НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 986–990

УДК 544.452:544.3.01

СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗЫ Ti_3AlC_2, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

© 2021 г. А. Д. Прокопец[1], П. М. Бажин[1, *], А. С. Константинов[1], А. П. Чижиков[1], П. А. Столин[1]

[1]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

**e-mail: bazhin@ism.ac.ru*

Поступила в редакцию 18.02.2021 г.
После доработки 18.05.2021 г.
Принята к публикации 18.05.2021 г.

В настоящей работе методом свободного СВС-сжатия из исходных порошков титана, алюминия и углерода был получен слоистый композиционный материал на основе MAX-фазы Ti_3AlC_2 на сплаве Ti–6Al–4V. Изучена особенность строения и фазовый состав материала, измерены микротвердость и модуль упругости. Проведен сравнительный анализ полученных результатов и показано влияние времени задержки перед приложением давления (1 и 5 с) на структуру и свойства слоистого композиционного материала.

Ключевые слова: слоистый композиционный материал, свободное СВС-сжатие, MAX-фаза, керамика

DOI: 10.31857/S0002337X2109013X

ВВЕДЕНИЕ

В промышленности широкое применение нашли слоистые композиционные материалы (**СКМ**), которые обладают высокой твердостью, механической прочностью, химически инертны, могут работать под воздействием интенсивных термических и механических напряжений, характеризуются высокой устойчивостью к усталостным нагрузкам, высокотемпературной ползучести и тепловому удару [1–3].

Применение СКМ позволяет не только повысить надежность и долговечность деталей, но и существенно сократить расход материалов, снизить энергоемкость и металлоемкость, расходы на техническое обслуживание, производство запчастей и ремонт оборудования. СКМ применяют в машиностроении, авиастроении, приборостроении, химической и нефтехимической промышленностях и ряде других отраслей. Их используют в качестве несущих конструкций, переходников, приспособлений и деталей, обладающих специальными свойствами [4, 5].

В последнее время внимание привлекли СКМ на основе MAX-фаз. MAX-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрией $M_{n+1}AX_n$ (n = 1, 2, 3...), где M – легкий переходный металл, A – элемент группы IIIA или IVA, X – углерод и/или азот [6–9]. MAX-фазы привлекают все больше внимания из-за уникального сочетания свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Материалы на основе MAX-фаз обладают малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, повышенным модулем упругости, превосходной стойкостью к высокотемпературному окислению и коррозии, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000°C и выше [10–12]. Благодаря этим уникальным свойствам MAX-фазы перспективны для применения в деталях, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, например: электрических контактах, подшипниках, нагревательных элементах, теплообменниках, пресс-оснастках, в качестве высокотемпературной керамики, защитных покрытиях и для высокотемпературных структурных применений [6].

Одной из самых интересных MAX-фаз является Ti_3AlC_2, обладающая высокими модулем Юнга, степенью вязкости разрушения и прочностью на изгиб [13, 14]. Основными методами получения СКМ на основе MAX-фаз являются: прессование или экструзия порошковой массы, прокатка заготовок в валках, литье суспензии на движущуюся ленту-подложку, сварка взрывом, искровое плазменное спекание, горячее прессование и др.

[15]. Однако традиционные методы для изготовления слоистых композитов имеют недостатки: значительные энергетические затраты, сложность и многостадийность технологических циклов.

В данной работе для получения слоистых материалов на основе MAX-фаз предложен новый энергоэффективный метод свободного СВС-сжатия, сочетающий процессы горения и сдвигового высокотемпературного деформирования материалов [4]. Сущность СВС-сжатия заключается в уплотнении и формовании синтезированного материала под действием постоянного давления порядка 10–50 МПа без использования специальных пресс-форм [9]. В процессе свободного СВС-сжатия под действием сжимающих напряжений материал деформируется перпендикулярно нагрузке. Свободное прессование позволяет получать СКМ с варьируемыми размерами, в т. ч. с отношением высоты к диаметру исходной заготовки свыше 2, при использовании гидравлических прессов с малым усилием [16]. Главным преимуществом метода свободного СВС-сжатия является использование напряженного состояния и сдвигового высокотемпературного деформирования, которые позволяют снизить вероятность возникновения макротрещин и пор в деформированном материале [17].

