

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

Умеров Эмиль Ринатович

**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРМЕТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ КАРКАСОВ TiC , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 И
ПОСЛЕДУЮЩЕЙ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ИНФИЛЬТРАЦИИ
РАСПЛАВАМИ МЕТАЛЛОВ Al , Sn , Cu**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор А.П. Амосов

Самара - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1 Литературный обзор	13
1.1 Виды керметов и области применения	13
1.2 Структура, свойства и способы получения керметов	20
1.3 Теоретические основы и применение инфильтрации	32
1.4 Получение керметов с применением СВС	51
1.5 Выводы.....	60
2 Исходные материалы и методы исследования.....	63
2.1 Характеристика исходных материалов для получения СВС-керметов .	63
2.2 Методы исследования процессов горения и инфильтрации	69
2.3 Методы анализа структуры и свойств синтезированных керметов	70
2.4 Выводы.....	74
3 СВС пористых керамических каркасов	75
3.1 Методика проведения невакуумного СВС на воздухе.....	75
3.2 Влияние фракционного состава на синтез керамических каркасов TiC	78
3.3 Структура и свойства TiC-каркасов.....	81
3.4 Синтез бездефектных пористых керамических каркасов на основе МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2	87
3.5 Выводы.....	90
4 Самопроизвольная инфильтрация СВС-каркасов, структура, фазовый состав и свойства полученных керметов	91
4.1 Получение СВС-керметов TiC-Al	91
4.1.1 Метод прессованных шихтовых брикетов	91
4.1.2 Метод составных шихтовых брикетов	100
4.1.3 Метод шихты в насыпном виде.....	114
4.1.4 Механические свойства СВС-керметов TiC-Al.....	123
4.2 Получение СВС-керметов Ti_3AlC_2 -Al.....	124
4.2.1 Метод прессованных шихтовых брикетов	126
4.2.2 Метод насыпных длинномерных шихтовых заготовок	134
4.2.3 Механические свойства СВС керметов Ti_3AlC_2 -Al.....	141

4.3 Получение СВС-керметов Ti_3SiC_2-Sn	143
4.3.1 Метод прессованных шихтовых брикетов	144
4.3.2 Метод насыпных длинномерных шихтовых заготовок	148
4.3.3 Механические свойства СВС-керметов Ti_3SiC_2-Sn	154
4.4 Получение СВС-керметов Ti_3SiC_2-Cu	157
4.4.1 Метод прессованных шихтовых брикетов	158
4.4.2 Метод насыпных длинномерных шихтовых заготовок	160
4.5 Выводы.....	164
Заключение	167
Список использованных источников	169
Приложение 1	187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Одним из наиболее эффективных решений проблемы растущих требований современной техники к уровню свойств материалов является создание новых композиционных материалов, позволяющих объединить преимущества разных по природе материалов, а также разработка новых энергосберегающих технологий их получения. Керамико-металлические композиты (керметы) благодаря присутствию металлической фазы меньше подвержены хрупкости керамических фаз, обеспечивая повышенную пластичность и прочность за счет улучшения вязкости (трещиностойкости) композитов при сохранении их «керамических» свойств (твердости, износостойкости, жаропрочности, химической стойкости, низкого удельного веса). Такой набор свойств делает их привлекательным материалом для авиакосмической техники, энергетики, химического машиностроения, автомобильного транспорта и многих других отраслей промышленности.

Однако существующие технологии их получения нуждаются в сложном дорогостоящем оборудовании, а процесс соединения керамики с металлом как правило, отличается высокой энергозатратностью и длительностью. Поэтому существует настоятельная необходимость в разработке новых простых и энергосберегающих методов получения керметов с повышенными свойствами. Наиболее простым и энергоэффективным способом соединения керамики и металла является метод самопроизвольной инфильтрации (пропитки без давления) пористого керамического тела (каркаса) металлическим расплавом за счет капиллярного эффекта. К достоинствам этого метода относятся возможность изготавливать габаритные изделия сложной формы и низкая стоимость по сравнению с методами порошковой металлургии. Однако осуществление самопроизвольной инфильтрации неразрывно связано с обеспечением хорошего смачивания расплавом металла керамической фазы, а также с получением керамической фазы в виде

заготовки с равномерной открытой пористо-капиллярной структурой, способной впитать расплав металла. Существующие подходы к получению пористого каркаса основаны на различных методах спекания керамических порошков, а самопроизвольная пропитка обеспечивается подбором системы «керамика/металлический расплав» с ограниченной химической активностью фаз, способствующей смачиванию, созданием специальной газовой атмосферы или введением легирующих добавок в каркас и/или в металл, улучшающих смачивание. Такие подходы существенно ограничивают вариативность керамических и металлических компонентов, из которых возможно изготовить композит, а большая энергоемкость существующих методов и сложность их реализации приводят к снижению конкурентноспособности таких композитов, особенно в условиях повышенного внимания к защите окружающей среде и тренде на снижение вредных выбросов.

Для решения данных задач несомненный интерес представляет применение простого энергосберегающего и экологичного процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), позволяющего синтезировать многие керамические соединения в режиме горения. При этом синтезированные продукты саморазогреваются до высокой температуры (2000-3000°С), что одновременно обеспечивает получение керамического пористого каркаса путем быстрого (в течение секунд) спекания керамических частиц и хорошее смачивание расплавом металла, которое обычно улучшается при повышении температуры. Уже известны методы силового СВС-компактирования и центробежной инфильтрации, где большой тепловой эффект реакции СВС используется одновременно для синтеза керамического каркаса и расплавления металла для вынужденной инфильтрации синтезированного каркаса. Но эти методы связаны с применением достаточно сложного оборудования для вынужденной инфильтрации и ограничены тем, что за счет тепла реакции СВС может быть расплавлено только ограниченное количество металла, что лимитирует

габариты синтезируемого кермета. Нехватка энергии, выделяющейся в процессе СВС, также не позволяет одновременно расплавлять металл и обеспечивать его самопроизвольную инфильтрацию в пористый СВС-каркас без приложения избыточного давления, что приводит только к частичной пропитке и получению керметов со значительной неоднородностью и высокой остаточной пористостью. Применение расплава металла, полученного предварительно за счет нагрева от внешнего источника, может устранить указанное ограничение и использовать массу расплава, достаточную для полной пропитки керамического СВС-каркаса, без приложения избыточного давления, обеспечивая высокую энергоэффективность и интенсивность процесса изготовления керметов увеличенных габаритов без применения сложного и специального оборудования.

В связи с этим актуальной является задача изучения возможности получения керметов с самопроизвольной, без приложения избыточного давления, инфильтрацией расплавами металлов керамических каркасов, полученных методом СВС.

Цель работы

Целью настоящей работы является разработка научных и технологических основ изготовления керамики-металлических композитов (керметов) с самопроизвольной инфильтрацией приготовленными предварительно за счет нагрева от внешнего источника расплавами металлов Al, Sn или Cu горячих пористых керамических каркасов, полученных с использованием следующих СВС-реакций: $Ti+C \rightarrow TiC$, $3Ti+Si+2C \rightarrow Ti_3SiC_2$, $3Ti+Al+2C \rightarrow Ti_3AlC_2$.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Установление закономерностей формирования и параметров пористых СВС-каркасов TiC , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 , полученных при сжигании на воздухе и наиболее пригодных для последующей самопроизвольной инфильтрации.

2. Исследование взаимодействия горячих СВС – каркасов с расплавом металла: смачивание, закономерности самопроизвольной инфильтрации, полнота пропитки, микроструктура, фазовый состав в зависимости от температур каркаса и расплава, времени задержки между окончанием горения и началом пропитки, легирования каркаса и расплава.

3. Экспериментальное получение образцов СВС-керметов $TiC-Al$, Ti_3AlC_2-Al , Ti_3SiC_2-Cu , Ti_3SiC_2-Sn .

4. Исследование физических и механических свойств полученных керметов.

5. Разработка нового способа получения керметов с сочетанием процесса СВС керамического каркаса с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавами металлов.

Структура диссертации

Материал диссертации изложен в 4 главах.

В первой главе представлен обзор литературных данных по использованию процессов инфильтрации и СВС для получения керамико-металлических композиционных материалов с описанием их структурных особенностей, свойств и сфер применения.

Во второй главе приведено описание исходных порошковых реагентов и методика приготовления реакционных смесей для синтеза керамических СВС-каркасов. Определены используемые методы исследования закономерностей горения, самопроизвольной инфильтрации расплавом, а также структуры и свойств полученных керметов.

В третьей главе рассмотрены особенности синтеза СВС-каркасов TiC , а также установлены исходные порошковые реагенты, позволяющие получать бездефектные каркасы с однородной структурой в условиях сжигания шихт на воздухе. Отмечены особенности получения СВС-каркасов из МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 с учетом их применения для инфильтрации расплавом металла.

В четвертой главе описаны различные подходы к формированию реакционной шихты для получения каркасов, обеспечивая непосредственный контакт с расплавом металла, приготовленным предварительно за счет нагрева от внешнего источника, с целью проведения самопроизвольной инфильтрации и получения СВС-керметов $TiC-Al$, Ti_3AlC_2-Al , Ti_3SiC_2-Sn , Ti_3SiC_2-Cu . Установлены закономерности самопроизвольной инфильтрации расплава в СВС-каркас, выявлены основные факторы, влияющие на возможность пропитки и ее полноту. Исследованы микроструктуры, фазовый состав полученных керметов. Определены основные физико-механические характеристики синтезированных СВС-керметов: плотность, остаточная пористость, твердость, прочность, коэффициент трения.

В заключении сделаны общие выводы по выполненной работе.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует пунктам 1 и 4 паспорта специальности 2.6.17. (05.16.09) – Материаловедение.

1. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий.

4. Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой.

Научная новизна

1. Впервые проведено исследование возможности применения метода СВС для синтеза пористой керамической заготовки на воздухе и обеспечения последующей самопроизвольной инфильтрации расплавом металла, приготовленным предварительно за счет нагрева от внешнего источника, с целью получения малопористого кермета.

2. Впервые получены образцы новых СВС-керметов $TiC-Al$, Ti_3AlC_2-Al , Ti_3SiC_2-Cu , Ti_3SiC_2-Sn при невакуумном горении на воздухе с приблизительно равными объемными долями металла и керамики, и сравнительно низкой остаточной пористостью, а также разработаны и экспериментально опробованы различные схемы сочетания СВС и последующей самопроизвольной пропитки расплавом, представляющие новый способ получения керметов.

3. Впервые исследованы закономерности процесса самопроизвольной инфильтрации приготовленных заранее расплавов металлов в неостывшие пористые СВС-каркасы.

4. Впервые исследованы структура и фазовый состав полученных новых СВС-керметов, а также их физико-механические свойства.

Практическая значимость

1. Получены керамические СВС-каркасы TiC , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 с однородной структурой, открытой пористостью, а также достаточной прочностью путем проведения синтеза в атмосфере воздуха, без предварительной термовакуумной обработки реагентов.

2. Разработаны технологические основы простого и энергоэффективного способа получения керметов с применением СВС для синтеза пористой керамической заготовки (каркаса) с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом, не требующей сложного и дорогого технологического оборудования (реакторы, высокотемпературные печи, прессовое оборудование и т.п.).

3. Полученные СВС-керметы имеют приблизительно равное объемное соотношение металла и керамики, что позволяет эффективно совмещать преимущества обоих компонентов в одном композитном материале, который обладают повышенным пределом текучести по сравнению с металлом матрицы, пониженным коэффициентом трения и повышенной износостойкостью. СВС-керметы имеют структуру двух взаимопроникающих матриц во всех трех пространственных направлениях и при этом обладают

относительно высокой площадью контакта между керамикой и металлом, обеспеченной глубоким проникновением жидкого металла в наиболее мелкие поры и капилляры (менее 1 мкм) керамического каркаса.

4. Разработан новый способ получения керметов, защищенный патентом РФ на изобретение.

Основные положения, выносимые на защиту

1. СВС позволяет при горении в атмосфере воздуха синтезировать пористые керамические каркасы TiC , Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 с достаточной прочностью и температурой после синтеза для обеспечения смачивания и самопроизвольной инфильтрации расплавом металла на воздухе за счет действия капиллярных сил.

2. Сочетание методов СВС и самопроизвольной инфильтрации расплавом металла, приготовленным предварительно за счет нагрева от внешнего источника, позволяет изготавливать керамико-металлические композиционные материалы.

3. Полученные в результате горения каркасы МАХ-фаз Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 необходимо подвергать самопроизвольной инфильтрации расплавом металлов с паузой до 7-10 с после завершения горения с целью обеспечения завершения структурообразования МАХ-фаз в каркасе.

4. Начальная температура приготовленного инфильтруемого расплава наряду с легированием и временной паузой после окончания горения и перед началом инфильтрации существенно влияют на степень химического взаимодействия между металлическим расплавом и керамическим каркасом, на глубину и полноту пропитки, а также на физико-механические свойства полученных СВС-керметов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов работы обеспечена использованием аппаратных методов с помощью современного научно-исследовательского оборудования, необходимым количеством полученных экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других

авторов. Достоверность научных и практических результатов подтверждается заключениями экспертов Российского фонда фундаментальных исследований, публикациями в рецензируемых научных журналах, а также полученным патентом РФ.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проектам № 20-08-00435 и № 20-33-90056, а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (тема № АААА-А12-2110800012-0).

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации были представлены на следующих научных конференциях: 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects “EFRE-2018”, 16-22 September 2018, Tomsk, Russia; Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов» SCPM-2018, 23-26 октября 2018, Черноголовка; XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 16-20 September, Moscow, Russia; 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects “EFRE-2020”, 14-26 September 2020, Tomsk, Russia; 10-й Международной научно-практической конференции «Перспективное развитие науки, техники и технологий», 30 октября 2020, Курск; Международная научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы развития двигателестроения», 23-25 июня 2021, Самара; International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (ComPhysChem'22), July 2022, Samara, Russia.

Публикации

В результате проведенных исследований опубликовано 18 работ, в том числе 4 в изданиях, входящих в перечень рецензируемых журналов ВАК РФ, 7 в изданиях, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus, а также получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора

В рамках диссертационного исследования автором выполнен анализ литературных данных и современного состояния исследований по теме диссертации. Автором проведен выбор исходных порошковых компонентов, используемых в качестве СВС-реагентов для получения керамических каркасов. Автором разработаны различные схемы проведения экспериментов на воздухе с учетом особенностей структурообразования МАХ-фаз и интенсивного процесса инфильтрации расплава. Автор принимал участие в изучении физико-механических свойств полученных образцов керметов, их микроструктуры и фазового состава. Участвовал в написании научных статей и подготовке докладов для научных конференций, заявок на получение патента РФ и заявок на гранты РФФИ.

Автор выражает благодарность заведующему кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», доктору физико-математических наук, профессору Амосову Александру Петровичу (СамГТУ) за научное руководство работой и активное содействие проведению исследований; кандидату технических наук Латухину Евгению Ивановичу за помощь в проведении исследований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Виды керметов и области применения

Согласно определению разных источников, керметы представляют собой керамико-металлические композиционные материалы (КМКМ) с относительно высоким содержанием керамики (15-85 об.%) и ограниченной взаимной растворимостью между керамическим и металлическим компонентами при температуре синтеза кермета [1-6]. По степени металлизации керметы можно отнести к промежуточному материалу между металломатричными композитами (ММК) и керамикоматричными композитами (КМК), в которых керамика добавлена в качестве упрочняющего наполнителя в металлическую или керамическую матрицы соответственно [4]. Присутствие металлической фазы в керметах позволяет существенно уменьшить влияние хрупкости керамических фаз, придавая им пластичность и повышенную прочность благодаря повышению вязкости (трещиностойкости) композитов, сохраняя при этом преимущества керамики: твердость, износостойкость, жаропрочность, химическую стойкость. Сочетание востребованных характеристик металла и керамики определяет ценность керметов и области их применения.

