## К. т. н. О. А. Аверичев<sup>1</sup> (🖂), А. Д. Прокопец<sup>1,2</sup>, П. А. Столин<sup>1</sup>

- <sup>1</sup> ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. академика А. Г. Мержанова РАН», г. Черноголовка Московской обл., Россия
- <sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет имени И. И. Ползунова», г. Барнаул, Россия

УДК 546.05:666.762.9

# СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СЛОИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Ті/Ті–АІ–С, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

Представлены результаты экспериментальных исследований фазо- и структурообразования слоистого керамического материала на основе МАХ-фазы в системе Ti/Ti–Al–C, полученного в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования (СВС-сжатие). Изучены особенности строения разработанного материала и характер взаимодействия между продуктами синтеза и поверхностным слоем титановой подложки.

**Ключевые слова:** слоистый композиционный материал (СКМ), СВС-сжатие, высокотемпературный синтез, МАХ-фаза, сдвиговое деформирование.

## введение

Потребность в материалах с широким набором структурных и функциональных свойств привела к созданию нового класса функциональных материалов — слоистых композиционных материалов (СКМ). СКМ представляют собой макрослойные композиции с чередующимися слоями металла и интерметаллида [1–5] и обладают уникальным сочетанием свойств: высокой прочностью, коррозионной стойкостью, электро- и теплопроводностью, жаропрочностью, износостойкостью и др. [6–8].

Возможность формирования СКМ определяется совместимостью исходных компонентов. Для получения композитов с оптимальными свойствами должно быть ограничено межфазное взаимодействие (интенсивное взаимодействие приводит к ухудшению механических свойств). Для того чтобы композит обладал стабильными свойствами, особенно при повышенных температурах, его компоненты должны быть химически совместимы, важно также обеспечить механическую совместимость, т. е. соответствие ТКЛР и показателей пластичности компонентов, позволяющих достигать прочной связи между слоями для передачи напряжений через границу [1].

> ⊠ О. А. Аверичев E-mail: frau.london2013@yandex.ru

Методом свободного СВС-сжатия [9–10] получен двухслойный керамический материал на основе МАХ-фазы состава Ti–Al–C на титановой подложке. Выбранные компоненты имеют хорошую химическую совместимость за счет расплавления поверхности подложки в ходе синтеза и взаимодействия ее с продуктами синтеза. На свойства всего СКМ влияет стабильность химического состава и структура границы раздела при эксплуатации. СКМ на основе МАХфазы Ti–Al–C являются одной из наиболее перспективных групп керамических материалов, способных работать в условиях повышенных температур и нагрузок, за счет их уникальных свойств [11–16].

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изготовления образцов использовали порошки титана (45 мкм, 99,1 %), алюминия (5 мкм, 99,5 %) и сажи (1 мкм, 99,1 %), предварительно просушенные и смешанные в шаровой мельнице в течение 4 ч. Состав выбран в следующем соотношении, мас. %: Ті 64,2, Al 27,1, С 8,7. Смешанные порошки подвергали холодному одностороннему прессованию под давлением 5 МПа для формования цилиндрических шихтовых заготовок диаметром 30 и высотой 20 мм с относительной плотностью 0,65. Шихтовую заготовку размещали в середине титановой подложки из сплава ВТ1-0 диаметром 70 и толщиной 1 мм (рис. 1). В верхней части заготовки инициировали волну горения W-образной вольфрамовой



Рис. 1. Схема эксперимента: *а* — инициирование химической реакции; *б* — сжатие синтезированного материала; *в* — полученный СКМ

спиралью (напряжение 60 В). Через 5-6 с после инициирования синтезированный материал сжимали плунжером пресса под давлением ~10 МПа. Формирование СКМ происходило в условиях, сочетающих процессы горения в режиме СВС и сдвиговое высокотемпературное деформирование в одну технологическую стадию без использования специальных пресс-форм. Это является важным преимуществом метода при дальнейшем получении крупногабаритных огнеупорных плит из разрабатываемых СКМ.

Структуру полученных материалов анализировали на поперечных шлифах с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus (фирмы Carl Zeiss, Германия) на базе Ultra 55. Фазовый состав продуктов синтеза после охлаждения определяли методом РФА на дифрактометре ДРОН-3М.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что СКМ состоит из трех основных макрослоев, соответствующих различным фазовым и структурным составляющим (рис. 2). Первый слой (см. область 1, рис. 2) содержит

включения пластинчатой формы, характерной для MAX-фазы, состава Ti-Al-C. В результате химического взаимодействия исходных компонентов образуются два стехиометрических состава MAX-фазы: 60 мас. % Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> и 10 мас. % Ti<sub>2</sub>AlC, а также 20 мас. % округлых зерен TiC и 10 мас. % интерметаллидных фаз алюминида титана Ti<sub>5</sub>Al<sub>11</sub> и TiAl<sub>3</sub> (рис. 3). Второй слой (см. область 2, рис. 2) является переходной зоной между синтезированным материалом и титановой подложкой и представляет собой матрицу из алюминида титана с распределенными в ней дендритными зернами MAX-фазы. Третий слой (см. область 3, рис. 2) — титановая подложка.

