

УДК 546.8

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-41-45

Соединение керамических материалов с танталовой подложкой в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

© 2018 г. **О.К. Камынина, С.Г. Вадченко, А.С. Щукин**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 31.10.17 г., доработана 14.12.17 г., подписана в печать 27.12.17 г.

Проведены эксперименты по оценке возможности соединения керамических материалов с танталовой подложкой в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Образец формировался из танталовых фольг и таблеток Ti + 0,65C и 5Ti + 3Si, между которыми была проложена поджигающая ленточка состава Ti + 2B. Образец устанавливался на подставку из нитрида бора. Для уменьшения теплоотвода на него сверху помещалась пластина из шамотного кирпича ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), на который устанавливался груз массой 3360 г. Эксперименты проводились в реакционной камере в среде аргона под давлением 1 атм. Образцы предварительно подогревались снизу, затем реакция инициировалась с их торцевой части. Температуры образцов измерялись W-Re-термопарами. Градиент температуры по толщине образца в зависимости от скорости нагрева составлял 50–150 град/мм. Получены образцы с прочным соединением танталовой фольги с Ti + 0,65C и хорошим соединением двух таблеток. Верхняя фольга не приварилась к таблетке 5Ti + 3Si, что объясняется достаточно низкой температурой (1600 °C) в месте соединения. При изучении соединения танталовой фольги с карбидом титана обнаружено формирование промежуточных слоев Ti-Ta и (Ta,Ti)C. В результате проведенных исследований показана возможность соединения танталовой фольги с керамическими материалами в ходе СВС. Основными условиями такого соединения является наличие жидкой фазы и соответствие температуры горения состава Ti + 0,65C температуре плавления танталовой подложки. Полученные результаты могут быть полезны при получении многослойных функциональных покрытий и функционально-градиентных материалов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, тантал, керамические соединения, соединение металл-керамика.

Камынина О.К. – канд. физ.-мат. наук, ученый секретарь ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: sci-secretary@ism.ac.ru.

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Щукин А.С. – науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Для цитирования: Камынина О.К., Вадченко С.Г., Щукин А.С. Соединение керамических материалов с танталовой подложкой в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 41–45. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-41-45.

Kamyнина O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S.

SHS-aided joining of ceramics with Ta substrate

The possibility of joining ceramic materials with a Ta substrate was explored in the conditions of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The sample used in experiments consisted of Ta foils, Ti + 0,65C pellet, 5Ti + 3Si pellet, and a Ti + 2B igniting tape laid between them. The sample was installed onto a BN base and covered by a chamotte brick ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) plate with a weight of 3,36 kg placed on top in order to reduce heat sink. Experiments were performed in a closed reactor under 1 atm of Ar. Samples were preheated from the bottom, after which SHS reaction was initiated from the butt. Temperature was monitored with three W/Re thermocouples. Depending on heating rate, temperature gradient along the sample depth had a value of 50–150 deg/mm. The samples obtained exhibited strong joining between Ta foil and Ti + 0,65C and also between the two pellets. The upper foil did not stick to the 5Ti + 3Si pellet, which can be explained by low temperature at the interface (1600 °C). At the Ta-TiC interface, the formation of Ti-Ta and (Ti, Ta)C interlayers was observed. The studies conducted demonstrate the possibility of Ta foil joining with ceramic materials under SHS conditions. Main conditions for this joint are the presence of a liquid phase and Ti + 0,65C combustion temperature matching the Ta substrate melting temperature. The results may be useful for deposition of multilayer functional coatings and functionally graded materials.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, combustion synthesis, tantalum, ceramic compounds, metal-ceramics joining.

Kamynina O.K. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Secretary for science, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow Region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: sci-secretary@ism.ac.ru.

Vadchenko S.G. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Laboratory of the dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Shchukin A.S. – Researcher, Laboratory of the dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Citation: Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Soedinenie keramicheskikh materialov s tantalovoi podlozhkoi v usloviyakh samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 41–45. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-41-45.

Введение

Уникальные свойства тантала (пластичность, высокие коррозионная стойкость, твердость, термостойкость и т.д.) позволяют его использовать во многих отраслях промышленности, таких, как машиностроение, электроника, авиакосмическая промышленность, ядерная энергетика [1, 2]. Пластичность тантала определяет его как перспективный конструкционный и функциональный материал. Однако высокая плотность, относительно большой вес и высокая стоимость ограничивают его использование.

В настоящей работе предлагается изучить возможность получения более легких и дешевых материалов на основе тантала, которые по своим свойствам будут соответствовать современным конструкционным и функциональным материалам. Они характеризуются повышенной функциональностью и, как правило, одновременно сочетают в себе свойства различных веществ, например металлов и керамики или металлов и полимеров [3, 4].