В качестве керамических компонентов керметов традиционно используются неорганические тугоплавкие соединения (оксиды, карбиды, нитриды, бориды, силициды и другие), а в последнее время возрастает интерес к таким новым керамоподобным наноструктурированным фазам как МАХ-фазы [4-7].

Первые керметы в современном понимании были созданы в Германии в 1922 году. Эти материалы, представляющие собой твердые сплавы WC-Co с содержанием кобальта 3-30 мас.%, быстро приобрели популярность в инструментальной отрасли, а также в качестве износостойких конструкционных материалов благодаря хорошей смачиваемости карбида

вольфрама кобальтом, что обеспечивало уникальное сочетание свойств – высокая твердость, прочность, износо- и трещиностойкость [2,4-6,8]. Дальнейшие исследования по повышению жаропрочности и жаростойкости карбидных материалов способствовали созданию керметов на основе TiC (до 90 мас.%) с Ni, а затем и Ni-Mo связкой, которая лучше смачивает TiC по сравнению с никелем [1,2]. Плотность карбида титана TiC приблизительно в 3 раза меньше плотности карбида вольфрама WC (4,93 против 15,77 г/см³ соответственно), при этом TiC обладает существенно более высокой температурой плавления и микротвердостью (3260°C и 32 ГПа против 2870°C и 22 ГПа у WC). Стоит также отметить, что карбид титана окисляется на воздухе начиная с 800-900°C, и процесс окисления резко усиливается при температурах около 1100°C, в то время как карбид вольфрама начинает окисляться уже при 500-600°C [9,10]. Другим фактором широкого распространения керметов на основе TiC стала необходимость замены дефицитного и дорогостоящего вольфрама титаном, запасы которого в земной коре в 3000 раз больше, чем вольфрама. Сначала были разработаны твердые сплавы с частичной заменой карбида вольфрама карбидом титана, а затем и безвольфрамовые твердые сплавы, а также карбидостали системы TiC-Fe с содержанием TiC в стальной матрице в пределах 10-50 мас.%. В России безвольфрамовый твердый сплав марки ТН20 имеет состав: 79% TiC; 15% Ni; 6% Mo. Несмотря на повышенную твердость, сплав ТН20 был более хрупкий, чем твердые сплавы системы WC-Co, что ограничивало его применение только для чистовой и получистовой обработки стали и некоторых марок чугуна, однако при этом обеспечивается возможность поддержания более высоких скорости резания и стойкости инструмента. Помимо режущего инструмента, сплав ТН20 использовался для изготовления быстроизнашивающихся деталей типа сопел, фильер, втулок, работающих в абразивных и агрессивных средах, и для изготовления различного измерительного инструмента [11].

С целью использования в реактивных двигателях и ракетах требуются наиболее устойчивые к действию высоких температур и нагрузок керметы. Оксиды металлов стали основой таких композитов, которые разрабатывались примерно в то же время, что и керметы на основе карбида титана [1, 2]. Проводились исследования по получению керметов на основе оксидов алюминия, хрома, циркония, иттрия и тория, но промышленное распространение получили керметы преимущественно на основе оксида алюминия. Достаточно успешными оказались разработки керметов на основе оксида алюминия и хрома, например, 70 % Al_2O_3 – 30 % Cr и 28 % Al_2O_3 – 72 % Cr, которые проявили высокую устойчивость при температурах до 1200°C без их легирования. Легирование металлического хрома молибденом и вольфрамом, а оксида алюминия оксидами хрома и титана повышало пластичность керметов и их стойкость к тепловому удару, что позволяло выдерживать термоциклы, возникающие при работе реактивных двигателей. Однако хрупкость, высокая стоимость, нестабильность свойств керметов от одной партии к другой при изготовлении, отсутствие надежных методов контроля дефектов привели к тому, что и оксидные керметы не нашли широкого применения в реактивных двигателях [1, 2]. Из таких керметов изготавливались вставки сопел и стабилизаторы пламени реактивных авиационных и ракетных двигателей, высокотемпературные уплотнения без смазки в газовых турбинах. Более широкое применение керметы на основе тугоплавких оксидов и металлов нашли в металлургии для изготовления защитных чехлов термопар, тиглей для плавки металлов и трубопроводов для расплавов металлов, инструментов для горячей обработки металлов давлением, неплавящихся электродов и других высокоогнеупорных изделий [1, 2]. Благодаря высокотемпературным свойствам, стойкости к коррозии и хорошей теплопроводности, оксидные керметы применяются и в ядерной отрасли как в составе тепловыделяющих элементов (UO_2 -нержавеющая сталь, UO_2 -Al, Al_2O_3 -Cr- UO_2 , MgO-Ni- UO_2) в энергетических реакторах и ядерных ракетных двигателях, так и для захоронения ядерных отходов [1, 2, 12].

Впоследствии класс керметов продолжал расширяться и к нему добавились керметы на основе нитридов и боридов [2]. Нитриды переходных металлов (TiN, ZrN, NbN, TaN, Cr₂N) и неметаллические нитриды (AlN, Si₃N₄, BN) имеют ряд ценных свойств: высокая твердость, коррозионная стойкость в химически активных средах, расплавах и парах металлов, высокотемпературные диэлектрики. Керметы на основе нитридов нашли применение в качестве инструментальных материалов. Замена 50 % карбида титана на нитрид титана существенно уменьшила хрупкость кермета TiC-Ni-Mo и позволила создать безвольфрамовый твердый сплав на основе карбонитрида титана TiC_{0.5}N_{0.5} [11]. Например, популярный в России сплав КНТ16 состава: 74 % TiC_{0.5}N_{0.5}, 19,5 % Ni, 6,5 % Mo имеет высокие значения твердости и прочности на изгиб, пониженный коэффициент трения по стали, высокую окалиностойкость и термостойкость, и по режущим свойствам приближается к инструментам из вольфрамосодержащих твердых сплавов. Безвольфрамовые твердые сплавы марки КНТ считаются перспективными аналогом вольфрамосодержащих сплавов для резания сталей и чугунов. Керметы, содержащие TiN и ZrN, отличаются блестящим золотистым цветом, высокой износостойкостью и устойчивостью к коррозии на воздухе и в морской воде. Внешняя схожесть с золотом делает их популярными в качестве украшений, браслетов для часов, зубных коронок, декоративных изделий. А высокая коррозионная стойкость и биологическая инертность нитридных керметов позволяет их использовать в качестве медицинских инструментов и имплантатов.

Керамические соединения на основе бора (TiB₂, ZrB₂, HfB₂, CrB₂, TiCrB₂, W₂B₅, Mo₂B₅) относятся к наиболее тугоплавким, твердым и химически стабильным соединениям, также называемым боридами [13]. По сравнению с карбидами и нитридами, бориды имеют более высокую стойкость к окислению, а также повышенную теплопроводность, обеспечивающую им хорошую стойкость к тепловому удару (термостойкость), что делает их привлекательной основой сверхвысокотемпературной керамики (ultra high

temperature ceramics – УНТС) для применения в гиперзвуковых транспортных средствах, а также ракетных и авиационных двигателях нового поколения [14]. Металлическая связка снижает хрупкость боридов и при высоком показателе длительной высокотемпературной прочности такие керметы на основе боридов хрома и циркония преимущественно с никелевой связкой (боролиты) могут использоваться в качестве высокотемпературных конструкционных материалов тяжело нагруженных деталей реактивных двигателей. Стоит отметить, что благодаря огнеупорным свойствам боридов и их стойкости к действию расплавов металлов, они используются для изготовления защитных чехлов термопар, испарителей металлов в вакууме, а также в качестве футеровочных и электродных материалов [2]. Боридные керметы с металлическими связками из Ni, Mo, Cr, Mn, Cu применяются как износостойкие и окалиностойкие наплавочные материалы.

Как уже отмечалось, в качестве керамической составляющей керметов начали применяться и силициды [5, 6, 15, 16]. Силициды переходных металлов, в первую очередь, MoSi₂, WSi₂ и TiSi₂ с температурами плавления 2020, 2160 и 1540 °С, микротвердостью 12, 11 и 9 ГПа соответственно, не такие тугоплавкие и твердые как карбиды, бориды и оксиды, но превосходят их по высокотемпературной стойкости к окислению за счет образования на своей поверхности тонкой плотной оксидной пленки SiO₂, препятствующей дальнейшему окислению силицида. Например, высокая окалиностойкость дисилицида молибдена позволяет использовать его в качестве материала для электрических нагревателей сопротивления, работающих в воздушной среде при температурах 1300-1700°С. Силициды также находят применение как компоненты огнеупорных, жаростойких и химически стойких керметов в химическом машиностроении, авиаракетной и атомной технике.

Примечательно, что в 20 веке керметы преимущественно рассматривались как высокотемпературные, высокотвердые и коррозионностойкие конструкционные композиционные материалы из представленных выше керамических и металлических фаз с высокими

температурами плавления. В 21 веке представление о керметах существенно расширилось за счет появления композитов из керамических и металлических фаз с меньшими температурами плавления, например, сульфидов и МАХ-фаз, и легкоплавких металлов (Ag, Al, Mg, Pb, Sn), благодаря которым керметы теперь рассматриваются не только как конструкционные, но и как функциональные материалы различного назначения.

Другим классом менее тугоплавких керамических соединений являются сульфиды металлов (MoS_2 , ZnS , CdS , PbS , SrS , CuS). Данные фазы обладают рядом уникальных свойств, например, низкий коэффициент трения, каталитические свойства, полупроводимость, электролюминисценция, магнитные свойства. Поэтому сульфиды металлов используются в составе керметов в твердых смазках, лигатурах для производства стали, катализаторах, катодах батарей, электродах водородных топливных элементов, а также преобразователей солнечной энергии, полупроводниковых лазерных материалах, люминофорах мониторов [17, 18].

В 2010-х гг. отмечается возрастающий интерес к созданию керметов на основе тройных наноструктурированных керамоподобных соединений - МАХ-фаз. Композиция на их основе с металлом приобрела название МАХ-меты (МАХМЕТs) [19, 20]. МАХ-фазы, как правило, представляют собой тройные карбидные и нитридные соединения (ternary carbides and nitrides), наиболее популярными из которых являются Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC , Ti_4AlN_3 , Ti_2AlN [21]. Эти соединения обладают необычным сочетанием лучших свойств керамики и металлов: как керамика они обладают низкой плотностью, высокими модулями упругости, жаростойкостью и жаропрочностью, а как металлы они электро- и теплопроводны, сравнительно пластичны, имеют высокий уровень термо- и трещиностойкости и хорошо обрабатываются резанием. При этом МАХ-фазы существенно менее твердые и тугоплавкие по сравнению с карбидами и нитридами переходных металлов, их микротвердость составляет 2-8 ГПа, а при 1500-2000 °С они разлагаются. Несмотря на то, что МАХ-фазы занимают по свойствам промежуточное

положение между керамикой и металлами, их относят к новой керамике (a new class of ceramic materials), называя «пластичной» керамикой (“ductile” ceramics), замечательной керамикой (remarkable ceramics) и керамикой из МАХ-фаз (MAX-phase ceramics) [21-23]. Соответственно, МАХ-меты можно считать одним из новых видов керметов, в которых керамической составляющей являются МАХ-фазы.

Наноламинатная структура МАХ-фаз придает им высокую устойчивость к повреждениям при механических и тепловых ударах. Композиты на основе титаносодержащих соединений Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 с металлической связкой Al или Mg обладают высокими значениями предела текучести, ударной прочности за счет диссипации механической энергии [23, 24]. Такие керметы рассматриваются для применения в качестве защиты космических аппаратов от высокоскоростных ударов микрометеоритов и орбитального мусора, как значительно более эффективные, чем чистый алюминий и другие металлы. Кермет Ti_3SiC_2 -Cu считается перспективным электротехническим материалом с малым коэффициентом трения, хорошей электро- и теплопроводностью, высокой электроэрозионной стойкостью, что важно для применения в скользящих электроконтактах и в электродах для электроэрозионной обработки материалов [25-27]. Традиционно применяемый композит медь-графит практически исчерпал свой промышленный потенциал – так как становится труднее удовлетворять возрастающие требования по плотности тока и скорости скольжения к материалу токосъемника с контактного провода современного высокоскоростного железнодорожного транспорта. Хорошие триботехнические характеристики были продемонстрированы у керметов с легкоплавкими металлами Ti_3SiC_2 -Pb, Ti_3SiC_2 -Sn и Ti_3SiC_2 -Sn–Ag–Cu, которые могут прийти на замену традиционным антифрикционным сплавам на основе олова Sn, свинца Pb и меди Cu, используемых при невысоких температурах и несущих нагрузках [19, 28-32]. Проведенные исследования МАХ-фаз в условиях радиационного облучения в ядерных реакторах на быстрых и тепловых нейтронах и взаимодействия с расплавами теплоносителей свинца и

эвтектики свинец-висмут продемонстрировали их стабильность, что открывает перспективы для применения керметов на основе МАХ-фаз в качестве высокотемпературных конструкционных материалов в ядерной энергетике, в том числе для покрытий топливных гранул [33, 34].

В электротехнической отрасли популярным направлением исследований и разработок является получение новых электродных материалов на основе керметов с целью повышения энергоэффективности литий-ионных аккумуляторов и батарей за счет введения керамики TiC в состав оловянных анодов [35, 36]. Учитывая физико-химическое сходство TiC и Ti₃SiC₂, можно предположить, что МАХ-фаза Ti₃SiC₂ могла бы стать более привлекательным материалом в аноде вместо TiC за счет повышенной электропроводности, которая более стабильна при разных температурах [21].

Таким образом, на сегодняшний день керметы представляют собой обширный класс керамико-металлических композиционных материалов конструкционного и функционального назначения, которые во многих случаях обладают уникальным сочетанием свойств и получили широкое распространение как в виде объемных материалов, так и покрытий. Однако многим керметам традиционно свойственны такие недостатки как относительная хрупкость, сложность достижения изотропности и воспроизводимости структуры, а также обнаружения дефектов, высокая энергоемкость производства керметов. Учитывая возрастающий спрос на эти передовые материалы, существует потребность в дальнейшем развитии и проведении исследований по совершенствованию состава, структуры и свойств керметов, поиску новых областей применения, разработке новых энергоэффективных и экологичных методов их получения, обеспечивающих снижение стоимости их производства [7].

1.2 Структура, свойства и способы получения керметов

Свойства кермета обуславливаются свойствами его керамической и металлической составляющих компонентов, структурой их связности и

прочностью адгезии между керамической и металлической фазами, их совместимостью (термодинамической, химической, термомеханической) и общей структурой кермета (объемным соотношением металла и керамики, формой и размерами зерен, наличием и характеристиками пористости) [1, 2].

Структура (микроструктура) связности керамической и металлической фаз между собой играет важную роль в определении свойств кермета. По структуре керметы делятся на дисперсно-армированные матричные и каркасные [2]. Дисперсно-армированные матричные подразделяются на керметы с металлической матрицей, в которую керамические частицы внедрены в виде отдельных включений, и керметы с керамической матрицей, в которой распределены металлические зерна, связанные керамикой. Каркасные керметы состоят из двух взаимно проникающих непрерывных пористых каркасов (матриц) керамики и металла. Существует современная классификация, основанная на числе пространственных направлений связности (протяженности) компонентов композитов [37-39]. Согласно этой классификации, дисперсно-упрочненные композиты имеют связность 0D-3D и 1D-3D или просто 0-3 и 1-3, так как матрица является непрерывной по всему объему композита - трехмерной (3D), в то время как дисперсная фаза либо не взаимосвязана ни в одном из трех направлений – нульмерна (0-3), как в случае с частицами, либо связана в одном направлении - одномерна (1-3), если используются дискретные протяженные волокна. Композиты (0-3), то есть упрочненные отдельными частицами, достаточно подробно исследованы [1, 2, 40]. Менее изученным, но быстро набирающим популярность направлением является изменение связности между фазами до (3-3), т.е. получение каркасных композитов, в которых обе трехмерные фазы с непрерывной пористостью взаимно проникают во всех трех направлениях. Такие композиты могут обеспечить синергию свойств, позволяя сохранить ценные характеристики каждой фазы в макроскопических свойствах композитов, например, высокую прочность или износостойкость одной фазы с электрической проводимостью другой [37-39].

