

УДК 666.79

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-24-36

Исследование возможности получения длинномерных образцов МАХ-кермета Ti_3AlC_2-Al методом СВС с самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия

© 2022 г. А.П. Амосов, Е.И. Латухин, Э.Р. Умеров, Д.М. Давыдов

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 28.02.2022 г., доработана 18.07.2022 г., подписана в печать 21.07.2022 г.

Аннотация: Рассмотрены особенности совмещения процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с инфильтрацией расплавом алюминия в самопроизвольном режиме с целью получения образцов керамики-металлического композита (МАХ-кермета) Ti_3AlC_2-Al увеличенных размеров в воздушной атмосфере. Разработана новая схема изготовления длинномерных образцов СВС-керметов из шихты насыпной плотности с самопроизвольной инфильтрацией расплавом в спутном направлении с движением волны горения, при которой можно регулировать временную паузу между моментом окончания синтеза Ti_3AlC_2 и началом процесса самопроизвольного заполнения пор расплавом алюминия. По данной технологии был синтезирован СВС-каркас Ti_3AlC_2 общей длиной 250 мм и диаметром 22–24 мм, в котором глубина инфильтрации чистым алюминием составила около 110 мм, а пропитка сплавом Al–12%Si – 130 мм. Приведены сравнительные данные по плотности, микроструктуре и фазовому составу на разных участках по длине образцов полученных СВС-керметов. Установлено, что инфильтрация чистым алюминием разрушает МАХ-фазу Ti_3AlC_2 , превращая ее в смесь фаз $TiC + TiAl_3$ в СВС-кермете, а добавка 12 % Si к Al-расплаву способствует некоторому сохранению Ti_3AlC_2 в кермете. Вместо образцов МАХ-керметов с целевым составом Ti_3AlC_2-Al и $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ получены длинномерные образцы СВС-керметов с другим реальным фазовым составом: $TiC-TiAl_3-Al$ и $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12\%Si)$ соответственно, в которых МАХ-фаза Ti_3AlC_2 или практически отсутствует, или имеется в небольших количествах. Средние значения твердости СВС-керметов $TiC-TiAl_3-Al$ и $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12\%Si)$ составили $HB = 640$ и 740 МПа, плотность $\rho = 2,88 \pm 0,16$ и $3,03 \pm 0,13$ г/см³, а остаточная пористость $P = 17,0 \pm 24,6$ и $17,6 \pm 20,3$ % соответственно.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), МАХ-фаза, Ti_3AlC_2 , самопроизвольная инфильтрация, МАХ-кермет, Ti_3AlC_2-Al , микроструктура, фазовый состав, физико-механические свойства.

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов (МПМН), СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Латухин Е.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Умеров Э.Р. – аспирант кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: umeroff2017@yandex.ru.

Давыдов Д.М. – аспирант кафедры МПМН, СамГТУ. E-mail: davidovd77@mail.ru.

Для цитирования: Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р., Давыдов Д.М. Исследование возможности получения длинномерных образцов МАХ-кермета Ti_3AlC_2-Al методом СВС с самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022. Т. 16. № 3. С. 24–36. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-24-36.

Investigation of possibility of fabrication of long-length samples of Ti_3AlC_2-Al MAX-cermet by the SHS method with spontaneous infiltration by aluminum melt

A.P. Amosov, E.I. Latukhin, E.R. Umerov, D.M. Davydov

Samara State Technical University (SSTU), Samara, Russia

Received 28.02.2022, revised 18.07.2022, accepted for publication 21.07.2022

Abstract: The article discusses the features of combining the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of the Ti_3AlC_2 MAX phase porous skeleton with infiltration by aluminum melt in a spontaneous mode in order to obtain enlarged samples of Ti_3AlC_2-Al ceramic-metal composite (MAX cermet) in an air atmosphere. A new scheme was developed for obtaining long-length

SHS cermet samples from a bulk density charge with spontaneous infiltration by melt in the same direction with the combustion wave movement, which makes it possible to regulate the time gap between the end of the Ti_3AlC_2 synthesis and the beginning of the spontaneous pore filling with aluminum melt. This technology was used to obtain a Ti_3AlC_2 SHS skeleton with a total length of 250 mm and a diameter of 22–24 mm where the depth of infiltration with pure aluminum was about 110 mm, and impregnation with the Al–12%Si alloy was 130 mm. The paper provides comparative data on density, microstructure, and phase composition at different areas along the length of MAX cermet samples obtained. It was found that infiltration with pure aluminum destroys the Ti_3AlC_2 MAX phase to transform it into a mixture of TiC + $TiAl_3$ phases in the SHS cermet, and 12 % Si added to the Al melt promote Ti_3AlC_2 preservation in the cermet to a some extent. Instead of MAX cermet samples with the target composition of Ti_3AlC_2 –Al and Ti_3AlC_2 –(Al–12%Si), long-length samples of SHS cermets with a different actual phase composition were obtained: TiC– $TiAl_3$ –Al and TiC– Ti_3AlC_2 – $TiAl_3$ –(Al–12%Si), respectively, where the Ti_3AlC_2 MAX phase either practically absent or present in small quantities. The average hardness values of TiC– $TiAl_3$ –Al and TiC– Ti_3AlC_2 – $TiAl_3$ –(Al–12%Si) SHS cermets were $HB = 640$ and 740 MPa, density $\rho = 2.88 \pm 3.16$ g/cm³ and 3.03 ± 3.13 g/cm³, and residual porosity $P = 17.0 \pm 24.6$ % and 17.6 ± 20.3 %, respectively.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), MAX phase, Ti_3AlC_2 , spontaneous infiltration, MAX cermet, Ti_3AlC_2 –Al, microstructure, phase composition, physical and mechanical properties.

Amosov A.P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Department of physical metallurgy, powder metallurgy, nanomaterials (MPMN), Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Latukhin E.I. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of MPMN, SSTU. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Umerov E.R. – Postgraduate, Department of MPMN, SSTU. E-mail: umeroff2017@yandex.ru.

Davydov D.M. – Postgraduate, Department of MPMN, SSTU. E-mail: davidovd77@mail.ru.

For citation: Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R., Davydov D.M. Investigation of possibility of fabrication of long-length samples of Ti_3AlC_2 –Al MAX-cermet by the SHS method with spontaneous infiltration by aluminum melt. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 24–36 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-24-36.

Введение

MAX-фазы, в том числе карбоалюминид титана (Ti_3AlC_2), привлекают большое внимание исследователей в последние 25 лет, с тех пор как была показана уникальность их свойств, сочетающих достоинства керамических и металлических материалов [1, 2]. К настоящему времени синтезировано и исследовано более 150 различных MAX-фаз. Однако, несмотря на их большое число и привлекательность свойств, обусловленных уникальной слоистой кристаллической структурой: малый вес, превосходная стойкость к окислению до 1400 °С в агрессивной среде, высокая устойчивость к механическим повреждениям, тепловому удару и радиации, самозаживление трещин, хорошая обрабатываемость как резанием, так электрической эрозией, MAX-фазы до сих пор не нашли промышленного применения [2]. Одним из заметных исключений является карбоалюминид хрома (Cr_2AlC), который используется в скользящих токосъемниках высокоскоростных поездов в Китае вместо углеродных токосъемников.

