Д. т. н. **В. Н. Анциферов** (✉), к. т. н. **М. Н. Каченюк**, к. т. н. **А. А. Смёткин**

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

УДК 621.762.04

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УПЛОТНЕНИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ti–SiC–C ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИИ

Представлены результаты исследования уплотнения и фазообразования в механоактивированной порошковой системе на основе титана, карбида кремния и углерода при различных параметрах плазменно-искрового спекания. Показано, что плазменно-искровое спекание механоактивированной смеси 3Ti–1,25SiC–0,75C в мольном соотношении при 1300 °С обеспечивает формирование плотного материала, содержащего максимальное количество карбосилицида титана. Консолидированный материал состоит из ламеллярной структуры Ti_3SiC_2 и микрокристаллических зерен Ti_xC_y.

Ключевые слова: *карбосилицид титана, плазменно-искровое спекание, фазообразование, структура, твердость.*

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития техники выдвигает все более сложные требования к материалам, работающим в условиях высоких температур и давлений, высокого вакуума, в различных агрессивных средах. Композиционные материалы со слоистой структурой к настоящему моменту рассматриваются наиболее приемлемой альтернативой износостойким металлическим сплавам и покрытиям. Одним из новых и перспективных функциональных материалов для изготовления деталей и изделий, подвергающихся интенсивному износу в процессе эксплуатации, является карбосилицид титана Ti_3SiC_2, обладающий слоистым строением и вследствие этого необычными полезными свойствами.

Карбосилициду титана присущи свойства как керамики, так и металла. Подобно металлам он обладает отличной электро- и теплопроводностью, обрабатываемостью, высоким модулем Юнга и умеренной прочностью при изгибе, стойкостью к термоудару и высоким температурам. Также тернарный карбосилицид титана дублирует некоторые свойства керамики: хорошее сопротивление окислению до 1400 °С, относительно низкую плотность (~4,52 г/см^3) и высокую (~1700 °С) температуру разложения. Наиболее подробно описание физико-механических и химических свойств представлены M. W. Barsoum и др. [1–5].

Достаточно большое количество исследований направлено в последнее время на изучение различных методов механоактивации и консолидации порошковых композиций для получения композиционных материалов на основе Ti_3SiC_2 [6–11]. Примером исходных смесей являются такие варианты, как TiH_2/Si/C, Ti/Si/C, Ti/SiC/C, Ti/Si/TiC и TiC/Si.

Цель проведенных исследований заключалась в изучении процессов уплотнения и фазообразования механоактивированной смеси состава Ti–SiC–C при плазменно-искровом спекании.

✉
В. Н. Анциферов
E-mail: director@pm.pstu.ac.ru

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Для получения композиционных материалов на основе карбосилицида титана использовали порошок титана ТПП-7 фракции <0,325 мм, порошок технического карбида кремния фракции <10 мкм, порошок углерода С-1. Механоактивацию шихты проводили в планетарной мельнице «Санд» при частоте вращения барабана от 280 мин$^{-1}$ в атмосфере вакуума (P < 10 Па) на протяжении 3 ч. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала 7,5 : 1,0. Для исключения загрязнения материала при размоле использовали оснастку, изготовленную из титана.

Плазменно-искровое спекание порошковых композиций проводили на установке «Dr. Sinter SPS-1050b» в графитовой пресс-форме, обрабатываемый материал отделен от графитовой оснастки молибденовой фольгой. Температура варьировалась в пределах 1200–1300 °С, изотермическая выдержка составляла 1, 5 и 25 мин, давление 30 МПа. Температуру измеряли пирометром на внешней стороне графитовой матрицы, обернутой для уменьшения тепловых потерь и выравнивания температуры графитовым войлоком. Средняя скорость нагрева 80 °С/мин. Величина тока для образцов диаметром 20 мм 1100–1300 А в зависимости от конечной температуры спекания.

Плотность и пористость консолидированных образцов определяли гидростатическим взвешиванием по стандартной методике [12]. Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков и материалов на их основе проводили на дифрактометре XRD-6000 (фирма «Shimadzu») в λ-Co излучении. Содержание фаз рассчитывали при помощи ПО «PowderCell».

