Памяти главного редактора

**УДК** 621.762 + 621.923.74-408 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-60-67

# Исследование формирования структуры и свойств материалов в системе «медь-карбосилицид титана»

#### © 2016 г. С.А. Оглезнева, М.Н. Каченюк, Н.Д. Оглезнев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 24.02.16 г., доработана 16.09.16 г., подписана в печать 20.09.16 г.

Методами электронной микроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного анализов исследовано формирование структуры и свойств при инфильтрации, свободном и плазменно-искровом спеканиях в порошковых материалах «Cu – (12,5÷37,5 oб.%) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>». Установлена независимость фазового состава композиционных материалов (KM) от метода спекания и температуры в интервале 900–1200 °C. Особенностями формирования структуры KM при спекании являются деинтеркалирование кремния из карбосилицида титана, образование твердого раствора углерода на базе силицида титана Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(C), небольших количеств карбида титана, карбида кремния и силицида TiSi<sub>2</sub>. Увеличение концентрации Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в KM приводит к некоторому снижению электропроводящих свойств, но значительному повышению твердости, прочности и электроэрозионной износостойкости электродов из KM для электроэрозионной прошивки.

Ключевые слова: структура, композиционный материал, медь, карбосилицид титана, спекание, SPS, инфильтрация, физико-механические свойства.

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29), научный рук-ль Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru; osa@pm.pstu.ac.ru.

Каченюк М.Н. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. Тел.: (342) 239-11-27. E-mail: maxx@pm.pstu.ac.ru. Оглезнев Н.Д. – канд. техн. наук, ст. препод. той же кафедры. Тел.: (342) 219-83-24. E-mail: fastrex@mail.ru.

**Для цитирования:** *Оглезнева С.А., Каченюк М.Н., Оглезнев Н.Д.* Исследование формирования структуры и свойств материалов в системе «медь–карбосилицид титана» // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. C. 60–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-60-67.

#### Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Ogleznev N.D. Investigation of formation of structure and properties in Cu–Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> system

The study covers the formation of structure and properties during infiltration, pressureless and spark plasma sintering in Cu - (12,5+37,5 vol.%)  $Ti_3SiC_2$  powder materials using electron microscopy, X-ray phase and energy dispersive analysis methods. The paper determines the independence of composite material (CM) phase composition from the sintering method and the temperature within 900–1200 °C. Special aspects of CM structure formation during sintering include deintercalation of silicon from titanium carbosilicide, formation of a solid carbon solution based on titanium silicide  $Ti_5Si_3(C)$ , small amounts of titanium carbide, silicon carbide and silicide  $TiSi_2$ . The increased concentration of  $Ti_3SiC_2$  in CM leads to a certain decrease in electrical conductivity, but also to a significant increase in hardness, strength and wear resistance of the electroerosion electrode composites for EDM.

Keywords: structure, composite material, copper, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, sintering, SPS, infiltration, physical and mechanical properties.

**Oglezneva S.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials, technology and design of machines, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29), scientific head of the Centre of powder material science of PNRPU (614013, Russia, Perm, Professora Pozdeeva str., 6). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru; osa@pm.pstu.ac.ru. **Kachenyuk M.N.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of materials, technology and design of machines, PNRPU. E-mail: maxx@pm.pstu.ac.ru.

**Ogleznev N.D.** – Cand. Sci. (Tech.), senior lecturer, Department of materials, technology and design of machines, PNRPU. E-mail: fastrex@mail.ru.

**Citation:** *Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Ogleznev N.D.* Issledovanie formirovaniya struktury i svoistv materialov v sisteme «med'–karbosilitsid titana». *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2016. No. 4. C. 60–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-60-67.