Главным сдерживающим фактором трансфера MAX-фаз на рынок является отсутствие подходящих методов производства MAX-фаз высокой чистоты в больших количествах с приемлемой стоимостью [2]. В этом отношении одним из наи-

более перспективных может быть метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который характеризуется простотой, коротким временем синтеза, малыми затратами энергии, гибкостью и возможностью увеличения масштаба производства, а также приемлемой стоимостью продуктов синтеза [2–4]. Основным недостатком этой технологии заключается в высоком содержании в синтезированных MAX-фазах побочных фаз и примесей (карбидов, интерметаллидов, остатков непрореагировавших реагентов). С учетом этого несомненный интерес представляет дальнейшее развитие и усовершенствование метода СВС как технологического фундамента для создания экономически оправданных производств, т.е. коммерциализации MAX-фаз и новых керамических и композиционных материалов и изделий на их основе.

В настоящей работе рассматривается применение метода СВС для синтеза пористого каркаса MAX-фазы Ti_3AlC_2 с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия с целью получения керамики-металлического композита (MAX-кермета) Ti_3AlC_2 –Al увеличенных размеров в воздушной атмосфере. (Композиты MAX-фазы с металлами в англоязычной литера-

туре обозначаются как «MAXMETs» или «MAX-MMCs» [5–7], но в русскоязычных источниках мы предлагаем использовать название «MAX-кермет», учитывая, что MAX-фазы относят к новой керамике [8, 9].) Соединение Ti_3AlC_2 является одной из наиболее популярных MAX-фаз и отличается малым весом, хорошими трещиностойкостью, пластичностью и окислительной стойкостью при высоких температурах, в связи с чем ее использование весьма привлекательно в композиционных материалах с металлами, т.е. в MAX-керметах, в аэрокосмической технике [6, 9, 10]. Керметы на основе карбоалюминидов титана Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 с металлической Al-связкой обладают высокими значениями предела текучести, ударной прочности и диссипации механической энергии [11, 12]. Они рассматриваются для применения в качестве защиты космических аппаратов от высокоскоростных ударов микрометеоритов и орбитального мусора, как намного более эффективные, чем алюминий и другие металлы.

Для изготовления каркасных MAX-керметов можно использовать как твердофазные методы порошковой металлургии, так и жидкофазные методы инфильтрации [13]. Например, керметы Ti_3AlC_2 —Al были изготовлены из порошков чистого Al и 40 об.% Ti_3AlC_2 методом горячего изостатического прессования [12]. Установлено, что нанокристаллические агломераты Ti_3AlC_2 , равномерно распределенные в Al-матрице, образуют твердый непрерывный каркас. Оценка механических свойств керметов в диапазоне температур 20–500 °C путем проведения испытаний на сжатие при постоянной скорости деформации показала, что предел текучести кермета примерно в 2 раза больше, чем у алюминиевой матрицы в исследуемом диапазоне температур. Методом горячего прессования порошков Ti_3AlC_2 и чистого Al был изготовлен новый кермет Ti_3AlC_2 — Al_3Ti —Al [14]. Сильная межфазная связь возникла из-за образования фазы Al_3Ti между Ti_3AlC_2 и Al. Были измерены прочность на изгиб, прочность при сжатии, предел текучести при сжатии и твердость по Виккерсу кермета, армированного 30 об.% Ti_3AlC_2 , которые составили 398 МПа, 404 МПа, 359 МПа и 1,91 ГПа соответственно.

Методы инфильтрации (пропитки) пористого керамического каркаса металлическим расплавом являются одними из наиболее распространенных технологий в производстве изделий из керметов и позволяют получать изделия сложной формы с ма-

лой остаточной пористостью и низкой стоимостью по сравнению с методами порошковой металлургии из-за возможности использования сравнительно недорогого оборудования литейного производства [13].

Наиболее простыми и потому привлекательными являются способы с использованием самопроизвольной инфильтрации без приложения внешнего давления. Но самопроизвольная пропитка керамического каркаса возможна только тогда, когда расплав металла смачивает керамику, т.е. когда краевой угол смачивания $\theta < 90^\circ$. Чем меньше величина θ , тем легче проходит инфильтрация.

Угол смачивания зависит от природы керамической и металлической фаз, температуры и длительности их контакта, а также газовой среды. MAX-фазы Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC подобно карбиду титана (TiC) не смачиваются жидким чистым алюминием ($\theta > 90^\circ$) при температурах менее 900 °C из-за наличия оксидной пленки и загрязнений на поверхности MAX-фаз. Но при более высоких температурах и с течением времени краевой угол смачивания уменьшается до значений $\theta < 90^\circ$, т.е. начинается смачивание. Это объясняется тем, что смачивание определяется химическими реакциями на поверхности раздела фаз и их влиянием на разрушение оксидной пленки на поверхности.

Как отмечается в работе [15], на сегодняшний день имеется немного информации о применении метода инфильтрации для получения каркасных MAX-керметов с металлической алюминиевой фазой. В этой же работе показано, что MAX-кермет системы карбоалюминид титана — алюминий, а именно Ti_3AlC_2 —2024Al с каркасной структурой, может быть успешно изготовлен из пористых заготовок Ti_3AlC_2 путем инфильтрации без давления расплавом алюминиевого сплава 2024Al при $t = 930$ °C [15]. Заготовки Ti_3AlC_2 с пористостью 48, 41 и 35 % были предварительно получены спеканием в вакууме при $t = 1450$ °C из порошков Ti, Al и TiC. При инфильтрации длительностью 180 мин в результате реакции между атомами Ti, деинтеркалированными из пористого Ti_3AlC_2 , и атомами Al из жидкого 2024Al в порах образовался интерметаллид Al_3Ti в количестве от 15 до 28 об.% при пористости каркаса Ti_3AlC_2 от 35 до 48 % соответственно. При комнатной температуре кермет, образованный из каркаса Ti_3AlC_2 с пористостью 41 % и имеющий состав, об.%: 52 Ti_3AlC_2 —19 Al_3Ti —29Al, и относительную плотность 95,41 %, показал наилучший комплекс механических свойств:

прочность на изгиб — 510 МПа, прочность на сжатие — 729 МПа и деформация при сжатии — 5,49 %.

Авторами [10] пористые каркасы МАХ-фазы Ti_3AlC_2 были получены методом СВС с нагревом в микроволновой печи, а затем после остывания они были перенесены в металлическую пресс-форму, подогреты до 750 °С и пропитаны в течение 1–2 мин расплавом алюминиевого литейного сплава Al–13%Si с температурой 720–740 °С по технологии литья под давлением 90 МПа. Количественный рентгенофазовый анализ показал, что в результате СВС получается керамический каркас из двух основных фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , а также незначительного количества TiC, мас. %: Ti_2AlC — 66,54, Ti_3AlC_2 — 30,32, TiC — 3,14. После инфильтрации под давлением расплавом Al–13%Si образуется МАХ-кермет с объемным соотношением керамической и металлической фаз примерно на уровне 50 : 50 и относительной плотностью не менее 95 %. Из-за малой длительности и низкой температуры процесса инфильтрации побочная интерметаллическая фаза Al_3Ti не формируется. Твердость кермета увеличилась в 4 раза относительно мягкой матрицы (Al–13%Si): 588 HV против 160 HV, а скорость износа составила менее половины от скорости износа сплава Al–13%Si.

В приведенных примерах с использованием инфильтрации получение МАХ-керметов системы Ti_3AlC_2 –Al осуществлялось по 2-стадийным технологиям с применением длительного внешнего нагрева при высоких температурах, т.е. на сложном оборудовании и при большом энергопотреблении. Одностадийный энергосберегающий процесс силового СВС-компактирования позволяет использовать тепловой эффект СВС как для синтеза каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , так и для одновременного расплавления алюминия и его быстрой вынужденной инфильтрации под действием давления прессования в синтезированный каркас при получении компактного МАХ-кермета Ti_2AlC –Al [16].