Повышение дисперсности структуры большинства металлов приводит к улучшению механических свойств (закон Холла-Петча), поэтому дисперсность фаз кермета также будет существенно отражаться на его свойствах. В последнее время особое внимание уделяется разработке керметов с повышенной дисперсностью (наноразмерной структурой), так как применение в керметах сравнительно крупных керамических частиц микронного размера наряду с положительными эффектами приводит и к таким недостаткам как низкая трещиностойкость, невысокие твердость и прочность при повышенных температурах, плохая механическая обрабатываемость [8, 41, 42]. Преодолеть эти недостатки можно путем уменьшения размера керамических частиц до наноуровня (менее 100 нм). При таком уменьшении размера начинают работать иные механизмы упрочнения металлической фазы кермета, и значительное упрочнение керметов может достигаться за счет некоторой пластичности при одновременном сохранении твердости.

Важно отметить, что свойства кермета не являются простой суммой свойств его керамической и металлической фаз, а в значительной степени обусловлены межфазным взаимодействием, от того, приводит ли оно к образованию прочной связи (адгезии) на границе фаз, обеспечивающей передачу нагрузки между ними [1, 2, 40]. С учетом особенностей межфазного взаимодействия все композиты можно классифицировать на три вида: 1) с фазами, которые взаимно нерастворимы и не образуют химических соединений; 2) фазы образуют друг с другом твердые растворы, но не образуют химических соединений; 3) фазы взаимодействуют с образованием химических соединений [43]. Если композиционный материал представляет собой простую механическую смесь фаз, соединенную механическим сцеплением, то прочностные свойства такого КМ минимальны и при добавлении к одной фазе другой фазы могут резко уменьшаться. Такие композиты, как правило, не относят к керметам, а считают их гетерофазными смесями [2]. Таким образом, для образования наиболее прочной связи между фазами необходимо их химическое взаимодействие с образованием твердых

растворов и/или химических соединений. Считается, что керметы представляют собой гетерофазные композиции, у которых на границах фаз образуется химическая связь [2]. Однако, для получения керметов с оптимальными свойствами, такое взаимодействие фаз не должно быть выраженным, не допуская избыточного или даже полного растворения одной фазы в другой.

Такие общие требования к межфазному взаимодействию позволяют установить правила выбора определённых металлических фаз для керметов [2, 44]. В керметах на основе оксидов металлическая составляющая должна иметь меньшее сродство к кислороду, чем металл оксида, или образовывать оксиды, изоморфные основной оксидной составляющей, например, оксид алюминия – хром. В керметах на основе карбидов следует в качестве металлической фазы применять металлы, которые не образуют карбидов, а в нитридных керметах, не образующие стойких нитридов. Металлическая связка в керметах на основе силицидов не должна взаимодействовать с кремнием, поскольку последний в связанном состоянии в силицидах обладает соизмеримой активностью, что и в свободном состоянии.

Важным моментом межфазного взаимодействия является присутствие одной из составляющих кермета в процессе его синтеза в жидком состоянии, что требует учитывать такие физические явления, как смачиваемость твердой фазы жидкой фазой, а также поверхностная энергия системы фаз. Смачиваемость характеризуется соотношением когезионных сил в жидкости и адгезионных сил притяжения молекул жидкости к молекулам твердой фазы. Определяется смачиваемость краевым углом смачивания θ , который находится из условия равновесия жидкой капли на поверхности твердого тела, выражаемого уравнением Юнга:

$$\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}} = \sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta, \quad (1.1)$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$ и $\sigma_{жг}$ – поверхностные силы (поверхностные энергии) на поверхностях раздела между твердой фазой и газом, твердой и жидкой фазами, а также жидкой фазой и газом соответственно [1, 2].

Прочность связи на границе твердой и жидкой фаз оценивается по величине работы адгезии (работе разрыва фаз на границе), через уравнение Дюпре:

$$W_a = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - \sigma_{тж}. \quad (1.2)$$

Из уравнений (1.1) и (1.2) следует простое уравнение для определения работы адгезии:

$$W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos \theta). \quad (1.3)$$

Работа адгезии, то есть прочность связи на границе фаз тем больше, чем меньше краевой угол смачивания θ и при этом больше поверхностное натяжение жидкой фазы $\sigma_{жг}$. Работа когезии, то есть разделения жидкой фазы:

$$W_k = 2 \sigma_{жг}. \quad (1.4)$$

Жидкость самопроизвольно растекается по поверхности твердого тела при условии уменьшения свободной поверхностной энергии системы, когда коэффициент растекания

$$S_p = \sigma_{жг} + \sigma_{тж} - \sigma_{тг} = 2 \sigma_{жг} - W_a = W_k - W_a \quad (1.5)$$

является отрицательным [40, 44]. В зависимости от значений равновесного краевого угла θ выделяют три основных случая смачивания [44]:

1) Полное смачивание, когда равновесный краевой угол $\theta \rightarrow 0$. Здесь необходимо, чтобы работа адгезии превышала работу когезии жидкости $W_a > W_k$.

2) Ограниченное смачивание с острыми краевыми углами $0 < \theta < 90^\circ$, когда $W_a > 0,5 W_k$.

3) Несмачивание с тупыми краевыми углами $90^\circ < \theta < 180^\circ$, когда $W_a < 0,5 W_k$.

Однако необходимо учитывать, что уравнение (1.2) описывает идеальную модель взаимодействия жидкой фазы с плоской и чистой поверхностью твердой фазы в отсутствие фазовых превращений. Реальные поверхности имеют шероховатости, локальные неоднородности, микротрещины и другие структурные дефекты, которые оказывают значительное влияние на смачивание и растекание. В результате краевые углы смачивания в реальных условиях часто отличаются от идеальных равновесных. Кроме того, смачивание может сопровождаться взаимодействием фаз в виде диффузии, растворения, химических реакций, полиморфных и структурных превращений, что будет приводить к неравновесности системы. В этом случае происходит изменение межфазного поверхностного натяжения, поверхностного натяжения жидкости и работы адгезии W_a . Появление новой фазы в зоне контакта двух фаз может как улучшать смачивание, так и ухудшать его. Стоит отметить, что при жидкофазном получении керметов прочность адгезии на межфазной границе можно значительно варьировать путем введения в расплав металла адгезионно-активных добавок [44].

При комнатной температуре все компоненты кермета находятся в твердом состоянии, а связь на их границах изменяется согласно уравнению (2), выражающего работу адгезии:

$$W_a = \sigma_k + \sigma_m - \sigma_{km}, \quad (1.6)$$

где σ_k – поверхностная энергия керамической фазы, σ_m – поверхностная энергия металлической фазы и σ_{km} - поверхностная энергия границы раздела керамической и металлической фаз. Данное соотношение позволяет оценивать прочность связи керамической и металлической фаз в кермете в твердом состоянии, но делать это значительно сложнее из-за технологической

сложности прямого измерения энергии связи на контакте твердых фаз, чем в случае контакта твердой и жидкой фаз [1, 2].

Таким образом, наиболее прочная связь керамической и металлической фаз в керметах достигается за счет смачивания и частичного растворения при краевом угле смачивания менее 90° , а также слабых химических реакций на границе фаз с образованием промежуточных химических соединений [1, 2].

Термодинамическая, химическая и термомеханическая совместимость фаз определяет возможность применения керметов в широком диапазоне температур [1, 2]. Для этого кермет должен обладать химической стабильностью, не допускающей интенсивного химического межфазного взаимодействия или полного растворения фаз. Химическая стабильность оценивается с помощью термодинамических расчетов возможных химических реакций между фазами (термодинамическая совместимость, когда химические реакции невозможны), а также кинетических расчетов скоростей протекания химических реакций (кинетическая совместимость, когда химические реакции возможны, но не успевают пройти в недопустимой степени). Также необходимо оценивать растворимость элементов одной фазы в другой при высоких температурах изготовления керметов. Дополнительным технологическим требованием при производстве керметов является термомеханическая совместимость, заключающаяся в близких коэффициентах термического расширения при соответствующих модулях упругости. Соблюдение этого условия предотвращает расслоение фаз и образование трещин, возникающих из-за термических напряжений на границах раздела фаз при нагреве и охлаждении кермета.

В настоящее время существует достаточно много технологических методов изготовления керметов. Их можно классифицировать в зависимости от агрегатного состояния и места образования керамической и металлической фаз, на четыре вида: твердофазные, жидкофазные, газофазные и *in-situ* методы [1, 2, 40, 44-46]. Первые 3 группы отличаются тем, что керамическая и металлическая фаза готовятся предварительно вне кермета (*ex-situ*) и затем

соединяются в кермете, а в *in-situ* методах керамическая фаза синтезируется непосредственно во время изготовления внутри кермета.

Твердофазные методы представляют собой методы порошковой металлургии и механического легирования. Наиболее распространенный метод порошковой металлургии включает в себя последовательность таких важных операций как смешивание исходных порошковых компонентов (керамика и металл) в сухом состоянии или в среде жидкости, холодное прессование смеси порошков в стальной или твердосплавной пресс-форме в заготовки (прессовки) с пористостью 20-30%. Полученные пористые заготовки спекают в вакууме или защитной атмосфере до малопористого состояния при высокой температуре ниже температуры плавления всех компонентов (твердофазное спекание) или при расплавлении одного из компонентов или специальных добавок (жидкофазное спекание). Такой метод отличается относительной экономичностью и производительностью, позволяет получать изделия простой формы и относительно небольшой высоты из керметов с изотропными свойствами. Однако для спекания изделий с высоким содержанием керамической фазы и малой остаточной пористостью необходимо использовать малопроизводительное и энергоемкое горячее прессование в графитовых пресс-формах, чтобы избежать длительной выдержки при высоких температурах, приводящей к появлению нежелательных побочных соединений на межфазной границе раздела компонентов, ухудшающих свойства керметов. Габаритные удлиненные изделия из керметов получают методом мундштучного прессования (экструзии) смеси порошков с добавкой пластификатора, которую удаляют перед последующим спеканием. Для изготовления изделий сложной формы с равномерным распределением плотности используют изостатическое прессование в газе или жидкости высокого давления. Крупногабаритные изделия с тонкими стенками формируют литьем водных шликеров (взвесей смесей порошков) в гипсовые формы.

Помимо перечисленных традиционных методов порошковой металлургии, для получения керметов с однородной особомелкозернистой и наноразмерной структурой используются исходные наноразмерные порошки и такие современные методы спекания как горячее изостатическое прессование (hot isostatic pressing – HIP), искровое плазменное спекание (spark plasma sintering – SPS), микроволновое спекание с помощью сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения (superhigh frequency radiation - SFR) [8, 41, 47, 48]. Важным недостатком традиционных методов спекания нанопорошков является недопустимый рост зерна в спеченных материалах. В то время как при спекании с применением сверхвысокочастотного (микроволнового) излучения происходит быстрый объемный равномерный нагрев образца за счет поглощения СВЧ-излучения, при котором скорость нагрева не ограничена теплопроводностью от поверхности. В результате удается получить плотный спеченный материал с однородной наноструктурой. Метод искрового плазменного спекания реализуется при одновременном воздействии на объем порошкового материала импульсного постоянного тока и механического давления. В точках поверхностного контакта частиц порошка при импульсе тока возникают искры электрического разряда, приводящие к локальному разогреву до высоких температур, порой достигающих плазменного состояния, благодаря чему частицы перемещаются и свариваются, вызывая уплотнение порошкового материала за сравнительно небольшое время при относительно невысоких температурах. При этом материал внутри объема частиц порошка не перегревается, поэтому частицы при уплотнении порошковой заготовки практически не растут. Это позволяет получать наноструктурный спеченный материал с высокой однородной плотностью. Метод искрового плазменного спекания получил наибольшее распространение среди современных методов спекания нанопорошков.

В целом, методы порошковой металлургии позволяют получать керметы удовлетворительного качества с высоким содержанием керамики, плохо смачиваемой расплавом металла, избегая появления нежелательных хрупких фаз

при реагировании наполнителя с расплавом, а также добиться равномерного распределения фаз. Но этим методам присущ такой важный недостаток как высокая стоимость порошковых керметов, что обусловлено высокой ценой исходных материалов – порошков, длительностью и энергоемкостью процессов смешивания порошков, прессования и спекания, а также простыми формами заготовок из керметов, которые необходимо дополнительно обрабатывать, чтобы получить деталь нужной формы и размеров.

В последнее время повышенное внимание уделяется такому твердофазному методу получения керметов как механическое легирование в высокоэнергетических размольных аппаратах: планетарно-центробежных шаровых мельницах, SPEX встряхивающих мельницах, фрикционных (коллоидных) мельницах [42, 45, 49]. Порошковые частицы в таких аппаратах в течение определенного времени (от нескольких часов до 100 часов) испытывают высокоэнергетические удары, в результате которых агломераты частиц распадаются, частицы последовательно многократно свариваются и разрушаются, измельчаются и перемешиваются вплоть до нанокompозитного состояния. Плотный контакт свежесформированных чистых поверхностей компонентов способствует диффузии и легированию, то есть образованию сплавов, а также *in-situ* твердофазным реакциям образования армирующих керамических наночастиц. В керметах, полученных путем механического легирования, объемная доля керамических наночастиц может достигать 50% при их равномерном распределении и высокой пластичности керметов. К недостаткам механического легирования можно отнести длительность и высокую энергоемкость процесса, загрязненность керметов материалом размольных тел, сравнительно небольшую производительность из-за малой степени заполнения размольной камеры мельниц порошковым материалом.

Жидкофазные методы получения керметов включают методы механического замешивания дисперсной керамической фазы в расплав металла, а также методы пропитки (инфильтрации) связанной керамической фазы в виде пористого керамического каркаса расплавом металлической фазы

[1, 2, 40, 44-46]. Жидкофазные методы экономически более эффективны для промышленного производства из-за возможности использования имеющегося недорогого оборудования литейного производства и получения литых заготовок и деталей сложной формы. Однако методом механического замешивания в расплав затруднительно ввести свыше 20 об.% керамических частиц из-за потери расплавом текучести [37, 46]. Такие композиционные материалы с относительно небольшой объемной долей керамической фазы (до 20%) относятся в большей степени не к керметам, а к литым металломатричным композитам, армированным дисперсной керамической фазой. Следовательно, главным жидкофазным методом получения керметов с большим содержанием керамической фазы (15-85 об.%) можно считать метод инфильтрации.

Газофазный метод получения керметов представляет собой процесс распыления газом расплава металла с частицами керамической фазы и нанесении на подложку или в форму [45, 46]. Керамический порошок вводится в газовую струю вместе с каплями жидкого металла либо синтезируется через взаимодействие реакционного газа с жидким металлом. Высокая скорость кристаллизации приводит к малому размеру зерна в кермете, прочной адгезии фаз, малому времени контакта фаз без образования хрупких соединений. Однако метод характеризуется существенной остаточной пористостью и неоднородной структурой керметов, в связи с чем их необходимо подвергать горячей штамповке, что приводит к удорожанию композита, а большие отходы порошков требуется собирать и перерабатывать.

In-situ методы подразделяются на две группы методов синтеза керметов. Первая - направленная кристаллизация металлических сплавов эвтектического или близкого к нему состава с образованием армирующей керамической фазы в виде ориентированных волокнистых или пластинчатых кристаллов. Вторая - химическая реакция между исходными твердыми, жидкими или газовыми реагентами с образованием армирующей керамической фазы различного вида [45]. Структура таких керметов формируется естественным путем, а не в

результате искусственного введения армирующих компонентов в металлическую фазу, поэтому не возникают проблемы, связанные с химической совместимостью, термодинамической стабильностью. Металлическая и керамическая составляющие кермета не реагируют между собой, не растворяются или ограниченно растворяются друг в друге. В этом случае возникает более плотный контакт и хорошая адгезия между компонентами кермета, так как эти фазы не вносятся извне с поверхностями, как правило, загрязненными оксидами и адсорбированными газами, и влагой, а образуются непосредственно в объеме кермета, не контактируют с атмосферой и не содержат влаги, имеют свежие чистые поверхности с лучшей смачиваемостью.

