

УДК 621.762

Д.Ю. Лунев, Д.Н. Дударев, С.Н. Головин, М.Н. Каченюк

D.Y. Lunev, D.N. Dudarev, S.N. Golovin, M.N. Kachenyuk

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Perm National Research Polytechnic University

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК КАРБИДА ТИТАНА И КАРБИДА КРЕМНИЯ НА СИНТЕЗ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИИ

EFFECT OF TITANIUM CARBIDE AND SILICON CARBIDE NANOSIZED ADDITIVES ON TITANIUM CARBOSILICIDE SYNTHESIS IN SPARK PLASMA SINTERING

Изучено влияние наноразмерных добавок карбида титана (TiC) и карбида кремния (SiC) на синтез карбосилицида титана (Ti_3SiC_2) при электроискровом спекании механоактивированных порошковых композиций Ti – SiC – C. Проведен металлографический анализ образцов. Дана оценка процессам усадки и изменению давления газов при электроискровом спекании смесей с различным содержанием карбидных наночастиц.

Ключевые слова: карбосилицид титана, наноразмерный карбид титана, механоактивация, наноразмерный карбид кремния, искровое плазменное спекание, усадка, давление газов при электроискровом спекании.

The effect of nanosized additions of titanium carbide (TiC) and silicon carbide (SiC) to synthesis of titanium carbosilicide (Ti_3SiC_2) in Spark Plasma Sintering has been studied. A microstructure of the samples is has been studied. The effect of nanoscale additives on shrinkage and gas pressure during electric spark sintering has been studied, and an explanation of these changes has been given.

Keywords: titanium carbosilicide, nanosized titanium carbide, mechanoactivation, nanosized silicon carbide, spark plasma sintering, shrinkage, gas pressure during electric spark sintering.

Введение. Статья посвящена модификации карбосилицида титана нанокарбидом титана и нанокарбидом кремния. Модифицируемый карбосилицид титана относится к семейству слоистых материалов, или MAX-соединений, т.е. карбидов, нитридов, отвечающих формуле $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный материал, A – элемент третьей или четвертой группы, а X – углерод или азот.

Карбосилицид титана обладает уникальными свойствами, которые возникают из-за кристаллического строения, в котором карбидные слои [Ti_3C_2] разделены атомными слоями кремния и слабо связаны друг с другом [1]. Благодаря такому строению кристаллической решетки Ti_3SiC_2 сочетает в себе

уникальные физико-химические и механические свойства (табл. 1): высокую температуру разложения, низкую плотность, высокие значения модулей упругости и сдвига и одновременно не очень высокую твердость относительно карбидной керамики [2, 3]. Тепло- и электропроводность материала выше, чем у чистого титана. Однако, несмотря на уникальность полезных в практическом отношении свойств, Ti_3SiC_2 до настоящего времени не нашел широкого применения в материаловедении ввиду низкой износостойкости. Задача повышения износостойкости может быть решена путем введения твердых карбидов, поскольку они имеют значительно большую, чем у карбосилицида титана, твердость.

Таблица 1

Физико-механические свойства Ti_3SiC_2 [4–6]

№ п/п	Характеристика	Значение
1	Плотность, г/см ³	4,52
2	Термический коэффициент линейного расширения, К ⁻¹	$9,1 \cdot 10^{-6}$
3	Модуль нормальной упругости, ГПа	333
4	Модуль сдвига, ГПа	140
5	Модуль объемной упругости, ГПа	185
6	Коэффициент Пуассона	0,2
7	Коэффициент трения при сухом трении	0,30
8	Предел прочности при изгибе, МПа	600
9	Предел прочности на сжатие, МПа	1100

Целью работы являлось исследование влияния наноразмерных карбидов на синтез и консолидацию материала на основе карбосилицида титана методом электроискрового спекания.

Методики экспериментов и исследований. В качестве исходных материалов использованы порошки титана ТПП-7 фракции менее 325 мкм, карбида кремния 64С с размером частиц менее 10 мкм, коллоидно-графитового препарата С-1, наноразмерных TiC и SiC. Смесь порошков состава Ti + 1,25SiC + 0,75C, модифицированная добавлением 0,5, 1, 2, 3 мас. % nano-SiC и 1, 2, 4 мас. % nano-TiC подвергалась механоактивации.

