К. т. н. М. Н. Каченюк, к. т. н. В. Б. Кульметьева, к. т. н. А. А. Сметкин (🖂)

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия

УДК 621.762.04

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ТИТАНА НА СИНТЕЗ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА

Представлены исследования влияния содержания наноразмерного карбида титана на плотность, фазовые превращения, микроструктуру, твердость и износостойкость композита Ti₃SiC₂/TiC, полученного празменно-искровым спеканием. Содержание наночастиц TiC варьировалось в диапазоне 0–4 мас. %. Показано, что композиты с добавлением наноразмерного TiC в количестве 1 мас. % обладают более высокой износостойкостью по сравнению с материалами, не содержащими нано-TiC или с их содержанием более 1 мас. %.

Ключевые слова: плазменно-искровое спекание, наночастицы TiC, композиционные материалы, карбосилицид титана.

введение

настоящее время одной из альтернатив В настоящее время однол по следу в в условиях растущих требований к материалам для экстремальных условий эксплуатации является карбосилицид титана Ti₃SiC₂, обладающий одновременно свойствами керамики и металла. Карбосилицид титана, как один из представителей класса материалов на основе МАХ-фаз, имеет комплекс полезных физикомеханических и химических свойств, который невозможно получить в обычных сплавах [1, 2]. За счет квазипластичного поведения структурных слоев он обладает повышенной стойкостью к повреждениям, пониженным коэффициентом трения из-за эффекта самосмазывания отделяющимися слоями. Частицы порошка чистого Ti₃SiC₂ предложено использовать в качестве присадок к смазывающим маслам для снижения трения и увеличения износостойкости [3]. Для повышения трибологических характеристик Ti₃SiC₂ можно использовать в качестве твердой смазки в материалах, эксплуатируемых в диапазоне температур от комнатной до 600-800 °C [4, 5], электрофрикционных материалах [6, 7], металл-матричных композитах [8] и т. п.



Известно, что при синтезе Ti₃SiC₂ в большинстве случаев конечный продукт может содержать определенное количество ТіС. На сегодняшний день можно успешно контролировать содержание примесей и при необходимости получать чистый Ti₃SiC₂ для различных целей. В свою очередь, TiC является одним из наиболее высокотемпературных конструкционных материалов благодаря высокому модулю упругости, высокой температуре плавления (3160 °C), высокой твердости (28 ГПа) и хорошей эрозионной стойкости [9, 10]. Он показывает хорошую термодинамическую стабильность [11] и небольшое различие в значениях коэффициента теплового расширения с Ti₃SiC₂ [12]. Фаза TiC обычно сосуществует и проявляет особую ориентационную связь с фазой Ti₃SiC₂ в процессе синтеза объемного Ti₃SiC₂ [13]. Поэтому очевидно, что TiC будет способствовать повышению трибологических характеристик. Оптимальный фазовый состав композиционного материала Ti₃SiC₂/TiC можно получить при реакционном спекании в условиях, например, горячего прессования или плазменно-искрового спекания [14].

Известно, что для получения удовлетворительных характеристик плотности, твердости и прочности композиционных материалов Ti₃SiC₂/ TiC содержание TiC не должно превышать 50 об. %, поскольку большее содержание TiC приводит к снижению предела прочности при изгибе. В работе [15] сообщается о плазменно-искровом спекании композитов, армированных до 30 об. % TiC. При этом Ti₃SiC₂/TiC был получен путем дополнительного введения частиц ТіС размером порядка 2 мкм в исходную порошковую смесь сверх стехиометрического содержания ТіС, необходимого для образования Ti₃SiC₂. Авторами показано положительное влияние ТіС на износостойкость композита по сравнению с чистым Ti₃SiC₂.

Публикаций, посвященных исследованию влияния наноразмерных частиц ТіС на структуру и свойства композита Ti₃SiC₂/TiC, нами не найдено. В настоящей работе изучали влияние наноразмерного ТiC на структуру и свойства композиционного материала Ti₃SiC₂/TiC при искровом плазменном спекании композиции Ti-SiC-C.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных материалов использованы порошки титана ТПП-7 (<325 мкм, АВИСМА), карбида кремния 64С (<10 мкм, Волжский абразивный завод), коллоидно-графитового препарата C-1 (<4 мкм, Углерод), карбида титана (~80 нм). Нанопорошок ТіС получен авторами по методике, представленной в статье [16].

Смесь порошков 3Ti + 1,25SiC + 0,75С (мол.) модифицировали введением 1, 2, 4 мас. % наноразмерного TiC. Шихтовой состав образцов представлен в табл. 1.