Технология получения эвтектических керметов основана на создании и поддержании плоского фронта кристаллизации. Данный процесс осуществляется по методу Бриджмена, при котором расплав вытягивается из зоны нагрева с постоянной скоростью, либо методом зонной плавки, при котором с помощью локального индукционного или электронно-лучевого нагрева прутка-заготовки расплавленная зона перемещается по длине прутка. При объемном содержании армирующей фазы менее 32% она формируется, как правило, в виде волокон, а при большей доле – в виде пластин [40]. Достоинством эвтектических керметов является технологичность их производства: изделие изготавливается за одну операцию. К основным недостаткам относят ограниченность числа сплавов с эвтектическим образованием керамической фазы и малое число эвтектических керметов с высоким содержанием керамической фазы, низкая скорость ее роста, повышенные требования к чистоте исходных реагентов и точности соблюдения режима кристаллизации, что приводит к усложнению технологии и снижению производительности изготовления изделий.

Путем химических реакций образования керамической фазы (оксидной, нитридной, карбидной) создают металлокерамические *in-situ* композиты при продувании соответствующего реакционного газа (кислорода, азота, аммиака,

метана) через расплав металла, например, алюминия [45, 50, 51]. Однако этот процесс отличается продолжительностью, занимает часы, и позволяет получить только несколько объемных процентов керамической фазы при неравномерном ее распределении и остаточной пористости композита. Такое незначительное содержание керамической фазы не позволяет отнести данные композиционные материалы к керметам.

Путем замешивания в расплав алюминия твердых порошковых реагентов, например, в виде солей K_2TiF_6 и KBF_4 , или K_2TiF_6 и графита С, существенно уменьшается длительность процесса образования керамической фазы (соответственно TiB_2 или TiC), а содержание керамики может быть увеличено до 20 об.% (при большем содержании текучесть расплава резко снижается) [50]. Главным ограничением данного метода является невозможность получения керметов с большим содержанием керамической фазы.

Расширить возможности получения керметов с большим содержанием керамической фазы за счет химических реакций in-situ может применение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), представляющего собой быстропротекающую сильно экзотермическую реакцию между порошковыми реагентами в форме горения (combustion synthesis) с образованием тугоплавких керамических соединений (боридов, карбидов, нитридов, оксидов и других) [45, 52-54].

1.3 Теоретические основы и применение инфильтрации

Керметы с взаимопроникающими каркасами керамической и металлической фаз (3D-3D) промышленно изготавливают одним из наиболее распространенных методов - методом инфильтрации (пропитки) пористого керамического каркаса расплавом металла [1, 37, 40, 44-46, 55, 56]. К преимуществам этого метода относят возможность изготавливать изделия сложной формы с малой остаточной пористостью и низкой стоимостью по сравнению с методами порошковой металлургии. Инфильтрация расплава металла в керамический каркас может быть свободной, самопроизвольной или

вынужденной, под действием внешних сил: механического давления, вакуума, центробежных или электромагнитных сил.

Условием самопроизвольной инфильтрации является уменьшение свободной энергии системы фаз. Так как при инфильтрации граница раздела твердой и газовой фаз заменяется границей раздела твердой и жидкой фаз, то условием самопроизвольной инфильтрации будет неравенство:

$$\sigma_{тг} - \sigma_{тж} > 0, \quad (1.7)$$

или с учетом уравнения Дюпре (1):

$$\sigma_{жг} \cos \theta > 0. \quad (1.8)$$

Отсюда видно, что самопроизвольная пропитка керамического каркаса возникает только тогда, когда расплав металла смачивает керамику, то есть при краевом угле смачивания $\theta < 90^\circ$. Чем меньше угол смачивания, тем выше движущая сила инфильтрации. Часто лучшие результаты по структуре и свойствам керметов достигаются при полном смачивании, когда равновесный краевой угол $\theta \rightarrow 0$. Однако добиться полного смачивания не всегда просто, так как величина θ зависит не только от природы контактирующих материалов, но и от температуры, газовой атмосферы, состояния контактной поверхности, в первую очередь, наличия оксидных пленок и загрязненности ее другими примесями. Как правило, с ростом температуры равновесный краевой угол θ снижается за счет ослабления когезионных сил в жидкости. Из-за повышенной реакционной способности многих материалов при высоких температурах самопроизвольную пропитку обычно производят в среде инертного газа или вакууме.

Самопроизвольная пропитка происходит под действием капиллярного давления, которое возникает из-за искривления поверхности жидкой фазы [44]:

$$p_k = 2 \sigma_{жг} / r, \quad (1.9)$$

где r – радиус кривизны поверхности.

Для выпуклых поверхностей p_k положительно, для вогнутых – отрицательно, для плоских – равно нулю. Это давление p_k вызывает подъем смачивающей жидкой фазы и опускание несмачивающей фазы в вертикальном цилиндрическом капилляре радиусом r на высоту h по формуле Жюрена [44]:

$$h = 2 \sigma_{жг} \cdot \cos \theta / (r \cdot g \cdot \rho_{ж}), \quad (1.10)$$

где g – ускорение свободного падения, $\rho_{ж}$ – плотность жидкой фазы.

Глубину пропитки пористого тела h_w жидкой фазой под действием капиллярного давления можно оценить по кинетическому уравнению Уошберна для движения вязкой жидкости в капилляре круглого сечения [57]:

$$h_w = (2/\pi)(\sigma_{жг} \cdot r \cdot t \cdot \cos \theta / (2\eta))^{1/2}, \quad (1.11)$$

где t – время пропитки, η – коэффициент динамической вязкости жидкой фазы, r – эффективный радиус пор пористого тела как системы каналов круглого сечения.

Существует более точная модель, описывающая процесс самопроизвольного течения жидкости по тонким капиллярам [124]. Теория капиллярности, основанная на уравнении Бозанке, является улучшенной модификацией теории Уошберна для движения жидкости в тонком цилиндрическом капилляре или пористом материале, который можно представить, как множество таких капилляров. В модели Уошберна не учитывается инерция жидкости, что приводит к предположению о непрерывности и однородности потока жидкости, имеющего постоянную вязкость и ламинарное течение Пуазейля без учета эффектов ускорения массопереноса, проявляющихся в начале потока и в местах изменения внутренней геометрии капилляров. Уравнение Бозанке представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка по производной по времени, подобное уравнению второго закона Ньютона, и поэтому учитывает инерцию жидкости. При отсутствии избыточного давления на обоих концах

капиллярной трубки, движение жидкости происходит полностью за счет поверхностного натяжения, тогда уравнение Бозанке имеет вид:

$$\frac{d}{dt} \left(\pi r^2 \rho x \frac{dx}{dt} \right) + 8\pi \eta x \frac{dx}{dt} = 2\pi r \gamma \cdot \cos \theta, \quad (1.12)$$

где η – динамическая вязкость, θ – краевой угол смачивания, γ – поверхностное натяжение, ρ – плотность жидкости, t – время, r – радиус капилляра, x – расстояние, на которое продвинулась жидкость.

Интересно отметить, что самопроизвольная инфильтрация может возникать и при отсутствии смачивания пористого тела жидкой фазой, то есть при $90^\circ < \theta < 180^\circ$, за счет явления термоосмоса [58]. Термоосмос представляет собой явление течения жидкости через тонкие капилляры или пористые перегородки под действием градиента температуры. Этим явлением объясняется полная пропитка керамических частиц расплавом алюминия в патенте [59]. При температуре расплава $T_{ж}$, немного превышающей температуру плавления алюминия $T_{пл} = 660^\circ\text{C}$, жидкий алюминий не смачивает керамические частицы с той же температурой и не пропитывает полностью их засыпку в литейной форме, чтобы получить качественную лигатуру на основе алюминия с содержанием 40-80 % тугоплавких частиц. Значительная часть керамических частиц, не пропитанных алюминием, не усваивается матрицей, всплывает на поверхность и попадает в шлак. В патенте было предложено нагревать керамические частицы и алюминий до разных температур. Алюминий нагревают до температуры $T_{ж}$, которая на $5-10^\circ\text{C}$ выше его температуры плавления, а керамические частицы, находящиеся в литейной форме, до пороговой температуры $T_{т}$, которая значительно превышает температуру жидкого алюминия и позволяет реализовать явление термоосмоса. Это обеспечило полную пропитку частиц, предотвратило всплытие непропитанных частиц в шлак. Пороговую температуру тугоплавких частиц $T_{т}$ для реализации явления термоосмоса было предложено рассчитывать по формуле [59]:

$$T_T = 16450 / (13,87 - \lg(S \sigma)), \quad (1.13)$$

где T_T , °C; S – удельная поверхность частиц, $\text{м}^2/\text{м}^3$; σ – поверхностное натяжение жидкого алюминия, Дж/м².

Например, по формуле (1.13) получается значение $T_T = 1572^\circ\text{C}$ для пропитки расплавом алюминия частиц карбида кремния SiC с удельной поверхностью $3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$, и значение $T_T = 1738^\circ\text{C}$ для пропитки более мелких частиц оксида алюминия Al_2O_3 с удельной поверхностью $30000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [59]. В то время, как при температуре расплава алюминия эти керамические частицы являются несмачиваемыми, так как величины равновесных краевых углов θ составляют от 110 до 135° для SiC и от 101 до 167° для Al_2O_3 по данным разных авторов для температуры $T_{\text{ж}} = 700^\circ\text{C}$ в вакууме [60, 61]. В окислительной воздушной атмосфере величины θ , как правило, еще больше.

Первые патенты на применение метода самопроизвольной инфильтрации были получены в двадцатых годах XX столетия для изготовления твердых сплавов WC-Co [62]. На прессовку из карбида вольфрама сверху накладывался чистый кобальт и нагревался до температуры 1720 K , десятиминутная выдержка при которой приводила к расплавлению кобальта и полной пропитке каркаса WC за счет хорошего смачивания ($\theta \rightarrow 0$) при этой температуре. Однако структура полученного твердого сплава WC-Co была неоднородной, при высокотемпературной выдержке первичные карбидные мостики каркаса растворялись, и происходила усадка материала. Поэтому для массового производства твердых сплавов WC-Co была использована иная технология – порошковой металлургии с прессованием и спеканием смесей порошков WC и Co. В тридцатых и сороковых годах технология самопроизвольной инфильтрации применялась для изготовления деталей из псевдосплавов: электроконтактных (W-Mo) и конструкционных (Fe-Cu), и только в пятидесятых годах она приобрела большое значение в производстве инструментов и других изделий из керметов на основе карбида титана TiC [1].

Изделия из безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана получают не только по технологии прессования и спекания, но и путем инфильтрации пористого каркаса из TiC расплавом сплава Ni-Mo с практически нулевым краевым углом смачивания $\theta \rightarrow 0$ при температуре инфильтрации [9]. Получают пористые брикеты из карбида титана обычно прессованием при сравнительно невысоких давлениях 50-60 МПа с последующим спеканием в вакууме при температуре 1400°C. Пористость спеченных каркасов TiC не превышает 30-35%. Для повышения прочности каркаса используется не чистый TiC, а его смесь с 6% Ni. Спеченный каркас пропитывается расплавом Ni-Mo в вакууме при температуре 1400-1500°C. Однако этот способ не нашел широкого применения из-за трудоемкости и сложности получения образцов с контролируемой пористостью [9].

Для получения жаропрочных керметов каркас TiC пропитывают кобальтовыми сплавами (для кобальта $\theta = 5^\circ$ при 1500°C в вакууме) [44]. Длительная прочность при высоких температурах 1255-1366 К таких керметов в 1,2-2 раза больше, чем обычных никелевых суперсплавов, из которых изготавливают лопатки газовых турбин, при достаточно высокой пластичности 5-10 %. Однако применение этих жаропрочных керметов для изготовления лопаток турбин сдерживается их низкой ударной вязкостью (единицы Дж/см² по сравнению с десятками Дж/см² у никелевых суперсплавов) [44].

Значительное повышение ударной вязкости было достигнуто у функционально-градиентных керметов на основе TiC, имеющих переменный по объему состав с обогащением поверхности пропитывающим металлом [1, 9, 44]. В этом случае каркас TiC в форме будущей лопатки помещался в тонкостенную пористую огнеупорную оболочку в графитовой литейной форме. При пропитке карбидного каркаса расплавом металлической фазой между каркасом и оболочкой образовывался зазор из-за различия в их усадках, который заполнялся расплавом с небольшими включениями диспергированного карбида титана. После кристаллизации получалась

керметная лопатка с переменным составом, изменяющимся от обогащенной карбидом титана середины до слоя чистого металла на поверхности. Если керметы без металлических поверхностных слоев имели ударную вязкость порядка 3 Дж/см², то при толщине слоя 0,3 мм она стала 10 Дж/см², а при толщине 0,75 мм – 15 Дж/см². Таким образом, при создании лопаток газовых турбин из керметов с повышенной окалиностойкостью, трещиностойкостью, ударной вязкостью, хорошей обрабатываемостью и повышенной внутренней прочностью наиболее перспективным оказался метод самопроизвольной инфильтрации [1, 9, 44].

Метод самопроизвольной инфильтрации внес существенный вклад в создание и производство карбидосталей системы TiC-Fe с объемной долей TiC 45-65 %, которые привлекательны своей высокой износостойкостью и меньшей стоимостью по сравнению с быстрорежущими сталями и твердыми сплавами, имеющими в своем составе такие дефицитные и дорогие компоненты как вольфрам и кобальт [9, 44]. Для повышения пористости карбидного каркаса до 60 об.% в состав порошковых брикетов для прессования добавляют легколетучий компонент - порообразователь, который при спекании разлагается и полностью улетучивается, например, хлористый аммоний. При этом одновременно с увеличением пористости спеченного каркаса происходит увеличение среднего размера пор с 3,5 мкм при пористости 40 % до 11 мкм при пористости 60 %. Пропитку пористых каркасов TiC углеродистой, низколегированной, коррозионностойкой или быстрорежущей сталью проводят в вакууме при температуре 1480-1500°С в течение 1 часа при краевых углах смачивания θ от 0 до 54° в зависимости от состава стали [9]. Остаточная пористость получаемых керметов составляет 1,5-2,0%. С целью полного устранения остаточной пористости часто проводится обжатие заготовок из карбидосталей методами горячей прокатки и высокотемпературного газодинамического обжатия. Окончательная структура материала и требуемые свойства обеспечиваются путем термической обработке карбидосталей.

В перечисленных керметах, получаемых методом самопроизвольной инфильтрации, в качестве металлической фазы используются главным образом металлы группы железа: Co, Ni и Fe, которые хорошо смачивают карбидные керамические фазы и имеют высокие температуры плавления 1492, 1455 и 1536°C соответственно, что наряду с керамическими фазами обеспечивает высокую твердость и жаропрочность керметов, их применение в качестве инструментальных, жаропрочных и износостойких материалов. Однако эти металлы группы железа имеют сравнительно большой вес, их плотность составляет 8800 (Co), 8900 (Ni) и 7870 (Fe) кг/м³, при этом железо не коррозионностойкое, а никель и кобальт имеют высокую стоимость. В свою очередь, высокие температуры плавления приводят к необходимости использования для инфильтрации дорогое высокотемпературное технологическое оборудование с вакуумом, инертной или восстановительной газовой средой.