## Введение

Проблема улучшения электроэрозионной стойкости материалов электротехнического назначения чаще всего решается за счет создания композиционных систем «металл—тугоплавкая фаза» [1, 2]. Частицы тугоплавкого компонента при низкой концентрации играют роль центров кристаллизации металла при расплавлении, а при высокой образуют капиллярную систему для удержания расплавленного металла. Однако увеличение доли тугоплавкой составляющей ухудшает электро- и теплопроводность композиционного материала (KM) [3], кроме того, условия эксплуатации материала предполагают его расплавление и окисление, поэтому оптимизация состава KM может быть связана с повышением электропроводности и жаростойкости тугоплавкой фазы.

Перспективной тугоплавкой добавкой может быть карбосилицид титана (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) благодаря слоистой структуре, высокой теплопроводности и большому удельному электросопротивлению, не зависящему от температуры, как у большинства карбидов [4]. Карбосилицид титана относится к семейству тернарных соединений со слоистой структурой с общей формулой М<sub>N+1</sub>АХ<sub>N</sub>, где N = 1, 2 или 3, М — легкий переходный металл, А — элемент главной подгруппы (в большинстве случаев IIIА и IVA), Х — углерод или азот. Плотноупакованные слои атомов титана чередуются со слоями атомов кремния, а атомы углерода занимают октаэдрические междоузлия между атомами титана. Соединения М<sub>N+1</sub>АХ<sub>N</sub> относятся к новому классу твердых слоистых материалов [5, 6]. Связи «титан-углерод» обладают исключительной прочностью, так как являются преимущественно металлическими, с ковалентными и ионными составляющими. Связи «титан-кремний» слабы, что обусловливает высокую подвижность плотноупакованных слоев титана, включающих атомы углерода, и позволяет производить сдвиг слоев в базальной плоскости без макроскопического разрушения материала [5]. Карбосилицид титана уже востребован как триботехнический материал [7], но перспективы его использования в электротехнических материалах изучены мало, хотя для этого имеются все предпосылки: его теплопроводность с повышением температуры почти не изменяется, в отличие, например, от карбида титана, а удельное сопротивление меньше по сравнению с титаном и значительно ниже, чем у большинства керамических материалов [8]. Карбосилицид Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, как и все тернарные соединения состава M<sub>N+1</sub>AX<sub>N</sub>, разлагается по перитектической реакции с образованием  $Ti_3SiC_2 + Si$  [5]. Температура разложения карбосилицида титана превышает 2300 °С, но при наличии примесей может понижаться.

Цель работы — изучение формирования структуры в композиционном порошковом материале «медь—карбосилицид титана» при инфильтрации, свободном и плазменно-искровом спеканиях, а также исследование его физико-механических и эксплуатационных свойств.

#### Методика эксперимента

Для изготовления электродов из КМ использованы порошки электролитической меди ПМС-1 (ГОСТ 49-60-75) со средним размером частиц 45 мкм и карбосилицида титана, полученного методом реакционного спекания и измельченного до 50-150 мкм. Порошки смешивали в течение 4 ч. Из смесей прессовали образцы под давлением 600 МПа, которые затем отжигали в вакуумной печи при t = 700 °C и подвергали повторному прессованию при  $P = 600 \text{ M}\Pi a$  для сокращения пористости. Прессовки окончательно спекали в вакуумной печи при  $t = 1070 \pm 10$  °C,  $\tau = 2$  ч. Плазменно-искровое спекание (SPS) композиционных материалов «медь-карбосилицид титана» проводили на установке «Dr. Synter SPS-1050b» (Япония) в атмосфере аргона при t = 900 °C, P = 30 МПа, скорости нагрева 50-80 °С/мин с выдержкой 5 мин. Композиционные материалы получали также методом инфильтрации медью в вакууме при t = 1200 °C спеченной прессовки из карбосилицида титана.

