К. т. н. **С. Н. Галышев**[1], к. т. н. **П. М. Бажин**[2] (✉), д. ф.-м. н. **А. М. Столин**[2], к. т. н. **Ф. Ф. Мусин**[1], к. т. н. **П. В. Соловьев**[1], **В. В. Астанин**[1]

[1] *ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет», г. Уфа, Россия*

[2] *ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук», г. Черноголовка, Россия*

УДК 620.22-419.8:[666.3:822/.824'261

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОТЖИГ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Ti–Al–C

Приведены результаты исследования влияния отжига при температуре образования MAX-фазы системы Ti–Al–C на структуру и фазовый состав композитного материала MAX/TiC, полученного методом свободного СВС-сжатия. Установлена зависимость между временем задержки перед приложением нагрузки при свободном СВС-сжатии и параметрами структуры полученных материалов. Показано, что термообработка при 1350 °С обеспечивает снижение доли TiC в готовом материале, при этом изменение доли карбида прямо пропорционально его исходной дисперсности.

**Ключевые слова:** *самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), свободное СВС-сжатие, MAX-фаза, система Ti–Al–C, композит.*

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе MAX-фаз в последние годы находят все большее применение в промышленности. Это обусловлено уникальным набором свойств MAX-фаз ($M_{n+1}AX_n$), которые на уровне кристаллической решетки представляют собой чередование интерметаллидных MA и карбидных или нитридных MX слоев, где M — переходный металл; A — элемент A-подгруппы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева; X — углерод или азот. Такое строение MAX-фаз обусловливает совокупность полезных металлических и керамических свойств в одном материале. Благодаря строению MAX-фаз материалы на их основе способны отвечать самым высоким требованиям, связанным с высокими температурами, воздействием агрессивных сред и термоциклированием [1–5]. Такая способность MAX-фаз делает возможным их применение в самых разнообразных передовых отраслях, таких как авиационное двигателестроение, ракетная, электрохимическая и электротехническая промышленность.

Свойства материалов на основе MAX-фаз изменяются в широком диапазоне в зависимости от фазового состава. Так, для высокотемпературного применения материалов на основе системы Ti–Al–C присутствие в материале TiC крайне нежелательно. Это связано с большой разницей ТКЛР карбидной и MAX-фаз, в результате чего присутствие карбидной фазы приводит к охрупчиванию материала при повышенных температурах. Напротив, если говорить о применении таких материалов в областях, не требующих высокотемпературных свойств, например в качестве покрытий для электротехнических контактов [6], присутствие TiC способно значительно повысить износостойкость материала. В этом случае имеет смысл говорить о дисперсно-упрочненном композите, в котором материалом матрицы являются MAX-фазы, а карбидные включения выполняют функцию армирующего компонента. Возможность варьировать содержание карбидной фазы представляет несомненный интерес с точки зрения управления эксплуатационными характеристиками композита MAX/TiC.

Наиболее распространенными методами получения материалов на основе MAX-фаз на сегодняшний день являются методы порошковой металлургии [7]. Из-за ряда недостатков, присущих им, а именно больших временных и энергетических затрат, множества технологических стадий, более перспективным представляется набор методов, основанных на СВС-технологии, которая позволяет получать тугоплавкие соединения за десятки секунд с минимальными энергозатратами [8]. Это означает, что СВС-технология является более ориентированной на массового потребителя, что, в свою очередь, является важной экономической характеристикой технологии композитных материалов.