Развитие массового производства автомобильного и авиационного транспорта, а также ужесточение ограничений на токсичность выбросов выхлопных газов двигателей в начале 21 века повысило потребность в широком применении легких и сравнительно недорогих металлических материалов в транспортном машиностроении. Наиболее перспективными кандидатами стали алюминий с плотностью 2700 кг/м³ и температурой плавления 660°C, а также магний (1740 кг/м³ и 649°C). Эти металлы и их сплавы не только легкие и коррозионностойкие, но и обладают высокой технологичностью при разных видах обработки. Однако в чистом виде или в виде сплавов данные металлы не обладают необходимой прочностью для применения в условиях повышенных температур и нагрузок, что вызвало потребность разрабатывать металлокерамические композиты на их основе, содержащие 15-85 об.% керамической фазы и относящие к керметам. Такие новые легкие композиционные металлокерамические материалы интенсивно разрабатывались и внедрялись в производство, и в 21 веке наиболее распространенными среди металломатричных композитов стали композиты

на алюминиевой матрице, из которых, например, все больше изготавливается деталей двигателей и тормозных систем автомобилей [63, 64]. Поэтому в научных работах 21 века по металлокерамическим композитам [45, 46, 56] рассматриваются в основном легкие керметы с алюминиевой металлической фазой, а также с возрастающим интересом, с магниевой фазой, в то время как в монографиях 20 века [1, 2, 44] рассматривались в основном керметы с тяжелыми металлическими фазами из группы железа.

В большинстве случаев в керметах с алюминиевой матрицей используются такие керамические фазы как оксид алюминия Al_2O_3 и карбид кремния SiC. Как уже упоминалось, данные керамические соединения плохо смачиваются расплавом алюминия (краевой угол смачивания $\theta > 90^\circ$) из-за оксидных пленок на поверхностях Al_2O_3 , SiC и Al [60, 61]. Поэтому для производства керметов систем $Al_2O_3 - Al$ и SiC - Al применяют главным образом методы вынужденной инфильтрации под действием внешнего механического давления, вакуума, центробежных или электромагнитных сил [45,46,56]. Но существует и метод самопроизвольной инфильтрации алюминия в керамический каркас, именуемый как Primex process, основанный на использовании реакционной инфильтрации [45, 56]. В этом случае алюминий легируется магнием, а инфильтрация проводится в атмосфере азота. При нагреве до температур 750 - 900°C магний вступает в химические реакции с оксидами алюминия и кремния, вызывая их разрушение и способствуя непосредственному контакту чистого алюминия с чистой керамической фазой (для контакта чистых фаз Al/SiC $\theta = 60^\circ$ при 900 °C) [65]. При температуре более 850°C магний реагирует также с азотом, образуя нитрид магния Mg_3N_2 , который восстанавливается алюминием, образуя, в свою очередь, мелкодисперсный нитрид алюминия AlN, который тоже способствует смачиванию [66]. Таким образом, становится возможной реализация самопроизвольной инфильтрации керамического каркаса расплавом алюминия без приложения внешнего давления или вакуума при содержании керамической фазы до 70 объемных % [56]. При пропитке каркаса SiC расплав

алюминия должен быть легирован в необходимом количестве кремнием, чтобы ингибировать на поверхности контакта фаз SiC и Al формирование хрупкого слоя карбида Al_4C_3 , подверженного к гидролизу, что снижает механические характеристики кермета.

Существует несколько технологий получения керамических каркасов Al_2O_3 и SiC для последующей инфильтрации. Каркасы с пористостью до 50%, обеспечивающей большее содержание керамической фазы в кермете, получают наиболее простым методом сухого или мокрого прессования соответствующего керамического порошка с добавками неорганических связующих для увеличения прочности спеченного каркаса и газифицирующихся порообразователей. После прессования заготовка спекается при температурах от 800 до 1300°C [46]. Каркасы со сравнительно большой пористостью до 70% получают путем замешивания в воде керамического порошка или дисперсных керамических волокон, или их смеси, с добавлением связующих неорганической (SiO_2) и органической (крахмал) природы. На следующем этапе полученная суспензия обезвоживается отжимом на прессе или в вакууме с формированием сырой заготовки нужной формы, и подвергается сушке при 110°C и, затем, спекается при 900-1200°C. Для получения каркаса большей пористости (до 75%) обезвоживание может производиться путем замораживания суспензии порошков в воде до минус 10°C с последующей сублимацией воды при этой температуре и давлении воздуха менее 6 мбар. Сухая пористая заготовка спекается при температурах от 800 до 1300°C [46]. В 21 веке все большее применение для инфильтрации находят высокопористые керамические каркасы в виде керамической пены с пористостью до 94% [37, 38, 67, 68]. Такие керамические пены изготавливаются методом дублирования полимерной губки (polymeric sponge replication method) и методом прямого вспенивания (direct foaming method). Первый, более ранний и наиболее распространенный, метод заключается в погружении полимерной губки с открытой пористостью в керамическую суспензию для насыщения данной суспензией, затем, отжиге избытка

суспензии, сушке и пиролизе для разложения полимера с образованием пористой керамической пены, которая может упрочняться спеканием. Этот метод применим для любой керамики, однако значительное газовыделение при пиролизе, и часто происходящее растрескивание из-за различий в коэффициентах теплового расширения приводят к сравнительно небольшой прочности керамической пены. Существует также более современный метод. В такой его разновидности как gel casting [68], воздух принудительно продувается сквозь взвесь керамического порошка и органического мономера в воде с образованием пузырьков воздуха. Формируемая структура стабилизируется путем in-situ полимеризации и отверждения мономера, с последующим спеканием при высокой температуре. В результате получается ячеистая керамическая пена с открытой или закрытой пористостью от 40 до 94% и сферическими пораами, прочность которой заметно выше, чем полученной другими методами. Например, применение такой керамической пены из Al_2O_3 с открытой пористостью 80%, сферическими ячейками размером ~ 350 мкм, соединенными окнами диаметром ~ 90 мкм, позволяет осуществить за 10 минут при $910^\circ C$ в атмосфере азота полную самопроизвольную инфильтрацию сплавом Al-10%Mg и получить металлокерамический композит хорошего качества (3D-3D) с взаимно проникающими непрерывными каркасами из металла и керамики [37].

В последние годы при разработке новых легких металлокерамических композитов растет интерес к использованию карбида титана TiC в качестве керамической составляющей [45]. По сравнению с Al_2O_3 и SiC, карбид титана обладает более высокой прочностью и твердостью, имеет возможность установления более прочной связи с металлическими фазами, в результате чего карбид титана может придать композитам, в первую очередь, системы TiC-Al, комплекс свойств, превосходящий другие композиты на алюминиевой матрице [69]. В работе [123] показано, что добавление 5% и 20% частиц TiC со средним размером 10 мкм в матрицу Al путем горячего прессования при $T=400^\circ C$ при давлении 400 МПа в условиях вакуума в течение 5 мин позволяет

получить композит, имеющий твердость по Виккерсу 320 и 360 МПа, соответственно, по сравнению с 85 МПа у чистого алюминия. Также отмечается повышение модуля Юнга с 70 ГПа для чистого Al до 78 и 89 ГПа для композитов Al-TiC с 5 и 20 об.% содержания частиц TiC, соответственно. Повышение доли TiC в матрице Al осложнено ростом остаточной пористости, а также плохим смачиванием между Al и TiC, что препятствует усвоению тугоплавких частиц металлической матрицей. Под усвоением в данном случае имеется ввиду смачиваемость, в результате которой образуются сильные адгезионные связи между расплавом металла и твердыми частицами TiC, определяющие высокие физико-механические характеристики композита и минимальную остаточную пористость. Сложную природу смачивания в системе TiC-Al исследовали разные авторы, результаты которых существенно отличаются, что объясняется одновременной зависимостью этих результатов от большого числа факторов [45, 69]. Исследование методом анализа данных по факторам, влияющим на смачиваемость в системе Al/TiC с помощью нейронной сети выявило, что время контакта и температура оказывают наибольшее влияние на контактный угол, при этом отмечается существенная роль легирующих добавок Mg, Cu в расплав Al на угол смачивания [122]. Как и в случае с Al₂O₃ и SiC, карбид титана не смачивается чистым расплавом алюминия ($\theta > 90^\circ$) при температурах менее 900-1000°C. Дополнительным препятствием к смачиванию является присутствие оксидных пленок и загрязнений на поверхности TiC и Al. Но при более высоких температурах и с увеличением времени контакта краевой угол смачивания уменьшается до значений $\theta < 90^\circ$, то есть начинается смачивание. Это можно объяснить тем, что смачивание определяется химическими реакциями на поверхности раздела фаз, их влиянием на разрушение оксидной пленки на поверхности. Образование газообразного субоксида Al₂O по реакции $4Al + Al_2O_3 = 3 Al_2O$, скорость которой зависит от температуры и времени, может играть решающую роль в разложении оксидной пленки жидким алюминием. Есть предположение, что эта реакция может привести к полному исчезновению

оксидной пленки при 870°C . Также существенно влиять на смачивание может химическое взаимодействие между TiC и Al, приводящее к образованию карбида алюминия Al_4C_3 и интерметаллического соединения Al_3Ti , уменьшающими межфазную энергию [45, 69]. Наряду с температурой и временем контакта, большое влияние на величину краевого угла смачивания θ оказывает газовая среда и наличие легирующих элементов в расплаве алюминия. Положительное влияние атмосферы азота и наличия Mg в жидком алюминии на смачивание было уже описано выше и приведено в работе [70]. Результаты исследования влияния Cu в сплавах Al-Cu_x и других легирующих добавок в промышленных алюминиевых сплавах 1010, 2024, 6061 и 7075, а также вакуума и атмосферы аргона на краевые углы смачивания представлены в работах [71, 72]. Использование этих результатов позволило успешно реализовать при температурах от 900 до 1200°C в среде аргона процесс самопроизвольной реакционной инфильтрации указанных сплавов в каркасы TiC с пористостью 45, 41 и 36%, спеченные в течение 1 часа из порошков TiC со средним размером частиц 1,2 мкм при температурах 1250, 1350 и 1450°C соответственно, и получить керметы системы TiC-Al с содержанием керамической фазы от 55 до 64 об. % [45].

Важным технологическим параметром самопроизвольной инфильтрации является скорость проникновения жидкого металла в пористую керамику. При пропитке TiC расплавом Al с легирующими добавками Cu и Mg скорость проникновения расплава в пористую структуру керамики находится в пределах от 0,003 до 0,06 см/сек [73]. Авторами отмечается, что кинетика самопроизвольной пропитки в основном обусловлена химией взаимодействия между расплавом металла и твердым TiC. К факторам, влияющим на динамику пропитки, относятся также вязкость расплава, его поверхностное натяжение, а также размеры и структура пор керамики [73]. Сопровождающие самопроизвольную инфильтрацию расплава химические реакции с керамикой приводят к получению кермета с более сложным фазовым составом. Однако межфазное взаимодействие может быть использовано целенаправленно для

формирования необходимой фазы в составе композита, получаемого методом самопроизвольной инфильтрации (Lanxide process) [74]. В этом случае межфазная химическая реакция является не побочным процессом получения кермета, а основным механизмом, обеспечивающим получение целевого соединения в составе кермета, улучшая его физико-механические и другие характеристики.

Еще один прием улучшения смачивания в керметах заключается в легировании не металлического расплава, а керамического каркаса. Введение в состав пористого каркаса карбида титана 20-30% Ni_3Al значительно улучшило его смачивание расплавом Ni_3Al с температурой плавления $1385^{\circ}C$, позволило провести в атмосфере аргона полную самопроизвольную инфильтрацию такого легированного каркаса с пористостью 40-50% и получить кермет с повышенными механическими свойствами как за счет лучшего смачивания, так и за счет уменьшения разницы в модулях упругости керамической и металлической частей [75].

Растет интерес исследователей к керметам на основе TiC с металлической фазой из магния и его сплавов [45, 76]. Mg заметно легче Al , он не вступает в химическое взаимодействие с карбидной керамической фазой, поэтому образует более стабильные керметы. По сравнению с алюминием магний лучше смачивает керамику, так как оксидная пленка MgO пористая и значительно меньше препятствует непосредственному контакту металлической и керамической фаз, чем плотная и прочная пленка Al_2O_3 . Краевой угол смачивания становится меньше 90° в системе Mg/TiC в среде аргона между 800 и $850^{\circ}C$ [45]. Поэтому при температурах 850 , 900 и $950^{\circ}C$ в атмосфере аргона жидкий Mg без внешнего давления самопроизвольно проникает в каркас TiC с пористостью 44%. При этом на скорость инфильтрации существенно влияет температура. Также температура влияет и на свойства получаемого композита - механическая прочность керметов $TiC-Mg$ возрастает с 172 до 233 МПа при температурах инфильтрации 850 и $950^{\circ}C$ соответственно [45]. Подобным образом метод самопроизвольной

инфильтрации позволил изготовить композит на основе МАХ-фазы Ti_2AlC/Mg с повышенной прочностью и диссипацией механической энергии по сравнению с другими композитами на основе магния [77, 78].

Метод самопроизвольной инфильтрации также рассматривается как перспективный для получения керметов функционального назначения. Например, керметы на основе меди, которая обладает высокой электропроводностью и теплопроводностью, имеет плотность 8960 кг/м^3 и температуру плавления 1083°C . Было отмечено, что керметы на основе меди с керамической фазой из графита и/или тугоплавких соединений (WC , TiC , Ti_3SiC_2 и других) сочетают в себе высокую электро- и теплопроводность с высокой износостойкостью и эрозионной стойкостью, что позволяет использовать их эффективно в качестве электроконтактов, в том числе самосмазывающихся скользящих, а также электродов для точечной электросварки и электроэрозионной прошивки [25-27, 46, 79, 80]. Однако расплав меди смачивает не все керамические фазы, например, она не смачивает графит и TiC . В частности, в системе $Cu-TiC$ краевой угол смачивания θ составляет от 126 до 101° при температурах от 1100 до 1180°C [45]. Поэтому композиты на основе меди и керамики изготавливают методами порошковой металлургии, замешивания дисперсных частиц в расплав и принудительной центробежной инфильтрации [46, 80]. Необходимо отметить, что известен случай, когда в паре Cu/TiC величина θ была равна 90° и, тем не менее, самопроизвольная инфильтрация Cu в пористый TiC происходила [81]. Авторы публикации [82], отметившие эту аномалию, не объясняют движущую силу самопроизвольной инфильтрации при плохом смачивании и считают, что требуется более глубокое исследование взаимодействия между металлом и керамикой на атомарном уровне. Этот случай показывает, что физико-химические аспекты природы смачивания и самопроизвольной пропитки нуждаются в дальнейшем изучении.

Родственные TiC , тройные МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , обладающие рядом свойств металлов, все чаще рассматриваются в качестве

керамической фазы при разработке керметов с алюминиевой металлической фазой и придают им дополнительные преимущества, так как обладают заметно лучшей трещиностойкостью ($\sim 7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ у Ti_3SiC_2) по сравнению с традиционными керамическими соединениями Al_2O_3 ($\sim 4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и SiC ($\sim 4,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), а также более высокими значениями тепло – и электропроводности, что позволяет расширить спектр их применения [23, 24]. Однако, как и родственный TiC , упомянутые титаносодержащие МАХ-фазы плохо смачиваются алюминием, поэтому керметы МАХ-фаза/Al в настоящее время преимущественно изготавливают традиционными и новыми методами порошковой металлургии, а также вынужденной инфильтрации под давлением каркаса МАХ-фазы как в условиях искрового плазменного спекания, так и обычного литья под давлением [23, 24]. Медь может хорошо смачивать МАХ-фазу Ti_3SiC_2 , контактный угол θ уменьшается с 95° до 15° при повышении температуры с 1089 до 1270°C за счет реакционного механизма взаимодействия - деинтерколяции Si из МАХ-фазы и растворения в расплаве меди с дальнейшей реакцией синтеза TiC и Cu_xSi_y [83]. Следовательно, методом самопроизвольной инфильтрации можно изготовить кермет $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$, однако необходимо учитывать, что длительная выдержка при температуре выше 800°C может привести к разложению МАХ-фазы Ti_3SiC_2 [25].