Плотность KM определяли расчетным методом по стандартной методике (ГОСТ 18898-89). Твердость спеченных образцов измеряли с помощью пресса Бринелля в соответствии с ГОСТ 9012-59. Испытания на прочность при трехточечном изгибе образцов  $6 \times 6 \times 50$  мм без трещины производили на машине FP 10/1 (Германия) по ГОСТ 18227- 85.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре «Shimadzu-XRD 6000» (Япония) в Си $K_{\alpha}$ -излучении. Электронно-микроскопические исследования выполняли на растровом электронном микроскопе «Tescan Vega3 Sem» (Чехия). Микротвердость (*HV*) измеряли на шлифах с помощью ПМТ-3 (Россия) при нагрузке 0,2—0,5 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76. Электропроводность рассчитывали из значений электросопротивления КМ, измеренных на цифровом программируемом миллиомметре GOM-802 (Россия).

Испытания эксплуатационных свойств электродов проводили при электроэрозионной прошивке листа стали X12Ф толщиной 5,5 мм с твердостью 58 HRC на станке «Electronica Smart CNC» (Индия) на черновых режимах обработки с мощностью 75 и 150 мДж, в качестве рабочей жидкости использовалось масло. Относительный износ электрода определяли по отношению глубины прошитого в стали отверстия к линейному износу электрода [1].

## Результаты и их обсуждение

На дифрактограмме порошка карбосилицида титана обнаружены рефлексы отражений практически от всех идентифицированных плоскостей [9] (табл. 1). Кроме меди на дифрактограмме спеченного КМ присутствуют рефлексы фаз, идентифицированных по [9, 10] как Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TiC, SiC, TiSi<sub>2</sub> (см. табл. 1), что свидетельствует о частичном разложении карбосилицида и согласуется с данными [11].

Межплоскостные расстояния в карбосилициде титана после спекания с медью уменьшились из-за деинтеркалирования кремния из слоев решетки карбосилицида [11, 12], так как плоскости кремния имеют слабые связи с плоскостями TiC. Межплоскостные расстояния меди несколько увеличены (см. табл. 1) — вероятно, ввиду образования твердых растворов с кремнием до 11,25 ат.% уже при температуре перитектоидного превращения 842 °С [13]; твердые растворы сохраняются при охлаждении до комнатной температуры. Параметр решетки α-фазы меди, рассчитанный по межплоскостным расстояниям, возрос с 0,3607 нм (без кремния) до 0,3612 нм, что соответствует параметру твердого раствора, содержащего немного меньше 10 ат.% (~5 мас.%) кремния [13]. Микротвердость композиционных порошковых материалов Cu-37,5об.% Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> после спекания составляла 1070±40 МПа (медь) и 5850±100 МПа (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>). Микротвердость медной матрицы выше, чем чистой меди, что также может быть следствием образования твердых растворов кремния в меди.

В структуре материала различимы частицы карбосилицида титана, состоящие из светло-серых зерен в форме ламели длиной ~10 мкм, шириной ~1 мкм, распределенных в темно-серых областях структуры, медь (светлая фаза), карбид титана (темный цвет) и дисперсные поры (рис. 1). Ламелеобразная форма характерна для крупных зерен  $Ti_3SiC_2$  и связана с различной ориентацией зародышей карбосилицида титана из-за анизотропии свойств его кристаллической решетки. Наличие мелких и крупных зерен в структуре  $Ti_3SiC_2$  объясняется неоднородностью концентрации реагентов и многостадийностью процесса образования и роста зерен  $Ti_3SiC_2$ .

Таблица 1. Межплоскостные расстояния
порошка Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> и спеченных порошковых
материалов Cu-37,5об.%Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>