Фазообразование в системе Ti–Al–C в процессе СВС, и формирование соединений $Ti_{x+1}AlC_x$ в частности, происходит при большой скорости

✉
П. М. Бажин
E-mail: olimp@ism.ac.ru

и высокой температуре реакции горения, что обусловливает некоторое отличие от процесса равновесной кристаллизации этих соединений. В первую очередь при взаимодействии титана с сажей образуется карбид титана. Благодаря высокой экзотермичности реакции его образования происходит плавление алюминия и оставшегося титана. Титаноалюминиевый расплав, взаимодействуя с поверхностью сажи, формирует реакционную поверхность, в результате чего происходят насыщение расплава углеродом и последующее выделение зерен карбида титана из расплава. При этом фазы $Ti_{x+1}AlC_x$ формируются как непосредственно из расплава, так и при взаимодействии расплава с карбидом титана [9]. При этом, вероятнее всего, если последующее охлаждение происходит при достаточно высоких скоростях, не весь карбид титана успевает взаимодействовать с титаноалюминиевым расплавом, оставаясь, таким образом, в объеме синтезированного материала. В результате этого происходит формирование композита MAX/TiC.

Исследование равновесного процесса образования соединений $Ti_{x+1}AlC_x$ с помощью метода дифференциально-термического анализа при медленном нагреве в интервале 25–1400 °C выявило две стадии процесса фазообразования в системе Ti–Al–C [9]. Показано [9], что на первой стадии происходит образование интерметаллидных соединений типа $Ti_xAl_y$ по реакции

$$xTi + yAl \rightarrow Ti_xAl_y. \quad (1)$$

Вторая стадия характеризуется образованием TiC с последующим его взаимодействием с интерметаллидами и расплавом алюминия с образованием тройных соединений $Ti_{x+1}AlC_x$ по реакциям:

$$TiC_x + Ti_xAl_y \rightarrow Ti_{x+1}AlC_x, \quad (2)$$

$$TiC_x + Al \rightarrow Ti_{x+1}AlC_x. \quad (3)$$

Таким образом, можно предположить, что содержанием TiC в композите на основе системы Ti–Al–C можно управлять двумя способами. Во-первых, при необходимости увеличения содержания TiC следует повысить скорость охлаждения непосредственно после синтеза и, напротив, снизить ее, если требуется уменьшение доли TiC в материале. Так, было показано [10], что спонтанное охлаждение образцов на воздухе вместе с прессом непосредственно после свободного СВС-сжатия приводит к получению материала на основе MAX-фаз типа $Ti_{x+1}AlC_x$ в композиции с 20 % TiC. Вторым способом уменьшения TiC в готовом материале, по всей видимости, является отжиг при температуре, близкой к температуре образования MAX-фазы, по реакциям (2) и (3), однако на сегодняшний день этот вопрос изучен не в полной мере и требует дополнительных исследований.

Таким образом, цель настоящей работы — определение влияния высокотемпературного отжига на содержание TiC в композите MAX/TiC, полученном методом свободного СВС-сжатия.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

В качестве исходных материалов были использованы порошки титана (ПТМ), алюминия (АСД-4) и сажи. Состав шихты соответствовал стехиометрическому составу MAX-фазы $Ti_2AlC$. Исходные размеры шихтовой заготовки цилиндрической формы составляли 30 мм по высоте и 30 мм в диаметре, относительная плотность 60 %. Для получения образцов материала был использован метод свободного СВС-сжатия [11], который заключается в сочетании процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования. Основным технологическим параметром, определяющим структуру и свойства получаемого материала, является время между окончанием синтеза и началом деформации материала — время задержки. Этот параметр варьировали от 0 до 10 с с шагом в 2 с. Нагрузка была постоянной и составляла 15 МПа.

Были получены две серии образцов при различном времени задержки. Одна из серий была подвергнута отжигу при 1350 °C в воздушной атмосфере в течение 3 ч с последующим охлаждением в воде. Далее полученные образцы были разрезаны, отполированы и отшлифованы. Микроструктуру нетравленых образцов до (PS — parent sample) и после отжига (HT_1350 — heat treatment 1350 °C) исследовали с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1450 в комбинации с энергодисперсионным микроанализатором «INCA Energy» (EDS system). Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3, микротвердость измеряли методом Виккерса с помощью микротвердомера «Duramin-2».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы до отжига имеют структуру, характерную для материалов на основе MAX-фаз системы Ti–Al–C, полученных методом свободного СВС-сжатия (рис. 1). Светлые округлые включения частиц TiC в композиции с более темными вытянутыми зернами MAX-фазы располагаются в интерметаллидной матрице Ti–Al. Области черного цвета — поры. Увеличение времени задержки от 0 до 10 с приводит к росту среднего размера карбидных частиц от 0,76 до 2,25 мкм и зерен MAX-фаз от 0,75 до 3,4 мкм (рис. 2, линии PS_TiC и PS_MAX соответственно). Это можно объяснить более длительным пребыванием материала при высокой температуре синтеза и, как следствие, коагуляцией структурных составляющих. Отжиг при 1350 °C также приводит к заметному росту карбидных частиц (рис. 2), что свидетельствует об активном протекании диф-