Так, для производства легкой брони в военной промышленности разработан слоевой материал керамика—металл ТАК/5083 Al-сплав [5]. Однако керамика и металлические сплавы обладают разными механическими, физическими и химическими свойствами, что осложняет производство композиционных материалов на их основе. Поэтому, несмотря на большое количество работ, в которых исследуются процессы и изучаются механизмы формирования соединений различных материалов, задача по-прежнему актуальна [6–9].

Одним из эффективных методов получения перспективных материалов и создания покрытий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Высокие температуры процесса, относительная простота оборудования, широкий спектр веществ, которые могут быть использованы

в реакциях, открывают значительный потенциал СВС для соединения множества материалов по сравнению с традиционными технологиями [10]. В работах [5, 10–13] показано, что процессы СВС могут быть успешно применены для соединения различных материалов, таких, как керамика, металлы, углеродные материалы и т.д.

Целью данной работы являлось изучение процессов соединения металла (тантала) и керамики (двухслойные соединения на основе титана, углерода и кремния) в условиях СВС. Для ее достижения была разработана установка и усовершенствована методика для проведения экспериментов с учетом результатов, полученных при исследовании процессов соединения керамических материалов с титаном [14, 15].

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на примере систем $(5\text{Ti} + 3\text{Si}) - (\text{Ti} + 0,65\text{C})$. Порошки титана ПТС, сажи П804Т и кремния ($d < 10$ мкм, 99,4 % чистоты) смешивались в соотношении $\text{Ti} + 0,65\text{C}$ и $5\text{Ti} + 3\text{Si}$. Из реакционных смесей прессовались таблетки в форме параллелепипеда размером $30 \times 12 \times 5,5$ мм. В качестве подложки использовалась танталовая фольга толщиной 100 мкм. Образец формировался из танталовых фольг, таблеток $\text{Ti} + 0,65\text{C}$ и $5\text{Ti} + 3\text{Si}$, между которыми была проложена поджигающая лента состава $\text{Ti} + 2\text{B}$ (рис. 1).

Образец устанавливался на подставку из нитрида бора. Для уменьшения теплоотвода на него сверху помещалась пластина из шамотного кирпича ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), на который устанавливался груз массой 3360 г. Эксперименты проводились в реакционной камере в среде аргона (1 атм). Образцы предварительно подогревались снизу, затем реакция инициировалась с их торцевой части. Изме-

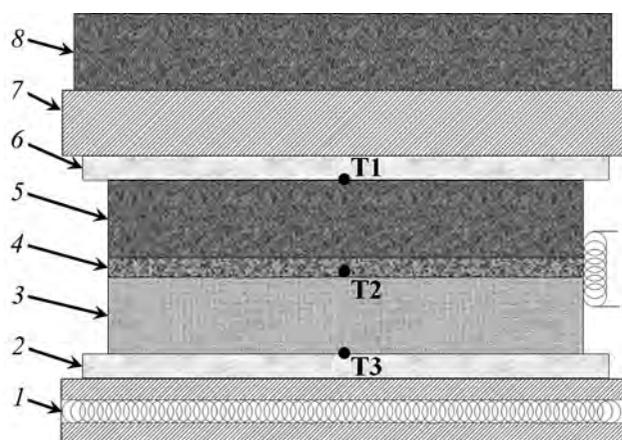


Рис. 1. Схема эксперимента

1 – подогреваемая подставка; 2 и 6 – танталовые фольги; 3 – таблетка из смеси $Ti + 0,65C$; 4 – поджигающая лента $Ti + 2B$; 5 – таблетка из смеси $5Ti + 3Si$; 7 – шамотный кирпич; 8 – груз массой 3360 г; $T1$, $T2$, $T3$ – термопары

рения температуры образцов в точках $T1$, $T2$ и $T3$ проводились $W-Re$ -термопарами.

Синтезированные образцы были исследованы на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе ULTRA Plus («Carl Zeiss») с приставкой рентгеновского микроанализа INCA 350 («Oxford Instruments») методами сканирующей электронной микроскопии и спектрального анализа.

При диффузионной сварке реакционных таблеток с танталовыми фольгами собственного тепла реакции горения было недостаточно для формирования сварного соединения, что обусловлено большой теплоотдачей в подложку и прижимающий пуансон. Поэтому в экспериментах использовалась подставка, которая до иницирования реакции в течение 10–30 с нагревалась электрическим током до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T3$, см. рис. 1). Градиент температуры по толщине образца в зависимости от скорости нагрева составлял 50–150 град/мм.