Однако упрощение такого подхода за счет отказа от использования сложного прессового оборудования и применение процесса СВС как для синтеза каркаса МАХ-фазы, так и для одновременного расплавления металла и его самопроизвольной инфильтрации в каркас без приложения избыточного давления приводит к получению неоднородного состава МАХ-кермета с частично заполненными порами каркаса [17]. Такой результат объясняется тем, что за счет тепла реакции СВС

может быть расплавлено лишь небольшое количество металла, недостаточное для полного заполнения пор каркаса МАХ-фазы самопроизвольной инфильтрацией, а затраты тепла СВС на нагрев и расплавление алюминия приводят к быстрому охлаждению СВС-каркаса, затрудняя его смачивание расплавом металла и протекание самопроизвольной инфильтрации.

В связи с этим авторами настоящей статьи был предложен новый простой способ получения керметов на основе применения процесса СВС пористого керамического каркаса с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла, приготовленным предварительно за счет нагрева от внешнего источника. Это позволяет использовать его в необходимом количестве для полной пропитки керамического каркаса достаточно больших размеров без приложения избыточного давления, что было успешно показано на примере получения кермета TiC–Al [13, 17]. Эта технология была применена для получения МАХ-керметов Ti_2AlC –Al и Ti_3AlC_2 –Al в виде небольших образцов путем сжигания на воздухе прессованных под давлением 25 МПа брикетов (диаметром 23 мм и высотой 10 мм) соответствующих смесей порошков титана, алюминия и графита с выдержкой в среднем 8 с после окончания горения и последующим погружением синтезированного горячего каркаса МАХ-фазы в расплав алюминия или его заливкой Al-расплавом для самопроизвольной инфильтрации СВС-каркаса [18, 19].

Несомненный интерес представляет исследование возможности изготовления новым способом образцов МАХ-керметов увеличенных размеров по сравнению с полученными ранее, в том числе длинномерных образцов, длина которых в несколько раз больше диаметра их поперечного сечения. Длинномерные образцы кермета TiC–Al в виде цилиндрических стержней длиной до 130 мм были получены из составной шихтовой заготовки из 13 отдельно спрессованных шихтовых брикетов (высотой 10 мм и диаметром 23 мм), которые были плотно прижаты друг к другу, соприкасаясь торцами, так как технологически сложно изготовить цельную спрессованную шихтовую заготовку большой длины с равномерным распределением плотности шихты [13].

Целью настоящей работы было исследование возможности применения новой, более простой схемы применения процесса СВС с самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия для

получения длинномерных образцов МАХ-кермета Ti_3AlC_2-Al из шихты насыпной плотности в воздушной атмосфере с учетом особенностей образования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

Материалы и методы исследования

Ранее проведенные исследования показали, что структура и фракционный состав исходных порошковых реагентов существенно влияют на содержание Ti_3AlC_2 в СВС-каркасе, а также на его структуру после синтеза в воздушной атмосфере [20]. Поэтому в настоящей работе в качестве основных порошковых реагентов были выбраны марки титана ТПП-7 ($d \sim 300$ мкм, чистота 97,9 %), алюминия ПА-4 (~50 мкм, 99 %) и графита С-2 (~15 мкм, 98,5 %), позволяющие синтезировать СВС-каркас на воздухе с наибольшим содержанием Ti_3AlC_2 без существенных макроструктурных дефектов, трещин, крупных пор и т.п. Расплав алюминия с температурой 900 °С для инфильтрации СВС-каркаса готовили из алюминия марки А85 (чистота не менее 99,7 %) в электропечи («Graficarbo», Италия). Сплав Al–12%Si получали растворением кремния в расплаве алюминия.

Предварительно просушенные исходные порошки смешивали в шаровой мельнице в течение

20 мин. Шихтовую смесь порошков $3Ti + Al + 2C$ засыпали в однослойный бумажный цилиндрический стакан диаметром 22 мм и длиной 250 мм без дополнительного ее уплотнения. Реакцию СВС проводили сжиганием шихты в насыпном виде внутри бумажного стакана, размещенного горизонтально на песчаном основании. Горение шихты инициировали с помощью нихромовой электрической спирали накаливания посредством запальной смеси порошков титана марки ТПП-7 и сажи П701 в массовом соотношении 4 : 1.

Запальная смесь подводила тепловой импульс к шихте на удалении в 40 мм от места контакта шихтовой заготовки с ванной Al-расплава. Инициирование запальной смеси и заливку расплава в приготовленное углубление в песке осуществляли одновременно, при этом запуск СВС-реакции от контакта шихты с горячим расплавом не происходил. С учетом экспериментально определенной скорости движения волны горения (~6 мм/с) такое расстояние (40 мм) позволяло обеспечить паузу в 5–6 с, достаточную для завершения вторичного структурообразования в прогоревшем СВС-каркасе и синтеза Ti_3AlC_2 .

Скорость горения определяли методом видеосъемки (с частотой 60 кадр/с) процесса горения шихтовой заготовки длиной 200 мм — по анализу

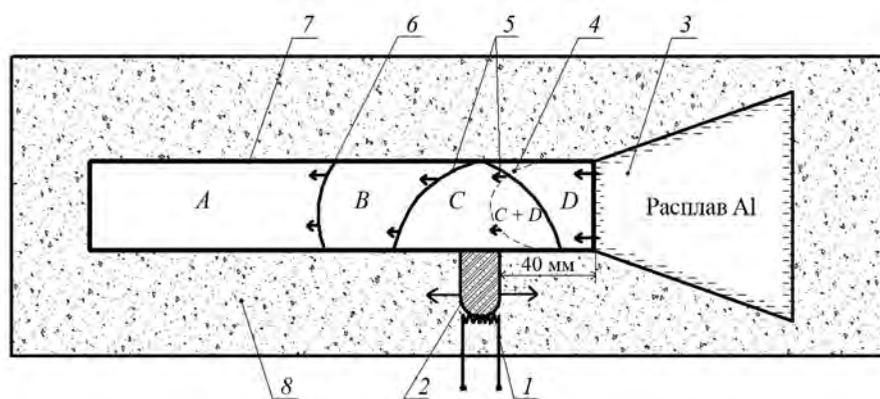


Рис. 1. Схема получения СВС-кермета Ti_3AlC_2-Al (вид сверху)

1 – спираль накаливания, 2 – запал, 3 – Al-расплав с $t = 900$ °С, 4 – фронт инфильтрации расплавом, 5 – условный фронт вторичного структурообразования Ti_3AlC_2 , 6 – фронт горения, 7 – шихта СВС, 8 – песок
 A – область исходных реагентов $3Ti-1Al-2C$; B – область первичного структурообразования $TiC_x + TiAl_x$;
 C – область вторичного структурообразования Ti_3AlC_2 ; D – область инфильтрации Al;
 (C + D) – область Ti_3AlC_2 , содержащая инфильтрованный алюминий в порах

Fig. 1. Ti_3AlC_2-Al SHS cermet production diagram (top view)

1 – filament, 2 – igniter, 3 – Al melt at $t = 900$ °С, 4 – melt infiltration front, 5 – conditional front of Ti_3AlC_2 secondary structure formation, 6 – burning front, 7 – SHS charge, 8 – sand
 A – area of $3Ti-1Al-2C$ initial reagents; B – area of $TiC_x + TiAl_x$ primary structure formation; C – area of Ti_3AlC_2 secondary structure formation; D – area of Al infiltration; (C + D) – Ti_3AlC_2 area containing infiltrated aluminum in pores

видеоизображения путем определения отношения длины прогоревшего СВС-каркаса ко времени его прогорания. Общая схема эксперимента показана на рис. 1. Из его данных видно, что место инициирования СВС можно смещать вдоль шихтовой заготовки, регулируя паузу между прохождением волны горения и фронтом инфильтрации. Возможность регулирования паузы необходима для обеспечения определенной временной задержки для шихтовых смесей различного состава и плотности прессования, которые могут иметь значительно отличающиеся скорости горения.