<b>.</b>		Межплоскостные расстояния $Ti_3SiC_2$ , нм				
Фаза	( <i>n</i> ki)	исходного	спеченного с медью	после SPS с медью		
	(006)	0,2975 <sub>13</sub>	0,29174	_		
	(101)	0,2779 <sub>16</sub> 0,2644 <sub>0,2</sub>		0,26436 <sub>0,9</sub>		
	(102)	0,25192	_	_		
	(103)	0,2424	_	-		
	(104)	$0,22845_{100}$ $0,22688_{5,2}$		0,226803,7		
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	(008)	0,22093 <sub>75</sub> 0,21964 <sub>26</sub>		Совпадает с Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (211)		
	(105)	0,21337 <sub>37</sub> Совпадает с Cu(111)		Совпадает с Cu(111)		
	(0010)	0,17581 <sub>3</sub>	_	_		
	(109)	0,15851 <sub>19</sub>	0,15851 <sub>19</sub> –			
	(110)	0,15367 <sub>13</sub>	0,15270	_		
	(111)	_	- 0,20878 <sub>100</sub>			
Cu	(200)	- 0,18105 <sub>30</sub> 0,		0,18091 <sub>41</sub>		
	(220)	_	0,12790 <sub>13</sub>	0,12786 <sub>32</sub>		
	(002)		0,25674 <sub>0,25</sub>	0.25642		
		—	0,25672 <sub>20</sub>	0,23042 <sub>1,9</sub>		
	(210)		0,24482 <sub>31</sub>	0 24420		
		_	0,24425 <sub>0,4</sub>	0,24430 <sub>2,4</sub>		
			$0,24425_{0,4}$			
	(102)	_	0,24285 <sub>11</sub>	_		
T: C:			0,23828 <sub>0,31</sub>			
115513	(211)	_	0,21973 <sub>1</sub>	0,22009 <sub>1,2</sub>		
	(400)		$0,16086_{0,24}$	0 16108		
			0,16096 <sub>11,34</sub>	0,10100 <sub>0,8</sub>		
	(222)	_	0,15016 <sub>11</sub>	_		
	(222)		0,15013 <sub>0,19</sub>			
	(213)	_	0,140301 <sub>0,44</sub>	_		
		_	0,13181 <sub>0,186</sub>	_		
Примечание. В нижних индексах указана интенсивность, %.						

Так как элементный состав определен с учетом содержания меди в фазах, то было вычислено соотношение атомных масс кремния и титана без учета меди. Его стехиометрическое значение в соединении  $Ti_3SiC_2$  составляет 0,19. В спектрах 1-3 (рис. 1, табл. 2) это соотношение больше — 0,34, в спектрах 4-6 (карбосилицид титана) оно ниже исходного стехиометрического — 0,13. Элементный состав,

выявленный рентгенофлюоресцентным методом, показал, что в темно-серых зернах содержание титана и кремния соответствует силициду титана Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, медь в силициде обнаружена в небольшом количестве (спектры 1-3, см. табл. 2). Повышенное содержание меди (до 70 %) и пониженная доля кремния обнаружены в ламелеобразных зернах светло-серого цвета карбосилицида титана (спектры 4-6). Состав зерен темного цвета (спектры 7—9) — карбид титана. Самое высокое содержание меди обнаружено только на границе Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Таким образом, энергодисперсионный анализ показал, что после спекания системы Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> взаимодействие с медью приводит к превращению примерно половины зерен карбосилицида титана в твердый раствор углерода на базе силицида титана Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(C) и небольшие количества карбида титана, карбида кремния, силицида титана TiSi<sub>2</sub> (см. рис. 1, табл. 2). В зернах карбосилицида титана содержание кремния ниже стехиометрического примерно на 14 % ввиду деинтеркаляции кремния, но в них появляется до 22 % меди (см. табл. 2). Со-



Рис. 1. Микроструктура материала Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

Таблица 2. Элементный состав, мас.%, спеченного КМ «медь-карбосилицид титана»

Спектры (см. рис. 1)	Si	Ti	Cu	Фаза
1-3	25,5±0,4	$70,5{\pm}0,5$	$3,0{\pm}0,5$	$Ti_5Si_3(C)$
4–6	8,7±0,2	68,9±0,1	$22,4{\pm}0,2$	$Ti_3SiC_2 + Cu$
7–10	1,5±1,2	89,5±3,3	8,2±2,4	TiC
11, 12	5,3±1,2	25,9±2,5	67,8±2,5	Cu

держание кремния в медной матрице составляет 4-6 мас.%, что согласуется с данными о параметре решетки. Зерна твердого раствора углерода на базе силицида  $Ti_5Si_3(C)$  имеют неравномерную окраску по зерну, зависящую от концентрации углерода [14].