После введения модифицирующей добавки шихта подвергалась механоактивации в планетарной мельнице САНД с отношением угловой скорости барабана к угловой скорости кюветы k = -0,39 и отношением радиуса планетарного вращения к радиусу кюветы n = 2,7. Частота вращения барабана 280 об/мин, частота вращения кюветы 740 об/мин.

Для уменьшения намола постороннего материала с оснастки были использованы титановые кюветы, для предотвращения окисления компонентов механоактивация проводилась в вакууме. В качестве мелющих тел использовались титановые цилиндры диаметром 8 и высотой 10 мм. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала составило 7,5:1. Продолжительность механоактивации составляла 3 ч в соответствии с ранее проведенными исследованиями [17].

Плазменно-искровое спекание (ИПС) проводили на установке Dr.Sinter SPS-1050b (SPS Syntex). Механоактивированную шихту поме-

Таблица 1. Состав экспериментальных смесей с наноразмерным карбидом титана

Номер	Порошок, мас. %				
образца	Ti	SiC	С	нано-ТіС	
1	33,33	41,67	25,00	0	
2	33,01	41,24	24,75	1	
3	32,69	40,84	24,51	2	
4	32,06	40,06	24,04	4	

щали в графитовую пресс-форму с изоляцией из графитовой бумаги, отделяющей спекаемый материал от оснастки. Графитовые пуансоны также были отделены от обрабатываемого материала графитовыми дисками. Внутренний диаметр графитовой матрицы составил 20 мм, наружный диаметр — 45 мм, высота — 35 мм. Боковую поверхность матрицы (кроме отверстия для контроля температуры) покрывали теплоизолирующим графитовым войлоком для снижения тепловых потерь. Механическую нагрузку (9,3 кН, соответствует давлению 30 МПа) прикладывали непосредственно перед началом нагрева, затем снимали после прекращения нагрева. Скорость нагрева составляла 80-100 град/мин, выдержка при 1400 °C — 5 мин. Параметры ИПС выбраны на основании ранее проведенных исследований [18]. Температуру контролировали при помощи оптического пирометра.

Плотность спеченных образцов определяли методом Архимеда согласно ГОСТ 2409–67. Шлифы для анализа готовили согласно ГОСТ 5639–82. Травление шлифов проводили травителем, состоящим из водного раствора плавиковой и азотной кислот в соотношении HNO₃, HF и H₂O как 1:1:3. Микроструктуру анализировали с помощью оптического микроскопа Axiovert 40MAT (Carl Zeiss) при увеличениях 50–1000 крат.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в Си K_{α} излучении. Расчет содержания фаз выполнен по методу полнопрофильного анализа с помощью ПО «PowderCell».

Твердость по Виккерсу определяли на образцах после шлифовки и полировки согласно ГОСТ 2999–75 на твердомере ТП-7р-1 при нагрузке 30 Н. Длину диагоналей отпечатков измеряли на оптическом микроскопе Axiovert 40MAT (Carl Zeiss). Трещиностойкость $K_{\rm Ic}$ рассчитывали по уравнению [19]:

$$K_{\rm Ic} = 0.016 \left(\frac{E}{HV}\right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right),$$

где *Е* — модуль Юнга; *HV* — твердость по Виккерсу; *P* — нагрузка при индентировании; *c* — длина от центра отпечатка до вершины трещины.

Испытания образцов на износостойкость проводили на машине трения СМЦ-2. Трение производили по схеме «диск-колодка» с частотой вращения 300 мин⁻¹ и нагрузкой 30 Н (материал диска сталь 40Х, диаметр 53 мм, площадь истирания образцов 0,30-0,50 см²). Износостойкость оценивали по изменению массы образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа процесса консолидации спрессованных смесей при ИПС исследовали их усадку (рис. 1). Начальная усадка (от начала нагрева до ~400 °C) связана с релаксацией механических напряжений, появившихся при механоактивации. При температурах от 800 до 1400 °C усадка обусловлена пластической деформацией и фазообразованием при реакционном спекании. При 1280–1300 °C на кривой усадки четко виден пик, связанный с расширением образца в результате образования промежуточных фаз силицидов титана, TiC и Ti₃SiC₂, что согласуется с данными [20].

Модифицирование нано-ТіС снижает температуру фазовых превращений. Также наблюдается изменение формы пика расширения образца: с увеличением содержания добавки пик сужается и становится более выраженным. Введение нано-ТіС уменьшает величину усадки на 8 % и снижает скорость усадки. В большей степени это проявляется на смесях с 1 мас. % нано-ТіС.