Обработка составов проводилась в планетарной мельнице САНД, для которой отношение угловой скорости барабана к угловой скорости кюветы составляет $k = -0,39$, отношение радиуса планетарного вращения к радиусу кюветы $n = 2,7$. Частота вращения барабана находилась в пределах 240–360 об/мин, частота вращения кюветы 620–930 об/мин. Для уменьшения намола постороннего материала с оснастки были использованы титановые кюветы, для предотвращения окисления компонентов механосинтез проводился в вакууме. В качестве мелющих тел использовались стальные шары

диаметром 8 и 15 мм. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала составило 30:1.

Спекание проводилось в системе электроискрового спекания DR.SYNTER SPS-1050B. Параметры режима спекания: температура 1400 °С; выдержка 5 и 15 мин (две партии образцов); скорость нагрева 80–100 °С/мин, механическое давление 30 МПа.

Рентгенофазовый анализ образцов был выполнен на дифрактометре XRD6000 (Shimadzu) в λ -Cu-излучении. Расчет фазового анализа произведен с помощью программного обеспечения POWDER CELL [7].

Шлифы для анализа готовили по стандартной методике (ГОСТ 5639–82). Травление шлифов экспериментальных образцов проводили универсальным травителем, состоящим из водного раствора плавиковой и азотной кислот в соотношении: HNO_3 , HF , H_2O как 1:1:3.

Микроструктуру экспериментальных образцов (шлифов) анализировали с помощью оптического микроскопа Axiovert40MAT (Carl Zeiss) при увеличении 50–1000 крат. Размер зерна определяли методом секущей по ГОСТ 21073.0–75.

Определение кажущейся плотности, открытой, общей (истинной), закрытой пористости и водопоглощения определяли гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 2409–67. Для насыщения пор жидкостью применяли кипячение образцов в воде. Образцы взвешивали на аналитических весах ВЛА 200.

Результаты и их обсуждение. При синтезе карбосилицида титана методом реакционного спекания протекает ряд превращений, в результате которых исходный карбид кремния распадается на элементы. Часть кремния, полученного в результате распада, испаряется в вакуум, остальной кремний и углерод взаимодействует с титаном с образованием промежуточных фаз и карбосилицида титана. В результате испарения кремния давление газов в рабочей камере повышается.

На рис. 1–4 представлены зависимости усадки и давления газов от количества введенных нанопорошков карбидов.

Добавление наноразмерного карбида кремния приводит к уменьшению усадки образцов при ИПС-спекании до содержания 2 %, затем величина усадки вновь начинает расти. При увеличении продолжительности изотермической выдержки с 5 до 15 мин усадка увеличивается для всех составов в среднем с 4,0 до 4,5 мм (рис. 1).

Влияние наноразмерного карбида титана также проявляется в снижении усадки: при 5-минутной выдержке усадка снижается только на 8 % и возобновления роста усадки не наблюдается. Увеличение продолжительности выдержки увеличивает усадку, как и для образцов с наноразмерным карбидом кремния, причем похож и характер зависимости – снижение до содержания 2 %, затем рост (рис. 3).

Подобным образом добавки влияют и на давление газов в рабочей камере установки: давление газа увеличивается на 30–60 %, в зависимости от добавки и времени изотермической выдержки при содержании добавки как TiC, так и SiC в количестве 1 %, при большем содержании давление газов снижается примерно до первоначального значения (рис. 2, 4).