Установлено, что первый макрослой (см. область 1, рис. 2) имеет градиентное строение. На рис. 4, *а* показана верхняя часть первого слоя синтезированного материала, прилежащая к плунжеру пресса во время сжатия. Структура этой зоны представляет собой МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> и Ti<sub>2</sub>AlC в виде вытянутых иглоподобных зерен длиной 8,6 и диаметром 0,8 мкм (средние размеры). Наблюдаются также округлые включения TiC размером 0,74 мкм, расположенные в матрице состава Ti<sub>5</sub>Al<sub>11</sub> (темные области). Наличие карбид-



**Рис. 2.** Микроструктура макрослойного керамического материала и энергодисперсионный анализ по выделенной площади



Рис. 3. Рентгенофазовый анализ верхней части СКМ

ных зерен обусловлено тем. что при контакте синтезированного материала с плунжером пресса увеличиваются теплопотери при сжатии и уменьшается длительность нахождения синтезированного материала при температуре образования МАХ-фаз (1350-1500 °C). В верхних частях покрытия некоторых образцов наблюдались дефекты в виде кратеров и пор, вызванные интенсивным внешним теплоотводом с поверхности материала во время механического нагружения. Для слоев, расположенных ниже, теплопотери снижаются, что приводит к увеличению длительности нахождения синтезированного материала при температуре образования МАХ-фазы, в результате увеличивается доля МАХ-фазы в СКМ и снижаются карбидные и интерметаллидные включения (см. рис. 4, б). При этом размеры зерен МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  снижаются до 3,3×0,4 мкм.

Размер переходной зоны слоистый керамический материал - титан составляет 35-50 мкм (см. рис. 1). Стехиометрические соотношения полученных интерметаллидов соответствуют фазам TiAl<sub>2</sub>-TiAl<sub>3</sub>. Концентрационные кривые химических элементов подтверждают, что данная область соответствует твердому раствору титана в алюминии без карбидных включений. Так как температура горения выбранного состава составила 1758 °C, то процесс синтеза протекает через плавление исходных порошков Ті и Al, которые образуют между собой интерметаллид алюминид титана. Расплавленные продукты синтеза под действием силы гравитации и внешнего давления стремятся к подложке, поверхность которой также находится в расплавленном состоянии, и кристаллизуются. Таким образом, вблизи титановой подложки наблюдается максимальное содержание интерметаллида. Также наблюдаются МАХ-фазы в незначительном количестве. Размер переходной зоны можно регулировать длительностью задержки перед приложением внешнего давления и количеством образующегося в ходе синтеза интерметаллида.



**Рис. 4.** Особенности микроструктуры СКМ: a — верхняя часть;  $\delta$  — средняя часть

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом свободного СВС-сжатия получен слоистый керамический материал на основе МАХфазы состава Ti/Ti–Al–C. В СКМ выделены 3 макрослоя с характерным строением и фазовым составом. Показано, что на поверхности образуется макрослой, содержащий МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> и Ti<sub>2</sub>AlC, карбидные и интерметаллидные включения Ti<sub>5</sub>Al<sub>11</sub> и TiAl<sub>3</sub>. По мере удаления от поверхности СКМ доля МАХ-фазы увеличивается, а доля карбидных зерен снижается. При этом размеры дендритов МАХ-фаз уменьшаются от 8,6×0,8 до 3,3×0,4 мкм. Установлено, что в приграничной с титановой подложкой области формируется переходная зона размером 35–50 мкм на основе интерметаллидов состава TiAl<sub>2</sub>–TiAl<sub>3</sub>.

Полученные результаты позволяют поновому подойти к решению проблем создания слоистых композиционных материалов и огнеупорных плит на их основе различной геометрии в условиях, сочетающих процессы СВС и сдвиговое высокотемпературное деформирование.

### Библиографический список

1. **Ковтунов, А. И.** Слоистые композиционные материалы / А. И. Ковтунов, С. В. Мямин, Т. В. Семистенова. Тула: Изд-во ТГУ, 2017. — 75 с.

2. *Краснов, Е. И.* Исследование слоистого металлического композиционного материала системы Ti-TiAl<sub>3</sub> / *Е. И. Краснов, А. С. Штейнберг, А. А. Шавнев* [и др.] // Труды ВИАМ. — 2016.— № 7. — С. 21–30.

3. *Fan, G. H.* Fabricaton, microstructure and mechanical property of NiAl-based composite with microlaminated architecture by roll bonding and annealing treatment / *G. H. Fan, Q. W. Wang, L. Geng* [et al.] // Metal. Mater. Trans. A. — 2016. — Vol. 47A, № 3. — P. 1280–1291.

