

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_3SiC_2 , СОДЕРЖАЩЕЙ БОРИДЫ

Н. И. Афанасьев ✉, О. К. Лепакова

Томский научный центр СО РАН, г. Томск, Российская Федерация

Исследованы микроструктура, фазовый состав и жаростойкость МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и композиционного наноламинатного соединения Ti_3SiC_2 -В, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме послойного горения. Процесс синтеза проводили в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона. Волну безгазового горения инициировали раскаленной вольфрамовой спиралью. Максимальную температуру горения определяли вольфрам-рениевой термопарой ВР5-ВР20.

Фазовый состав и структурные параметры полученных материалов определяли на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение) и ДРОН-2 (CoK_α -излучение). Количественный фазовый анализ проводили с помощью программы POWDER CELL 2,4. Для изучения микроструктуры использовали оптический (Axiovert 200M, Karl Zeiss) микроскоп.

Установлено, что бор не входит в состав твердого раствора МАХ-фазы при концентрации менее 0,2 мол. %. Продукты с содержанием бора более 0,2 мол. % содержат дисперсные частицы диборида титана, располагающиеся между пластинами МАХ-фазы. Проведенные испытания на жаростойкость при температуре 1373 К показали, что исследованные в работе композиционные материалы на основе соединения Ti_3SiC_2 соответствуют жаростойкости стехиометрической фазы и превосходят по жаростойкости сплавы системы Ni-Cr-Al-Y, широко используемые для защиты деталей газотурбинного двигателя. Абразивная износостойкость композиционного материала в 1,6 раза выше, чем у МАХ-фазы и в 2,8 раза превосходит износостойкость сплава Ni-Cr-Al-Y. Полученные материалы перспективны для использования в качестве жаростойких и износостойких покрытий.

Ключевые слова: МАХ-фаза, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фазовый состав, жаростойкость.

Введение

Материалы на основе соединения Ti_3SiC_2 с наноламинатной структурой сочетают в себе свойства керамики и металлов, характеризуются высокими значениями модулей упругости (326 ГПа) и сдвига (135 ГПа), значительными вязкостью разрушения ($7 \div 12$ МПа·м^{0,5}), прочностью, трещиностойкостью, термостойкостью, химической стойкостью и низкой плотностью (4,52 г/см³) [1–6].

В работе [7] на основе неэмпирического метода функционала электронной плотности показано влияние примесей азота, кислорода и бора на параметры решетки, локальные искажения, стабильность и электронную структуру силикокарбида Ti_3SiC_2 . Указанные выше примеси могут оказывать влияние на фазовый состав, структуру и физико-механические свойства синтезируемых материалов.

Целью настоящего исследования являлось изучение фазового состава, микроструктуры и жаростойкости композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при частичной замене атомов углерода в кристаллической решетке Ti_3SiC_2 атомами бора.

Материалы и методы исследования

В работе были изучены продукты СВ-синтеза составов 3Ti-1,2Si-2C, 3Ti-1,2Si-(1,9C + 0,1B), 3Ti-1,2Si-(1,8C + 0,2B), 3Ti-1,2Si-(1,5C + 0,5B).

Титанокремнистый карбид Ti_3SiC_2 получали синтезом из элементов в режиме послойного горения, используя химическую реакцию



Т. к. в процессе синтеза часть кремния, обладающего высокой упругостью паров, испаряет-

✉ af42@yandex.ru

ся, то кремний вводили с избытком 15–20 масс. % относительно стехиометрического состава.

Для приготовления реакционных смесей использовали просушенные в вакууме при температуре 200 °С в течение двух часов порошки титана марки ТПП 8 (ОАО «Ависма», г. Березники), кремния марки КР-1 (< 20 мкм) и углерода (сажа марки ПМ75 с размером частиц < 0,033 мкм). Порошки тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. Из приготовленных смесей на гидравлическом прессе формовали пористые (40–45 %) цилиндрические образцы диаметром 20 и длиной 30–32 мм. Процесс СВС проводили в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона. Волну безгазового горения инициировали раскаленной вольфрамовой спиралью. Максимальную температуру горения определяли вольфрам-рениевой термопарой ВР5-ВР20 толщиной 100 мкм. Сигнал от термопары поступал на вход АЦП и фиксировался в памяти компьютера.

Фазовый состав и структурные параметры полученных материалов определяли на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ДРОН-2 ($\text{CoK}\alpha$ – излучение). Количественный фазовый анализ проводили с помощью программы POWDER CELL 2,4. Для изучения микроструктуры использовали оптический (Axiovert 200M, Carl Zeiss) микроскоп.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены микроструктуры СВ-синтезированных образцов составов 3Ti-1,2Si-2C (а) и 3Ti-1,2Si-(1,5C + 0,5B) (б). Образец состава 3Ti-1,2Si-2C состоит в основном из пластинчатых кристаллов Ti_3SiC_2 и округлых частиц TiC (~ 15 масс. %). При добавлении бора в составе синтезированных продуктов идентифицируется диборид титана, который наряду с карбидом титана располагается в основном в промежутках между пластинчатыми кристаллами МАХ-фазы Ti_3SiC_2 (рис. 1б).

