

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И КОНСОЛИДАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА $Ti_3SiC_2/TiC$

Каченюк М.Н., Сметкин А.А., Андраковская К.Э.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, solid@pm.pstu.ac.ru*

В работы представлены результаты изучения влияния условий механоактивации и горячего прессования на формирование структуры композиционного материала на основе карбосилицида титана. В качестве исходных материалов использованы пористые спеки чистого карбосилицида титана. Представлены результаты изучения влияния продолжительности измельчения спеков в планетарной мельнице на средний размер частиц. Определены кривые уплотнения материала при постоянной нагрузке 50 МПа и температурах до 1400 °С. Показано, что указанные параметры термомеханической обработки обеспечивают формирование композиционного материала  $Ti_3SiC_2/TiC$  с относительной плотностью 96–98 % и содержанием карбидов титана в диапазоне 35–46 %. С помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии дан анализ структуры консолидированного материала. Получены результаты дюрометрических исследований отдельных фаз композиционного материала и дана оценка его трещиностойкости. Композиционный материал  $Ti_3SiC_2/TiC$  может быть использован в перспективе в качестве основы для износостойких изделий.

Ключевые слова: карбосилицид титана, механоактивация, горячее прессование, композиционный материал, структура, твердость, трещиностойкость.

## EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION AND CONSOLIDATION ON THE FORMING OF A COMPOSITE MATERIAL $Ti_3SiC_2/TiC$

Kachenyuk M.N., Smetkin A.A., Andrakovskaya K.E.

*Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, 614990, Komsomolsky Av. 29, solid@pm.pstu.ac.ru*

The work presents the results of studying of influence of mechanical activation and hot pressing on the formation of the structure of composite material on the basis titanium silicon carbide. As the starting materials we used porous frits of pure titanium silicon carbide. The results of studying the influence of duration of grinding frits in the planetary mill on average particle size. Curves of consolidation of a material are determined at a continuous load 50 MPa and temperature up to 1400 degrees C. It is shown that these parameters thermomechanical treatment provide the forming of composite material  $Ti_3SiC_2/TiC$  with relative density 96–98 % and contents of titanium carbides in a range of 35–46 %. Using optical and scanning electron microscopy is given analysis of the structure of the consolidated material. Results of durometria research the individual phases of the composite material and evaluation of the crack resistance are received. Composite  $Ti_3SiC_2/TiC$  can be utilised in the long term as a basis for wear-resistant products.

Keywords: titanium silicon carbide, mechanical activation, hot pressing, composite material, structure, hardness, crack resistance.

### Введение

Разработка композиционных материалов с помощью технологий порошковой металлургии открывает широкие перспективы создания новых высокотемпературных материалов. Получение плотных, тугоплавких материалов с высокой прочностью, износостойкостью при повышенных температурах в настоящее время является важной и актуальной проблемой. Одним из таких материалов является карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$ . Послойное расположение структурных мотивов тугоплавких карбидов в  $Ti_3SiC_2$  обеспечивает им уникальные механические характеристики, не характерные для керамических материалов [5, 6, 2]. Как правило, при твердофазном и

самораспространяющемся высокотемпературном синтезе получают пористые спеки карбосилицида титана [1, 9], которые необходимо в дальнейшем консолидировать до высокоплотного состояния. Для достижения высокоплотного состояния используются приемы горячего прессования, плазменно-искрового спекания под давлением, оптимизируя при этом фазовый состав исходных материалов [7, 4, 8].

Целью данной работы является изучение влияния условий механоактивации и горячего прессования на формирование структуры плотного композиционного материала на основе карбосилицида титана.

### **Материалы и методы исследования**

В качестве исходных материалов использовали практически чистый карбосилицид титана, полученный сотрудниками Института химии Коми НЦ УрО РАН методом твердофазного синтеза из соединений системы  $3\text{Ti}+1.4\text{SiC}+0.6\text{C}$  (моль.%) [1], в виде небольших высокопористых брикетов. Исходный спек обрабатывали в планетарной мельнице САНД при скорости вращения 360 об/мин, соотношении масс мелющих тел и обрабатываемого материала как 30:1. Размол проводили в течение 10, 20 и 30 минут.

Для получения плотных композитов при высоких температурах использовалась установка горячего прессования (ГП) с графитовой прессоснасткой диаметром 15 мм. Образец подвергали нагреву до 1400 °С с одновременно приложенной постоянной нагрузке 50 МПа. Во время нагрева производился контроль температуры и усадки образца. Процесс прессования проводили до момента прекращения усадки, после чего делали выдержку в течение 30 мин. Далее образец остывал вместе с печью.