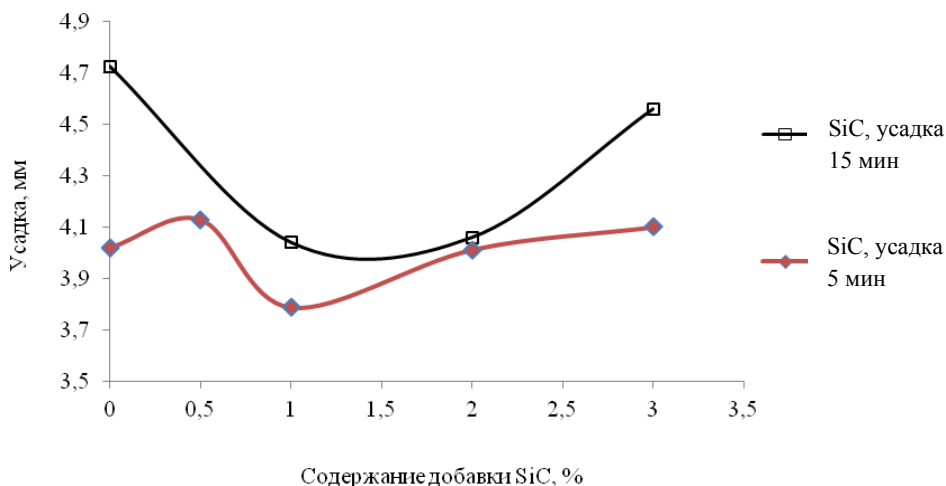


Рис. 1. Зависимость усадки от количества добавки nanoSiC при выдержке 5 и 15 мин

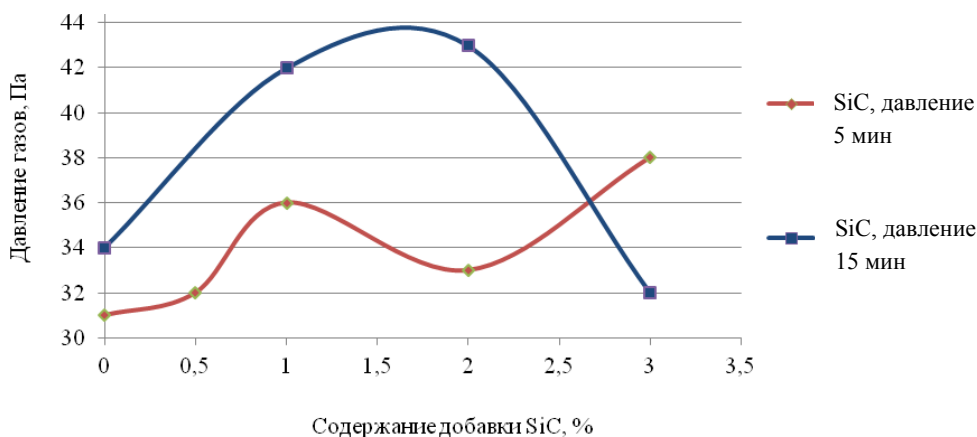


Рис. 2. Зависимость давления газов от количества добавки nanoSiC при выдержке 5 и 15 мин

Материал с добавкой nanoTiC по сравнению с составами, содержащими nanoSiC, обладает большим давлением паров, но меньшей усадкой практически во всех концентрациях.

Похожий характер зависимостей усадки и давления газов позволяет предположить наличие общей причины данных изменений. Оба параметра испытывают влияние процессов фазообразования. Поскольку в диапазоне содержания наноразмерных добавок 1–2 % наблюдаются экстремумы у обоих параметров, можно сделать вывод о влиянии данного содержания нанокарбида кремния на формирование карбосилицида титана при плазменно-искровом спекании. Рост давления паров может быть следствием большей скорости разложения карбида кремния и испарения элементарного кремния в вакуум. Меньшая степень усадки связана, вероятно, с более интенсивным протеканием реакций синтеза новых фаз.