На рис. 2 приведены дифрактограммы синтезированных продуктов системы 3Ti-1,2Si-2(C,B).

Как следует из анализа дифрактограмм, диборид титана идентифицируется только в продуктах с содержанием бора 0,2 и 0,5 мол. %. Образцы системы 3Ti-1,2Si-2(C,B), полученные методом СВС с различным содержанием бора в исходной шихте, были испытаны на жаростойкость. Жаростойкость оценивали по привесу окисленных на воздухе образцов в электропечи на основании ГОСТ 6130-71. Исследования проводили при температуре 1373 К, продолжительность выдержки составляла 30 часов. Привес образцов определяли на аналитических весах с точностью 10^{-4} г. (табл. 1). В таблице для сравнения приведены данные по жаростойкости сплава Ni-Cr-Al-Y.

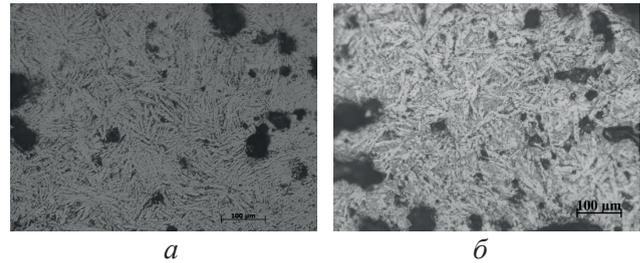


Рис. 1. Микроструктуры синтезированных продуктов составов: (а) – 3Ti-1,2Si-2C, (б) – 3Ti-1,2Si-(1,9C + 0,5B)

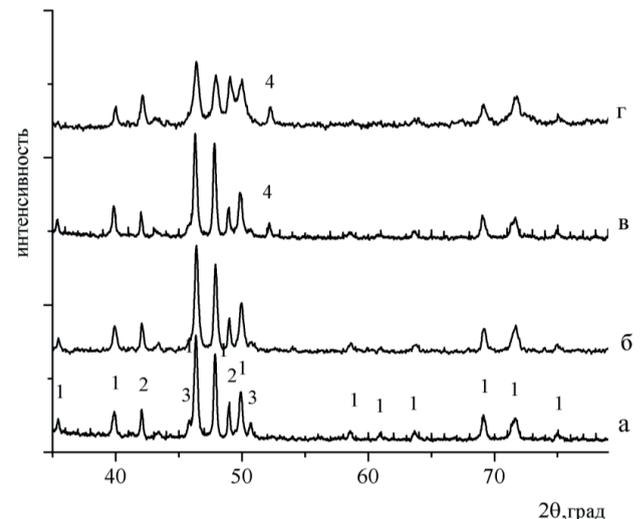


Рис. 2. Дифрактограммы СВ-синтезированных продуктов составов: а – 3Ti-1,2Si-2C, б – 3Ti-1,2Si-(1,9C + 0,1B), в – 3Ti-1,2Si-(1,8C + 0,2B), г – 3Ti-1,2Si-(1,5C + 0,5B). 1 – Ti_3SiC_2 , 2 – TiC, 3 – TiSi_2 , 4 – TiB_2

Как видно из табл. 1, привес для изученных образцов составил 20–30 г/м². Однако, по данным рентгенофазового анализа (рис. 3) в образцах, подвергнутых окислению на воздухе, оксидов не обнаружено. Возможно, привес связан с окислением тонких поверхностных слоев образцов.

Сравнение с данными по окислению сплава Ni-Cr-Al-Y (табл. 1), показало, что все исследованные в работе образцы обладают более высокой жаростойкостью.

Таблица 1

Окисление СВС-композиата состава 3Ti-1,2Si-2(C,B)

Содержание бора в исходной шихте, мол. %	Привес ($\Delta m/s$), г/м ²
0	23
0,1	31
0,2	24
0,5	21
Ni-Cr-Al-Y	44