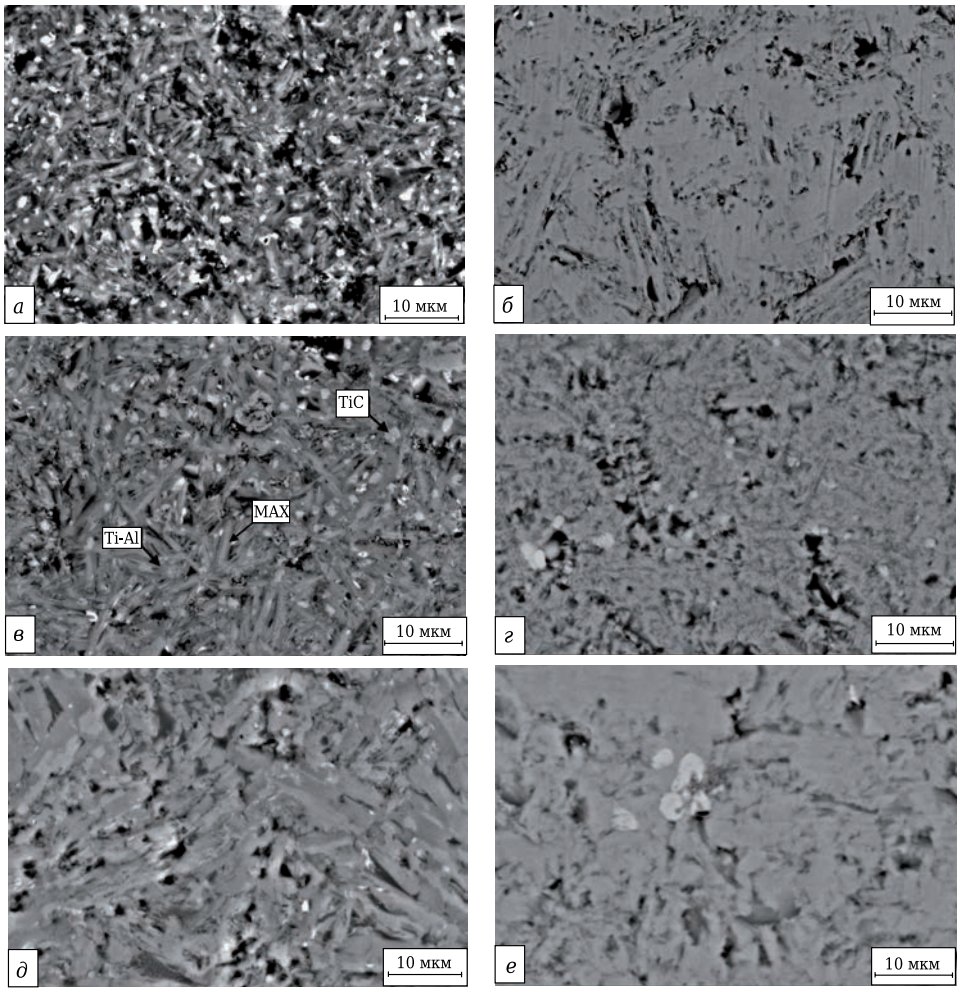


**Рис. 1.** Микроструктура образцов, полученных при разном времени задержки: *а, б* — 0; *в, г* — 4 с; *д, е* — 10 с. Образцы до (*а, в, д*) и после отжига (*б, г, е*)

