ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ

М.Э. Сасунцян¹, Н.Г. Саакян¹, А.С. Оганесян², Э.А. Чолахян¹

¹Национальный политехнический университет Армении

²ЗАО “Голден Стар”

Обсуждаются вопросы получения нового класса мультифункциональных композитов путем высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) различных металлических порошков. Изучаются их свойства. К классу таких композитов относятся МАХ-фазы. В результате предварительных экспериментов выявлено, что из смеси порошков титана, алюминия и сажи методом СВС можно получить порошковый композит, в котором максимальный выход основной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 составляет 82,5%. По данным рентгенофазового анализа (Powder Cell), при СВС методе переработки образца $FeSi+3Ti+2C$ ($FeSi$ (30%)) количество карбида титана в полученном продукте составляет 12,5%. Это обусловлено тем, что при синтезе выделяющееся тепло недостаточно большое и конечный продукт не успевает сформироваться до конца. Для приведения продукта к равновесному состоянию был осуществлен дополнительный отжиг при температуре $T=1250^{\circ}C$ (3 ч). Поскольку в конечном продукте присутствует карбид титана, то предполагалось, что небольшие добавки $TiSi_2$ увеличат содержание карбосилицида титана в спеченном композите за счет взаимодействия карбида с силицидом титана. Поэтому также был проведен отжиг при температуре $T=1650^{\circ}C$, но с добавкой к конечному продукту 5 мас.% $TiSi_2$. Отжиг продукта СВС и добавка 5% $TiSi_2$ к конечному продукту приводят к увеличению содержания Ti_3SiC_2 до 100% с минимальным количеством карбида титана (следы). Полученный однофазный материал на основе карбосилицида титана обеспечивает электропроводимость композиционных покрытий при температурах выше $300^{\circ}C$.

Результаты опыта подтверждены микрорентгеноструктурным анализом.

Ключевые слова: порошки, титан, алюминий, железо, МАХ-фазы, карбид, силицид, карбосилицид.

Введение. В современном материаловедении особое внимание уделяется МАХ-фазам – тройным соединениям, отвечающим формуле $M_{n+1}AX_n$, с гексагональной плотной упаковкой, где М – переходный металл, А – элемент А-подгруппы таблицы Менделеева, Х – углерод или азот [1]. Подобные соединения имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[M_{n+1}X_n]$ разделены монослоями атомов элементов IIIA и IVA групп. Слоистость на уровне кристаллической структуры приводит к

выраженному ламинатному строению зерна МАХ-фазы с толщиной слоев до нескольких десятков нанометров. Такое строение дает возможность деформации композита без макроскопических повреждений и разрушений. При нагружении наноламинатная структура материала испытывает сдвиговые деформации между слоями, наблюдаются их изгиб и расслоение. Материалы на основе МАХ-фаз сочетают свойства металлов и керамики [2]. Подобно металлам, они электро- и теплопроводны, обрабатываются резанием, имеют высокую трещиностойкость и термостойкость. В то же время, как и керамика, они имеют низкую плотность, обладают высокими модулями упругости, жаростойкостью и жаропрочностью [3–5].

К настоящему времени известно около 70 соединений, относящихся к семейству МАХ-фаз, которые содержат в качестве элемента Х углерод или азот [1]. Установлена возможность легирования МАХ-фаз близкими по периодической таблице элементами. Синтезирован ряд твердых растворов с частичным замещением атомов М и А атомами с близким атомным радиусом [6]. Изоморфное замещение одного элемента другим ведет к изменению механических и теплофизических свойств материала и представляет интерес с точки зрения создания многофункциональных материалов на основе четверных и более соединений со структурой МАХ-фазы.

К числу наиболее новых композитов относится семейство так называемых МАХ–соединений, представляющих собой карбиды и силициды, отвечающие формуле Ti_3SiC_2 . Благодаря особенностям строения кристаллической решетки, Ti_3SiC_2 характеризуется уникальным сочетанием физико-химико-механических свойств: высокой температурой разложения ($2300^{\circ}C$), низкой плотностью ($4,5 \text{ г/см}^3$), высокими значениями модулей упругости (326 ГПа) и сдвига (135 ГПа) и одновременно не очень высокой (для карбидов) твердостью ($4...7 \text{ ГПа}$). Вязкость разрушения при комнатной температуре - $7...12 \text{ МПа м}^{1/2}$, тепло- и электропроводность выше, чем у титана [1].

