Представленные результаты открывают перспективы развития новой эффективной технологии получения керамических материалов с мультиканальной структурой.

\*\*\*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-01460) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми научного центра УрО РАН.*

## Библиографический список

1. **Barsoum, M. W.** Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> / M. W. Barsoum, T. El-Raghy // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 7. — P. 1953–1956.
2. **Barsoum, M. W.** The M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases: a new class of solids ; thermodynamically stable nanolaminates / M. W. Barsoum // Prog. Solid St. Chem. — 2000. — Vol. 28. — P. 201–281.
3. **Zhang, H. B.** Current status in layered ternary carbide Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> : a review / H. B. Zhang, Y. W. Bao, Y. C. Zhou // J. Mater. Sci. Technol. — 2009. — Vol. 25, № 1. — P. 1–38.
4. **Sun, Z. M.** Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds / Z. M. Sun // Int. Mater. Rev. — 2011. — Vol. 56, № 3. — P. 143–166.
5. **Kee, R. J.** The design, fabrication, and evaluation of a ceramic counter-flow microchannel heat exchanger / R. J. Kee, B. B. Almand, J. M. Blasi [et al.] // Appl. Therm. Eng. — 2011. — Vol. 31, № 11/12. — P. 2004–2012.
6. **Takeda, T.** Feasibility study on the applicability of a diffusion-welded compact intermediate heat exchanger to next-generation high temperature gas-cooled reactor / T. Takeda, K. Kunitomi, T. Horie, K. Iwata // Nucl. Eng. Des. — 1997. — Vol. 168, № 1–3. — P. 11–21.
7. **Min, J. K.** High temperature heat exchanger studies for applications to gas turbines / J. K. Min, J. H. Jeong, M. Y. Ha, K. S. Kim // Heat Mass. Transfer. — 2009. — Vol. 46, № 2. — P. 175–186.
8. **Aquaro, D.** High temperature heat exchangers for power plants: Performance of advanced metallic

- recuperators / D. Aquaro, M. Pieve // Appl. Therm. Eng. — 2007. — Vol. 27, № 2/3. — P. 389–400.
9. **Lee, S.** Investigation of flow boiling in large micro-channel heat exchangers in a refrigeration loop for space applications / S. Lee, I. Mudawar // Int. J. Heat Mass Trans. — 2016. — Vol. 97. — P. 110–129.
10. **Besarati, S. M.** Development of a solar receiver based on compact heat exchanger technology for supercritical carbon dioxide power cycles / S. M. Besarati, D. Yogi Goswami, E. K. Stefanakos // J. Sol. Energy Eng. — 2015. — Vol. 137, № 3. — P. 1–8.
11. **Li, Q.** Compact heat exchangers: A review and future applications for a new generation of high temperature solar receivers / Q. Li, G. Flamant, X. Yuan, P. Neveu, L. Luo // Renew. Sustain. Energy Rev. — 2011. — Vol. 15, № 9. — P. 4855–4875.
12. **Zhong, Z.** Removal of organic aerosols from furnace flue gas by ceramic filters / Z. Zhong, W. Xing, X. Li, F. Zhang // Ind. Eng. Chem. Res. — 2013. — Vol. 52, № 15. — P. 5455–5461.
13. **Dou, B.** Research progress of hot gas filtration, desulphurization and HCl removal in coal-derived fuel gas: a review / B. Dou, C. Wang, H. Chen [et al.] // Chem. Eng. Res. Des. — 2012. — Vol. 90, № 11. — P. 1901–1917.
14. **Taslicukur, Z.** Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene / Z. Taslicukur, C. Balaban, N. Kuskonmaz // J. Eur. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 27, № 2/3. — P. 637–640.
15. **Fang, X.** A cost-efficient fabrication strategy for conductive Ti<sub>2</sub>AlC honeycomb monolith using elemental

powders / X. Fang, X. Wang, H. Zhang [et al.] // Adv. Eng. Mater. — 2015. — Vol. 17, № 9. — P. 1344–1350.

16. **Fend, T.** Experimental investigation of compact silicon carbide heat exchangers for high temperatures / T. Fend, W. Volker, R. Miebach [et al.] // Int. J. Heat Mass Trans. — 2011. — Vol. 54, № 19/20. — P. 4175–4181.

17. **Bower, C.** Heat transfer in water-cooled silicon carbide milli-channel heat sinks for high power electronic applications / C. Bower, A. Ortega, P. Skandakumaran [et al.] // J. Heat Trans. — 2005. — Vol. 127, № 1. — P. 59–65.

18. **Nika, P.** An integrated pulse tube refrigeration device with micro exchangers: design and experiments / P. Nika, Y. Bailly, J. C. Jeannot, M. De Labachellerie // Int. J. Therm. Sci. — 2003. — Vol. 42, № 11. — P. 1029–1045.

19. **Cai, K.** Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting / K. Cai, B. Roman-Manso, J. E. Smay [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 95, № 8. — P. 2660–2666.

20. **Alm, B.** Testing and simulation of ceramic micro heat exchangers / B. Alm, U. Imke, R. Knitter [et al.] // Chem. Eng. J. — 2008. — Vol. 135S. — P. S179–S184.

21. **Liu, H.-C.** Rapid prototyping methods of silicon carbide micro heat exchangers / H.-C. Liu, H. Tsuru, A. G. Cooper, F. B. Prinz // Proc. Inst. Mech. Eng., Part B: J. Eng. Manufact. — 2005. — Vol. 219. — P. 525–538.

22. **Istomin, P. V.** Fabrication of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based ceramic matrix composites by a powder-free SHS technique / P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. E. Grass // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39. — P. 3663–3667.

23. **Istomin, P. V.** Effect of heating schedule on fabrication of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based composites from Ti–SiC powder mixture / P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. E. Grass // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2012. — Vol. 9. — P. 991–997.

Получено 29.12.18

© П. В. Истомин, Е. И. Истомина,  
А. В. Надуткин, В. Э. Грасс, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## 62nd International Colloquium on Refractories 2019 62-й Международный коллоквиум по огнеупорам 2019

25–26 сентября 2019 г.

г. Аахен, Германия



### Темы

- ▶ Сырьевые материалы
- ▶ Технологические процессы
- ▶ Логистика сервисного обслуживания футеровки
- ▶ Защита окружающей среды
- ▶ Ответственность за качество продукции
- ▶ Отраслевая программа и деятельность в области научных исследований и разработок
- ▶ Законодательство