Достоинства свободного СВС-сжатия как метода получения СКМ по сравнению с традиционными методами порошковой металлургии состоят в следующем: традиционные технологии включают большое число операций (до 50), многие из которых сложны, энергоемки и длительны (десятки часов). Метод свободного СВС-сжатия практически не требует энергетических затрат, в нем значительно сокращено число вспомогательных технологических операций (до 5), для него характерны малое время процесса (10–20 с), отсутствие необходимости высоких усилий при деформировании и энергозатрат на внешний нагрев заготовки, использование простого оборудования [18]. Данные факторы обуславливают принципиальные различия в механизмах и кинетике структурообразования по сравнению с традиционными печными методами [19]. Метод СВС-сжатия одновременно обеспечивает получение и его соединение с подложкой за десятки секунд в одну технологическую стадию на одном технологическом оборудовании [20].

Цель настоящей работы – получение методом свободного СВС-сжатия СКМ на основе MAX-фазы Ti_3AlC_2 на титановом сплаве Ti–6Al–4V, исследование влияния технологического параметра процесса (времени задержки перед приложением давления) на особенности строения и фазового состава полученного материала, а также изучение его механических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов были использованы порошки титана (99.1%, 45 мкм), алюминия (99.5%, 5 мкм), углерода (99.1%, 1 мкм) в соотношении (мас. %): 64.2Ti, 27.1Al, 8.7C. В качестве материала подложки был выбран сплав Ti–6Al–4V. Порошки были предварительно просушены в течение 5–7 ч и смешаны в шаровых мельницах со скоростью вращения барабана 0.57–0.67 об./с при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение 24 ч. Далее на гидравлическом прессе холодным односторонним прессованием под давлением 5 МПа были получены цилиндрические шихтовые заготовки диаметром 30, высотой 17 мм, массой 30 г с относительной плотностью 0.6. Полученная шихтовая заготовка была нагрета до 300°C и размещена в середине титановой подложки диаметром 70 и толщиной 4 мм. Затем осуществлялась инициация волны горения в режиме СВС в верхней части заготовки при прохождении электрического тока через W-образную вольфрамовую спираль. После прохождения волны горения в режиме СВС при заданном времени задержки (5 с) осуществлялось сжатие материала плунжером пресса под давлением 10 МПа.

Микротвердость и модуль Юнга измеряли на микротвердомере марки MHTX S/N: 01-2476 при максимальной нагрузке 3 Н, скорости приложения нагрузки 4000 нм/мин с выдержкой при максимальной нагрузке 15 с. Анализ микроструктуры осуществляли с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (**СЭМ**) сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultraplus, рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA, количественный фазовый состав рассчитывали методом корундовых чисел.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно РФА (рис. 1, дифрактограмма *2*), на поверхности полученного материала в результате синтеза и последующего сдвигового деформирования образуются две MAX-фазы: Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC с общим количеством 85 мас. % (табл. 1). Помимо MAX-фаз, обнаружены карбидная TiC и интерметаллидная $TiAl_3$ фазы. При сравнении с материалом, полученным при меньшем времени задержки в работе [16] (1 с, рис. 1, дифрактограмма *1*), обнаружено, что общая доля MAX-фаз снижается до 70%, при этом доля Ti_2AlC увеличивается до 10 мас. %. С увеличением времени задержки доля карбидной фазы снижается примерно в 2.5 раза – до 8 мас. %. Также установлено, что при увеличении времени задержки происходит образование интерметаллида $TiAl_3$ вместо метастабильной фазы Ti_5Al_{11}. Таким образом, время задержки пе-