Группа ученых под руководством профессора М. Барсоума обнаружила, что Ti_3SiC_2 обладает высокой электро- и теплопроводностью (лучшими, чем у чистого Ti) и одним из самых низких коэффициентов трения среди твердых материалов, исследованных на данный момент. Ученые также обнаружили, что вещество обладает высокой жесткостью в сочетании с низкой плотностью и очень большой стойкостью к повреждениям. Более того, судя по всему, вещество сохраняет эти свойства при высоких температурах и проявляет высокую стойкость к окислению и тепловому удару. Неожиданной характеристикой Ti_3SiC_2 является легкость обработки, которая делает возможным изготовление различных сложных элементов [1-3].

Однако, несмотря на уникальность полезных в практическом отношении свойств, Ti_3SiC_2 до настоящего времени не нашел широкого применения в материаловедении. Одним из сдерживающих факторов для его широкого использования является сложность получения его в виде однофазного продукта. Идея предлагаемого нами способа получения однофазного Ti_3SiC_2 состоит в том, чтобы использовать не чистый кремний, а его соединение с железом – FeSi , содержащее 80 мас.% Si.

Цель работы - получение материала на основе карбосилицида титана методом СВС в сочетании его с методом высокотемпературного спекания с целью получения максимального выхода основного продукта - без TiC и на его основе полимерных электропроводящих компаундов.

Полученный композит благодаря легкости и малообъемности может найти широкое применение при изготовлении воздушных двигателей военного назначения, беспилотных и легких летательных аппаратов, гладкоствольного автоматического оружия, автоматов, карабинов, боевых самолетов и других устройств.

Экспериментальная часть. Для синтеза образцов использовались порошки: FeSi (ФС-75), Ti (ПТС), C (ПМ-15). Составы синтезированных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Съёмки проводили на рентгеновских установках ДРОН-2(Со $K\alpha$). Дифрактограммы обрабатывали с помощью программы “Powder Cell”. Порошки реагентов в требуемых пропорциях тщательно перетирали в фарфоровой ступке до получения однородной смеси. Смесь подвергали СВС синтезу. Синтез проводили в реакторе при атмосферном давлении. Были проведены три реакции в различных количествах FeSi : $\text{FeSi}+3\text{Ti}+2\text{C}$ (избыток FeSi 10%); $\text{FeSi}+3\text{Ti}+2\text{C}$ (избыток FeSi 20%); $\text{FeSi}+3\text{Ti}+2\text{C}$ (избыток FeSi 30%).

По данным рентгеноструктурного анализа, в продуктах синтеза, кроме основной фазы Ti_3SiC_2 , присутствуют пики, принадлежащие карбиду титана (~10...15 об.%) (рис. 1). Кроме того, на дифрактограмме видны слабые пики, которые не удалось расшифровать. По данным микрорентгеноспектрального анализа, они принадлежат фазе на основе силицидов титана. По данным количественного РФА (Powder Cell), наименьшее содержание карбида титана (TiC) в образце №3 (~12,5%). При СВС конечный продукт не успевает сформироваться до конца. Для приведения продукта к равновесному состоянию был проведен отжиг при температуре $T=1250^\circ\text{C}$ (3 ч). Поскольку в конечном продукте присутствует карбид титана, то предполагалось, что небольшие добавки TiSi_2 увеличат содержание карбосилицида титана в спеченном продукте за счет взаимодействия карбида с силицидом титана.

Поэтому также был проведен отжиг при температуре $T=1650^{\circ}\text{C}$, но с добавкой к конечному продукту 5 мас.% TiSi_2 . На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов до и после отжига, а также с добавкой 5% TiSi_2 . Видно, что отжиг и добавка TiSi_2 приводят к уменьшению TiC в конечных продуктах (кривая 3).

Рис. 1. Дифрактограммы СВС-продуктов:

1 – $\text{FeSi}+3\text{Ti}+2\text{C}$ ($\text{FeSi}(10\%)$);

2 – $\text{FeSi}+3\text{Ti}+2\text{C}$ ($\text{FeSi}(20\%)$);

3 – $\text{FeSi}+3\text{Ti}+2\text{C}$ ($\text{FeSi}(30\%)$)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti-Si-C с избытком кремния приводит к образованию композиционного материала Ti_3SiC_2 – (12...18) об.% TiC . При спекании полученного продукта после СВС до 1423 K продолжительностью 4 ч полученный продукт содержит 92...93% Ti_3SiC_2 и 7% TiC , а увеличение температуры отжига до 1673 K при сохранении продолжительностью спекания 4 ч приводит к образованию однофазного материала Ti_3SiC_2 без следов TiC .

На рис. 2а, б приведены микроструктуры изломов СВС-композиционного материала Ti_3SiC_2 после механических испытаний на сжатие. Видно, что материал под нагрузкой претерпел интер- и транскристаллитное расслоение.