Шлифы для исследования микроструктуры готовили по методике, представленной в публикации [13]. Травление проводили в течение 2–5 мин универсальным водным раствором плавиковой и азотной кислоты при соотношении HNO_3 : HF : H_2O, равном: 1 : 1 : 3 [14]. Микроструктуру материалов исследовали на сканирующих электронных микроскопах «Ultra-55» (Carl Zeiss) и «Phenom» (FEI) в режимах вторичных электронов. Элементный анализ выполнен с помощью энергодисперсионного спектрометра «Inca Energy 450». Твердость по Виккерсу определяли на микротвердомере ПМТ-3 по стандартной методике при нагрузке 50 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для исследования синтеза карбосилицида титана использовали механоактивированную в планетарной мельнице смесь порошков титана, карбида кремния и углерода в мольном соотношении 3Ti–1,25SiC–0,75C. В этом составе титан и углерод находятся в стехиометрическом соотношении, кремний — в избытке на 25 % (относительно формулы карбосилицида титана Ti_3SiC_2). Избыток кремния необходим, поскольку при термообработке в вакууме происходит его испарение в рабочее пространство печи. Кроме того, в работе [15] показано, что испарение избыточного кремния — необходимое условие синтеза карбосилицида титана при реакционном спекании компонентов.

Механоактивация в планетарной мельнице позволяет, во-первых, равномерно перемешать исходные компоненты, во-вторых, повысить их реакционную способность. Образцы, полученные на основе механоактивированной шихты, имеют плотность, близкую к теоретической, уже при температуре горячего прессования 1400 °С [16], тогда как уплотнение малодефектного карбосилицида титана, полученного реакционным спеканием, требует значительно более высоких температур или применения спекающих добавок [7].

Шихта после механоактивации характеризуется средним размером частиц 4 мкм, удельной поверхностью около 5 м^2/г и неизменным фазовым составом (титан, карбид кремния, линии углерода сливаются с фоном).

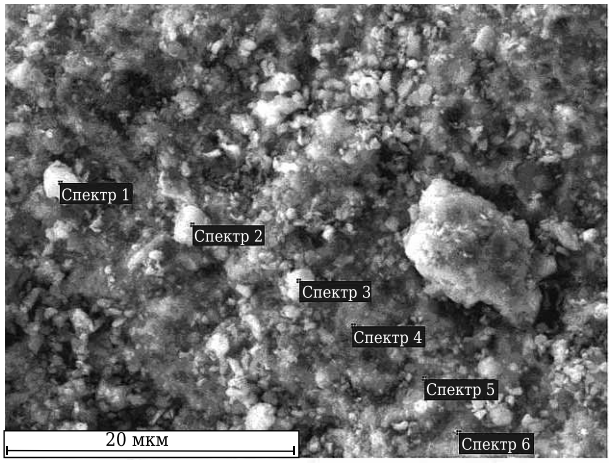
На рис. 1 изображена шихта после механоактивации. Согласно рентгеноспектральному микроанализу шихта состоит из композиционных частиц различного состава. Во всех точках анализа в массовых долях представлены титан и различное количество кремния и углерода. Шихта содержит в основном мелкую фракцию и незначительное количество частиц размером 10–20 мкм.

При плазменно-искровом спекании (ПИС) вследствие пропускания электрического тока через материал и оснастку происходит их разогрев. При одновременном воздействии приложенного механического давления происходит уплотнение порошкового материала, начинают протекать различного типа реакции синтеза соединений.

Изменение плотности и пористости образцов показано на рис. 2, *а*, *б*. Плотность материала интенсивно увеличивается до 1300 °С, затем рост замедляется, а при выдержке 1 мин наблюдается незначительный спад (около 0,01 г/см^3, что сравнимо с точностью определения плотности). Пористость образцов снижается при повышении как температуры, так и продолжительности выдержки. Однако при повышении температуры спекания от 1300 до 1400 °С пористость практически не снижается, некоторое увеличение абсолютной плотности обусловлено изменением фазового состава: увеличивается содержание карбида титана, имеющего большую плотность. Материал, обладающий минимальной относительной пористостью (~2 %), получен при 1300 и 1400 °С и выдержке 25 мин.

Фазовый состав образцов изменяется в зависимости от температуры и продолжительности высокотемпературной выдержки (рис. 3).