Подобным образом добавка влияет и на давление газов в рабочей камере установки: давление газа увеличивается на 30-60 %, в зависимости от содержания добавки (рис. 2). Материал с добавкой нано-ТіС по сравнению с составом, не содержащим добавок, обладает большим давлением паров, но меньшей усадкой. Максимальное давление газов наблюдается при 1280-1300 °С, что совпадает с температурным интервалом реакционного синтеза (см. рис. 1).







Рис. 2. Зависимость максимального давления газов в камере от количества добавки нано-ТіС при ИПС

Похожий характер зависимостей усадки и давления газов позволяет предположить наличие общей причины данных изменений. Оба параметра испытывают влияние процессов фазообразования. В диапазоне содержания наноразмерной добавки 1–2 % наблюдаются экстремумы у обоих параметров. Можно сделать вывод о влиянии данного содержания нано-ТіС на формирование Ti₃SiC₂ при ИПС. Рост давления паров может быть следствием большей скорости разложения TiC и испарения элементарного кремния в вакуум. Меньшая степень усадки связана, вероятно, с более интенсивным протеканием реакций синтеза новых фаз.

Рентгенофазовый анализ образцов после ИПС показал, что на всех дифрактограммах самый интенсивный пик при $2\theta = 39,6^{\circ}$ соответствует линии (104) Ti₃SiC₂ (рис. 3). Максимальная интенсивность (104) означает, как указано в [15], отсутствие какой-либо предпочтительной кристаллографической текстуры в образованной фазе Ti₃SiC₂. Интенсивность характерных линий TiC (111) и (200) повышается с увеличением доли нано-TiC в смесях при ИПС.

На рис. 4 показана гистограмма содержания фаз по расчетам в ПО PowderCell. Введение 1 мас. % нано-ТіС приводит к увеличению доли Ti₃SiC₂ и снижению доли TiC, при этом содержание промежуточной фазы Ti₅Si₃, появляющейся всегда при реакционном спекании выше 1100-1200 °C, минимально. Предположительно, частицы введенного нано-ТіС являются центрами нуклеации Ti₃SiC₂. Происходит увеличение скорости реакций разложения SiC и синтеза новых соединений. В результате снижается доля TiSi₂ и увеличивается количество Ti₃SiC₂.





48



Рис. 4. Содержание фаз в образцах после ИПС с различным количеством нано-ТіС в исходной смеси

На рис. 5 показана микроструктура некоторых спеченных образцов. Структура композита характеризуется пластинчатыми зернами Ti₃SiC₂ (цветные и темные) и агломерациями более мелких зерен ТіС (светлые). Структура образца с нано-ТіС отличается большим размером зерен Ti₃SiC₂ и меньшим количеством зерен TiC, что согласуется с результатами РСА.

На рис. 6 показано СЭМ-изображение излома образца Ti₃SiC₂/TiC с добавкой 2 % нано-TiC. Подобный излом характерен и для других образцов с содержанием нано-ТіС в исходных смесях. С помошью ЭПС-анализа выявлены основные фазы Ti₃SiC₂, TiC и промежуточные фазы Ti₅Si₃, Ti₅Si₃C_x. Карбосилицид титана характеризуется крупными гексагональными зернами со слоистой структурой, ТіС преимущественно агломерирован из мелкодисперсных зерен.

Для образования Ti₃SiC₂ в данной смеси соотношение компонентов оказалось наиболее оптимальным для получения максимального выхода Ti₃SiC₂. С увеличением содержания добавки нано-ТіС до 2 % происходит увеличение доли TiC и незначительный рост Ti₅Si₃. При дальнейшем увеличении содержания добавки доля Ti₃SiC₂ снижается, а содержание TiC и Ті₅Sі₃ увеличивается.

Таким образом, из смесей Ti-SiC-C, содержащих 1-2 % нано-ТіС, плазменно-искровым спеканием можно получить композиционный материал с минимальным содержанием промежуточной низкотемпературной фазы Ti₅Si₃.