Образцы для электропроводящих покрытий готовили путем смешивания порошка синтезированного продукта с раствором полимера. Суспензию наносили на керамические подложки с металлическими электродами. Затем проводили ступенчатый обжиг образцов при выбранных температурах: от комнатной и до 350°C . Время обжига при каждой температуре составляло 1 ч. После каждого обжига образцы охлаждали до комнатной температуры и измеряли электрическое сопротивление с помощью омметра Ф-410.

Рис. 2. Структура излома СВС-образца $Ti_3SiC_2 + 15 \text{ об. \% } TiC$ после механических испытаний

Изучено влияние температуры формирования покрытия на электрическое сопротивление образцов (рис. 3а, б).

Рис. 3. Зависимость электрического сопротивления компаунда от температуры термообработки: а - наполнитель: 1 – $FeSi + 3Ti + 2C(FeSi(20\%), N_2)$; 2 – $FeSi + 3Ti + 2C(FeSi(30\%), Ar)$; 3 – $FeSi + 3Ti + 2C(FeSi(20\%), Ar)$; б - наполнитель: 1 – $FeSi + 3Ti + 2C(FeS(30\%), Ar)$; 2 – отжиг; 3 – отжиг + 5% $TiSi_2$

Из рис. 3а видно, что электрическое сопротивление покрытий, полученных из образцов 1, 2, 3, резко возрастает после $250^\circ C$, в то время как сопротивления образцов 2, 3 (рис. 3б), содержащих большее количество Ti_3SiC_2 , практически не изменяются вплоть до $300^\circ C$. Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения однофазного продукта. Уменьшение примеси карбида титана способствует улучшению температурной стабильности свойств электропроводящих полимерных компаундов.

Заключение. Для получения титанокремниевое карбида Ti_3SiC_2 методом СВС в качестве исходного кремнийсодержащего компонента может быть использован FeSi (80 мас. % Si). Отжиг СВС продукта при 1643 K и добавка

5%TiSi₂ к конечному продукту приводят к максимальному содержанию Ti₃SiC₂ без следов TiC.

Полученные материалы на основе карбосилицида титана обеспечивают электропроводимость композиционных покрытий при температурах выше 300 °C.

Литература

1. **Barsoum M.W.** The MN+1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Progress in Solid State Chemistry. – 2000. – №28. – P.201–281.
2. **Barsoum M.W.** MAX phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. – Wiley, VCH, 2013. – 437 p.
3. **Radovic M., Barsoum M.W.** MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics // American Ceramic Society Bulletin. – 2014. – V. 92, No. 3. – P. 20-27.
4. **Chun-Cheng Zhu, Jia Zhu, Hua Wu, Hong Lin.** Synthesis of Ti₃AlC₂ by SHS and thermodynamic calculation based on first principles // Rare Metals. – 2015. – V. 34, No. 2. – P. 107-110.
5. Влияние газифицирующих добавок на фазовый состав продуктов горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе MAX-фаз в системе Ti-C-Al / **А.Ф. Федотов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин и др.** // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т. 16, № 6. – С. 50-55.
6. (Cr_{2/3}Ti_{1/3})₃AlC₂ and (Cr_{5/8}Ti_{3/8})₄AlC₃: New MAX-phase Compounds in Ti-Cr-Al-C System / **Zhimou Liu, Liya Zheng, Luchao Sun, et al** // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – V.97, No.1. – P. 67-69.

*Поступила в редакцию 19.03.2021.
Принята к опубликованию 21.05.2021.*

ՏԻՏԱՆԻ ԿԱՐԲՈՍԻԼԻՑԻԴԻ ՀԻՄՔՈՎ ԿՈՄՊՈԶԻՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱ ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ.Է. Սասունցյան, Ն.Գ. Սահակյան, Ա.Ս. Հովհաննիսյան, Է.Ա. Չոլախյան

Քննարկվում են բազմաֆունկցիոնալ կոմպոզիտների նոր դասի ստացման և հատկությունների ուսումնասիրության հարցերը: Կոմպոզիտներն ստացվում են տարբեր մետաղական փոշիների խառնուրդի բարձրջերմաստիճանային սինթեզի (ԲԻՍ) եղանակով: Նման կոմպոզիտներում ներառվում են MAX-ֆազեր: Նախնական փորձի արդյունքները ցույց են տվել, որ ԲԻՍ եղանակով կարելի է տիտանի, ալյումինի և ածխածնի փոշիների խառնուրդից ստանալ փոշի կոմպոզիտային MAX- ֆազ, հիմնական ֆազի՝ Ti₃AlC₂-ի առավելագույն ելքով (82,5%): Ըստ ռենտգենաֆազային քանակական վերլուծության արդյունքների, օրինակ՝ FeSi + 3Ti + 2C (FeSi 30%) փորձանմուշի ԲԻՍ գործընթացով մշակելիս ստացված վերջնական MAX-ֆազում տիտանի կարբիդի (TiC) պարունակությունը հասնում է 12,5%, քանի որ MAX-ֆազի սինթեզն ընթանում է ոչ այնքան