Полученный СВС-кермет был разделен на равные цилиндры длиной 20 мм для исследования микроструктуры и фазового состава на определенном расстоянии от начала образца, контактировавшего с расплавом металла. Исследование микроструктуры образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6390A (JEOL Ltd., Япония). Фазовый состав определяли рентгенофазовым методом с помощью дифрактометра ARL X'tra-138 («Thermo Scientific», Швейцария) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения при непрерывном сканировании в интервале углов $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$ со скоростью 2 град/мин. Плотность образцов оценивали путем гидростатического взвешивания в воде. Твердость (HV) измеряли по Бригеллю методом индентирования стального шарика ($d = 5$ мм) с нагрузкой 2,5 кН, так как сравнительно крупный шарик позволяет усреднить структурные неоднородности (мелкие поры).

Результаты и их обсуждение

Предварительные эксперименты по применению СВС для получения МАХ-керметов путем инициирования горения в месте контакта шихты с расплавом показали невозможность сохранения МАХ-фазы в конечном композите. Попадание более холодного расплава металла в горячий СВС-каркас приводило к его быстрому захлаживанию и торможению высокотемпературных реакций образования МАХ-фаз карбоалюминиды титана, протекающих в зоне догорания в течение как минимум 4—6 с после прохождения волны горения [21]. Поэтому путем регулирования временной паузы между прохождением фронта горения и фронта инфильтрации можно обеспечить условия для формирования МАХ-фазы в зоне догорания. С другой стороны, слишком длительная пауза может привести к значительному охлаждению карка-

са, что в конечном счете сделает невозможным его смачивание и самопроизвольную инфильтрацию расплавом алюминия либо существенно ограничит глубину инфильтрации.

При инициировании СВС на расстоянии 40 мм от ванны расплава возникают одновременно 2 фронта горения,двигающихся в противоположные стороны шихтовой заготовки. Первый фронт горения,двигающийся в сторону ванны расплава, пройдя путь в 40 мм, достигал начала шихтовой заготовки в месте контакта с расплавом, и уже раскаленный СВС-каркас расплавлял оксидную пленку на поверхности ванны расплава. Для преодоления данного расстояния (40 мм) при скорости движения волны горения 6 мм/с требовалось около 6—7 с. С этого момента начиналась инфильтрация расплава алюминия в СВС-каркас, в котором продолжал двигаться второй фронт горения в противоположном от ванны расплава направлении. Таким образом обеспечивалась временная пауза (6—8 с) между вторым (основным) фронтом горения и фронтом инфильтрации.

Внешний вид полученного СВС-кермета на основе Ti_3AlC_2 представлен на рис. 2. Видно, что слева в верхней части образца осталась часть сгоревшего запала, который на удалении ~40 мм от начала образца инициировал реакцию СВС, запустив 2 волны горения в разные стороны. Зона I длиной около 40 мм на образце сформирована первой из них и выполняла технологическую функцию в данной схеме. Учитывая, что пауза между окончанием горения в данной зоне I и началом инфильтрации составляла менее 6 с, то функция данного участка СВС-каркаса свелась к обеспечению паузы между второй волной горения (двигающейся в правую сторону образца) и фронтом инфильтрации. Первый участок образца длиной 100 мм имеет больший диаметр (24 мм), серебристый цвет и незначительно деформированную поверхность, указывающую на нахождение алюминия в порах каркаса. Увеличение диаметра пропитанной части каркаса может быть связано с эффектом Ребиндера, а также особенностями высокотемпературного химического взаимодействия Al-расплава/силумина с СВС-системой 3Ti—Al—2C . Правый участок размером 60—70 мм отличается белым налетом и меньшим диаметром (~20 мм).

Для изучения полноты и глубины инфильтрации расплава алюминия в СВС-каркас полученные образцы МАХ-керметов были разрезаны на 10 приблизительно равных цилиндрических дис-

ков со средней толщиной $h \sim 14$ мм для образца целевого состава Ti_3AlC_2-Al с начальной длиной 160 мм и $h \sim 15$ мм для образца $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ с $l = 170$ мм. Потеря 20 мм общей длины связана с расходом материала при отрезании образцов-дисков отрезным кругом, толщина которого составляла около 2 мм. Таким образом были последовательно получены 9 поперечных сечений по длине образцов МАХ-керметов, по внешнему виду которых можно визуальнo оценить качество пропитки.

Из рис. 3, *a* следует, то первые 4 сечения практически не имеют пор и пустот, при этом обладают однородным металлическим блеском, указывающим на хорошее смачивание керамики металлом на данном участке длиной до ~ 60 мм. На сечениях 5–8 можно отметить нарастающее количество темных пор: от нескольких единичных пор на се-

чении 5 до преобладания темного цвета пор над серебристым на сечении 8. Изображения сечений 8 и 9 характерны для непропитанного СВС-каркаса Ti_3AlC_2 , поэтому условно за глубину пропитки можно принять расстояние, на котором получено сечение 7 с явными признаками пропитки, т.е. около 110 ± 10 мм.

Из рис. 3, *б* следует, что начиная с первого сечения наблюдаются мелкие поры от одной до нескольких штук, отчетливо различимые на однородной серебристой поверхности среза. На сечениях 4–7 заметны скопления пор в определенных областях сечения. Сечения 8 и 9 имеют внешний вид, как у непропитанного каркаса, без явных следов присутствия значительного количества металла. С учетом средней длины каждого отдельного образца-диска (15 мм) и потерь на каждый срез

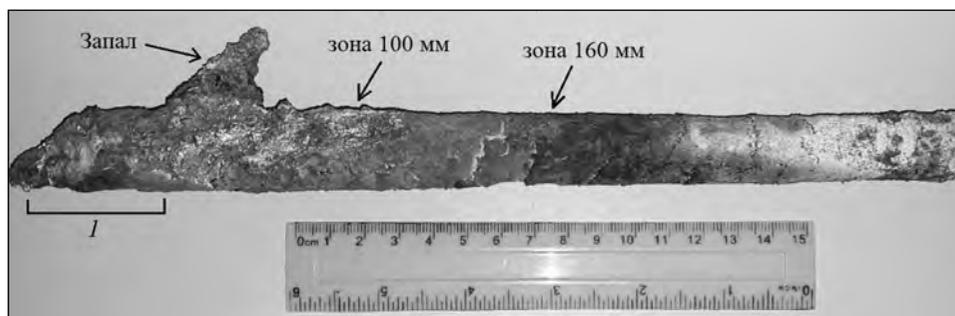


Рис. 2. Образец кермета после СВС

l – зона от 0 до 40 мм, в которой пауза между процессом СВС и инфильтрацией расплава была менее 6 с

Fig. 2. Cermet sample after SHS

l – zone from 0 to 40 mm, in which the pause between the SHS process and melt infiltration was less than 6 s