4. *Minatto, F. D.* Multilayered ceramic composites / *F. D. Minatto, P. Milak, A. De. Noni* [et al.] // Advances in Applied Ceramics. — 2015. — Vol. 114, № 3. — P. 127–138.

5. *Han, Y. F.* Fabrication and characterization of laminated Ti-(TiB + La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti composite / *Y. F. Han, H. Q. Duan, W. J. Lu* [et al.] // Progress in Natural Science – Materials International. — 2015. — Vol. 25, Ne 5. — P. 453–459.

6. *Wang, E. H.* Fabrication, mechanical properties and damping capacity of shape memory alloy NiTi fiber-reinforced metal-intermetallic-laminate (SMAFR-MIL) composite / *E. H. Wang, C. H. Guo, P. J. Zhou* [et al.] // Mater. Des. — 2016. — Vol. 95. — P. 446–454.

7. *Mali, V. I.* Microstructure and mechanical properties of Ti/Ta/Cu/Ni alloy laminate composite materials produced by explosive welding / *V. I. Mali, A. A. Bataev, I. N. Maliutina* [et al.] // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. — 2017. — Vol. 93, № 9–12. — P. 4285–4294.

8. *Yi, Y. Y.* High temperature interfacial phase stability of a Mo/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> laminated composite / *Y. Y. Yi, T. Ngai, A. D. Wang* [et al.]// Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 9. — P. 10951–10956.

9. **Столин, А. М.** Получение крупногабаритных компактных плит из керамических порошковых материалов методом свободного СВС-сжатия / А. М. Столин, П. М. Бажин, А. С. Константинов, М. И. Алымов // Доклады Академии наук. Химическая технология. — 2018. — № 6. — С. 681–683.

**Stolin, A. M.** Production of large compact plates from ceramic powder materials by unconfined SHS compaction / *A. M. Stolin, P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov, M. I. Alymov* // Doklady Chemistry. — 2018. — Vol. 480, Part 2. — P. 136–138.

10. *Столин, А. М.* Получение огнеупорных плит и слоистых композитов методом свободного СВС-сжатия : тез. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / А. М. Столин, П. М. Бажин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 55.

11. **Yaghobizadeh**, **O**. Investigation of the effect of various parameters on the amount and morphology of nanolaminate MAX phase in C-f-C-SiC-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composite / O. Yaghobizadeh, A. Sedghi, H. R. Baharvandi // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2018. — Vol. 71. — P. 292–300.

12. **Yueming, Li.** Deposition and characterization of phasepure Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> coatings by DC magnetron sputtering with cost-effective targets / *Li Yueming, Zhao Guorui, Qian Yuhai* [et al.] // VACUUM. — 2018. — Vol. 153. — P. 62–69.

13. *Jeong, G. H.* MAX-phase Ti<sub>2</sub>AlC ceramics: syntheses, properties and feasibility of applications in micro electrical discharge machining / *G. H. Jeong, G. R. Baek, T. F. Zhang* [et al.] // Journal of Ceramic Processing Research. — 2016. — Vol. 17, № 10. — P. 1116–1122.

14. **Галышев, С. Н.** Высокотемпературный отжиг композита на основе МАХ-фазы системы Ti–Al–C / *С. Н. Галышев, П. М. Бажин, А. М. Столин //* Новые огнеупоры. — 2017. — № 9. — С. 60–64.

*Galyshev, S. N.* High-temperature firing of composite based on the MAX-phase of the Ti–Al–C system / *S. N. Galyshev, P. M. Bazhin, A. M. Stolin* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 557–561.

15. *Agne, M. T.* Stability of V<sub>2</sub>AlC with Al in 800–1000 degrees C temperature range and in situ synthesis of V<sub>2</sub>AlC/ Al composites / *M. T. Agne, M. Radovic, G. W. Bentzel* [et al.] // J. Alloys Compd. — 2016. — Vol. 666. — P. 279–286.

16. **Pazniak**, **A**. Dense Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> based materials obtained by SHS-extrusion and compression methods / A. Pazniak, P. Bazhin, I. Shchetininc [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — № 45 (2). — P. 2020–2027.

> Получено 09.03.19 © О. А. Аверичев, А. Д. Прокопец, П. А. Столин, 2019 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

REFRA 2019 — 20-я КОНФЕРЕНЦИЯ ПО СОВРЕМЕННЫМ ОГНЕУПОРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

24-26 апреля 2019 г.

г. Прага, Чешская Республика

#### Темы:

- Энергетические аспекты высокотемпературной обработки
- Огнеупорные и теплоизоляционные материалы для высокотемпературных процессов
- Коррозия огнеупорных материалов
- Структура огнеупорных материалов и их модификация наноматериалами
- Новые свойства огнеупорных материалов

www.silicatv.cz