Как известно, такие легкоплавкие металлы как олово Sn и свинец Pb с температурами плавления 232 и 327°C , соответственно, являются основой сплавов между собой (баббиты), с медью (бронзы и латуни) и с алюминием, которые обладают высокими антифрикционными свойствами: малым коэффициентом трения скольжения и малой скоростью изнашивания сопряженной детали [32]. Однако применение этих антифрикционных сплавов ограничивается невысокими температурами и несущими нагрузками. Поэтому растет интерес к разработке новых антифрикционных металлокерамических композитов на основе Sn и Pb с армирующей керамической фазой. Перспективным армирующим компонентом можно рассматривать керамику с необычным набором свойств, как у карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , который

разлагается при температуре 2300°C, имеет высокие показатели термостойкости, прочности, коррозионной и радиационной стойкости, теплопроводности, электропроводности и низкий коэффициент трения, отличаясь самосмазывающимися свойствами [19, 28, 29, 84]. С одной стороны, низкие температуры плавления и слабая химическая активность Sn и Pb позволяют легко изготавливать эти композиты методом самопроизвольной инфильтрации без разложения МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . Однако, анализ краевых углов смачивания θ легкоплавкими металлами керамических фаз TiC, SiC и Ti_3SiC_2 показывает, что при температурах 300-700°C величина θ превышает 90°, то есть смачивание отсутствует, главным образом, из-за природы материалов, а также наличия оксидных пленок на поверхностях [40, 85-87]. Смачивание достигается при увеличении температуры выше 800-900°C с течением времени. Поэтому антифрикционные керметы Ti_3SiC_2-Sn и Ti_3SiC_2-Pb в настоящее время можно изготовить преимущественно методами порошковой металлургии.

Новый класс композитов на основе МАХ-фаз и металлов, привлекающий внимание исследователей в 2010-х гг. получил название в англоязычной литературе МАХМЕТs, что можно перевести на русский язык как МАХ-меты. МАХ-меты – перспективный класс керамико-металлических композиционных материалов (керметов), совмещающих свойства МАХ-фаз и металлов, и уже предлагаются в качестве материалов для деталей турбинных двигателей, насосов и компрессоров, а также электродных материалов при электролизе цветных металлов и т.д. [102-106]. Ожидается, что МАХ-меты аналогично композитам металл-металл, полученными пропиткой пористой металлической матрицы, найдут широкое применение как материал для триботехники [104]. В работе [107] показано, что введение 2% частиц Ti_3AlC_2 к алюминию методом литья с ультразвуковым перемешиванием повышает триботехнические характеристики за счет возникновения самосмазывающих свойств композита, и перехода от адгезионного износа к абразивному. Методом искрового плазменного спекания получен композит Ti_3AlC_2/Al (20%:80%), в котором

управлением температуры спекания регулировалось образование соединения $TiAl_3$ на межфазной границе, что приводило к прочному соединению фаз и передаче деформационных напряжений с Al матрицы на армирующие частицы Ti_3AlC_2 [108]. Успешная попытка получения композита на основе Ti_2AlC и матрицы из сплава магния и алюминия (коммерческие сплавы AZ31, AZ61 и AZ91) во многом обеспечена присутствием алюминия, который способствовал слабой межфазной реакции, улучшающей смачивание и существенно повышающей прочность межфазного соединения в композите [109]. Важность слабой межфазной реакции между частицами Ti_3AlC_2 и матрицей сплава ZA27 (73% Zn, 27%Al) подчеркивается в формировании композита с повышенными механическими свойствами [110]. При этом, установлено, что наилучшие механические характеристики композита были достигнуты при соотношении компонентов 30/70, так как при дальнейшем повышении содержания частиц Ti_3AlC_2 наблюдалось повышение остаточной пористости, и соответствующее снижение механических свойств [110]. Для уменьшения остаточной пористости в работе [111] процесс СВС пористого каркаса из Ti_3AlC_2 - Ti_2AlC был совмещен с принудительной инфильтрацией расплавом Al/Si под давлением. В результате, полученный композит показал в ~4 раза более высокие модуль Юнга и твердость, а также уменьшение скорости износа на 50% по сравнению со сплавом Al/Si. Следует отметить, что в результате применения метода СВС был синтезирован многофазный каркас со следующим содержанием керамических фаз: Ti_2AlC – 66.54%, Ti_3AlC_2 – 30.32%, TiC – 3.14% [111].

Наличие побочных фаз в продукте СВС обусловлено быстрым протеканием процесса синтеза (от нескольких до десятков секунд), а также стадийностью процесса образования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 из исходной системы реагентов Ti-Al-C [112]. Продолжительность двух стадий, приводящих к получению фазы Ti_3AlC_2 в остывающем СВС-каркасе, по данным динамического РФА оценивается в 4-6 секунд. Попадание расплава металла в поры остывающего СВС-каркаса, в котором процесс формообразования МАХ-

фазы не завершено, приводит к значительному снижению содержания МАХ-фазы в конечном композите керамический каркас-металл, что было показано в работе на примере композита Ti_3SiC_2-Cu [113]. В работе [114] удалось получить плотный композит $Ti_2AlC-Al$ путем принудительной инфильтрации расплава алюминия в поры СВС-каркаса с использованием прессового оборудования, которое усложняет технологию получения каркасных композитов, а также существенно ограничивает их размеры. Методом спекания под большим давлением (700 МПа при 1000°C) был получен композит на медной матрице $Cu-Ti_3SiC_2$ с содержанием МАХ-фазы от 5 до 15%, который показал повышенные механические свойства при незначительном повышении электрического сопротивления. Однако, несмотря на использование прессового оборудования, полностью решить проблему остаточной пористости не удалось [115]. Представляет несомненный интерес использовать для получения МАХ-мета Ti_3AlC_2-Al 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, что позволяет использовать массу расплава, достаточную для полной пропитки керамического каркаса достаточно больших размеров без приложения избыточного давления, что было успешно показано на примере получения кермета $TiC-Al$ [117]. Подробнее способы получения керметов с помощью метода СВС будут описаны в следующем разделе. Самопроизвольная реакционная инфильтрация, вызванная действиями капиллярных сил смачивания, позволила получить композит композита $TiC-Mg$ [118]. Реакционное взаимодействие между расплавом и керамическим каркасом играет важную роль в обеспечении смачивания, и как следствие, возникновения капиллярных сил всасывания, а также в высокой адгезии между металлической матрицей и керамическим каркасом [119]. К физическим методам улучшения смачивания можно отнести повышение температуры системы, при котором адгезионные силы между жидкостью

(расплавом) и твердым телом (керамикой) возрастают, а когезионные силы взаимодействия между молекулами расплава снижаются. При получении МАХ-метов повышение температуры может приводить к активному разложению соединений МАХ-фазы при контакте с расплавами металлов [120]. Для этого необходимо разработать методику, учитывающую особенности структурообразования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и ее взаимодействия с расплавом алюминия в условиях СВС. Эта задача будет решаться в рамках данной работы. Кроме того, ранее проведенные исследования показали, что фракционный состав исходных порошковых реагентов существенно влияет на содержание Ti_3AlC_2 в СВС каркасе, а также на его структуру после синтеза [121].

1.4 Получение керметов с применением СВС

Впервые возможность применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для создания керметов рассмотрена в 1975 году при экспериментах по сжиганию в атмосфере аргона при давлении 0,1 МПа смеси порошков $(1 - x)(Ti + 0,7C) + x(0,9Mo + 0,1Re)$, где содержание металлической связки x варьировалось от 5 до 50% [88]. Продукт СВС представлял собой безвольфрамовый твердый сплав состава $TiC_{0,7}-Mo(Re)$. Данное исследование выявило главный недостаток СВС в виде значительной остаточной пористости синтезируемых керметов (55%). С целью уменьшения остаточной пористости было предложено совмещать СВС с высоким давлением газовой среды (была достигнута остаточная пористость 34% при 20 МПа) или с прессованием (17% при 6 МПа), либо с действием центробежных сил в центрифуге (15% при перегрузке 1000g и давлении аргона 2 МПа).

В конце 1980-х и начале 1990-х разрабатывалась одностадийная технология силового СВС-компактирования для получения изотропных и функционально-градиентных керметов с большим содержанием керамической фазы TiC , Cr_3C_2 и TiB_2 (от 50 до 94%) и различными металлическими связками: Ni, Mo, Co, Cu, Cr и сталь [52-54]. Данная технология осуществлялась на

практике двумя способами. В первом – порошок металлической связки добавляли в исходную реакционную порошковую смесь (шихту) для СВС керамической фазы. При этом металлический порошок плавился в процессе горения при синтезе керамической фазы и оставался внутри синтезируемого пористого керамического СВС-каркаса. Во втором способе порошок металлической связки размещался в виде отдельного спрессованного слоя в непосредственном контакте со слоем шихты. При протекании реакции синтеза в шихте, выделяющаяся энергия вызывала разогрев и плавление прилегающего порошка металла, который благодаря капиллярным силам проникал в синтезируемый пористый СВС-каркас. На последнем этапе в обоих способах проводилось силовое компактирование реакционной системы с приложением давления до 30 МПа [89, 90]. Исследования и разработки в области СВС-компактирования керметов в различных модификациях продолжают в настоящее время и подробно описаны в книгах [8, 53] и обзоре [54]. Такой метод позволяет получать безвольфрамовые твердые сплавы различного назначения. Первая группа таких материалов представляет собой однородные синтетические твердые инструментальные материалы (СТИМ) с пористостью не более 0,5%, плотностью 4940-6400 кг/м³, твердостью 86-93,5 НРА, прочностью на изгиб 700-1800 МПа, но достаточно небольшой пластичностью и высокой хрупкостью (ударной вязкостью ~ 10 кДж/м²). По механическим свойствам СТИМ материалы соответствуют вольфрамсодержащим твердым сплавам системы WC-TiC-Co, имеющих при этом большую плотность 9500-11600 кг/м³ и меньшую пористость (не более 0,2%). Вторая группа представлена синтетическими градиентными материалами (СИГМА) с переменными по объему составом, структурой и свойствами, ударная вязкость которых в 10 раз превышает ударную вязкость однородных сплавов соответствующего состава [8, 90]. Третья группа - это электродные материалы для технологии электроискрового легирования, а также мишени-катоды для технологий ионно-плазменного осаждения многокомпонентных функциональных покрытий [8]. Химический состав СВС-компактированных

керметов значительно расширяется, и в настоящее время включает карбидные, боридные, карбонитридные, оксидные, силицидные, сульфидные и комбинированные керамические фазы с различными металлическими или интерметаллическими фазами [54].

Одновременно с развитием силового СВС-компактирования, с целью снижения остаточной пористости СВС-керметов стало применяться действие центробежных сил в СВС-металлургии высокотемпературных расплавов, образующихся при жидкофазном СВС [52, 53, 91]. Жидкофазные процессы СВС реализуются в основном в реакционных системах с восстановительной стадией, в которых в качестве металла-восстановителя используется алюминий, при котором температура горения превышает температуры плавления всех реагентов и продуктов. Аллюминотермический процесс СВС имеет две стадии химического превращения: восстановление элементов из их оксидов алюминием (металлотермическая стадия); взаимодействие элементов (стадия собственно СВС). Продуктом горения является двухфазный расплав с высокой температурой, состоящий из двух жидких фаз: металлической и шлаковой (оксида алюминия Al_2O_3). Шлаковая фаза обычно представляет собой сплошную среду, в которой распределены капли металлической фазы. Если СВС проводится в центрифуге, то под действием центробежных сил металлическая и оксидная фазы разделяются из-за различной плотности. Фазоразделение может пройти до полного выхода капель в металлический слиток из расплава (полное фазоразделение), либо может прекратиться в момент кристаллизации оксидной фазы (неполное фазоразделение). В первом случае застывший продукт СВС состоит из двух разделенных соприкасающихся частей: металлической и оксидной, а во втором случае представляет собой керамическую матрицу из Al_2O_3 с распределенными в ней частицами металлической фазы, то есть кермет. СВС-металлургия позволяет получить широкий круг литых керметных материалов с металлической частью из Ti-Ni, Ti-C-Ni, Ti-Cr-C, Ti-C-Fe, Ti-Cr-C-Ni, Ti-Cr-C-Fe в количестве от 30 до 64%. Эти керметы показали, что, в отличие от однофазной керамики Al_2O_3 ,

они обладают не только повышенной стойкостью к действию высоких температур, кислот, щелочей, расплавов металлов, но и к термоударам, что позволяет их использовать в качестве труб-металлопроводов при разливке силумина, бронзы и чугуна [52]. Однако, остается вопрос изучения остаточной пористости этих литых СВС-керметов и поиск методов для ее снижения.

СВС-металлургия была также применена для изготовления керметов методом принудительной инфильтрации расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых системах [53, 92]. В данном случае используется исходный шихтовый двухслойный порошковый образец в кварцевой или графитовой форме: верхний слой состоит из термитной смеси ($\text{NiO}+\text{Ni}+\text{Al}$ или $\text{Cu}_2\text{O}+\text{Cu}+\text{Al}$) с жидкими продуктами горения, а нижний - из элементной смеси ($\text{Ti}+\text{C}$ или $\text{Ti}+\text{V}$ или $\text{Ti}+\text{V}+\text{Cr}$ или $\text{Cr}+\text{V}$) с твердыми продуктами горения. В образце инициируется горение электрической спиралью с верхнего или нижнего торца. Синтез проводится в центробежной установке при перегрузке от 1 до 1000g. При нижнем воспламенении сначала формируется твердый пористый каркас тугоплавких продуктов горения элементной смеси, затем горение переходит в верхний слой, расплавленные продукты которого инфильтруются в пористый каркас нижнего слоя. При воспламенении сверху инфильтрация жидких продуктов горения верхней смеси инициирует горение нижней смеси и происходит с ним одновременно. Было показано, что в пористый нижний каркас инфильтруется только расплав металла, а оксидный расплав остается на поверхности раздела верхнего и нижнего слоев. Это обусловлено как повышенной вязкостью оксидного расплава, так и недостаточной смачиваемостью им пористого каркаса. Очевидно, что величина перегрузки влияет на скорость инфильтрации, глубину пропитанного слоя и последующее деформационное уплотнение. Выявлено три отличающихся режима формирования конечной структуры кермета. При низкой перегрузке пропитка нижнего слоя происходит только частично, не на всю глубину нижнего слоя. При средних значениях перегрузки (300-500)g наблюдается сравнительно медленная

полная пропитка металлическим расплавом на всю глубину сохраняющего свою прочность пористого каркаса TiC , TiB_2 или TiB_2-CrB_2 . При высоких значениях перегрузки (500-1000)g достигается быстрая и полная пропитка с деформацией реагирующей порошковой среды, а прочный пористый каркас в нижнем слое не успевает сформироваться, и разрушаясь под давлением расплава, перемешивается с ним. В результате структура кермета представляет собой металлическую, а именно, интерметаллическую матрицу систем Ni-Al или Cu-Al с включениями частиц карбидов TiC или боридов TiB_2 или TiB_2-CrB_2 . Остаточная пористость этих литых СВС-керметов не приводится [116].