К особенностям формирования структуры материала «медь—карбосилицид титана» при спекании относится, во-первых, образование силицида  $Ti_5Si_3$  наряду с  $TiSi_2$ . Ранее  $Ti_5Si_3$  не фиксировали [11, 12]. Во-вторых, рефлексы отражений от большинства плоскостей  $Ti_5Si_3$  раздвоены, и межплоскостные расстояния немного отличаются от табличных, что, скорее всего, связано с образованием твердых растворов внедрения углерода  $Ti_5Si_3(C)$ , что уже было установлено в [14] при спекании чистого карбосилицида титана. Медь в зернах силицида не превышает 2 %, так как силицид не взаимодействует с медью (растворимость не более 3 %) [13].

После плазменно-искрового спекания композиционного материала Cu-37,5об.%Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> результаты РФА показали те же фазы, что и после свободного спекания в вакууме этой композиции (см. табл. 1). Параметры решеток фаз совпадают с аналогичными параметрами спеченного КМ с высокой точностью. Отличие заключается в том, что ввиду малого времени (5 мин) и невысокой температуры SPS твердофазные диффузионные процессы в материале были затруднены и образование твердых растворов углерода в силициде Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> не наблюдалось (раздвоение рефлексов не обнаружено). Однако несколько увеличенные межплоскостные расстояния решетки меди свидетельствуют о том, что диффузия кремния в медь произошла. Микротвердость меди после плазменно-искрового спекания оказалась значительно выше, чем после свободного спекания: 2370±50 МПа, а микротвердость карбосилицида титана — ниже: 3980± ±100 МПа. Причиной может быть образование меньшей доли силицидов титана, обладающих существенно более высокой микротвердостью, чем карбосилицид титана. Микроструктура КМ после SPS аналогична структуре после спекания (рис. 2, *a*, табл. 3). В зернах карбосилицида титана также наблюдается высокое содержание меди (рис. 2, б). Отличительной особенностью формирования структуры при SPS является образование семейств трещин в зернах карбида титана, направленных под прямым углом (рис. 2, в) и заполненных твердым раствором меди и кремния (рис. 2, г).

Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya • 4 • 2016



**Рис. 2.** Микроструктура материала Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> после SPS *a* – общий вид; *б* – карта распределения меди по участку на рис. *a*; *в* – частица Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> с образовавшимся внутри карбидом титана; *е* – карта распределения меди по участку на рис. *в* 

Причины возникновения трещин в зернах карбида титана пока не установлены. Предположительно, исходя из элементного состава трещин (медь и кремний), происходит образование твердых растворов кремния в меди по плоскостям карбосилицида титана, содержащим кремний, и раздвижение (расклинивание) частей зерен; поэтому трещины имеют параллельность и определенную ориентировку. Расклиниванию зерен карбосилицида по плоскостям способствуют также внутренние напряжения, вызванные приложением давления при плазменно-искровом спекании, а также различием в коэффициентах температурного расширения карбосилицида титана: (8,6÷9,7)·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> [5] и карбида титана: (8,0÷8,6)·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> [15]. Таким образом, формирование фаз в КМ «медь-карбосилицид титана» зависит не от способа спекания и температуры, если она выше 900 °С, а, скорее всего,

от фазового состава карбосилицида титана после его синтеза.

Для исследования физико-химического взаимодействия были изготовлены КМ путем инфильтрации медью спеченного методом SPS порошка карбосилицида титана.