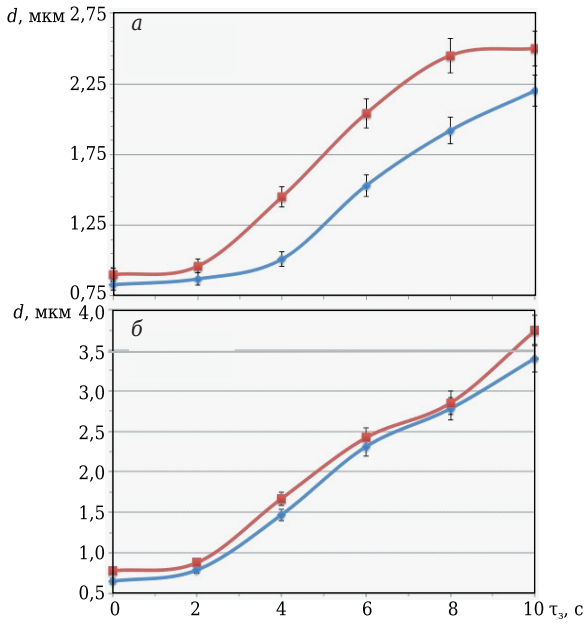


**Рис. 2.** Зависимость среднего размера *d* частиц от времени задержки $\tau_з$ до (●) и после отжига (■): *а* — карбидные частицы; *б* — MAX-фаза

фузии внутри материала. Размер зерен MAX-фазы остается практически без изменений, что указывает на стабильность их структуры при высоких температурах.

Результаты количественного металлографического анализа показали, что увеличение времени задержки перед приложением нагрузки приводит к уменьшению содержания TiC от 27 до 11 % (рис. 3, *а*). При этом содержание MAX-фазы увеличивается от 36 до 54 %. Это является прямым подтверждением того, что более длительное пребывание при высокой температуре, близкой к температуре синтеза, обеспечивает более полное протекание процессов фазообразования. Последующий отжиг при 1350 °С приводит к значительному снижению содержания TiC и увеличению содержания MAX-фазы (см. рис. 3). Причем вне зависимости от времени задержки содержание MAX-фазы после отжига во всех образцах достигает (62±1) %, тогда как изменение содержания TiC, очевидно, зависит от времени задержки, при котором был получен материал. Наибольшее снижение содержания TiC наблюдается в образцах с минимальным временем задержки, т. е. с более дисперсными

карбидными включениями. Это указывает на то, что протекание реакций (2) и (3) происходит более полно в материале с более дисперсной карбидной фазой, что является вполне закономерным, так как микрочастицы с меньшим радиусом кривизны поверхности являются менее термодинамически стабильными, а значит, в большей степени реакционно-способными.

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными металлографического анализа. Интенсивность пиков, соответствующих карбидной фазе TiC после отжига, становится меньше (рис. 4). Полученные данные также хорошо согласуются с результатами измерения микротвердости (рис. 5), которая определяется содержанием самой твердой фазы — TiC ($HV$ = 30 ГПа). Образцы, содержащие большее количество TiC, обладают большей микротвердостью. Тогда как микротвердость образца с минимальным содержанием карбида, полученного при $\tau_з$ = 0 с последующим отжигом, сопоставима с микротвердостью чистых MAX-фаз ($HV_{Ti_3AlC_2}$ = 4,9 ГПа, $HV_{Ti_2AlC}$ = 4,5 ГПа).