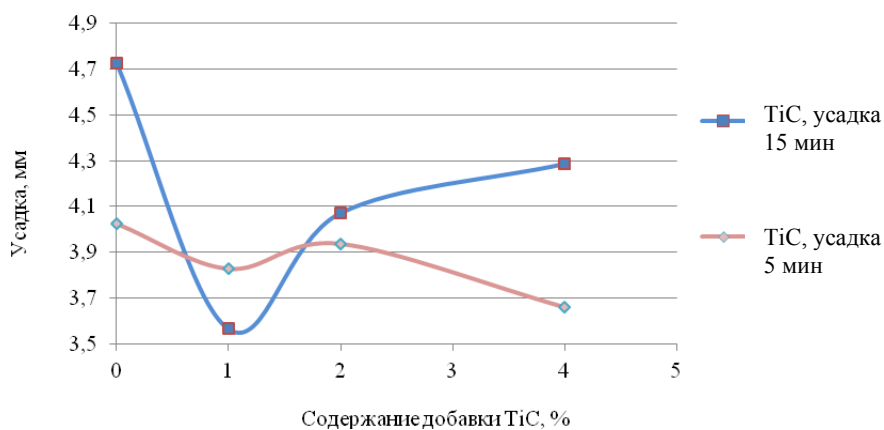


Рис. 3. Зависимость усадки от количества добавки наноTiC при выдержке 5 и 15 мин

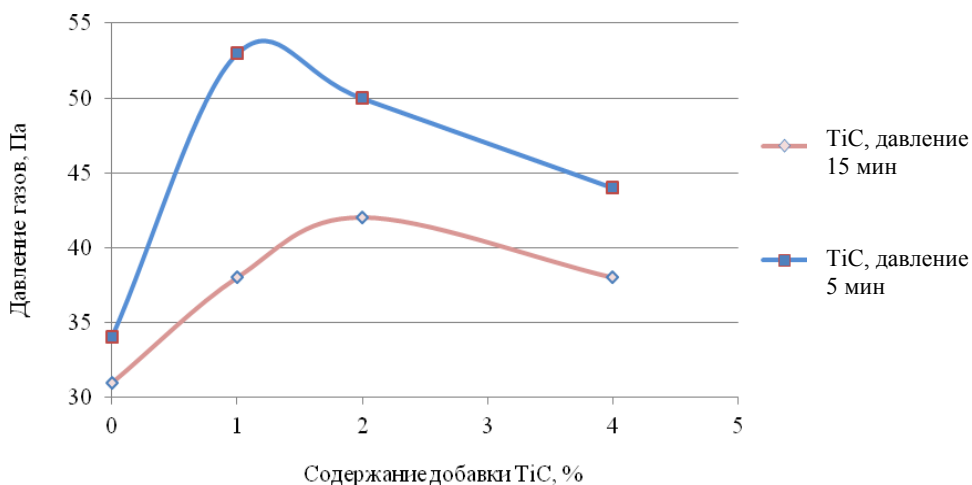


Рис. 4. Зависимость давления газов от количества добавки наноTiC при выдержке 5 и 15 мин

Рентгенофазовый анализ и исследования микроструктуры образцов показывают, что в микроструктуре в результате спекания и механоактивации появились следующие соединения: карбосилицид титана, карбид титана, ди-силицид титана. Содержание карбосилицида титана изменяется в зависимости от количества введенного наноразмерного карбида и продолжительности выдержки при ИПС-спекании от 50 до 85 %.

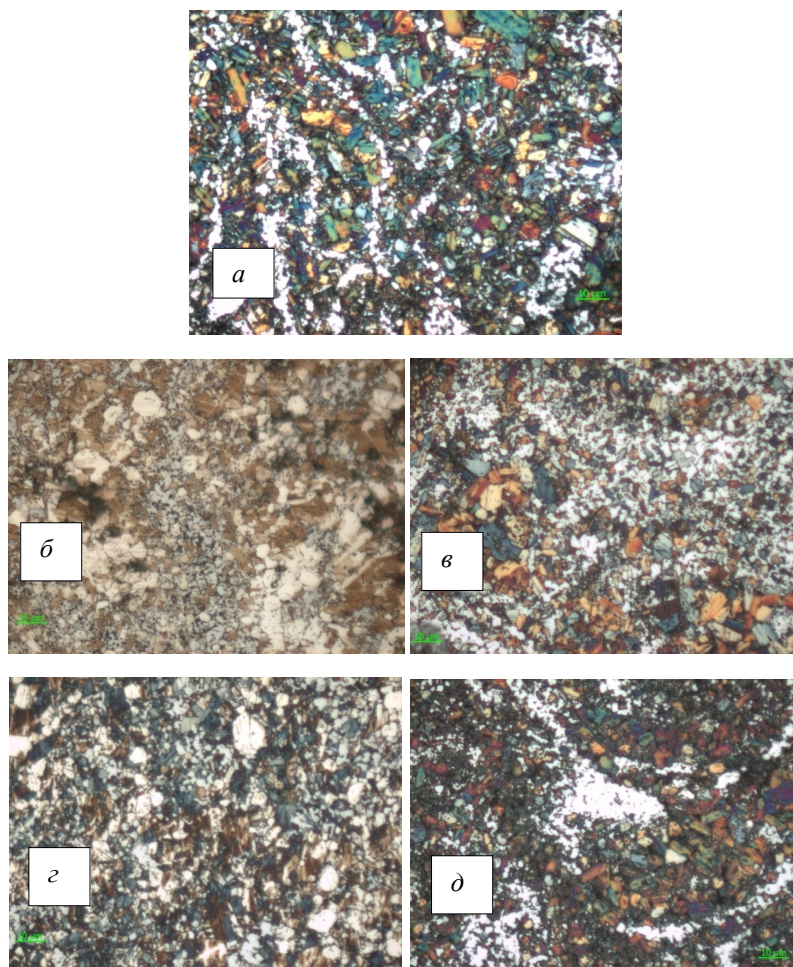


Рис. 5. Структура образцов после травления при увеличении $\times 1000$ и 5-минутной выдержки при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$: *a* – образец без модификаций; *б* – 1 % наноSiC; *в* – 3 % наноSiC; *з* – 1 % наноTiC; *д* – 4 % наноTiC