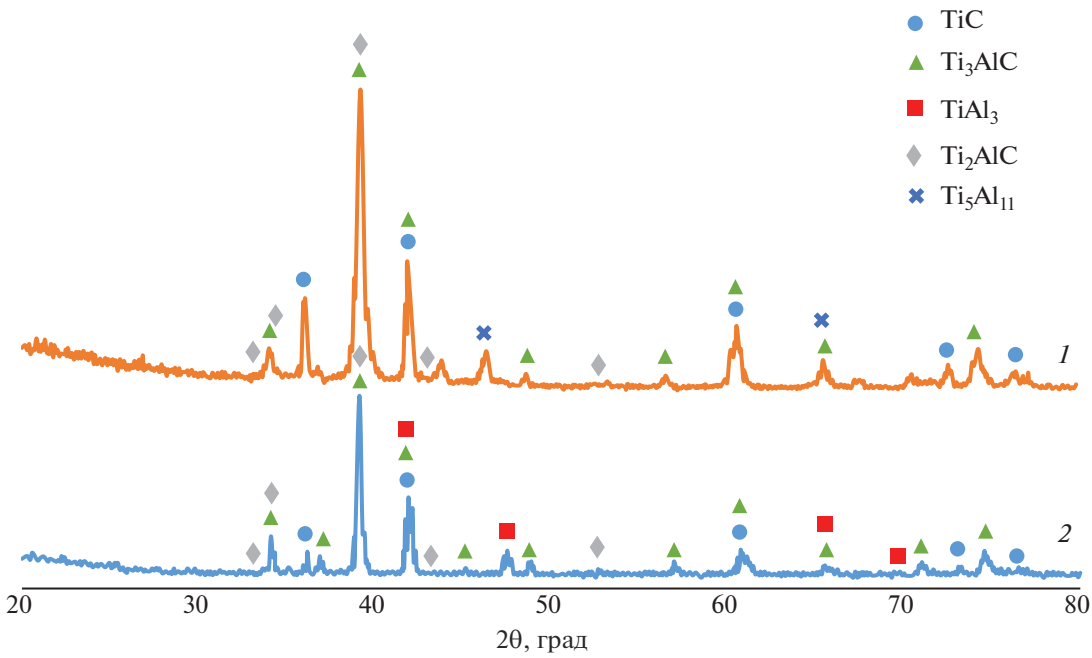

Рис. 1. Дифрактограммы поверхности материала, полученного при времени задержки 1 (*1*) [16], 5 с (*2*).

ред прессованием является наиболее важным технологическим параметром, определяющим конечный фазовый состав СВС-материалов.

Как известно, образование MAX-фаз происходит в температурном интервале 1350–1500°C [1], поэтому максимальное нахождение синтезируемого материала в данном температурном интервале способствует увеличению содержания MAX-фаз и снижению содержания побочных продуктов в виде интерметаллидов и карбидов титана. При более раннем сжатии материала после прохождения волны горения он находится меньшее время в указанном температурном интервале за счет более раннего контакта с плунжером пресса и связанного с этим более интенсивного теплоотвода. Поэтому в синтезированном материале при времени задержки 1 с размер пластинчатых зерен MAX-фазы составил 8.6 × 0.8 мкм [16], а при увеличении времени задержки до 5 с – 10.5 × 1.6 мкм. При малых временах задержки контакт синтезированного материала с плунжером пресса наступает раньше, что значительно снижает температуру всего образца. Это приводит к тому, что образовавшиеся зерна MAX-фазы не успевают вырасти. С увеличением времени задержки кондуктивный отвод тепла снижается за счет более позднего контакта с плунжером пресса, что приводит к росту зерен.

Как показали результаты СЭМ, синтезированный материал состоит из трех основных слоев. Верхний слой (область 1, рис. 2), согласно результатам РФА, состоит из зерен MAX-фаз, интерметаллида и карбида титана (табл. 1). Содержание карбидных зерен по мере приближения к подложке снижается, а доля MAX-фаз и интерметаллида повышается. Второй слой (область 2) представляет собой переходную зону между композиционным материалом и титановой подложкой, в которой, согласно концентрационным кривым, увеличивается доля алюминия и снижается концентрация титана, что указывает на образование интерметаллидной фазы (рис. 2). Третий слой (область 3) представляет собой подложку Ti–6Al–4V.

Рассмотрим более детально слои, примыкающие к подложке. Область 1 представляет собой слой СКМ, включающий иглоподобные зерна

Таблица 1. Фазовый состав полученных материалов в зависимости от времени задержки

Время задержки, с	*C*, мас. %				
	Ti_3AlC_2	Ti_2AlC	$TiAl_3$	Ti_5Al_{11}	TiC
1 [16]	60	10	–	10	20
5	80	5	7	–	8

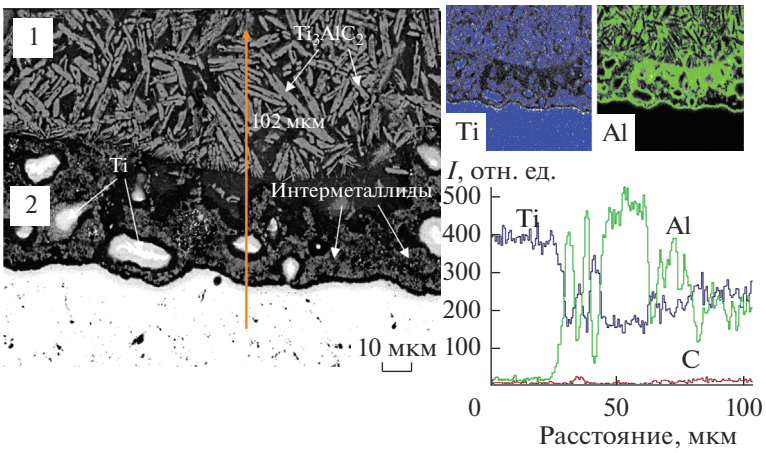

Рис. 2. Микроструктура переходной области и концентрационные кривые химических элементов.