С увеличением введения добавки нано-ТіС пористость возрастает (табл. 2). В целом все образцы с добавкой получились более пористые, что объясняется снижением усадки при спекании. Минимальная пористость отмечена у



Рис. 5. Микроструктуры образцов после ИПС: а — без добавки нано-ТіС; б — 1 % нано-ТіС



Рис. 6. СЭМ-изображение излома образца Ti₃SiC₂/TiC с добавкой 2 % нано-ТіС

Таблица 2. Своиства композита TI ₃ SIC ₂ /TIC							
Содержание нано-ТіС, %	Пористость, %	<i>HV,</i> ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Интенсивность износа, мкм/м			
0	1,8	6,84±0,22	9,35±0,83	0,0149			
1	3,5	6,27±0,26	$10,27\pm1,71$	0,0015			
2	3,5	6,78±0,76	-	0,0056			
4	5,6	7,12±0,36	$10,40\pm1,06$	0,0095			

образца без добавок. Влияние нано-ТіС на пористость можно объяснить двумя причинами. Во-первых, нано-ТіС повышает давление паров кремния за счет ускорения разложения SiC, что может приводить к образованию газовой пористости внутри структуры материала. Во-вторых, увеличивая скорость фазообразования и роста зерен новых фаз, нанодобавки могут повысить внутризеренную пористость.

При введении 1 % добавки нано-ТіС твердость образца понижается до минимума, при дальнейшем увеличении — твердость линейно повышается (см. табл. 2). Данные результаты можно объяснить тем, что при введении добавки нано-ТіС в количестве 1 % повышается содержание Ti₃SiC₂, обладающего минимальной твердостью из всех компонентов композиционного материала. Карбид титана имеет более высокую твердость, соответственно, при увеличении его содержания повышается общая твердость. Результаты испытаний на износостойкость показаны на рис. 7.

Добавки нано-ТіС практически не влияют на трещиностойкость — она остается на уровне



Рис. 7. Зависимость износа от пути трения образцов, содержащих различное содержание добавок нано-ТіС в смесях при ИПС, %: $\blacklozenge - 0$; $\blacksquare - 1$; $\blacktriangle - 2$; $\varkappa - 4$

Библиографический список

1. **Barsoum, M. W.** The $M_{(n+1)}AX_{(n)}$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates / *M. W. Barsoum //* Prog. Solid State Chem. — 2000. — Vol. 28. — P. 201-281. https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6.

2. **Sun**, **Z**. **M**. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds / Z. M. Sun // International Materials Reviews. -2011. -Vol. 56, Ne 3. -P. 143. DOI: 10.1179/1743280410Y.000000001.

3. **Ji**, **X.** Synthesis, characterization and tribological properties of High purity Ti_3SiC_2 nanolamellas / Z. Yi, D. Zhang, K. Wu, F. Chang, C. Li, H. Tang, H. Song // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 6219–6224. https://doi. org/10.1016/j.ceramint.2013.11.077.

4. *Shi*, *X*. Influence of Ti_3SiC_2 content on tribological properties of NiAl matrix self-lubricating composites / *X*. *Shi*, *M*. *Wang*, *W*. *Zhai*, *Z*. *Xu*, *Q*. *Zhang*, *Y*. *Chen* // Materials and Design. — 2014. — Vol. 55. — P. 93–103. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.060.

5. **Zhang, J.** Study of the interfacial reaction between Ti₃SiC₂ particles and Al matrix / J. Zhang, W. Liu, Y. Jin, S. Wu, T. Hu, Y. Li, X. Xiao // J. Alloys Compd. —

10 МПа·м^{1/2}, что является достаточно высоким показателем для керамического материала.

Образец с добавлением 1 % нано-ТіС имеет наименьший износ на всем пути трения (см. рис. 7). Максимальное содержание Ti₃SiC₂ в композиционном материале (с 1 % нано-ТіС в исходной смеси) повышает износостойкость композиционного материала за счет квазипластичности соединения со слоистой структурой. Кроме того, Ti₃SiC₂, подобно графиту, обладает эффектом самосмазывания, и материал с максимальным содержанием Ti₃SiC₂ имеет меньший износ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом плазменно-искрового спекания смесей 3Ti + 1,25SiC + 0,75C при 1400 °C получены образцы композиционного материала Ti₃SiC₂/TiC. Модифицирование нано-TiC исходных смесей снижает скорость усадки, температуру фазовых превращений и активирует синтез новых фаз.

Введение 1 мас. % нано-ТіС приводит к увеличению доли Ti_3SiC_2 от 74,8 до 85,2 %, снижению содержания ТіС от 21,9 до 14,7 % и промежуточной фазы Ti_5Si_3 от 3,3 до 0,1 %. Увеличение содержания нано-ТіС в смесях до 2–4 мас. % слабо влияет на фазовый состав композита Ti_3SiC_2/TiC .

Образцы с добавлением 1 мас. % нано-ТіС обладают более высокой износостойкостью по сравнению с материалами без добавки или с ее содержанием более 1 мас. %. Износостойкость увеличивается в 10 раз при практически неизменных твердости ($HV \approx 6,5$ ГПа) и трещино-стойкости ($K_{Ic} \approx 10$ МПа·м^{1/2}).