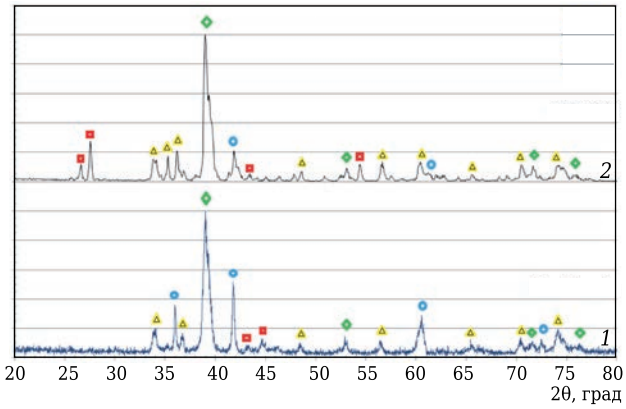


**Рис. 4.** Рентгенограммы исходного (*1*) и закаленного образцов (*2*), полученных при $\tau_з$ = 6 с: Δ --- $Ti_3AlC_2$; ◇ — $Ti_2AlC$; ○ — TiC; □ — $Ti_xAl_y$

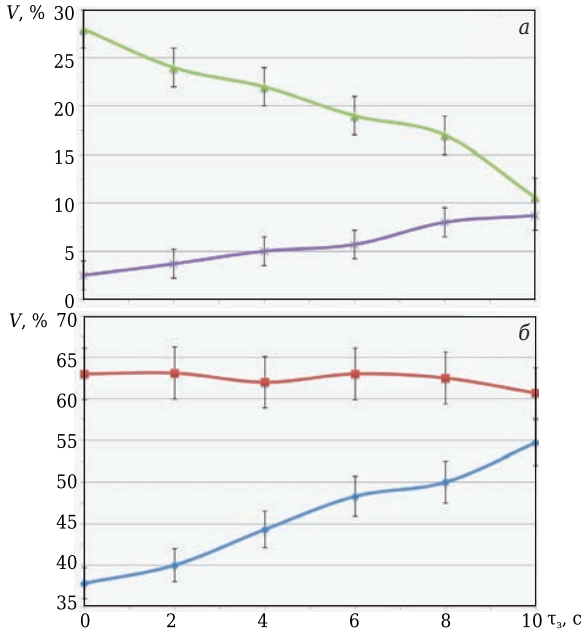


**Рис. 3.** Зависимость объема $V$ структурных составляющих в композите от $\tau_з$ до (●) и после отжига (■): *а* — карбид титана; *б* — MAX-фаза

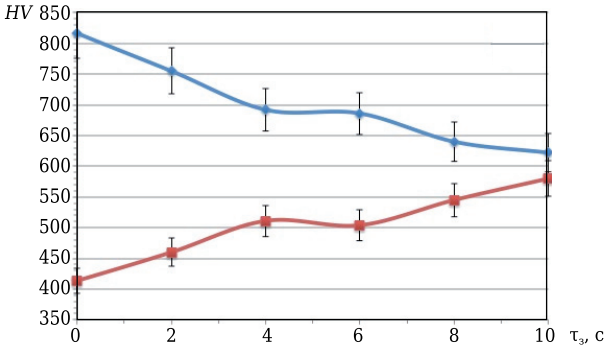


**Рис. 5.** Зависимость $HV$ материала от $\tau_з$ до (●) и после отжига (■)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена зависимость между временем задержки перед приложением нагрузки при свободном СВС-сжатии и параметрами структуры композита MAX/TiC. Увеличение времени задержки от 0 до 10 с приводит к росту размера карбидных включений от 0,76 до 2,25 мкм и зерен MAX-фазы от 0,75 до 3,4 мкм и уменьшению содержания TiC от 27 до 11 %; содержание MAX-фазы при этом увеличивается от 36 до 54 %.

2. Показана возможность управления структурой композита MAX/TiC с помощью высокотемпературного отжига:

– отжиг при 1350 °С приводит к коагуляции карбидных частиц. Размер частиц MAX-фазы остается без изменений;

– термообработка обеспечивает снижение доли TiC в готовом материале, причем уменьшение доли TiC напрямую зависит от его исходной дисперсности. Диапазон возможного содержания TiC в композите составляет от 3 до 27 %.