MAX-фазы состава Ti_3AlC_2 со средним размером 10.5 × 1.6 мкм. В процессе свободного СВС-сжатия для ниже расположенных слоев теплопотери снижаются, что приводит к увеличению времени нахождения синтезированного материала при температуре образования MAX-фазы, в результате ее доля увеличивается и снижается содержание карбидных и интерметаллидных включений. Область 2 содержит округлые включения титана.

Характерной особенностью материала, полученного с увеличенным временем задержки (5 с), по сравнению с материалом, полученным при времени задержки 1 с [16], является расплавление поверхности титановой подложки за счет более длительного времени ее контакта со сгоревшей заготовкой. При приложении давления частично расплавленный титан перемещается в поровое пространство синтезированного материала, что подтверждается концентрационными кривыми. Учитывая, что в зоне расплава титана в избытке, после кристаллизации он остается в виде округлых включений со средними размерами 8 мкм, по границам которых расположен алюминий. Данный факт говорит о диффузионном механизме образования интерметаллида. СВС протекает через плавление исходных порошков титана и алюминия, которые образуют между собой интерметаллид алюминида титана. Продукты синтеза, находящиеся в жидком состоянии, под действием давления и силы гравитации через поровое пространство синтезированного материала перемещаются к титановой подложке. Таким образом вблизи титановой подложки (область 3) наблюдается максимальное содержание интерметаллида. Толщина переходной зоны между материалом и подложкой составляет 50–80 мкм.

Таблица 2. Механические характеристики поверхности СКМ

Время задержки, с	1	5
Микротвердость, *HV*	959.4	893.3
	901.3	802.6
	955.6	1051.3
	1044.3	782.6
	958.1	858.3
	963.6*	877.6*
Модуль Юнга, ГПа	254.3	190.7
	243.5	180.0
	243.1	214.2
	250.5	172.7
	240.8	189.9
	246.5*	189.5*

* Среднее значение по пяти экспериментам.

В данной работе были проведены измерения микротвердости и модуля Юнга поверхности образцов (зона 1 на рис. 2), полученных при времени задержки перед приложением давления 5 с. Был проведен сравнительный анализ данных характеристик с образцами, полученными при времени задержки перед прессованием 1 с в процессе свободного СВС-сжатия [16] (табл. 2).

Установлено, что для образцов, полученных при меньшем времени задержки (1 с), значения механических характеристик выше по сравнению с образцами, полученными при увеличенном времени задержки (5 с), что подтверждает увеличение содержания упрочняющих фаз на поверхности полученного материала. Наличие карбидной и интерметаллидной фаз в материале на основе MAX-фазы позволило увеличить его твердость до 2 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом свободного СВС-сжатия при давлении 10 МПа на титановом сплаве Ti–6Al–4V получен СКМ на основе MAX-фазы Ti_3AlC_2, упрочненный карбидной и интерметаллидной фазами. Установлено, что по мере приближения к титановой подложке доли MAX-фазы и интерметаллидной фазы увеличиваются, а доля карбида титана снижается.

Варьируя время задержки перед приложением давления, можно регулировать структуру и фазовый состав СКМ. Увеличение времени задержки приводит к созданию более благоприятных условий для образования MAX-фазы Ti_3AlC_2 (ее доля повышается до 80 мас. %) и снижению карбидной фазы в материале до 2.5 раз. Со снижением времени задержки твердость поверхности СКМ увеличивается с 877.6 до 963.6 *HV*, а модуль упругости увеличивается с 189.5 до 246.5 ГПа.