Образцы, модифицированные нанокарбидами, содержат на 10–20 % меньше карбосилицида титана. Увеличение продолжительности выдержки приводит к распаду образовавшегося на ранних этапах синтеза карбосилици-

да титана с образованием карбида титана и, в некоторых случаях, силицидов титана.

Микроструктура всех образцов включает скопления зерен карбида титана (светлые зерна), расположенные в матрице из карбосилицида титана (рис. 5). Для всех изученных образцов средний размер зерна карбосилицида титана составляет 5–10 мкм, у карбида титана – 2–3 мкм.

Средняя пористость образцов различного состава при выдержке в ИПС 5 мин составила 3–5 %, а образцов тех же составов при выдержке 15 мин – менее 1 %. Следовательно, увеличение продолжительности выдержки приводит к значительному снижению пористости, влияния добавок на пористость не обнаружено.

Заключение. Экспериментально показано, что добавление наноразмерных порошков карбидов титана и кремния влияет на синтез карбосилицида титана при электроискровом спекании. При синтезе с увеличением содержания добавки немонотонно увеличивается давление газов в рабочей камере, что говорит об интенсификации процессов распада исходного карбида кремния. Это, в свою очередь, приводит к ускоренному формированию карбосилицида и карбида титана.

Тем же явлением обусловлен немонотонный характер изменения усадки при консолидации образцов, содержащих TiC и TiSiC .

Микроструктура всех составов близка по строению, однако содержание добавок значительно влияет на фазовый состав образцов, снижая количество Ti_3SiC_2 , что объясняется как изменением исходного элементного состава, так и влиянием на фазообразование.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках реализации базовой части государственного задания 11.8353.2017/8.9.

Список литературы

1. Kisi E.H., Crossley A.A. Structure and crystal chemistry of Ti_3SiC_2 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1998. – Vol. 59, № 9. – P. 1437–1443.
2. Barsoum M.B., El-Raghy T. Ti_3SiC_2 : A Layered Machinable Ductile Carbide // Interceram. – 2000. – Vol. 49. – P. 226–233.
3. Ложкина Ю.А., Сметкин А.А. Высокотемпературные свойства композиционных материалов на основе карбосилицида титана (краткий обзор) // Master's Journal. – 2016. – № 2. – С. 114–124.
4. Barsoum W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$: A New Class of Solids. Thermodynamically Stable Nanolaminates // Prog. Solid St. Chem. – 2000. – Vol. 28. – P. 201–281.

5. Плазмометаллургический синтез и свойства карбида титана в наносо-
стоянии / А.К. Гарбузова, В.В. Руднева, Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева // Сиб.
гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк, 2015. – С. 291–294.

6. Оглезнева С.А., Морозов О.П. Разработка материалов электродов-
инструментов для электроэрозионной обработки системы «медь – керами-
ка» // Master's Journal. – 2014. – № 2. – С. 72–83.

7. Программное обеспечение Powder cell [Электронный ресурс]. – URL:
<http://www.ccp14.ac.uk> (дата обращения: 29.09.2018).

Получено 23.01.2019

Лунев Денис Юрьевич – магистрант кафедры материалов, технологии
и конструирования машин, механико-технологический факультет, Пермский
национальный исследовательский политехнический университет, e-mail:
7896544@inbox.ru.

Дударев Дмитрий Николаевич – магистрант кафедры материалов, тех-
нологии и конструирования машин, механико-технологический факультет,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
e-mail: dima_dudarev@mail.ru.

Головин Сергей Николаевич – магистрант кафедры материалов, тех-
нологии и конструирования машин, механико-технологический факультет,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
e-mail: golovinsn@mail.ru.

Каченюк Максим Николаевич – кандидат технических наук, доцент
кафедры материалов, технологии и конструирования машин, механико-
технологический факультет, Пермский национальный исследовательский по-
литехнический университет, e-mail: max@pm.pstu.ru.