Важно отметить, что в первой публикации по СВС-керметам [88] не рассматривался способ уменьшения остаточной пористости СВС-каркаса посредством инфильтрации расплавом металла, при том, что пористые СВС-материалы позволяли это осуществить. В 80-х годах XX в. исследования, проведенные под руководством А.Г. Мержанова, показали, что при термовакуумной обработке и сжигании шихтовых заготовок в термовакуумной камере можно получить пористые каркасы из различных тугоплавких соединений (TiC , TiB_2 , MoB , $MoSi_2$, TaC), сохраняющие форму и размер шихтовой заготовки [52]. Общая пористость полученных таким способом СВС-каркасов была порядка 50% с долей открытых пор 99,5-99,7% и прочностью в 1,5-3,0 раза больше, чем у аналогичных материалов той же пористости, полученных методом спекания. Объяснялось это тем, что очень высокие температуры СВС и самоочистка от примесей приводят к образованию более сильных связей между частицами продуктов горения, к их сварке с формированием пористого каркаса. Остывший после синтеза пористый СВС-каркас использовался для инфильтрации металлическим расплавом. Самопроизвольная пропитка (инфильтрация) при повторном внешнем нагреве пористого каркаса TiC с добавкой 5% Co расплавом жаропрочного никелевого сплава ЖС6У в вакууме 1 мПа при температуре $1450^\circ C$ в течение 20-25 минут позволила изготовить образцы

металлокерамического каркасного композита, предел текучести которого при 1100 °С превысил в 2,5 раза аналогичный показатель сплава ЖС6У. Существуют и более поздние примеры получения каркасных СВС-керметов. Авторы работы [75], показали возможность изготовления каркасного кермета TiC-Ni₃Al, когда методом СВС синтезировали TiC-каркас с добавлением 20-30% Ni₃Al, улучшающим смачивание при дальнейшей инфильтрации, и охлаждали его [75]. Такой каркас обладал прочностью на сжатие 15 МПа, пористостью 40-50% и размером пор 1-300 мкм. После чего по стандартной технологии при повторном внешнем нагреве провели самопроизвольную инфильтрацию каркаса расплавом Ni₃Al при 1450-1550 °С в течение 40-240 минут без приложения давления.

Однако более популярным в настоящее время является способ принудительной инфильтрации расплавом пористых СВС-каркасов. Например, пористые каркасы с однородной структурой и связанным поровым пространством из МАХ-фаз Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ и Ti₃SiC₂ были синтезированы методом СВС с нагревом в электромагнитном поле, а затем остывшие каркасы были перенесены в металлическую пресс-форму, подогреты до 750 °С и пропитаны расплавом алюминиевого литейного сплава Al-13%Si с температурой 720-740°С по технологии литья под давлением 90 МПа [24, 93]. Главной особенностью приведенных выше примеров является то, что процесс СВС пористых керамических каркасов выполнялся на простом оборудовании, за короткое время и с низким расходом энергии. Но это только первая стадия двухстадийной технологии получения каркасных керметов. Вторая стадия – инфильтрации синтезированного каркаса – осуществлялась при высоких температурах внешнего нагрева, достаточно длительное время, то есть при большом энергопотреблении и на более сложном оборудовании.

Рассмотренный выше метод силового СВС-компактирования отличается экономической привлекательностью благодаря одностадийному и энергосберегающему процессу, позволяющему использовать режим СВС одновременно для синтеза керамического каркаса и расплавления металла для

вынужденной инфильтрации синтезированного каркаса. Данный метод был успешно применен для изготовления керметов TiC-Al и Ti₂AlC-Al [94-96]. При изготовлении кермета TiC-Al, сборка из прессованного в виде диска диаметром 54 мм шихтового брикета экзотермической смеси исходных порошковых реагентов Ti+C массой 70 г, расположенного между двумя прилегающими прессованными брикетами металлического порошка Al массой по 23 г, размещалась в песчаной засыпке в матрице гидравлического пресса (рисунок 1.1).

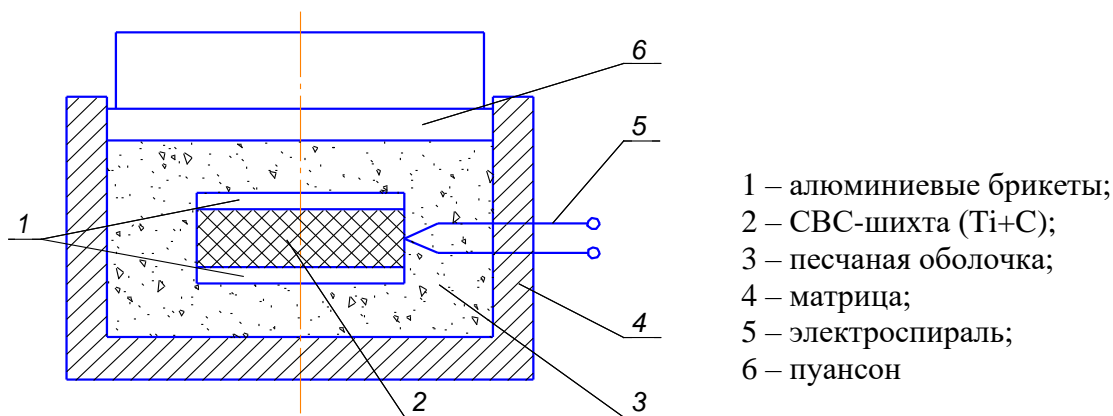


Рисунок 1.1 – Схема СВС-прессования кермета TiC-Al [94]

С помощью электрической спирали в шихтовом брикете инициировалась реакция СВС, в результате которой формировался пористый каркас из тугоплавкого продукта горения TiC. Благодаря тепловому потоку от СВС прилегающие брикеты порошкового алюминия расплавились. После завершения реакции синтеза по всему объему шихтовой заготовки посредством пуансона пресса создавалось избыточное давление 23-46 МПа, в результате которого расплав алюминия полностью пропитывал пористый СВС-каркас, формируя каркасный кермет 60%TiC-40%Al. Таким же образом был изготовлен кермет Ti₂AlC-Al с использованием исходной реакционной шихты 2Ti+C+22,5% Al+10% TiH₂, в которую гидрид титана TiH₂ вводился как порообразователь [95]. Макроструктура в вертикальном сечении средней части образца пористого каркаса Ti₂AlC без пропитки и кермета Ti₂AlC-Al после пропитки под давлением 28 МПа представлена на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Макроструктура каркаса Ti_2AlC (слева) и кермета $Ti_2AlC-Al$ (справа) [95]

Пористый СВС-каркас синтезировался при малом давлении прижатия только собственным весом пунсона и после охлаждения без приложения давления прессования на его сечении можно наблюдать расслойные трещины. После пропитки расплавом алюминия горячего пористого СВС-каркаса с приложением давления прессования охлажденный образец имеет структуру заполненного алюминием каркаса, отличается меньшей высотой и отсутствием расслойных трещин. Однако анализ макро- и микроструктуры показал, что алюминий заполняет поры каркаса продуктов СВС не полностью, то есть образец кермета сохраняет некоторую остаточную пористость, которую точно определить не удалось. Кроме того, в кермете наблюдается неравномерное распределение алюминия по объему образца, обусловленное неоднородными полями давления и температуры, а также разной уплотняемостью горячих внутренних и более холодных наружных объемов образца. В центральной области образца содержится меньше алюминия, а на периферии - больше. С увеличением давления пропитки степень уплотнения гетерогенной реакционной системы выравнивается, и неоднородность состава по объему образца снижается. При давлении 35 МПа разность концентраций алюминия по объему образца $Ti_2AlC-Al$ не превышает 5% при среднем значении 45% [95]. Твердость по Бринеллю в центре образца составляет около 1500 МПа, а на периферии 1300 МПа.

Далее были проведены исследования возможности реализации самопроизвольной инфильтрации в условиях СВС керамического каркаса для получения кермета на его основе. В этом случае брикет из спрессованного

металлического порошка меди или никеля размещался между двумя прилегающими шихтовыми брикетами для синтеза МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в песчаной засыпке на воздухе [97, 98]. В результате такой подход показал принципиальную возможность использования большого теплового эффекта СВС для расплавления меди или никеля (если масса металлического брикета существенно меньше суммарной массы шихтовых брикетов) и самопроизвольной частичной пропитки этим расплавом пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 без приложения избыточного давления. Однако полученные керметы Ti_3SiC_2-Cu и Ti_3SiC_2-Ni отличались значительной неоднородностью и высокой остаточной пористостью (рисунки 1.3 и 1.4).

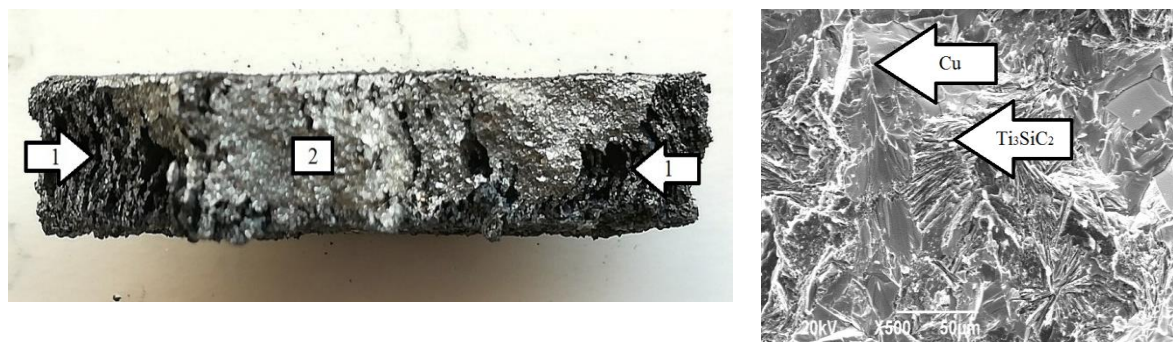


Рисунок 1.3 – Макрофотография (слева) скола нижнего образца Ti_3SiC_2 после пропитки расплавом $Cu+10\%Si$ с задержкой зажигания верхнего шихтового брикета 10 с: (1) – участки отсутствия пропитки; (2) – участок пропитки насквозь. Микроструктура участка пропитки (справа). Массы шихтовых и металлического брикетов по 20 г каждого, диаметр 40 мм [97]



Рисунок 1.4 – Общий вид слоистого образца композита Ti_3SiC_2-Ni , синтезированного из двух шихтовых брикетов по 10 г и брикета никеля 8 г между ними, диаметр 23 мм [98]

В целом, такие результаты объясняются тем, что за счет тепла реакции СВС может быть расплавлено только ограниченное количество металла, что лимитирует габариты синтезируемого кермета. Расход тепла СВС на нагрев и расплавление металла приводят к быстрому охлаждению пористого каркаса, что затрудняет его смачивание расплавом металла и прохождение

самопроизвольной пропитки. При этом установлено, что введение 10% Si в состав медного брикета снизило температуру плавления, улучшило жидкотекучесть расплава и смачиваемость каркаса Ti_3SiC_2 [97]. Для полной пропитки и получения беспористого кермета требуется приложение избыточного давления, что значительно усложняет процесс.

Важно отметить, что возможность применения метода СВС для одновременного синтеза керамического каркаса и его самопроизвольной инфильтрации заранее приготовленным расплавом металла для получения кермета ранее не рассматривалась. Высокая экзотермичность реакции синтеза ряда керамических соединений позволяет не только получать продукт в виде достаточно прочного пористого керамического каркаса, но и обеспечивать его смачивание и самопроизвольную пропитку расплавом металла. Исследования в этом направлении являются актуальной задачей для современного материаловедения, так как сочетание метода СВС и самопроизвольной инфильтрации расплавом может стать основой новой энергоэффективной технологии изготовления керметов.

1.5 Выводы

В литературном обзоре приведены основные результаты исследований и разработок в области создания керметов, особенности их структуры и свойств, а также существующие и перспективные области применения. Подробно рассмотрены инфильтрационные методы соединения керамики и металла между собой в единый цельный кермет. Обозначены технологические преимущества метода самопроизвольной инфильтрации расплава металла в пористую керамику для получения качественных керамико-металлических композитов. Показана перспективность сочетания метода СВС, обеспечивающего синтез горячего пористого керамического каркаса, с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла. На основе проведенного литературного обзора по технологиям изготовления

керметов, их свойствам и сферам применения можно сделать следующие выводы:

1. Популярность керметов как инструментальных и конструкционных материалов продолжает неуклонно расти, находя новые сферы применения.

2. Исследования и разработки новых энергоэффективных технологий получения керметов является актуальной задачей.

3. Метод самопроизвольной инфильтрации отличается простой реализации, экономичностью, скоростью и возможностью получать близкие к конечной форме изделия, не требующие значительной механической обработки.

4. Метод СВС может внести существенный вклад в развитие инфильтрационных методик создания керметов путем удешевления технологии, применяя простое оборудование, а также обеспечивая смачивание керамики расплавами металлами, несмачиваемые между собой при литейных температурах.

5. В литературе не встречаются работы, рассматривающие вопрос применения СВС совместно с самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла, приготовленного отдельно в объеме достаточном для заполнения всего порового объема керамического каркаса для получения керметов с минимальной остаточной пористостью. Смачиваемость многих металлов и керамик между собой слабо исследована, особенно при высоких температурах, а некоторые работы показали аномальное поведение самопроизвольной инфильтрации, которая возникает при отсутствии смачивания.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка научных и технологических основ получения керамико-металлических композитов (керметов) путем самопроизвольной инфильтрации расплавами металлов керамических каркасов, полученных методом СВС. Основываясь на описанном выше опыте, в настоящей работе будет предложен новый, энергоэффективный подход по получению СВС-композита. Будет

рассмотрена возможность получения композитов без повторного нагрева СВС-каркаса, а с использованием его температуры, развитой в процессе его синтеза на открытом воздухе, для обеспечения смачивания и самопроизвольной инфильтрации расплава металла в поры каркаса с целью получения каркасного композита.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Исследование закономерностей формирования и структуры пористых СВС-каркасов TiC , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 в зависимости от фракционного состава исходных порошков, плотности прессования шихты, масштабного фактора в простейших условиях невакуумного сжигания смесей исходных компонентов (шихт) на воздухе.

2. Исследование особенностей взаимодействия горячих СВС – каркасов с расплавом металлов ($TiC-Al$, Ti_3AlC_2-Al , Ti_3SiC_2-Cu , Ti_3SiC_2-Sn): смачивание, закономерности самопроизвольной инфильтрации, полнота пропитки, микроструктура, фазовый состав в зависимости от температур каркаса и расплава, времени задержки между окончанием горения и началом пропитки, легирования расплава.

3. Разработка простой и эффективной методики получения СВС-керметов с учетом особенностей синтеза керамических соединений в режиме СВС и закономерностей их взаимодействия с расплавами металлов при дальнейшей высокотемпературной самопроизвольной инфильтрации.

4. Экспериментальное получение образцов СВС-керметов $TiC-Al$, Ti_3AlC_2-Al , Ti_3SiC_2-Cu , Ti_3SiC_2-Sn .

5. Исследование физических и механических свойств полученных керметов.

2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данном разделе представлены данные об исходных материалах, использованных в процессе исследования по получению керметов методом СВС керамического каркаса с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла, а также описаны методы исследования структуры, физико-механических свойств и фазового состава полученных керметов.

2.1 Характеристика исходных материалов для получения СВС-керметов

В качестве исходных реагентов для получения керметов в диссертационной работе были использованы следующие порошковые и литые материалы.

1) Порошок титана марки ПТМ-1 (~7 мкм, чистота 99%, ТУ 14-22-57-92). Изображение порошка ПТМ-1 с обозначением характерных размеров частиц представлено на рисунке 2.1.

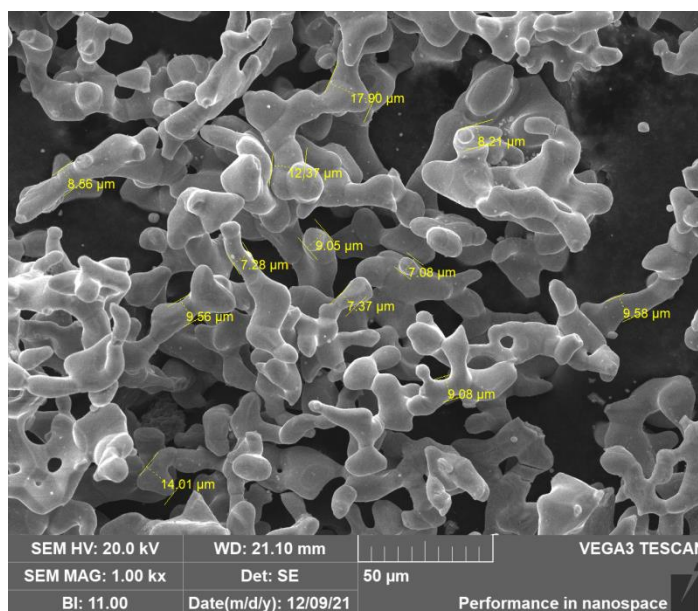


Рисунок 2.1 – Порошок титана марки ПТМ-1

Из рисунка 2.1 видно, что большая часть частиц соединена в разветвленные агломераты с характерным размером отдельных частиц 5-10 мкм.