Гранулометрический состав определяли оптическим методом на микроскопе Neophot-32 посредством программного комплекса "SIAMS" при увеличениях 267 и 1300 крат, а также методом седиментации на приборе СФ-2 с учетом особенностей указанных методик, описанных в [3]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4М в  $\lambda_{\text{Co}}$ -излучении. Для изучения структуры использовали оптическую и сканирующую электронную (Ultra 55 Carl Zeiss) микроскопию. Твердость по Виккерсу определяли с помощью прибора ТК-2 при нагрузках 49.3 73.7 и 98.1 Н.

### **Результаты исследования и их обсуждение**

При изучении влияния продолжительности размола спеков карбосилицида титана на размер частиц установлено, что при 10 минутах размола формируется высокая доля частиц со средним размером менее 5 мкм (рис. 1). Увеличение продолжительности размола с 20 до 30 минут практически не влияет на гранулометрический состав.



Рис.1. Гранулометрический состав порошка  $Ti_3SiC_2$  после 10 минут размола

Согласно данным рентгенофазового анализа после 10, 20 и 30 минутного размола порошок является чистым  $Ti_3SiC_2$ , без примесей других фаз.

Экспериментальные режимы уплотнения порошков карбосилицида титана позволили получить зависимости плотности, усадки образцов от температуры и продолжительности термомеханической обработки. Общим для всех полученных зависимостей является начало заметного уплотнения выше  $1200\text{ }^{\circ}C$  и его продолжение вплоть до  $1400\text{ }^{\circ}C$ . На рис. 2 показана зависимость уплотнения для порошка карбосилицида титана, измельченного в течение 20 мин. В результате горячего прессования были получены образцы, имеющие форму цилиндров диаметром 15 мм и высотой до 25 мм. Фазовый состав и расчет относительной плотности образцов  $Ti_3SiC_2$ , полученных горячим прессованием, представлены в таблице 1.

Из представленных в таблице 1 результатов следует, что время размола  $Ti_3SiC_2$  незначительно влияет на плотность образцов после горячего прессования, а также неоднозначно влияет на фазовый состав.

Образцы  $Ti_3SiC_2$ , подвергнутые горячему прессованию, имеют в своем составе фазы карбида титана в количестве 35-46 %. Этот факт можно объяснить тем, что в результате ГП карбосилицид титана потерял некоторое количество кремния, ввиду его высокой «летучести». Таким образом, выбранные условия консолидации обеспечивают формирование композиционного материала  $Ti_3SiC_2/TiC$ .

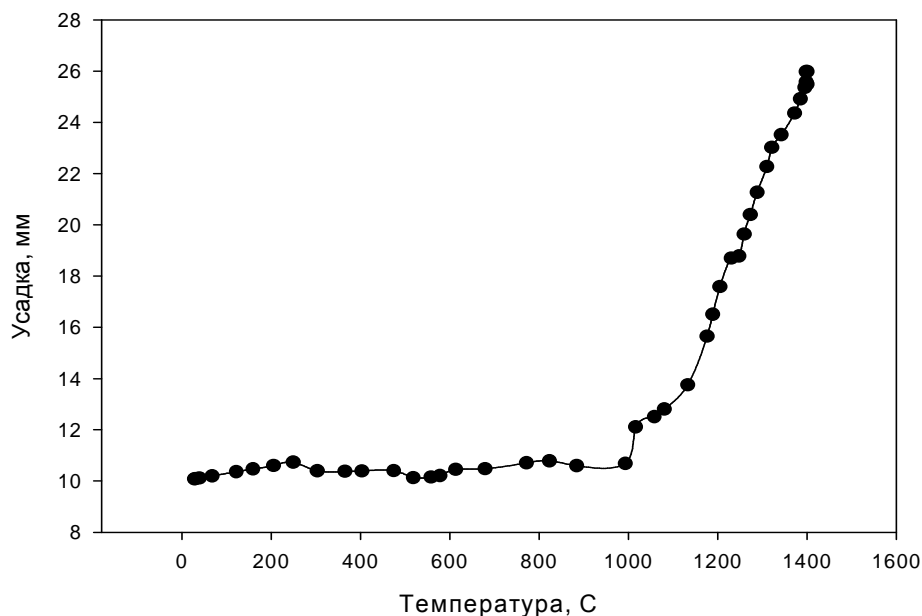


Рис. 2. Кривая уплотнения образца при горячем прессовании порошка Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