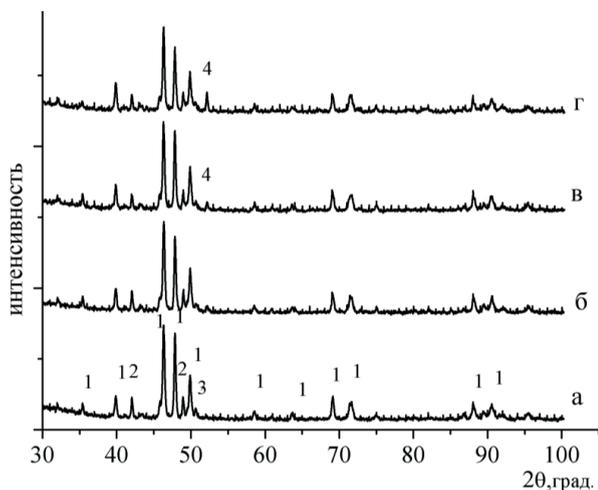


Рис. 3. Дифрактограммы образцов с различным содержанием бора, подвергнутых окислению при температуре 1373 К в течение 30 часов. 1 – Ti_3SiC_2 , 2 – TiC , 3 – $TiSi_2$, 4 – TiB_2

Проведенные исследования показали, что пористые СВС-композиционные материалы на основе наноламината $Ti_3Si(CB)_2$ при температуре 1373 К обладают более высокой жаростойкостью по сравнению со сплавом на основе Ni-Cr-Al-Y, который широко используется в качестве защитных покрытий деталей газотурбинного двигателя из жаропрочных суперсплавов на основе никеля [8–11].

В табл. 2 приведены коэффициенты относительной абразивной износостойкости исследованных материалов и эталона. В качестве эталона использовали Ст. 45. Для сравнения в таблице приведен коэффициент относительной износостойкости сплава системы Ni-Cr-Al-Y, полученного методом вакуумной плазменной технологии [12].

Список литературы

- [1] Faber L., Barsoum M. W., Zavaliangos A., El-Raghy T. Dislocations and Stacking Faults in Ti_3SiC_2 // Journal of the American Ceramic Society, 1998, no. 6, pp. 1677–1681.
- [2] Barsoum M. W. The $Mn+1AX_n$ phases: A new class of solids. Thermodynamically Stable nanolaminates // Progress in Solid State Chemistry, 2000, no. 28, pp. 201–281.
- [3] Barsoum M. W., El-Raghy T., Radovic M. Ti_3SiC_2 : a layered machinable ductile carbide // Interceram, 2000, vol. 49.
- [4] Li J. F., Pan W., Sato F., Watanabe R. Mechanical properties of polycrystalline Ti_3SiC_2 at ambient and elevated temperatures // Acta Materialia, 2001, no. 49, pp. 937–945.
- [5] Sun Z. M., Murugaiah A., Zhen T., Zhou A., Barsoum M. W. Microstructure and mechanical properties of porous Ti_3SiC_2 // Acta Materialia, 2005, no. 53, pp. 4359–4366.
- [6] Barsoum M. W., El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials // American Scientist, 2001, vol. 89, no. 4, pp. 334–343.
- [7] Медведева Н. И. Влияние примесей бора, азота, кислорода на электронную структуру и деформационное поведение Ti_3SiC_2 / Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 3. С. 500–503.
- [8] Шалин Р. Е. Жаропрочные сплавы для газовых турбин. М.: Металлургия, 1981. 480 с.
- [9] Афанасьев Н. И., Бушнев Л. С., Колобов Ю. Р. Влияние жаростойкого покрытия на деградацию микроструктуры сплава ЖС6У // Изв. вузов. Физика. 1986. № 12. С. 109–111.
- [10] Eds Sims Ch. T., Stoloff N. S., Hagel W. C. Superalloys. New York, John Wiley & Sons Inc., 2007, 384 p.
- [11] Gons M. Ion Implantation into metals to prevent high temperature oxidation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1983, vol. 209–210, pp. 841–847.
- [12] Добровольский А. Г., Кошеленко П. И. Абразивная износостойкость материалов. Киев: Тэхника, 1989. 120 с.

Таблица 2

Относительная абразивная износостойкость покрытий

№ п/п	Материал покрытия	$K_{и}$
1	Эталон Ст. 45	1,0
2	Ni-(19-23)Cr-(9-11)Al-(0,15-0,4)Y	3,8
3	Ti_3SiC_2	5,9
4	$Ti_3Si(CB)_2$	9,6

Коэффициент относительной износостойкости $K_{и}$ рассчитывали по формуле [13]:

$$K_{и} = (\Delta m_3 \times \rho_{и}) / (\Delta m_{и} \times \rho_3),$$

где Δm_3 , $\Delta m_{и}$ – потеря массы эталонного и испытуемого образцов, соответственно; $\rho_{и}$, ρ_3 – плотность эталона и испытуемого образца.

Заключение

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме послойного горения получена МАХ-фаза Ti_3SiC_2 и композиционный материал $Ti_3SiC_2-TiB_2$. В составе МАХ-фазы наблюдаются карбиды и дисилициды титана. Установлено, что бор не входит в состав МАХ-фазы, а образует дисперсные частицы диборида титана. Жаростойкость композиционного материала вдвое выше сплава Ni-Cr-Al-Y и соответствует уровню жаростойкости МАХ-фазы. Абразивная износостойкость композиционного материала в 1,6 раза выше, чем у МАХ-фазы и в 2,8 раза превосходит износостойкость сплава Ni-Cr-Al-Y.