Характерный вид изменения температуры в точках $T1$, $T2$ и $T3$ показан на рис. 2. Максимальная ее величина наблюдалась при горении наиболее энергетического состава $Ti + 2B$ ($3180\text{ }^{\circ}\text{C}$), и она практически достигает адиабатического значения температуры реакции для этого образца, как и для $Ti + 0,65C$ ($2380\text{ }^{\circ}\text{C}$), в то время как экспериментально полученное значение температуры реакции для состава $5Ti + 3Si$ фиксировалось на уровне $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, что значительно ниже адиабатического

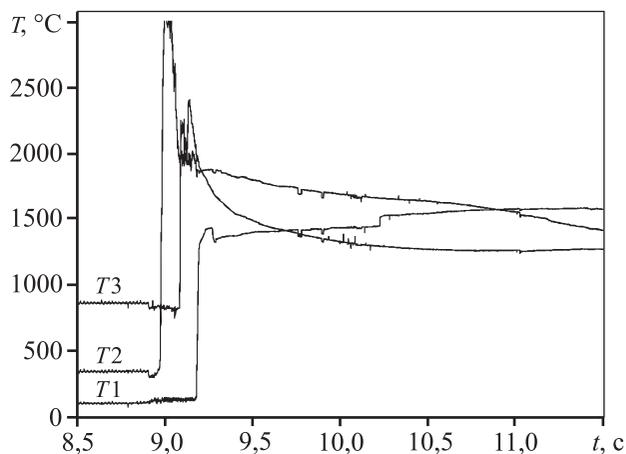


Рис. 2. Характерный вид термограмм процесса горения

значения ($2130\text{ }^{\circ}\text{C}$). Это можно объяснить большой теплоотдачей. Во время реакции при прохождении волны горения по образцу регистрировался градиент температур до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В результате проведенных экспериментов были получены образцы, которые характеризовались прочным соединением танталовой фольги с $Ti + 0,65C$ и хорошим соединением двух таблеток. Верхняя фольга не приваривалась к таблетке состава $5Ti + 3Si$, что объясняется достаточно низкой температурой ($1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) в момент соединения их поверхностей (рис. 3). После синтеза размер образцов уменьшался и достигал в среднем $32 \times 14,5 \times 6$ мм, при этом изменение формы говорит о наличии расплава в процессе горения.

Исследования на сканирующем электронном микроскопе показали хорошее соединение танта-

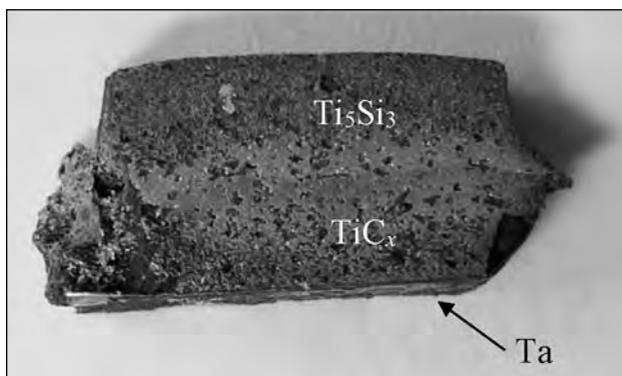


Рис. 3. Синтезированный образец

ловой фольги с карбидом титана. Образующаяся развитая структура границы тантала с керамикой увеличивает площадь соприкосновения, что может улучшить прочность соединения (рис. 4). Микроструктура и результаты элементного анализа синтезированных образцов свидетельствуют о формировании нестехиометрического карбида титана. На границе танталовой фольги с карбидом титана формируются промежуточные слои, состоящие из соединений титан—тантал и титан—тантал—углерод (рис. 5).

В работах [16, 17] показано, что первичное структурообразование в композиции титан—тантал—углерод в порошковых системах в условиях СВС начинается в зоне горения: из пересыщенного титанового расплава выделяются субмикронные зерна нестехиометрического карбида титана. Частицы тантала начинают реагировать лишь в зоне догорания путем диффузионного проникновения в титановый расплав и затем в подрешетку нестехиометрического карбида титана. В проведенных экспериментах наблюдалась диффузия тантала в карбид титана с образованием двойного карбида. Данный процесс наиболее вероятен во время существования жидкой фазы расплава титан—углерод, который образовался при СВС-реакции [18].