բարձր ջերմաստիճաններում: Հավասարակշռության հասցնելու նպատակով անհրաժեշտություն է առաջանում նաև լրացուցիչ կատարել ստացված նյութի թրծման գործողություն՝ $T=1250^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանում (3 ժ), որպեսզի նվազեցվի տիտանի կարբիդի քանակը: Ենթադրվում էր, որ TiSi_2 -ի փոքր հավելումները կբարձրացնեն տիտանի կարբոսիլիցիդային նյութի պարունակությունը, քանի որ վերջինս կփոխազդի կարբիդի տիտանի հետ, մեծացնելով կարբոսիլիցիդի քանակը: Այդ նպատակով թրծումը կատարվել է նաև $T=1650^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանում՝ 5% TiSi_2 -ի հավելումով: ԲԻՍ գործընթացով ստացված նյութի հետագա թրծումը՝ 5% TiSi_2 -ի հավելումով, զգալիորեն ավելացնում է վերջնական Ti_3SiC_2 -ի պարունակությունը՝ հասցնելով 100%-ի, տիտանի կարբիդի չնչին խառնուրդների առկայությամբ (TiC -ի հետքեր): Նման եղանակով ստացված MAX կոմպոզիտային նյութի միկրոկառուցվածքը, որը սինթեզվում է փոշեմետալուրգիայի (ԲԻՍ սինթեզ) մեթոդներով, ունի շերտավորված, լամինացված բնույթ և կարող է լավ հումք հանդիսանալ ստացված մետաղափոշին տարբեր մետաղափոշիների հետ լեգիրելու համար, ինչը կնպաստի Հայաստանում փոշեմետալուրգիայի զարգացման գործընթացին: 300°C -ից բարձր ջերմաստիճանում տիտանի կարբոսիլիցիդի հիման վրա ստացված նյութերն ապահովում են կոմպոզիտային ծածկույթների էլեկտրական հաղորդունակությունը:

Փորձի արդյունքները հաստատվել են ռենտգենյան միկրովերլուծության եղանակով:

Առանցքային բառերը. փոշիներ, տիտան, ալյումին, երկաթ, MAX-ֆազեր, կարբիդ, սիլիցիդ, կարբոսիլիցիդ:

OBTAINING A TITANIUM CARBOSILICIDE - BASED COMPOSITE AND STUDYING ITS ELECTROCONDUCTIVE PROPERTIES

M.E. Sasuntsyan, N.G. Sahakyan, A.C. Hovhannisyan, E.A. Cholakhyan

The issues on production of a new class of multifunctional composites by high-temperature self-propagating synthesis (SHS) of various metal powders are discussed. The class of such composites includes MAX phases. Their properties are studied. The results of the preliminary experiments show that a powder composite can be obtained from a mixture of titanium, aluminum, and carbon black powders by SHS, in which the maximum yield of the main MAX-phase Ti_3AlC_2 becomes 82,5%. According to the data of quantitative X-ray phase analysis (Powder Cell), by the SHS method of processing the sample $\text{FeSi} + 3\text{Ti} + 2\text{C}$ (FeSi 30%), the amount of titanium carbide in the resulting product is 12,5%, since the synthesis of the released heat is not sufficiently large, and the final product does not have time to form completely. To bring the product to an equilibrium state, an additional annealing was carried out at a temperature of $T=1250^{\circ}\text{C}$ (3 hours). Since titanium carbide is present in the final product, it is assumed that small additions of TiSi_2 would increase the titanium carbosilicide content in the sintered composite due to the interaction of the carbide with

titanium silicide. Therefore, annealing was also carried out at a temperature of $T=1650^{\circ}\text{C}$, but with the addition of 5 wt. % TiSi_2 . Annealing of the SHS product and the addition of 5% TiSi_2 to the final product lead to an increase in the Ti_3SiC_2 content up to 100%, with a minimum amount of titanium carbide (traces). The obtained single-phase material based on titanium carbosilicide ensure the electrical conductivity of composite coatings at temperatures above 300°C . The microstructure of such a MAX material synthesized by powder metallurgy (SHS synthesis) methods, has a layered, laminate nature and can become a good raw material for further alloying of this compound with various metals for the development of powder metallurgy in Armenia.

The materials obtained on the basis of titanium carbosilicide at a temperature above 300°C ensure the electrical conductivity of composite coatings.

The results of the experiment were confirmed by X-ray micro-analysis.

Keywords: powders, titanium, aluminum, iron, MAX-phases, carbide, silicide, carbosilicide.