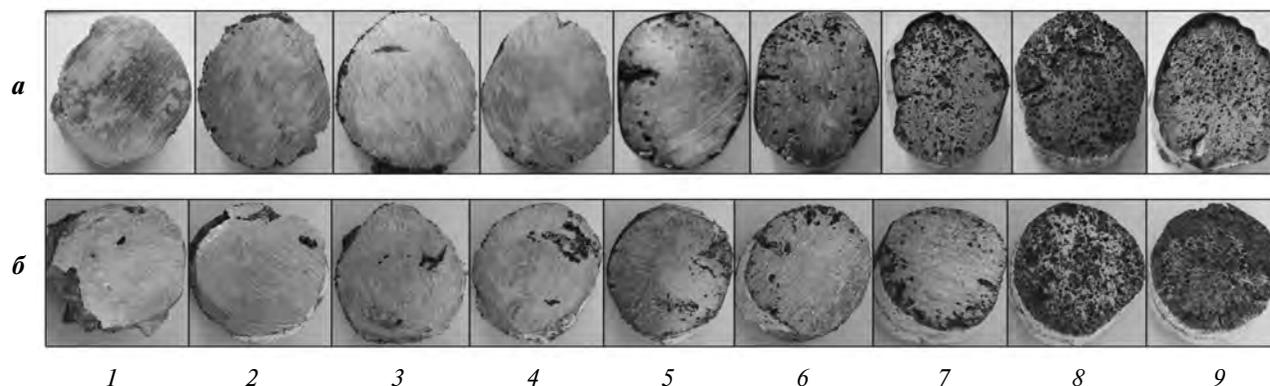


Рис. 3. Последовательные поперечные сечения длинномерных СВС-керметов целевых составов Ti_3AlC_2-Al (*a*) и $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ (*б*)

Fig. 3. Successive cross sections of long-length SHS cermets with target compositions Ti_3AlC_2-Al (*a*) and $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ (*б*)

(2 мм) в данном случае пропитка завершилась на 8-м образце-диске, и ее глубина составила порядка 130 ± 10 мм. Увеличение глубины инфильтрации до значения ~ 130 мм можно объяснить повышением жидкотекучести расплава и смачивания им каркаса при наличии кремния в расплаве.

Из рис. 4 видно, что кривые распределения плотности СВС-керметов целевых составов

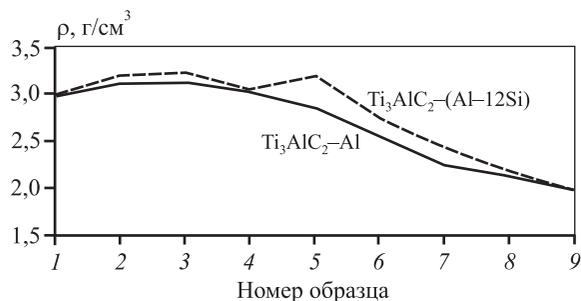


Рис. 4. Распределение плотности по образцам-дискам МАХ-керметов

Fig. 4. Density distribution over MAX cermet disk samples

Ti_3AlC_2-Al и $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ имеют схожий характер и плавно снижаются по длине образцов с 3,0–3,2 до 2,0 г/см³. При этом плотность кермета на основе Al–12Si несколько выше, что может указывать на более полную пропитку расплавом силумина по сравнению с чистым алюминием.

При исследовании микроструктуры изломов пластинчатая фаза Ti_3AlC_2 наблюдается преимущественно в конечной части образца. На сечении, полученном в начальной части образца на расстоянии 40 мм, ее следов не обнаружено. Фотоснимки микроструктуры изломов на расстоянии 100 и 160 мм от начала образца в месте контакта с ванной расплава представлены на рис. 5.

На рис. 5, *a* видны равноосные частицы карбида титана и небольшое количество разнонаправленных пластин, внешне схожих с пластинами Ti_3AlC_2 . Последние преимущественно наблюдаются на рис. 5, *б* при малом количестве округлых частиц TiC. Важно отметить, что на расстоянии 160 мм следы пропитки практически отсутствуют, поры каркаса остались не заполнены металлом, что и могло привести к большому количеству на-

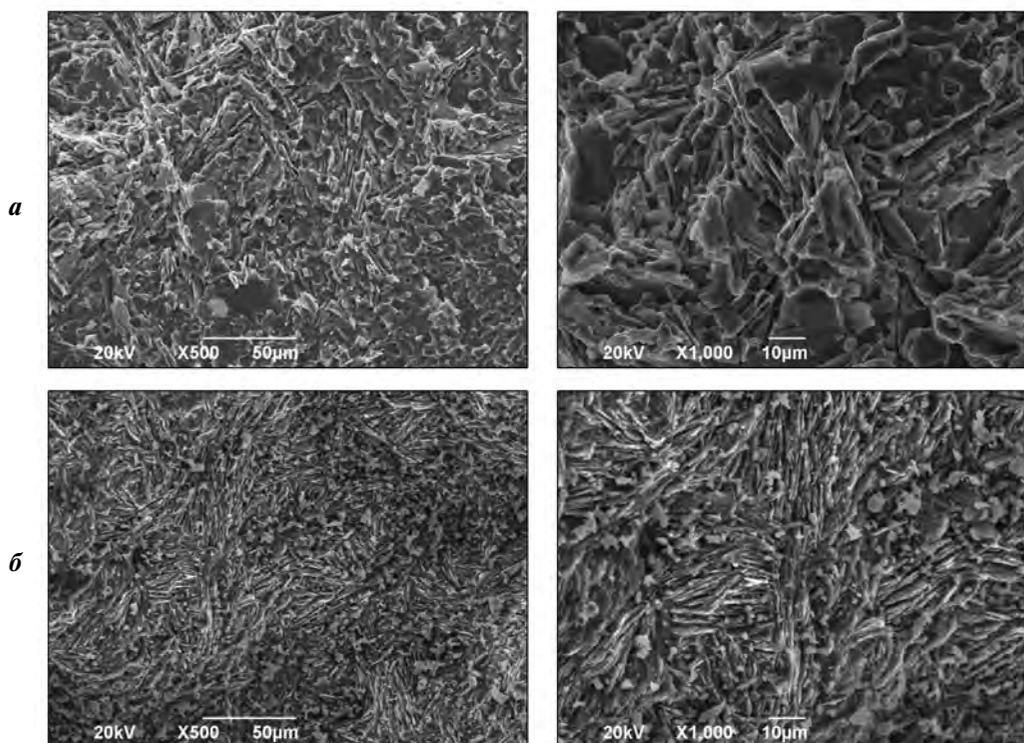


Рис. 5. Микроструктура изломов образца целевого состава Ti_3AlC_2-Al на расстоянии 100 мм (*a*) и 160 мм (*б*) от начала образца

Fig. 5. Fracture microstructure of the sample with target composition Ti_3AlC_2-Al at a distance of 100 mm (*a*) and 160 mm (*б*) from the sample origin

блюдаемой фазы Ti_3AlC_2 . Рентгеновские дифрактограммы изломов образцов, показанных на рис. 5, представлены на рис. 6.

По высоте пиков рис. 6, а можно заключить, что основными фазами в кермете на расстоянии 100 мм являются Al, TiC и в значительно меньшем количестве присутствуют Ti_3AlC_2 и $TiAl_3$. Согласно рис. 6, б в изломе на расстоянии 160 мм отсутствуют следы алюминия и наблюдаются только тугоплавкие фазы каркаса TiC и Ti_3AlC_2 . По представленным результатам можно заключить, что расплав алюминия, пропитавший СВС-каркас, в целом разрушает МАХ-фазу Ti_3AlC_2 , что согласуется с ранее полученными данными [19]. Поэтому недостаточно только обеспечения завершения структурообразования Ti_3AlC_2 , требуется также учитывать вопрос химической устойчивости Ti_3AlC_2 к поступающему расплаву алюминия, перегретому в процессе инфильтрации в результате теплообмена с горячим СВС-каркасом.