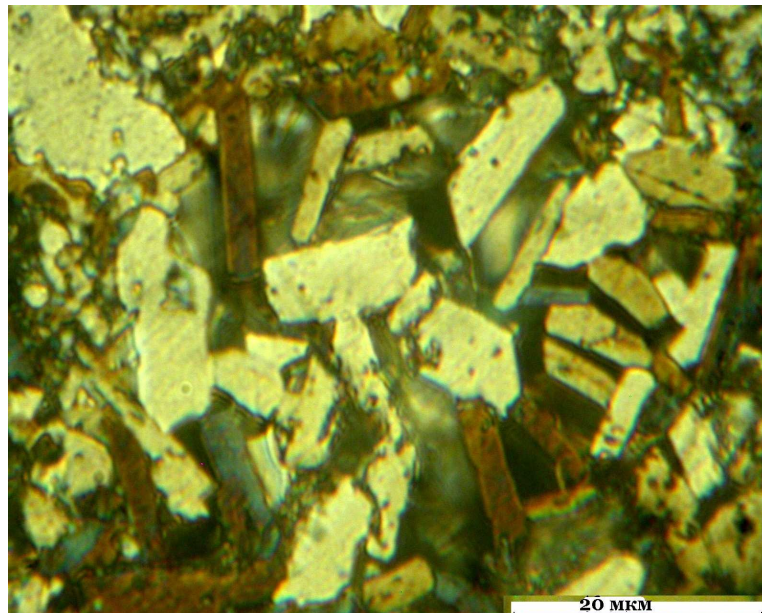
Табл. 1. Фазовый состав и относительная плотность образцов на основе механоактивированного карбосилицида титана

Вид обработки Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Фазовый состав, %		Относительная плотность, %
	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	TiC	
10 мин размол и ГП	65	35	96,9
20 мин размол и ГП	65	35	96,7
30 мин размол и ГП	54	46	97,7

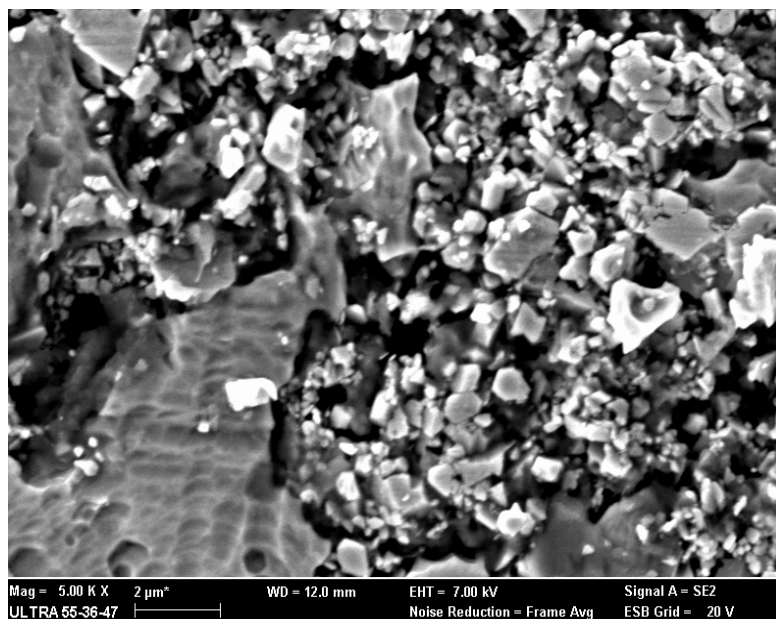
Металлографический анализ образцов показал, что структура материала является микрокристаллической, без ориентированной направленности (рис. 3). Средний размер зерна составляет: при 10 мин размол и ГП – 10 мкм; при 20 мин размол и ГП – 3 мкм; при 30 мин размол и ГП – 3 мкм. Если сопоставить эти данные с гранулометрическим составом порошков после размол, можно сделать вывод, что в результате горячего прессования рост зерна не наблюдается.

Данные металлографического анализа подтверждаются исследованием морфологии Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC на электронном микроскопе Ultra 55 Carl Zeiss: частицы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> имеют осколочную форму, которая сформировалась после размол, и это свидетельствует о том, что во время горячего прессования форма и размер частиц не изменилась. Формируемый при ГП карбид титана препятствует уплотнению материала, поэтому максимальная относительная плотность не превышает 98 %.