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-48-590547 р а.

2018. — Vol. 738. — P. 1–9. https://doi.org/10.1016/j. jallcom.2017.12.123.

6. *Al Anazi, F.* Synthesis and tribological behavior of novel Ag- and Bi-based composites reinforced with Ti₃SiC₂ / *F. Al Anazi, S. Ghosh, R. Dunnigan, S. Gupta //* Wear. — 2017. — Vol. 376/377. — P. 1074–1083. https:// doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.107.

7. *Jiang, X.* Microstructures and mechanical properties of Cu/Ti₃SiC₂/C/graphene nanocomposites prepared by vacuum hot-pressing sintering and hot isostatic pressing / *X. Jiang, W. Liu, Y. Li* [et al.] // Composites Part B. — 2018. — Vol. 141. — P. 203–213. https://doi.org/10.1016/j. compositesb.2017.12.050.

8. *Gupta, S.* On the tribology of the MAX phases and their composites during dry sliding: A review / *S. Gupta, M. W. Barsoum //* Wear. — 2011. — Vol. 271. — P. 1878–1894. https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.043.

9. *Wei, G. C.* Improvement in mechanical properties in SiC by the addition of TiC particles / *G. C. Wei, P. F. Becher* // J. Am. Ceram. Soc. — 1984. — Vol. 67. — P. 571–574.

10. *Wang, L. J.* Rapid reactive synthesis and sintering of submicron TiC/SiC composites through spark plasma

sintering / L. J. Wang, W. Jiang, L. D. Chen, S. Q. Bai // J. Am. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 87. — P. 1157–1160. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01157.x.

11. **Wakelkamp, W. J. J.** Phase relations in the Ti-Si-C system / W. J. J. Wakelkamp, F. J. van Loo, R. Metselaar // J. Eur. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 8. — P. 135. https://doi. org/10.1016/0955-2219(91)90067-A.

12. *Pierson, H. O.* Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics processing and applications / *H. O. Pierson.* — Noyes Publications, Westwood, NJ, USA,1996.

13. **Zhou, Y. C.** Microstructure of Ti_3SiC_2 prepared by the in-situ hot pressing/solid-liquid reaction process / Y. C. Zhou, Z. M. Sun, B. H. Yu // Z. Metallkd. -2000. -Vol. 91. -P. 937–941.

14. *Tian, W.* Synthesis, microstructure and mechanical properties of Ti_3SiC_2 -TiC composites pulse discharge sintered from Ti/Si/TiC powder mixture / *W. Tian, Z. Sun, H. Hashimoto, Y. Du* // Materials Science and Engineering A. — 2009. — Vol. 526. — P. 16–21. http:// dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.08.029.

15. *Ghosh, N. C.* Microstructure and wear behavior of spark plasma sintered Ti_3SiC_2 and Ti_3SiC_2 -TiC composites / *N. C. Ghosh, S. P. Harimkar* // Ceram. Int. -2013. - Vol. 39. - P. 4597–4607. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.058.

16. *Kul'met'eva, V. B.* Production of powder of titanium carbide / *V. B. Kul'met'eva* // Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika. — 2004. — № 7. — P. 23–26.

17. *Kachenyuk, M. N.* Effect of mechanical activation on a mixture for synthesizing titanium silicon carbide / *M. N. Kachenyuk, V. G. Gilev, A. A. Smetkin //* Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59. — P. 257. https://doi. org/10.1007/s11148-018-0218-0.

 Antsiferov, V. N. Features of compaction and phase formation in the Ti-Si-C system during plasmaarc sintering / V. N. Antsiferov, M. N. Kachenyuk, A. A. Smetkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015.
Vol. 56, № 2. — P. 168–171. DOI:10.1007/s11148-015-9806-4 http://link.springer.com/article/10.1007/s11148-015-9806-4.

19. *Anstis, G. R.* A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements / *G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 1981. — Vol. 64, № 9. — P. 533–538. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981. tb10320.x.

20. *Hashimoto, H.* Morphological evolution during reaction sintering of Ti, SiC and C powder blend / *H. Hashimoto, Z. M. Sun, S. Tada //* J. Alloys Compd. — 2007. — Vol. 441, № 1/2. — P. 174–180. DOI: 10.1016/j. jallcom.2006.08.339.

Получено 06.11.19 © М. Н. Каченюк, В. Б. Кульметьева, А. А. Сметкин, 2020 г.



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