Исследование микроструктуры образца МАХ-кермета, полученного инфильтрацией расплавом силумина Al–12%Si, проводилось на поперечных изломах образца на расстояниях 40, 80 и 120 мм от

ванны расплава (рис. 7). На всех участках наблюдается значительное количество пластин Ti_3AlC_2 . Важно отметить, что значительная их часть находится в металлической матрице или плотно соприкасается с ней, а расплав силумина пропитался глубже, чем чистый алюминий.

Дифрактограммы изломов данных участков, представленные на рис. 8, выявили следующий фазовый состав: Al, TiC, Ti_3AlC_2 , $TiAl_2$ и $TiAl_3$, для участков образцов на расстоянии как 40 мм, так и 80 мм от ванны расплава. Следовательно, добавление 12 % Si к Al способствует повышению содержания Ti_3AlC_2 в пропитанной части каркаса. Кроме того, были обнаружены систематические пики соединений $TiAl_3$ и $TiAl_2$, а также отмечено смещение пиков Al (см. рис. 8, б), что обусловлено присутствием кремния в расплаве Al–12%Si.

Таким образом, СВС-кермет целевого состава Ti_3AlC_2 –Al, полученный инфильтрацией расплавом чистого алюминия, имеет другой фазовый состав: TiC– $TiAl_3$ –Al. При этом СВС-кермет на основе силумина Ti_3AlC_2 –(Al–12Si) на участке 0–40 мм также представляет собой другую реальную композицию TiC– $TiAl_3$ –(Al–12Si), а далее на

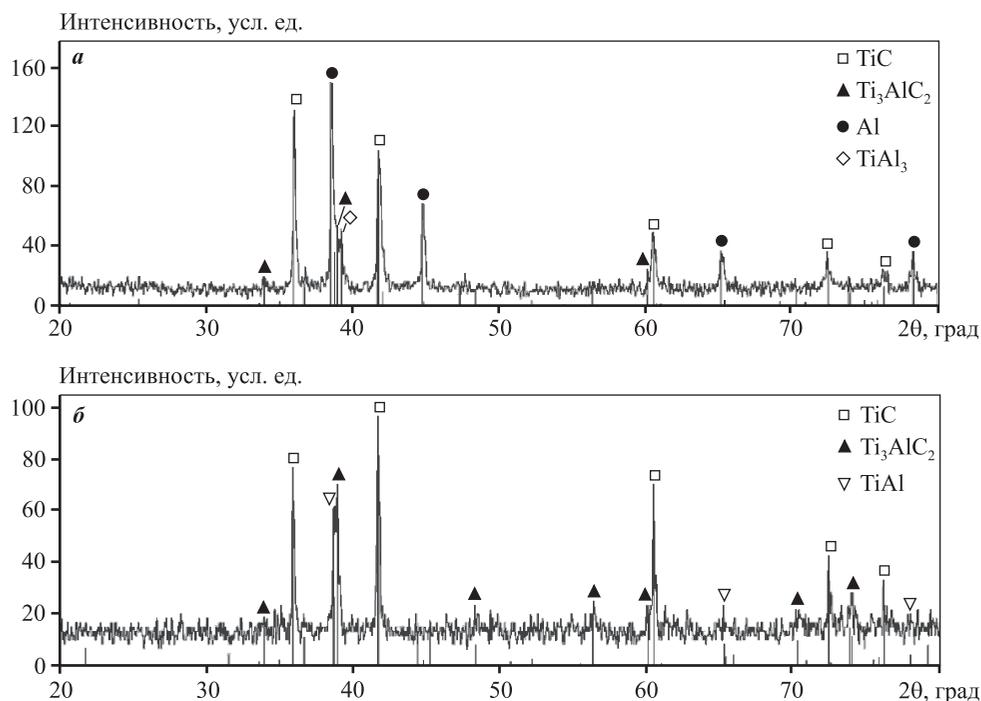


Рис. 6. Дифрактограммы изломов образца целевого состава Ti_3AlC_2 –Al на расстоянии 100 мм (а) и 160 мм (б) от начала образца

Fig. 6. Fracture XRD patterns of the sample with target composition Ti_3AlC_2 –Al at a distance of 100 mm (а) and 160 mm (б) from the sample origin

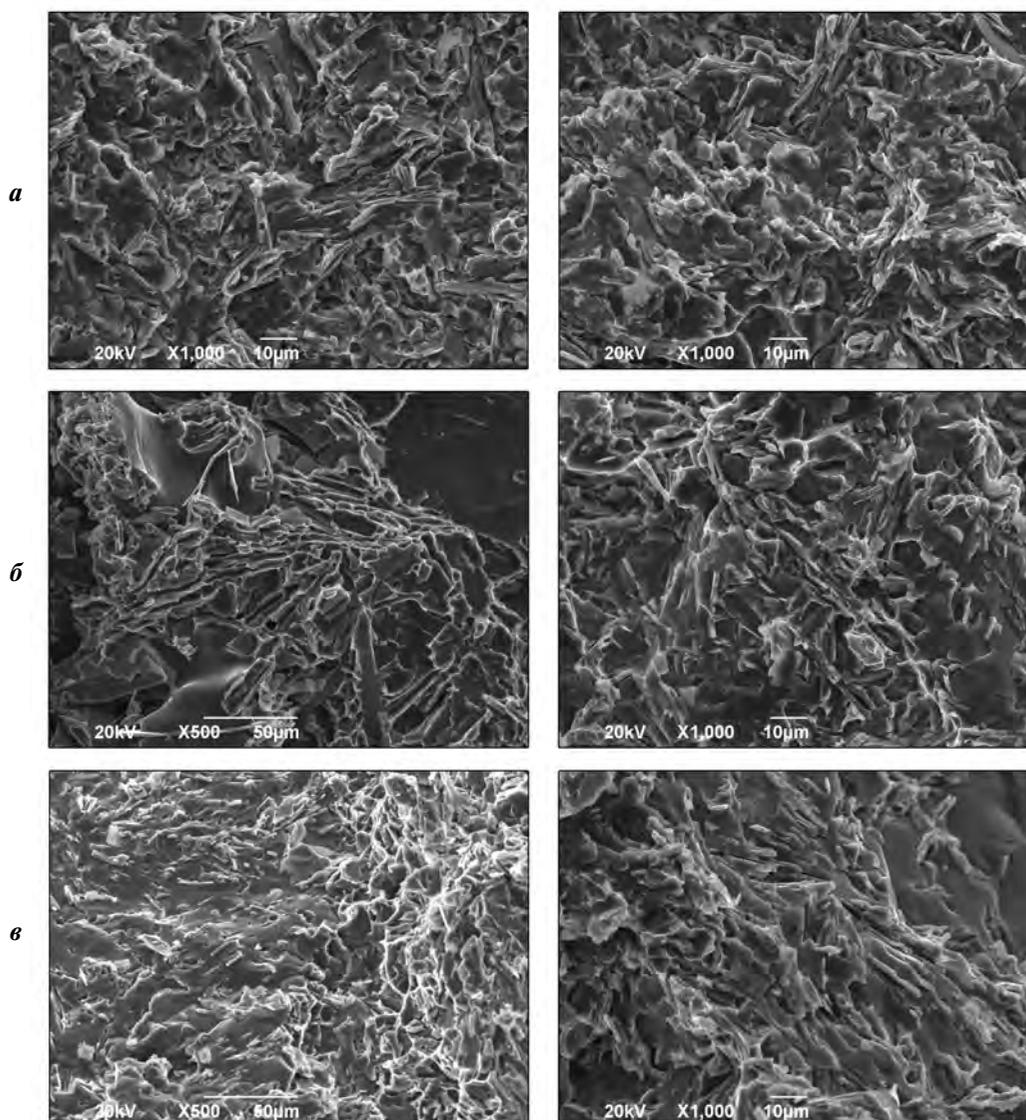


Рис. 7. Микроструктура излома образца целевого состава $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ на расстоянии 40 мм (*a*), 80 мм (*b*) и 120 мм (*e*) от ванны расплава