Измерение микротвердости по Виккерсу консолидированных образцов показало, что зерна, обладающие микротвердостью на уровне 5,0 ГПа, соответствуют чистому карбосилициду титана  $Ti_3SiC_2$ , а зерна с микротвердостью 11,5 ГПа – карбиду титана.



а)



б)

Рис. 3. Микроструктура композиционного образца  $Ti_3SiC_2/TiC$  (20 мин размола + ГП): оптическое (а) и электронно-микроскопическое (б) изображение

После индентации поверхности шлифа на отпечатке от алмазной пирамидки образуются диагональные микротрещины в виде разорванных линий. Наблюдаются множественные трещины вдоль сторон отпечатка. Полировка шлифа после индентации

выявила зазор между углами отпечатка и началом роста диагональных трещин. Это означает, что трещины имеют геометрию трещин Палмквиста.

Анализ твердости по Виккерсу фазы тернарного соединения в композиционном материале  $Ti_3SiC_2/TiC$  при нагрузках 49.3 73.7 и 98.1 Н показал, что с увеличением нагрузки твердость образцов падает. Это обусловлено аномальной «мягкостью»  $Ti_3SiC_2$  по сравнению с большинством карбидов. Исследование трещиностойкости карбосилицида титана показало, что значение  $K_{IC}$  составляет не менее  $10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Высокая трещиностойкость обусловлена образованием множества мостиков связи на пути распространения трещины и спецификой разрушения зерен  $Ti_3SiC_2$ , сопровождающегося процессами расслаивания зерен вдоль базальной плоскости и микропластической деформации.

### **Выводы**

Использование механоактивации спеков карбосилицида титана позволяет получать однофазные порошки с долей частиц размером менее 5 мкм порядка 80 %. Последующее горячее прессование при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}/50 \text{ МПа}$  обеспечивает формирование композиционного материала  $Ti_3SiC_2/TiC$  с относительной плотностью 96 – 98 %. Заметное уплотнение образцов начинается при температуре выше  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  и продолжается вплоть до  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Структура полученного материала является микрокристаллической, без ориентированной направленности. Средний размер зерен составляет 3–10 мкм в зависимости от продолжительности предварительной механоактивации. Фазы в полученном композиционном материале обладают различной твердостью, характерной для карбидов и карбосилицидов титана – 11.5 и 5.0 ГПа соответственно.

### **Список литературы**

1. Голдин Б.А., Истомин П.В., Надуткин А.В., Рябков Ю.И. Получение  $Ti_3SiC_2$  // Неорганические материалы. 2006. № 3. Т.42. С.292-297.
2. Каченюк М.Н. Получение композиционного материала на основе  $Ti_3SiC_2$  методом механосинтеза// Вопросы материаловедения. 2008. № 2(54). С.210-218.
3. Столина А.Е., Сметкин А.А., Пименова Н.В. Особенности методов гранулометрического анализа порошковых материалов // Новые огнеупоры. 2009. № 10. С.46-49.
4. Abderrazak H., Turki F., Schoenstein F., Abdellaoui M., Jouini N. Influence of mechanical alloying on  $Ti_3SiC_2$  formation via spark plasma sintering technique from Ti/SiC/C powders // Ceramics International. 2013. Issue 5. V.39. PP. 5365-5372.
5. Barsoum M.W., El-Raghy T. A progress report on  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3GeC_2$ , and the H-phases,  $M_2BX$ // J Mater Synth Process. 1997. № 5. PP. 197–216.

6. Barsoum M.W. The  $M_{n+1}AX_n$  phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates // Prog Sol State Chem. 2000. № 28. PP. 201–208.
7. El Saeed M.A., Deorsola F.A., Rashad R.M. Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties of sintered  $Ti_3SiC_2$  // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013.V. 41. PP. 48-53
8. El Saeed M.A., Deorsola F.A., Rashad R.M. Optimization of the  $Ti_3SiC_2$  MAX phase synthesis // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2012. V. 35. PP. 127-131.
9. Meng F., Liang B., Wang M. Investigation of formation mechanism of  $Ti_3SiC_2$  by self-propagating high-temperature synthesis // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. V.41. PP. 152–161.

**Рецензенты:**

Порозова С.Е., д.т.н., профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.

Оглезнева С.А., д.т.н., профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.