Установлена возможность и перспективность использования метода свободного СВС-сжатия как нового способа получения СКМ Ti–Al–C. Преимуществом данного метода является тот факт, что синтез материала осуществляется между исходными реагентами в процессе горения, а образование слоистой структуры обеспечивается сочетанием давления со сдвигом в одном технологическом цикле на одной установке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang Q., Zhao D., Li M., Ren F., Duan C., Zhao Z., Wang Y.* Preparation and Anisotropic Tribological Properties of MoAlB/Al Laminated Composites // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 4. P. 5028–5037.
2. *Cui X.P., Ding H., Zhang Y.Y., Yao Y., Fan G.H., Huang L.J.* Fabrication, Microstructure Characterization and Fracture Behavior of a Unique Micro-Laminated TiB–TiAl Composites // J. Alloys Compd. 2019. № 775. P. 1057–1067.
3. *Taotao A., Yanhan F., Zhifeng D., Wenhu L., Xiaoming F., Xinqiang Y., Qunfei N.* Enhanced Toughness and Strength of Multi-Laminated TiAl Composite Sheets Reinforced by Periodic Titanium Alloy Layers and Carbides Particles // Mater. Express. 2018. V. 8. № 4. P. 361–367.
4. *Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Chizhikov A.P., Pazniak A.I., Kostitsyna E.V., Prokopets A.D., Stolin A.M.* Laminated Cermet Composite Materials: The Main Production Methods, Structural Features and Properties (Review) // Ceram. Int. 2020. V. 47. № 2. P. 1513–1525.
5. *Ковтунов А.И.* Слоистые композиционные материалы. Томск: Изд-во ТГУ, 2017. С. 75.
6. *Sokol M., Natu V., Kota S., W. Barsoum M.* On the Chemical Diversity of the MAX Phases // Trends Chem. 2019. V. 1. № 2. P. 210–223.
7. *Lyu J., Kashkarov E.B., Travitzky N., Syrtanov M.S., Lider A.M.* Sintering of MAX-Phase Materials by Spark Plasma and Other Methods // J. Mater. Sci. 2020. V. 56. № 3. P. 1980–2015.
8. *Сметкин А.А., Майорова Ю.К.* Свойства материалов на основе MAX-фаз (обзор) // Вестник ПНИПУ. 2015. Т. 17. № 4. С. 120–138.
9. *Pazniak A., Bazhin P., Shchetinin I., Kolesnikov E., Prokopets A., Shplis N., Stolin A., Kuznetsov D.* Dense Ti_3AlC_2 Based Materials Obtained by SHS-Extrusion and Compression Methods // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 2. P. 2020–2027.
10. *Goc K., Prendota W., Chlubny L., Strączek T., Tokarz W., Borowiak P., Witulska K., Bućko M.M., Przewoźnik J., Lisb J.* Structure, Morphology and Electrical Transport Properties of the Ti_3AlC_2 Materials // Ceram. Int. 2018. № 44. P. 18322–18328.
11. *Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Shahedi A.M., Schmidt G.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ti_3AlC_2 MAX Phase from Mechanically-Activated Ti/Al/Graphite Powder Mixture // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 8. P. 9671–9678.
12. *Zhang H.X., Dai J.J., Sun C.X., Ma Z.W., Wang X.Y., Du J.J.* Fabrication of TiC/TiB/Ti_3AlC_2 Phases Reinforced Coatings on Ti–6Al–4V Substrate // Mater. Manuf. Processes. 2017. V. 33. № 10. P. 1037–1042.
13. *Tallman D.J., He L., Gan J., Caspi E.N., Hoffman E.N., Barsoum M.W.* Effects of Neutron Irradiation of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 in the 121–1085°C Temperature Range // J. Nucl. Mater. 2017. № 484. P. 120–134.
14. *Tallman D.J., Anasori B.W., Barsoum M.* A Critical Review of the Oxidation of Ti_2AlC, Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in Air // Mater. Res. Lett. 2013. V. 1. № 3. P. 115–125.
15. *Fu L., Xia W.* Max Phases as Nanolaminate Materials: Chemical Composition, Microstructure, Synthesis, Properties and Applications // Adv. Eng. Mater. 2020. № 2001191.
16. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Advanced Materials and Coatings // Int. Mater. Rev. 2017. V. 62. № 4. P. 203–239.
17. *Bazhin P.M., Stel'makh L.S., Stolin A.M.* Effect of Strain on the Formation of a MAX Phase in Ti–Al–C Materials during Self-Propagating High Temperature Synthesis and Extrusion // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 3. P. 302–307.
18. *Столин А.М., Бажин П.М., Константинов А.С., Алымов М.И.* Получение крупногабаритных компактных плит из керамических порошковых материалов методом свободного СВС-сжатия // Докл. Академии наук. Хим. технология. 2018. Т. 480. № 6. С. 681–683.
19. *Столин А.М., Бажин П.М., Алымов М.И.* Исследование деформирования продуктов СВС в условиях горения // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 672–678.
20. *Аверичев О.А., Прокопец А.Д., Столин П.А.* Структурообразование слоистых керамических материалов Ti/Ti–Al–C, полученных методом свободного СВС-сжатия // Новые огнеупоры. 2019. № 4. С. 57–60.