Fig. 7. Fracture microstructure of the sample with target composition $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ at a distance of 40 mm (*a*), 80 mm (*b*) and 120 mm (*e*) from melt bath

участке 40–120 мм — $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12Si)$. В целом алюминий активно разрушает Ti_3AlC_2 , а добавка к нему 12 % Si способствует сохранению Ti_3AlC_2 при получении длиномерного СВС-кермета методом самопроизвольной инфильтрации расплава металла, вероятно за счет меньшей деинтерколяции Al из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в расплав Al–12%Si, чем в расплав чистого алюминия.

Результаты исследования твердости на поперечных сечениях полученных СВС-керметов показаны на рис. 9, на котором видны 3 отпечатка диаметрами 2,63, 2,7 и 2,22 мм после индентиро-

вания стального шарика $\varnothing 5$ мм. После обработки результатов (отпечатков) не менее 10 испытаний среднее значение твердости по Бринеллю для керметов целевого состава Ti_3AlC_2-Al (в зоне 100 мм) составило приблизительно 640 ± 180 МПа, а для $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ (в зоне 80 мм) — 740 ± 310 МПа, что согласно международному стандарту преобразования величин твердости условно можно оценить значениями предела прочности ~ 220 и ~ 250 МПа соответственно [22].

Более высокую твердость СВС-керметов на основе силумина можно объяснить повышенны-

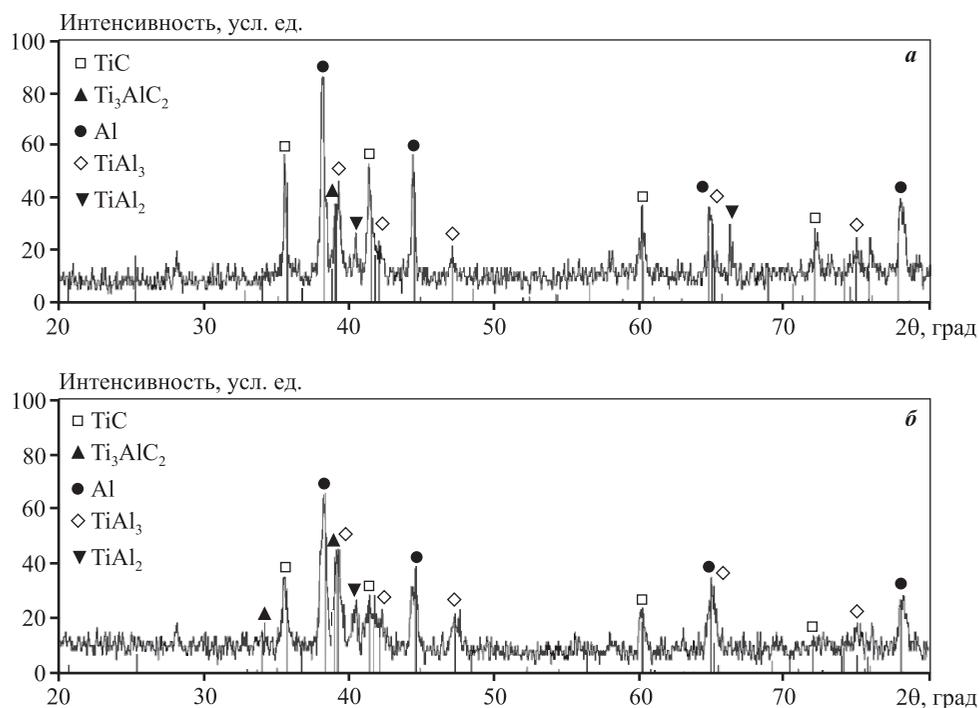


Рис. 8. Дифрактограммы изломов образца целевого состава $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ на расстоянии 40 мм (а) и 80 мм (б) от ванны расплава

Fig. 8. Fracture XRD patterns of the sample with target composition $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ at a distance of 40 mm (a) and 80 mm (b) from melt bath

ми механическими свойствами силумина (около 500 МПа) по сравнению с чистым алюминием (200–300 МПа). Значительная дисперсия данных по твердости и относительно невысокая прочность композитов могут быть связаны с существенной

отстаточной пористостью, а также неравномерностью структуры по сечению композита, что видно на рис. 3. Плотность керметов Ti_3AlC_2-Al составила $\rho = 2,88 \pm 3,16 \text{ г/см}^3$, что с учетом фазового состава соответствует остаточной пористости $\Pi = 17,0 \pm 24,6 \%$, у керметов $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ значения $\rho = 3,03 \pm 3,13 \text{ г/см}^3$ и $\Pi = 17,6 \pm 20,3 \%$. Следовательно, добавление 12 % Si к Al приводит к незначительному снижению разброса плотности образцов и, как следствие, остаточной пористости, способствуя более равномерному распределению металла по СВС-каркасу при инфильтрации.

Если ориентироваться на возможные области применения МАХ-фаз [2], то разработанные СВС-керметы могут быть использованы в качестве легких износостойких материалов, так как наличие пористости делает их более легкими, а также в качестве электродов для нанесения износостойких покрытий. Для дальнейшего повышения полноты и глубины инфильтрации необходимо увеличивать температуры СВС-каркаса и расплава алюминия и при этом одновременно обеспечивать меры по снижению химического взаимодействия между ними путем поиска легирующих компонентов.

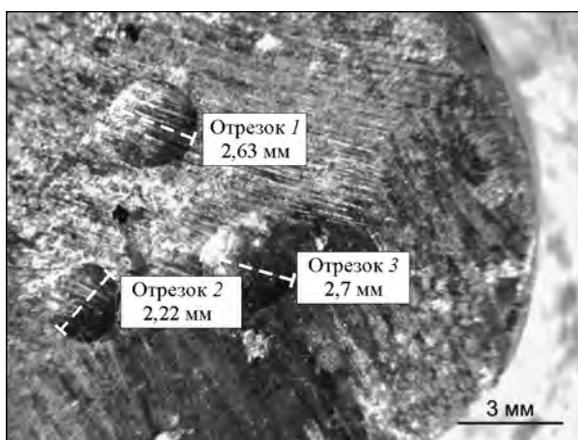


Рис. 9. Отпечатки индентора на сечении СВС-кермета целевого состава $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ после испытания на твердость

Fig. 9. Indents on the section of SHS cermet with target composition $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ after hardness test

Заключение

Исследована возможность применения новой схемы предложенного ранее способа для получения длинномерных образцов МАХ-керметов на алюмоматричной основе с использованием процесса СВС. При этом синтез пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 осуществлялся из шихты насыпной плотности в воздушной атмосфере с последующей самопроизвольной пропиткой расплавом алюминия, обеспечивающей необходимую для образования МАХ-фазы паузу между прохождением фронтов горения и пропитки.