* * *

*Коллектив авторов выражает глубокую благодарность Владимиру Васильевичу Астанину за плодотворное обсуждение полученных результатов. Авторы также выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования «Нанотех» Уфимского государственного авиационного технического университета за помощь в проведении исследований. Данная работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания № 11.6454.2017/БЧ образовательным организациям высшего образования.*

**Библиографический список**

1. ***Tomoshige, R.*** Thermal properties of various Ti–Al–C composites prepared by hot shock compaction utilizing combustion synthesis / *R. Tomoshige, H. Tanaka* // Archives of metallurgy and materials. — 2014. — Vol. 59, № 4. — P. 1575–1578.

2. ***Prikhna, T. A.*** Mechanical properties of materials based on MAX phases of the Ti–Al–C system / *T. A. Prikhna, S. N. Dub, A. V. Starostina* [et al.] // Journal of superhard materials. — 2012. — Vol. 34, № 2. — P. 102–109.

3. ***Starostina, A. V.*** Synthesis of ternary compounds of the Ti–Al–C system at high pressures and temperatures / *A. V. Starostina, T. A. Prikhna, M. V. Karpets* [et al.] // Journal of superhard materials. — 2011. — Vol. 33, № 5. — P. 307–314.

4. ***Novikov, A. S.*** Poluchenie, svoistva i perspective pimenenia MAX-materialov na osnove titana [Preparation, properties and application MAX-titanium-based materials] / *A. S. Novikov, A. G. Paikin, V. A. Shulov* // Uprochnyaushie tehnologii i pokritia — Hardening and coating technology (in Rus.). — 2006. — № 11. — P. 24–34.

5. ***Barsoum, M. W.*** The MAX phases: unique new carbide and nitride materials / *M. W. Barsoum, T. El-Raghy* // The Scientific Research Soc. American Scientist. — 2001. — Vol. 89. — P. 334–343.

6. ***Исберг, П.*** Новое соединение позволяет уменьшить износ контактов / *П. Исберг, Т. Лильенберг, Л. Хультман, У. Янсон* // АББРевю. — 2004. — № 1. — С. 64–66.

7. ***Масленникова, Г. Н.*** Керамические материалы / *Г. Н. Масленникова, Р. А. Мамаладзе, С. Мидзута* ; под ред. Г. Н. Масленниковой. — М. : Стройиздат, 1991. — 320 с.

8. ***Мержанов, А. Г.*** Процессы горения и синтез материалов / *А. Г. Мержанов* ; под ред. В. Т. Телепы, А. В. Хачояна. — Черноголовка : ИСМАН, 1998. — 512 с.

9. ***Левашов, Е. А.*** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических материалов на основе $M_{n+1}AX_n$ фаз в системе Ti–Cr–Al–C / *Е. А. Левашов, Ю. С. Погожев, Д. В. Штанский, М. И. Петржик* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2008. — № 3. — С. 91–98.

10. ***Галышев, С. Н.*** Влияние масштабного фактора на формуемость, фазовый состав и микроструктуру материала на основе MAX-фазы системы Ti–Al–C / *С. Н. Галышев, Н. Г. Зарипов, П. М. Бажин, А. М. Столин* // Перспективные материалы. — 2015. — № 11. — С. 63–70.

11. ***Galyshev, S. N.*** Hot forging of MAX compounds SHS-produced in the Ti–Al–C system / *S. N. Galyshev, A. M. Stolin, D. Vrel* [et al.] // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2009. — Vol. 18, № 3. — P. 194–199. ■

*Получено 11.04.17*
*© С. Н. Галышев, П. М. Бажин, А. М. Столин, Ф. Ф. Мусин, П. В. Соловьев, В. В. Астанин, 2017 г.*

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам** 18–19 октября 2017 г.
г. Аахен, Германия

**Темы:**
- Сырье
- Технология переработки
- Энергия
- Логистика
- Огнеупоры службы футеровки
- Защита окружающей среды
- Ответственность производителя
- Управление качеством

EUROPEAN CENTRE ECREF FOR REFRACTORIES

***WWW.ic-refractories.eu***