Пористость спеченного карбосилицида титана составила 11 %, размеры пор были в пределах 10—

Таблица 3. Элементный состав, мас.%, КМ «медь — карбосилицид титана» после SPS (см. рис. 2, *а*)

Спектр	Si	Ti	Cu	Фаза
1	97,4±2,3	0,4±0,6	$2,0{\pm}0,1$	SiC
2	22,4±0,4	72,7±0,5	$1,5\pm 0,5$	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (C)
3	2,0±1,2	$0,4{\pm}0,5$	97,6±1,5	Cu
4	4,4±1,2	93,4±3,3	1,9±1,5	TiC



**Рис. 3.** Микроструктура карбосилицида титана, спеченного с медью (*a*) и карта распределения меди на участке микроструктуры (*б*)



**Рис. 4.** Структура диффузионной зоны и траектория движения зонда (*a*), распределение элементов в диффузионной паре «медь—карбосилицид титана» по траектории зонда (*б*) и микротвердость в сечении диффузионной пары (*в*)

15 мкм, после инфильтрации медью расчеты по массе показали заполнение пор медью на 100 %. Угол смачивания карбосилицида титана медью при температуре 1200 °С в вакууме равен 28,5°. Исследования микроструктуры выявили заполненные медью поры (рис. 3). Как и в случае спекания, в карбосилициде формируются 3 типа зерен: карбида титана; карбосилицида титана с близким к стехиометрии соотношением масс кремния и титана, равным 0,13; области с высоким значением (0,34) этого соотношения. Вблизи границы диффузионной зоны со стороны меди содержится кремний в количестве до 13 мас.%, в зернах карбосилицида титана меньше кремния, но больше меди — вероятно, кремний удаляется при деинтеркаляции, а медь заполняет дисперсные поры при образовании жидкой фазы (рис. 4).

Элементный анализ диффузионной пары «карбосилицид титана—медь» показал плавное уменьшение концентрации меди от межфазной границы (см. рис. 4, *a*, *б*). Содержания кремния и титана при приближении к границе понижаются.

Изменение микротвердости в диффузионной зоне симбатно содержанию титана и кремния, максимальные значения соответствуют микротвердости силицида титана  $Ti_5Si_3$  (рис. 4,  $\theta$ ). Среднее значение микротвердости инфильтрированного медью карбосилицида титана составило 4700±2000 МПа.

При увеличении в системе  $Cu-Ti_3SiC_2$  концентрации карбосилицида титана от 12,5 до 37,5 об.% пористость спеченных КМ повышалась незначительно, так как между медью и карбосилицидом титана имеется фи-

Ті <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , об.%	П, % НВ, МПа	σ <sub>изр</sub> МПа	ρ, Ом∙м	<i>I</i> , %, при <i>W</i> , мДж		
				75	150	
0	0	400	500	0,021	5,6	6,9
12,5	2	650	280	0,06	3,2	5,2
25,0	6	770	300	0,10	_	_
37,5	7	800	340	0,14	1,0	4,0
После SPS						
37,5	7	—	—	0,13	0,9	3,9
Примечание. $\Pi$ – пористость, $HB$ – твердость, $\sigma_{_{\rm HST}}$ – предел прочности при изгибе, $\rho$ – удельное электросопро- тивление. $I$ – относительный эрозионный износ. $W$ – мошность импульса.						

Таблица 4. Свойства порошкового спеченного КМ «медь – карбосилицид титана»

зико-химическое взаимодействие, благоприятное для спекания; при этом прочность при изгибе и твердость возросли (табл. 4).

Электросопротивление КМ увеличивалось при повышении содержания Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (см. табл. 4), так как при спекании примерно половина карбосилицида титана превратилась в неэлектропроводный силицид титана.

Свойства композиционных материалов после SPS были точно такими же, как после свободного спекания, пористость и структурно-фазовые составы были идентичны. Относительный износ электродов из этих КМ при электроэрозионной прошивке на обоих испытанных режимах был меньше, чем у чистой меди (см. табл. 4).