По результатам анализа полученных данных может быть предложен другой механизм: в момент прохождения волны горения в системе титан—углерод формируется жидкая фаза за счет плавления титана. Ее наличие обеспечивает диффузионное проникновение тантала в расплав, насыщая его и формируя промежуточный слой Ta—Ti на поверхности танталовой фольги. Это предположение основано на диаграмме фазового состояния в системе Ta—Ti, согласно которой существует полная взаимная растворимость титана и тантала в жидком и твердом состояниях [19]. При кристаллизации образуется двойной карбид (Ta, Ti)C с замещением части титана в кристаллической решетке карбида титана.

Сформировавшиеся слои тантал—титан и тантал—титан—углерод на танталовой подложке могут быть рассмотрены как многофункциональные покрытия. Материалы на основе (Ta, Ti)C и TaC_x характеризуются жаропрочностью, высокими коррозионной стойкостью и твердостью, поэтому покрытия из них рекомендованы для изделий, используемых в экстремальных условиях — при температурах выше 1500 °С, агрессивных средах и т.д. [20—22]. Отметим, что распространенный метод

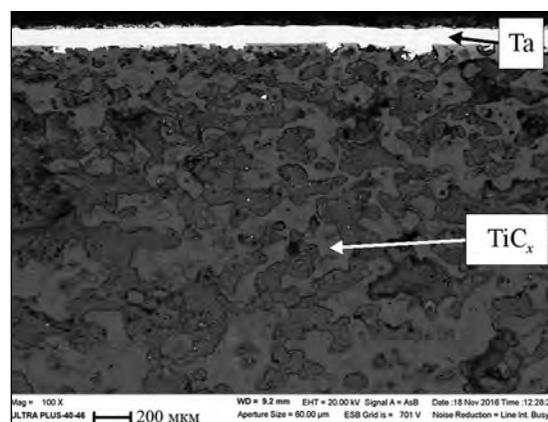


Рис. 4. Микроструктура синтезированного образца

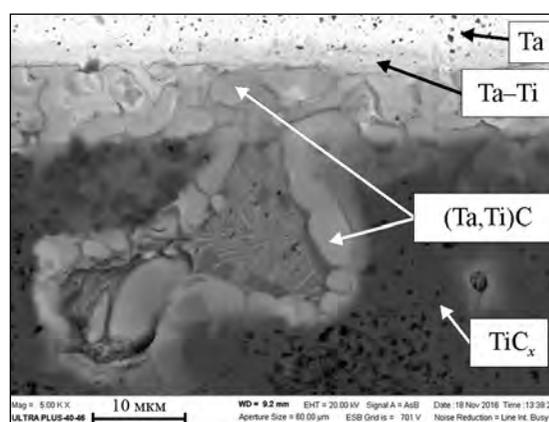


Рис. 5. Микроструктура зоны соединения танталовой фольги с керамикой

получения таких покрытий — электролитическое формирование слоев на железной подложке — требует сложного оборудования [23, 24].

Заключение

В результате проведенных экспериментов показана возможность соединения танталовой фольги с керамическими материалами в режиме СВС. Основными условиями такого соединения являются наличие жидкой фазы и высокая температура горения состава, что обеспечивает высокую скорость диффузии тантала из подложки в керамическую часть образца. Технология СВС позволяет варьировать реакционные составы для формирования многослойных керамических соединений на танталовой подложке.

Результаты данной работы могут быть полезны при получении многослойных функциональных покрытий и функционально-градиентных материалов. Формирование керамических соединений

на танталовой подложке позволит получить материал, в котором тантал будет нести защитную функцию от агрессивной среды, а керамика — обеспечивать необходимую жесткость конструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-08-04595_a).

Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

Литература/References

1. Kock W., Paschen P. Tantalum — processing, properties and applications. *J. Miner. Metal. Mater. Soc.* 1989. Vol. 41. No. 10. P. 33—39. DOI: dx.doi.org/10.1007/BF03220360.
2. Buckman R.W. New applications for tantalum and tantalum alloys. *J. Miner. Metal. Mater. Soc.* 2000. Vol. 52. No. 3. P. 40—41. DOI: dx.doi.org/10.1007/s11837-000-0100-6.
3. Martinsen K., Hu S.J., Carlson B.E. Joining of dissimilar materials. *CIRP Annals.* 2015. Vol. 64. No. 2. P. 679—699. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2015.05.006.
4. Kah P., Suoranta R., Martikainen J., Magnus C. Techniques for joining dissimilar materials: metals and polymers. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. Vol. 36. P. 152—164.
5. Lin Ya-C, McGinn P.J., Mukasyan A.S. High temperature rapid reactive joining of dissimilar materials: Silicon carbide to an aluminium alloy. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 14. P. 3809—3818. DOI: dx.doi.org/10.106/j.jeurceramsoc.2012.05.002.
6. Chen S., Meng Q., Zhang N., Cue P., Munir Z.A. In situ synthesis and bonding of Ti—TiAl—TiC/Ni functionally graded materials by field-activated pressure-assisted synthesis process. *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 538. No. 1. P. 103—109. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.020.
7. Tian W.-B., Kita H., Hyuga H., Kondo N. Joining of SiC by Al infiltrated TiC tape: Effect of joining parameters on the microstructure and mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 2. P. 149—156. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.001.
8. Abbasi-Khazaei B., Jahanbakhsh A., Bakhtiari R. TLP bonding of dissimilar FSX-414/IN-738 system with MBF-80 interlayer: The effect of homogenizing treatment on microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 651. No. 1. P. 93—101. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.087.
9. Shirzadi A.A., Zhub Y., Bhadeshia H.K.D.H. Joining ceramics to metals using metallic foam. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 496. No. 3. P. 501—506. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.06.007.
10. 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. Vol. 62. No. 4. P. 203—239 DOI: dx.doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291.
11. Cao H.Q., Wang J., Qi J.L., Lin X.C., Feng J.C. Combustion synthesis of TiAl intermetallics and their simultaneous joining to carbon/carbon composites. *Scripta Mater.* 2011. Vol. 65. No. 3. P. 261—264. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.04.021.
12. Mukasyan A.S., White J.D.E. Combustion joining of refractory materials. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2007. Vol. 16. No. 3. P. 154—168. DOI: dx.doi.org/10.3103/S1061386207030089.
13. White J.D.E., Simpson A.H., Shteinberg A.S., Mukasyan A.S. Combustion joining of refractory materials: Carbon—carbon composites. *J. Mater. Res.* 2008. Vol. 23. No. 1. P. 160—169. DOI: dx.doi.org/10.1557/JMR.2008.0008.
14. Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S., Kovalev I.D., Sytshev A.E. SHS joining in the Ti—C—Si system. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2016. Vol. 25. No. 1. P. 62—65. DOI: dx.doi.org/10.3103/S1061386216010064.
15. Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shchukin A.S., Kovalev I.D. Multilayer Coatings on Ti substrate by SHS method. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2016. Vol. 25. No. 4. P. 238—242. DOI: dx.doi.org/10.3103/S106138621604004X.
16. Yingbiao P., Peng Zhou, Yong Du, KeKe Chang. Thermodynamic evaluation of the C—Ta—Ti system and extrapolation to the C—Ta—Ti—N system. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 40. P. 36—42. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.012.
17. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rogachev A.S., Kochetov N.A., Patsera E.I., Sachkova N.V. Characteristic properties of combustion and structure formation in the Ti—Ta—C system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. No. 5. P. 404—413. DOI: dx.doi.org/10.3103/S1067821208050179.
18. Effenberg G., Ilyenko S. Ternary alloy systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data refractory metal systems. Landolt-Börnstein — Group IV Physical Chemistry. 2010. Vol. 11E2. P. 619—646. DOI: dx.doi.org/10.1007/978-3-642-02700-0.
19. SGTE. Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys. New Series IV/19B. Landolt-Börnstein — Group IV Physical Chemistry. Springer-Verlag, 2002.
20. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A., Rupasov S.I., Patsera E.I., Chernyshev A.A., Zubavichus Ya.V., Veligzhanin. Structure and properties of precipitation-hardening ceramic Ti—Zr—C and Ti—Ta—C materials. *Phys. Met. Metallograph.* 2010. Vol. 109. No. 1. P. 95—105. DOI: dx.doi.org/10.1134/S0031918X10010102.
21. Zhao N., Xu Y., Wang J., Zhong L., Ovcharenko V.E., Cai X. Microstructure and kinetics study on tantalum carbide coating produced on gray cast iron in situ. *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 286. P. 347—353. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.057.
22. Zhao N., Xu Y., Zhong L., Yan Y., Song K., Shen L., Ovcharenko V.E. Fabrication, microstructure and abrasive wear characteristics of an in situ tantalum carbide ceramic gradient composite. *Ceram. Inter.* 2015. Vol. 41. No. 10. Pt. A. P. 12950—12957. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.138.
23. Massot L., Chamelot P., Winterton P., Taxil P. Preparation of tantalum carbide layers on carbon using the metallidizing process. *J. Alloys and Compnd.* 2009. Vol. 471. No. 1-2. P. 561—566. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.014.
24. Cai X., Xu Y., Liu M., Zhong L., Bai F. Preparation of a gradient nanostructured surface TaC layer-reinforced Fe substrate by in situ reaction. *J. Alloys and Compnd.* 2017. Vol. 712. P. 204—212. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.081.