При 1200 °С и минимальной выдержке образец содержит только 25 % карбосилицида титана



Спектр*	C	Si	Ti	Итог
1	51,15	31,40	17,45	100,00
2	47,83	33,30	18,86	100,00
3	48,16	35,33	16,51	100,00
4	20,10	6,90	73,01	100,00
5	15,40	3,59	81,00	100,00
6	8,58	0,73	90,68	100,00
Среднее	31,87	18,54	49,59	100,00

* Спектры используются в статистической обработке.

Рис. 1. Микроструктура (СЭМ) и результаты рентгеноспектрального анализа порошковой смеси 3Ti–1,25SiC–0,75C после механоактивации

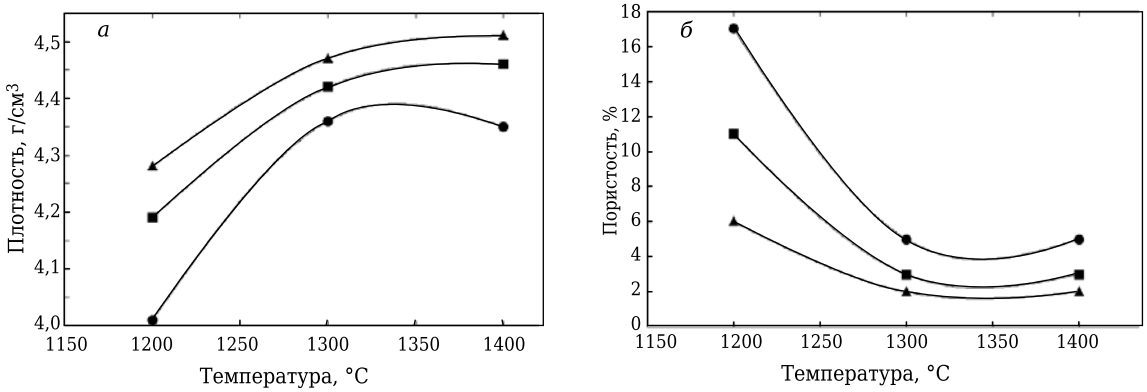


Рис. 2. Плотность (*а*) и пористость (*б*) образцов на основе порошковой композиции 3Ti–1,25SiC–0,75C после ПИС образцов в зависимости от температуры спекания и продолжительности высокотемпературной выдержки, мин: ● — 1; ■ — 5; ▲ — 25

(остальное — карбид титана). При увеличении продолжительности выдержки доля карбосилицида титана растет, что свидетельствует о невысокой скорости его образования при данной температуре.

При повышении температуры до 1300 °С содержание карбосилицида титана увеличивается. При этой температуре увеличение продолжительности выдержки также повышает содержание фазы Ti_3SiC_2, однако в значительно меньшей степени, чем при 1200 °С.

При 1400 °С материал содержит практически такое же количество Ti_3SiC_2, однако в данном случае увеличение продолжительности выдержки приводит к сокращению его доли. Этот факт свидетельствует о том, что при 1400 °С начинается разложение карбосилицида титана, т. е. температура слишком высока для синтеза. Таким образом, максимальным содержанием фазы Ti_3SiC_2 обладает материал, полученный при 1300 °С и выдержке 25 мин.

Микротвердость изменяется от 7 ГПа для образцов с максимальным содержанием фазы Ti_3SiC_2 до 20 ГПа для образцов с минимальным ее содержанием.

Микроструктура образца, спеченного при 1300 °С и выдержке 25 мин, представлена на рис. 4. Образцы содержат два основных структурных элемента: зерна карбосилицида титана ламеллярного строения размерами от 1 до 10 мкм и зерна карбида титана размерами от 0,5 до 10 мкм. Микроструктура неоднородная, встречаются области с равномерным распределением карбосилицида и карбида титана, а также с преимущественным содержанием одной из фаз.