Хорошие эксплуатационные свойства данных материалов обусловлены низкой пористостью, структурой, образующей наноразмерные капилляры для удержания расплава меди, высокой теплопроводностью и постоянством электросопротивления карбосилицида титана в диапазоне температур при электроэрозионной обработке, несмотря на частичное разложение карбосилицида титана при спекании с медью.

## Заключение

При инфильтрации, свободном и плазменноискровом спеканиях композиционного материала «медь—карбосилицид титана» наблюдаются деинтеркалирование кремния из карбосилицида титана в медь, частичное превращение карбосилицида в твердый раствор  $Ti_5Si_3(C)$  и небольшие количества карбида титана, карбида кремния, силицида титана  $TiSi_2$ , при этом содержание меди в зернах карбосилицида достигает 22 %. Возможно изготовление КМ с высоким содержанием карбосилицида титана методом инфильтрации медью.

Карбосилицид титана, впервые примененный для изготовления электрода — инструмента для электроэрозионной прошивки, показал перспективные свойства. При повышении в КМ концентрации Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> с 12,5 до 37,5 об.% увеличивается удельное электросопротивление материала ввиду разложения карбосилицида с образованием малоэлектропроводных силицидов и карбидов, а также твердого раствора кремния в меди; пористость КМ повышается незначительно, а твердость и прочность возрастают. Относительная эрозионная стойкость электродов из композиционных порошковых материалов Cu-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> при прошивке инструментальной стали на черновом режиме в 5-6 раз выше, чем у электрода из чистой меди, за счет капиллярной структуры.

В изготовлении образцов для исследований принимал участие студент ПНИПУ Морозов О.П.

Результаты, отраженные в публикации, получены при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проекта ФЦП: номер государственной регистрации No. RFMEF157414X0065, соглашение № 14.574.21.0065 (отчет о ПНИ, разделы 1—5). Проект выполняется в ПНИПУ.

## Литература

- Елисеев Ю.С., Саушкин Б.П. Электроэрозионная обработка изделий авиационно-космической техники. М.: Изд-во МГТУ им Н.Э. Баумана, 2010.
- Серебреницкий П.П. Современные электроэрозионные технологии и оборудование: Учеб. пос. СПб.: Балт. гос. техн. ун-т, 2007.
- 3. *Czelusniak T., Amorim F.L., Higa C.F., Lohrengel A.* Development and application of new composite materials as EDM electrodes manufactured via selective laser

sintering // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2014. Vol. 72. P. 1503-1512.

- Лепакова О.К., Голобоков Н.Н., Китлер В.Д., Шульпеков А.М., Максимов Ю.М. Электропроводящий композиционный материал, шихта для его получения и электропроводящая композиция: Пат. 2341839 (РФ). 2008.
- 5. *Barsoum W.* The  $M_n + iAX_n$ : A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid State Chem. 2000. Vol. 28. P. 201–281.
- Kisi E.H., Crossley A.A. Structure and crystal chemistry of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> // J. Phys. Chem. Solids. 1998. Vol. 59. No. 9. P. 1437–1443.
- Tungwai L. Ngai, Wei Zheng, Yuanyuan Li. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu—Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> metal matrix composite // Prog. Natur. Sci.: Mater. Int. 2013. Vol. 23(1). P. 70–76.
- Nickl J.J., Schweitzer K.K., Luxenberg P. Gasphasenabscheidung im systeme Ti-C-Si // J. Les. Common. Metals. 1972. Vol. 26. P. 382–389.
- International Center for Diffraction Data. PDF-2. The Powder diffraction files. 2001. Lic. No. 81200030.
- Ida Kero. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Synthesis by powder metallurgical methods // Licentiate Thesis. Luleå, Sweden: Luleå Univ. of Technology. 2007. No. 34. P. 74.
- Yanchun Zhou, Wanli Gu. Chemical reaction and stability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in Cu during high-temperature processing of Cu/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites // Z. Metallkd. 2004. Vol. 95. No. 1. P. 50–56.
- Tungwai L. Ngai, Wei Zheng, Yuanyuan Li. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu—Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> metal matrix composite // Prog. Natur. Sci.: Mater. Int. 2013. Vol. 23(1). P. 70–76.
- 13. *Шухардин С.В.* Двойные и многокомпонентные системы меди. М.: Наука, 1979.
- 14. Надуткин А.В. Изучение процессов синтеза Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> и формирования конструкционной керамики на его основе: Дис. ... канд. техн. наук. Сыктывкар: Ин-т химии Коми НЦ УрО РАН, 2007.
- 15. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Металлургия, 1968.