Однако вместо образцов МАХ-керметов с целевыми составами Ti_3AlC_2-Al и $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$ получены цилиндрические образцы СВС-керметов увеличенных размеров (длиной до 110–130 мм и средним диаметром 24 мм), имеющие другие реальные составы: $TiC-TiAl_3-Al$ и $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12Si)$ соответственно, в которых МАХ-фаза Ti_3AlC_2 или практически отсутствует, или имеется в небольших количествах. Такой результат объясняется тем, что при самопроизвольной инфильтрации синтезированного каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 расплавом чистого алюминия происходит активное ее разрушение, а добавление в Al-расплав 12 % Si способствует росту содержания Ti_3AlC_2 в полученном СВС-кермете, а также повышает общую глубину инфильтрации со ~110 до ~130 мм.

Среднее значение твердости СВС-керметов $TiC-TiAl_3-Al$ и $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12Si)$ составляет $HV = 640$ и 740 МПа, что условно может соответствовать пределу прочности на растяжение полученных материалов порядка ~220 и 250 МПа соответственно. При этом для образца $TiC-TiAl_3-Al$ плотность составляет $2,88-3,16$ г/см³, а остаточная пористость $17,0-24,6$ %, для кермета $TiC-Ti_3AlC_2-TiAl_3-(Al-12Si)$ эти параметры равны $\rho = 3,03 \div 3,13$ г/см³, $P = 17,6 \div 20,3$ %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00435.

Acknowledgments: *The reported study was funded by the RFBR as part of Scientific Project № 20-08-00435.*

Литература/References

1. Barsoum M.W. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
2. Gonzalez-Julian J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 104. Iss. 2. P. 659–690. DOI: 10.1111/jace.17544.
3. Rogachev A.C., Mukasyan A.C. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012.
Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. N.Y.: CRC Press, 2014.
4. 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.* 2016. No. 62 (4). P. 1–37. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
5. Amini S., Barsoum M.W. «MAXMET»: A new class of metal matrix composites reinforced with MAX phases. *Metal Matrix Composites.* 2012. No. 1. P. 31–75.
6. Amini Sh., Strock C.W., Burlatsky S.F., Novikov D., Furrer D.U. MAXMET composites for turbine engine component tips: Pat. 2014/149097A2 (WO). 2014.
7. Hu W., Huang Z., Wang Y., Li X., Zhai H., Zhou Y., Chen L. Layered ternary MAX phases and their MX particulate derivative reinforced metal matrix composite: A review. *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 856. P. 157313. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157313.
8. Barsoum M.W., Brodtkin D., El-Raghy T. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scripta Mater.* 1997. Vol. 35. P. 535–541. DOI: 10.1016/S1359-6462(96000418-6).
9. Wang X.H., Zhou Y.C. Layered machinable and electrically conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 ceramics: a review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26. No. 5. P. 385–416. DOI: 10.1016/S1005-0302(10)60064-3.
10. Dmitruk A., Naplocha K. Manufacturing of Al alloy matrix composite materials reinforced with MAX phases. *Arch. Foundr. Eng.* 2018. Vol. 18. No. 2. P. 198–202. DOI: 10.24425/122528.
11. Hanaor D.A.H., Hu L., Kan W.H., Proust G., Foley M., Karaman I., Radovic M. Compressive performance and crack propagation in Al alloy/ Ti_2AlC composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. No. 672. P. 247–256. DOI: 10.1016/j.msea.2016.06.073.
12. Wang W.J., Gauthier-Brunet V., Bei G.P., Laplanche G., Bonneville J., Joulain A., Dubois S. Powder metallurgy processing and compressive properties of Ti_3AlC_2/Al composites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 530(15). P. 168–173. DOI: 10.1016/j.msea.2011.09.068.
13. Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Применение процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов: Обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. No. 6. С. 52–75. DOI: 10.17073/0021-3438-2021-6-52-75.
Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R. Applying infiltration and self-propagating high-temperature syn-

- thesis processes for manufacturing cermets. A review. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2022. Vol. 63. No. 1. P. 81–100. DOI: 10.3103/S1067821222010047.
14. Wang Y., Huang Z., Hu W., Cai L., Lei C., Yu Q., Jiao Y. Preparation and characteristics of Ti_3AlC_2 – Al_3Ti /Al composite materials synthesized from pure Al and Ti_3AlC_2 powders. *Mater. Charact.* 2021. Vol. 178. P. 111298. DOI: 10.1016/j.matchar.2021.111298.
 15. Wang H., Huang Z., Yi J., Xue Li X., Zhang J., Wang Y., Zhuang W., Yu Q. Microstructure and high-temperature mechanical properties of co-continuous (Ti_3AlC_2 + Al_3Ti)/2024Al composite fabricated by pressureless infiltration. *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. Iss. 1. P. 1230–1237. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.208.
 16. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А. Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC методом СВС-прессования. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2015. No. 6. С. 53–62. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-6-53-62.
Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Novikov V.A. Fabrication of aluminum–ceramic skeleton composites based on the Ti_2AlC MAX phase by SHS compaction. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 1. P. 33–40. DOI: 10.3103/S1067821216010053.
 17. Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Способ получения керамико-металлических композиционных материалов: Пат. 2733524 (РФ). 2020.
Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R. Method of obtaining ceramic-metal composite materials. Pat. 2733524 (RF). 2020 (In Russ.).
 18. Umerov E.R., Amosov A.P., Latukhin E.I., Kichaev P.E., Novikov V.A. Fabrication of aluminum-ceramic skeleton composites based on titanium aluminide carbide using SHS process. *Int. Symp. SHS.* 2019. No. XV. P. 489–492. DOI: 10.24411/9999-014A-2019-10180.
 19. Латухин Е.И., Умеров Э.Р., Амосов А.П. Применение горения для синтеза пористого каркаса Ti_3AlC_2 с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия для получения кермета Ti_3AlC_2 –Al. В Сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Проблемы и перспективы развития двигателестроения» (Самара, 23–25 июня 2021 г.). Самар. ун-т, 2021. Т. 2. С. 251–252.
Latukhin E.I., Umerov E.R., Amosov A.P. Combustion application for the synthesis of a porous Ti_3AlC_2 skeleton followed by spontaneous infiltration by aluminum melt to obtain Ti_3AlC_2 –Al cermet. In: Sbornik докладov Mezhdunar. nauchno-tekhn. konf. «Problemy i perspektivy razvitiya dvigatelestroeniya» (Samara, June 23–25, 2021). Samara university, 2021. Vol. 2. P. 251–252 (In Russ.).
 20. Давыдов Д.М., Умеров Э.Р., Латухин Е.И., Амосов А.П. Влияние элементного порошкового сырья на формирование пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 при получении методом СВС. *Вектор науки Тольяттинского гос. ун-та.* 2021. Vol. 3. P. 37–47. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-37-47.
Davydov D.M., Umerov E.R., Latukhin E.I., Amosov A.P. The influence of elemental powder raw material on the formation of the porous frame of Ti_3AlC_2 MAX-phase when obtaining by the SHS method. *Vektor nauki Tol'yattinskogo gosudarstvennogo universiteta.* 2021. Vol. 3. P. 37–47 (In Russ.).
 21. Bazhin P.M., Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Averichev O.A. Combustion of Ti–Al–C compacts in air and helium: A TRXD study. *Int. J. SHS.* 2016. Vol. 25. No. 1. P. 30–34. DOI: 10.3103/S1061386216010027.
 22. Материалы металлические. Преобразование величин твердости. DIN EN ISO 18265-2014 (дата опубл. 01.02.2014).
Metallic materials. Conversion of hardness values (ISO 18265:2013) DIN EN ISO 18265-2014.