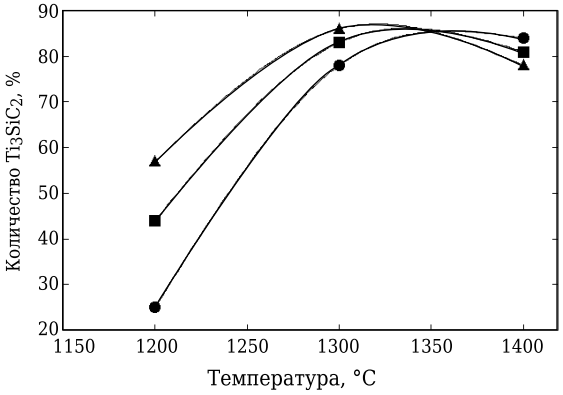


Рис. 3. Содержание карбосилицида титана после ПИС образцов в зависимости от температуры спекания и продолжительности высокотемпературной выдержки, мин: ● — 1; ■ — 5; ▲ — 25

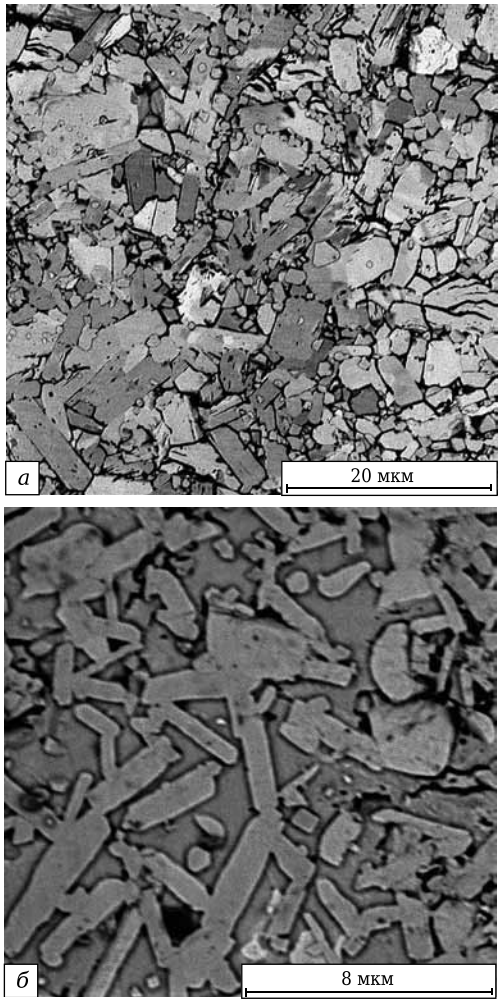


Рис. 4. Изображение (СЭМ) поверхности материала после ПИС при 1300 °С: *а* — ×5000; *б* — ×15000 (разные области)

Для образца, спеченного при температуре ПИС 1300 °С, характерна локализация включений, имеющих сложную форму.

В областях, подвергшихся воздействию индентора, наблюдаются расслоившиеся и деформированные зерна карбосилицида титана (рис. 5). Заметно квазипластическое поведение зерен — изгибание пакета за счет образовавшихся микротрещин без сплошного разрушения зерна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При повышении температуры ПИС до 1300 °С происходит интенсивный рост плотности материала. Дальнейшее повышение температуры лишь незначительно повышает плотность и снижает пористость. Увеличение времени выдержки также способствует уменьшению пористости. Наименьшая достигнутая пористость 2 %.

Повышение температуры до 1300 °С увеличивает содержание фазы Ti_3Si_2, дальнейшее повышение температуры до 1400 °С при малой выдержке также приводит к росту количества карбосилицида титана. Однако продолжительная выдержка при 1400 °С уменьшает количество Ti_3SiC_2.

Микротвердость изменяется от 7 до 20 ГПа в зависимости от содержания карбосилицида титана.

Микроструктура содержит зерна карбосилицида титана столбчатой формы и зерна карбида титана равноосной формы.