# References

- Eliseev Yu.S., Saushkin B.P. Elektroerozionnaya obrabotka izdelii aviatsionno-kosmicheskoi tekhniki [Electrical discharge machining manufacturing aerospace equipment]. Moscow: MGTU n.a. N.E. Bauman, 2010.
- 2. *Serebrenitskii P.P.* Sovremennye elektroerozionnye tekhnologii i oborudovanie [Modern electro-technology and

equipment]. Saint-Petersburg: Balt. State Tekhn. Univ., 2007.

- Czelusniak T., Amorim F.L., Higa C.F., Lohrengel A. Development and application of new composite materials as EDM electrodes manufactured via selective laser sintering. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2014. Vol. 72. P. 1503–1512.
- Lepakova O.K., Golobokov N.N., Kitler V.D., Shul'pekov A.M., Maksimov Yu.M. Elektroprovodyashchii kompozitsionnyi material, shikhta dlya ego polucheniya i elektroprovodyashchaya kompozitsiya [The electrically conductive composite material, charge for its production and the electrically conductive composition]: Pat. 2341839 (RF). 2008.
- 5. *Barsoum W.* The  $M_n + iAX_n$ : A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.* 2000. Vol. 28. P. 201–281.
- Kisi E.H., Crossley A.A. Structure and crystal chemistry of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. J. Phys. Chem. Solids. 1998. Vol. 59. No. 9. P. 1437–1443.
- Tungwai L. Ngai, Wei Zheng, Yuanyuan Li. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu—Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> metal matrix composite. *Prog. Natur. Sci.: Mater. Int.* 2013. Vol. 23(1). P. 70–76.
- Nickl J.J., Schweitzer K.K., Luxenberg P. Gasphasenabscheidung im systeme Ti-C-Si. J. Les. Common. Metals. 1972. Vol. 26. P. 382–389.
- 9. International Center for Diffraction Data. PDF-2. The Powder diffraction files. 2001. Lic. No. 81200030.
- Ida Kero. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Synthesis by powder metallurgical methods. In: *Licentiate Thesis*. Luleå, Sweden: Luleå Univ. of Technology. 2007. No. 34. P. 74.
- Yanchun Zhou, Wanli Gu. Chemical reaction and stability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in Cu during high-temperature processing of Cu/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites. Z. Metallkd. 2004. Vol. 95. No. 1. P. 50–56.
- Tungwai L. Ngai, Wei Zheng, Yuanyuan Li. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu—Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> metal matrix composite. *Prog. Natur. Sci.: Mater. Int.* 2013. Vol. 23(1). P. 70–76.
- Shukhardin S.V. Dvoinye i mnogokomponentnye sistemy medi [Binary and multicomponent systems copper]. Moscow: Nauka, 1979.
- 14. Nadutkin A.V. Izuchenie protsessov sinteza Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> i formirovaniya konstruktsionnoi keramiki na ego osnove [The study of the processes of synthesis and the formation Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> structural ceramics based on it]: Dissertation of PhD. Syktyvkar: Institute of chem., Komi Sci. Center, Ural branch of RAS, 2007.
- 15. *Kosolapova T.Ya*. Karbidy [Carbides]. Moscow: Metallurgiya, 1968.