THE SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON
MAX-PHASE Ti_3SiC_2 CONTAINING BORIDES

N. I. Afanasyev, O. K. Lepakova

Tomsk Scientific Centre SB RAS, Tomsk, Russian Federation

The microstructure, phase composition, and heat resistance of MAX-the Ti_3SiC_2 phase and the composite nanolaminate compound Ti_3SiC_2 -B obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis in layer-burning mode are investigated. The synthesis process was carried out in a constant pressure bomb in an argon atmosphere. A wave of gasless burning was initiated by a red-hot tungsten spiral. The maximum burning temperature was determined by tungsten-rhenium thermocouple W + 5% Re-W + 20% Re.

The phase composition and structural parameters of the obtained materials were determined on Shimadzu XRD-6000 diffractometers (CuK_{α} radiation) and DRON-2 (CoK_{α} radiation). Quantitative phase analysis was performed using the POWDER CELL 2,4 program. An optical microscope (Axiovert 200M, Karl Zeiss) was used to study the microstructure.

It was established that boron is not included in the composition of the MAX solid solution at a concentration of less than 0,2 mol. %. Products with a boron content of more than 0,2 mol. % contain dispersed particles of titanium diboride located between the MAX-phase plates. The tests for heat resistance at a temperature of 1373 K showed that the composite materials based on the Ti_3SiC_2 compound studied in this work correspond to the heat resistance of the stoichiometric phase and surpass the Ni-Cr-Al-Y system alloys, which are widely used to protect parts of a gas turbine engine. The abrasive wear resistance of the composite material is 1,6 times higher than that of the MAX-phase and 2,8 times higher than the wear resistance of the Ni-Cr-Al-Y alloy. The resulting materials are promising for use as heat-resistant and wear-resistant coatings.

Keywords: MAX phase, self-propagating high-temperature synthesis, phase composition, heat resistance.

References

- [1] Faber L., Barsoum M. W., Zavaliangos A., El-Raghy T. Dislocations and Stacking Faults in Ti_3SiC_2 // Journal of the American Ceramic Society, 1998, no. 6, pp. 1677–1681.
- [2] Barsoum M. W. The $Mn+1AX_n$ phases: A new class of solids. Thermodynamically Stable nanolaminates // Progress in Solid State Chemistry, 2000, no. 28, pp. 201–281.
- [3] Barsoum M. W., El-Raghy T., Radovic M. Ti_3SiC_2 : a layered machinable ductile carbide // Interceram, 2000, vol. 49, no. 4, pp. 226–233.
- [4] Li J. F., Pan W., Sato F., Watanabe R. Mechanical properties of polycrystalline Ti_3SiC_2 at ambient and elevated temperatures // Acta Materialia, 2001, no. 49, pp. 937–945.
- [5] Sun Z. M., Murugaiah A., Zhen T., Zhou A., Barsoum M. W. Microstructure and mechanical properties of porous Ti_3SiC_2 // Acta Materialia, 2005, no. 53, pp. 4359–4366.
- [6] Barsoum M. W., El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials // American Scientist, 2001, vol. 89, no. 4, pp. 334–343.
- [7] Medvedeva N. I. *Vliyanie primesej bora, azota, kisloroda na ehlektronnuyu strukturu i deformacionnoe povedenie Ti_3SiC_2* [Effect of impurities of boron, nitrogen, oxygen on the electronic structure and deformation behavior of Ti_3SiC_2] / Solid State Physics, 2013, vol. 55, issue 3, pp. 500–503. (In Russian)
- [8] Shalin R. E. *Zharoprochnye splavy dlya gazovyh turbin* [Heat-resistant alloys for gas turbines]. Moscow, Metallurgy, 1981, 480 p. (In Russian)
- [9] Afanasyev N. I., Bushnev L. S., Kolobov Yu. R. *Vliyanie zharostojkogo pokrytiya na degradaciyu mikrostruktury splava ZHS6U* [Effect of a heat-resistant coating on the degradation of the microstructure of the ZhS6U alloy] // Izv. universities. Physics, 1986, no. 12, pp. 109–111. (In Russian)
- [10] Eds Sims Ch. T., Stoloff N. S., Hagel W. C. Superalloys. New York, John Wiley & Sons Inc., 2007, 384 p.
- [11] Gons M. Ion Implantation into metals to prevent high temperature oxidation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1983, vol. 209–210, pp. 841–847.
- [12] Dobrovolsky A. G., Koshelenko P. I. *Abrazivnaya iznosostojkost' materialov* [Abrasive wear resistance of materials]. Kiev, Tekhnika, 1989, 120 p. (In Russian)