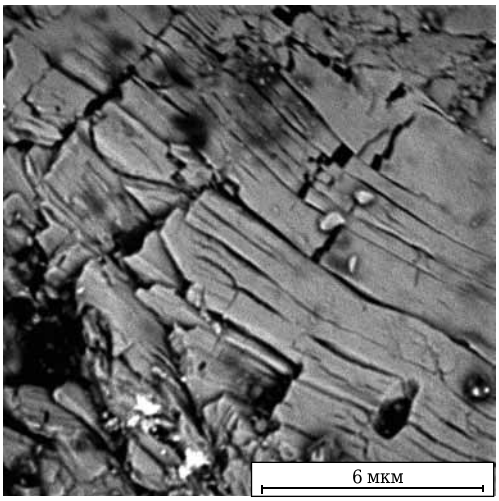


Рис. 5. Расслоение зерен карбосилицида титана в области локальной деформации. ×18000

* * *

Результаты, отраженные в публикации, получены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта ФЦП, государственная регистрация № 114102340083, соглашение № 14.574.21.0065 (отчет о ПНИ, разделы 4–9). Проект выполняется в Пермском национальном исследовательском политехническом университете.

Библиографический список

1. ***Barsoum, M. W.*** The M_N+1AX_N: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates / *M. W. Barsoum* // Prog. Solid St. Chem. — 2000. — Vol. 28. — P. 201–281.

2. ***Sarkar, D.*** Understanding the fretting wear of Ti_3SiC_2 / *D. Sarkar, B. V. Manoj Kumar, B. Basu* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 26, № 13. — P. 2441–2452.

3. ***Barsoum, M. W.*** Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 / *M. W. Barsoum, T. El-Raghy* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 7. — P. 1953–1956.

4. ***Barsoum, M. W.*** Thermal properties of Ti_3SiC_2 / *M. W. Barsoum, T. El-Raghy, C. J. Rawn* [et al.] // J. Physics and Chemistry of Solids. — 1999. — Vol. 60, № 4. — P. 429—439.

5. ***Barsoum, M. W.*** Formation and thermal stability of amorphous Ti–Si–C alloys / *M. W. Barsoum, D. Brodkin, T. El-Raghy* // Scripta Materialia. — 1997. — Vol. 36, № 5. — P. 535–541.

6. ***Chen, Deqiang.*** Rapid synthesis of TiC/Ti_3SiC_2 composites by laser melting / *Deqiang Chen, Xiangjun Tian, Huaming Wang, Zheng Huang* // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2014. — Vol. 47. — P. 102–107.

7. ***Надуткин, А. В.*** Керамические композиты на основе Ti_3SiC_2 для изделий сложной формы / *А. В. Надуткин, П. В. Истомин, Ю. И. Рябков* [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. — 2007. — № 1. — С. 50–56.

8. ***Gao, N. F.*** Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive HIP / *N. F. Gao, Y. Miyamoto, D. Zhang* // J. Materials Science. — 1999. — Vol. 34, № 18. — P. 4385–4392.

9. ***Sun, Z. M.*** Ternary compound Ti_3SiC_2. Part I: pulse discharge sintering synthesis / *Z. M. Sun, Z. F. Zhang, H. Hashimoto* [et al.] // Materials Transactions. — 2002. — Vol. 43, № 3. — P. 428–431.

10. ***El Saeed, M. A.*** Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties of sintered Ti_3SiC_2 powders / *M. A. El Saeed, F. A. Deorsola, R. M. Rashad* // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2013. — Vol. 41. — P. 48–53.

11. ***Meng, F.*** Investigation of formation mechanism of Ti_3SiC_2 by self-propagating high-temperature synthesis / *F. Meng, B. Liang, M. Wang* // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. — 2013. — Vol. 41. — P. 152–161.

12. ГОСТ 2409–95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения.

13. ***Лившиц, Б. Г.*** Металлография / *Б. Г. Лившиц.* — М. : Металлургия, 1996. — 236 с.

14. ***Беккерт, М.*** Способы металлографического травления : справочник / *М. Беккерт, Х. Клемм.* — М. : Металлургия, 1988. — С. 198, 199.

15. ***Истомин, П. В.*** Получение Ti_3SiC_2 / *П. В. Истомин, А. В. Надуткин, Ю. И. Рябков* [и др.] // Неорганические материалы. — 2006. — № 42. — С. 250–255.

16. ***Каченюк, М. Н.*** Получение композиционного материала на основе Ti_3SiC_2 методом механосинтеза / *М. Н. Каченюк* // Вопросы материаловедения. — 2008. — № 2. — С. 210–218. ■

Получено 27.11.14
© В. Н. Анциферов, М. Н. Каченюк, А. А. Смёткин, 2015 г.