2) Порошок титана марки ПТС-1 (~100 мкм чистота 97,9%, ТУ 14-22-57-92). Изображение порошка ПТС-1 приведено на рисунке 2.2.

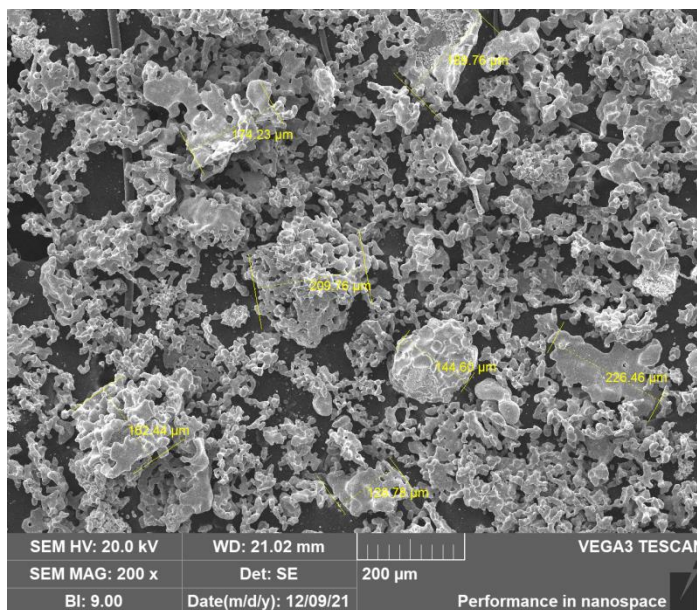


Рисунок 2.2 – Порошок титана марки ПТС-1

Из рисунка 2.2 видно, что частицы имеют разветвленную форму с характерными размерами от нескольких десятков до 200 мкм.

3) Порошок титана марки ТПП-7 (~300 мкм, чистота 98%, ТУ1791-449-05785388-2010) относится к категории титановых пористых порошков (ТПП), получаемых путем измельчения (размола) титановой губки. Порошки ТПП создаются посредством переработки отсевов губчатого титана с применением процесса гидрирования-дегидрирования. Изображение порошка ТПП-7 приведено на рисунке 2.3.

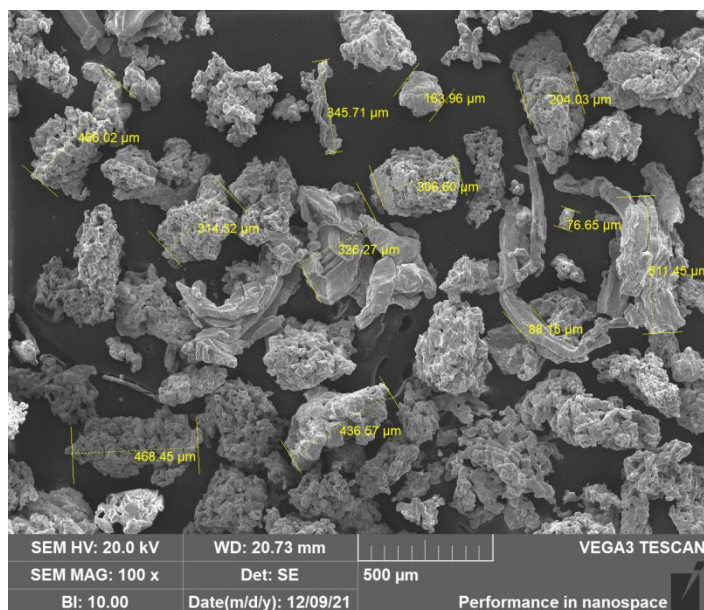


Рисунок 2.3 – Порошок титана марки ТПП-7

Из рисунка 2.3 видны отдельные частицы порошка титана ТПП-7 с развитой поверхностью и средними размерами ~300 мкм.

4) Порошок алюминия марки ПА-4 (~100 мкм, чистота 98%, ГОСТ 6058-73). Изображение порошка ПА-4 приведено на рисунке 2.4.

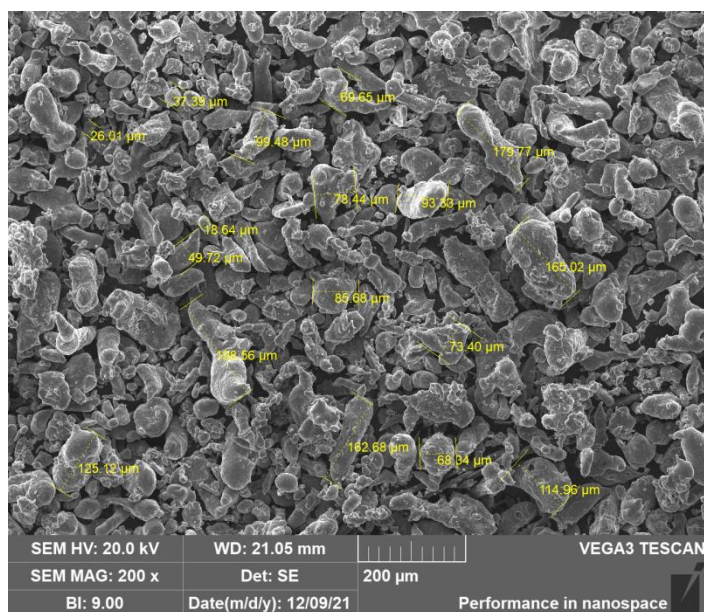


Рисунок 2.4 – Порошок алюминия марки ПА-4

Из рисунка 2.4 видны частицы алюминия эллипсоидной формы со средними размерами около 100 мкм.

5) Порошок кремния марки Кр0 (~5 мкм, чистота 99,1%, ГОСТ 2169-69). Изображение порошка Кр0 приведено на рисунке 2.5.

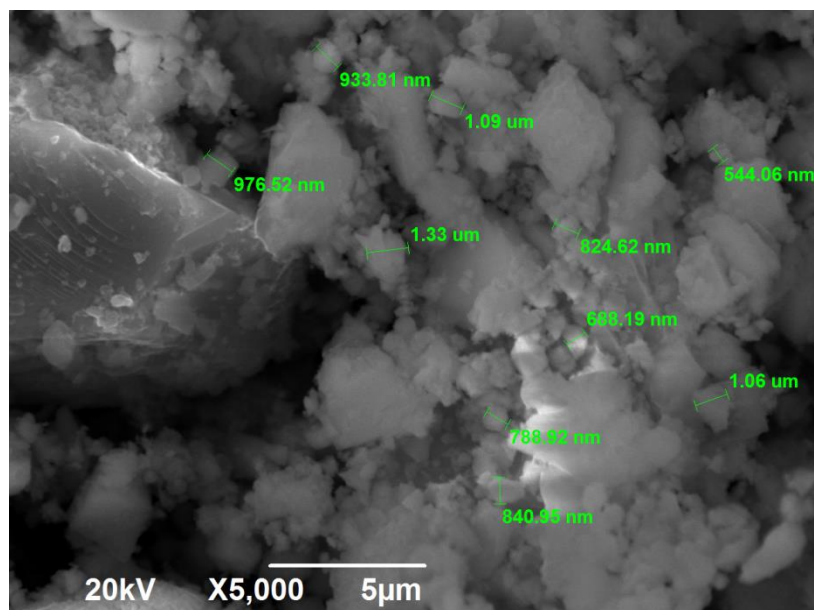


Рисунок 2.5 – Порошок кремния марки Кр0

Из рисунка 2.5 видны относительно мелкие частицы кремния субмикронного размера, соединенные в агломераты.

б) Порошок коллоидного графита марки С-2 (~15 мкм, чистота 98,5%, зольность не более 1,5%, влага не более 0,5%, ТУ 113-08-48-63–90). Изображение порошкового графита С-2 приведено на рисунке 2.6.

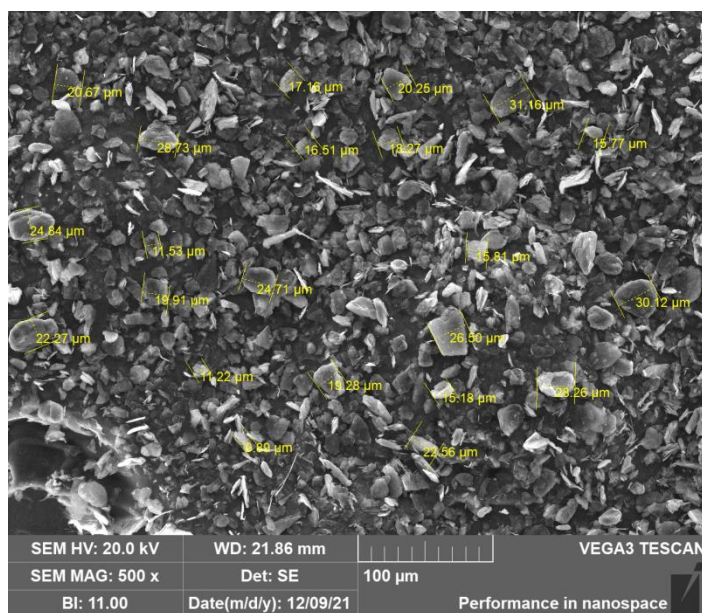


Рисунок 2.6 – Порошок графита марки С-2

Из рисунка 2.6 видны частицы порошкового графита с чешуйчатой поверхностью и размерами частиц около 10-20 мкм.

7) Порошок графита марки ГЛ-1 (~60 мкм, чистота 87%, зольность не более 13%, влага не более 2%, ГОСТ Р 52729–2007), изображение порошка представлено на рисунке 2.7.

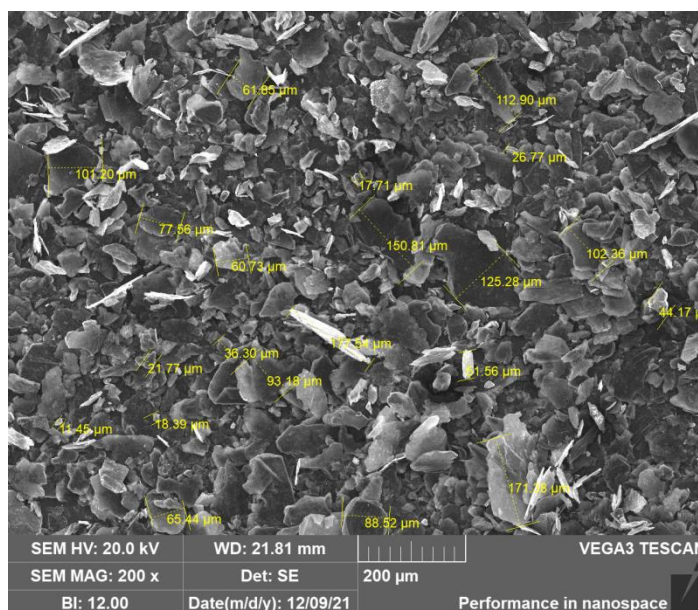


Рисунок 2.7 – Порошок графита марки ГЛ-1

Из рисунка 2.7 видны частицы графита различных размеров, основная часть которых находится в пределах от 20 до 100 мкм.

8) Углеродный порошок (сажа техническая) марки П701 (13-70 нм, чистота 99%, ГОСТ 7585-86) которая отличается большей активностью и развитой поверхностью. Изображение порошка показано на рисунке 2.8:

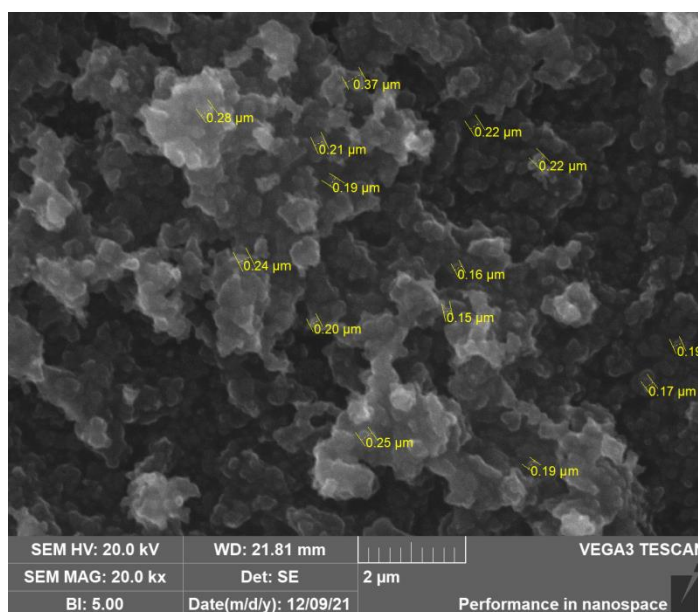


Рисунок 2.8 – Порошок сажи марки П701

Из рисунка 2.8 видно, что большая часть частиц имеет размеры менее 0,1 мкм, при этом агломераты частиц могут быть более 1 мкм.

9) Порошок технического углерода марки Т900 (150-500 нм, чистота ~99,8%, ГОСТ 7585-86) Изображение порошка Т900 показано на рисунке 2.9.

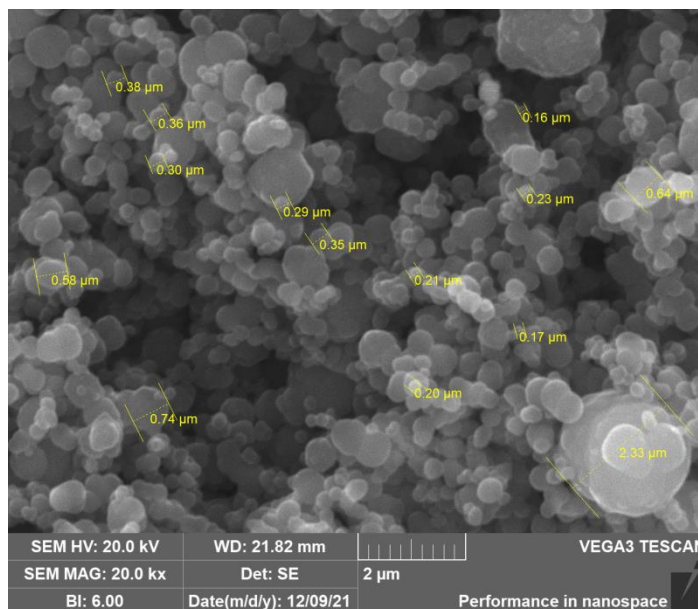


Рисунок 2.9 – Порошок сажи марки Т900

Из рисунка 2.9 видно, что частицы приблизительно соизмеримы с частицами сажи П701 и по отдельности не превышают 1 мкм, а агломераты могут достигать нескольких микрометров.

Далее описание использованных литых материалов, из которых получали расплавы для инфильтрации.

10) Алюминий марки А7 (ГОСТ 11069-2001) с чистотой 99,7 мас. %.

11) Сплав оловянно-свинцовый марки ПОС-90 (ГОСТ 21931-76), состоящий из 90 мас. % олова и 10 мас. % свинца.

12) Олово марки О-1 (ГОСТ 860-75) с чистотой 99,9%.

13) Медь электротехническая марки М1 (ГОСТ 859-2014) с чистотой 99,9%.

Расплавы металлов для инфильтрации готовились из литых материалов в графитовых или керамических тиглях в плавильной электропечи «Graficarbo» в объеме, превышающем поровый объем пропитываемого каркаса приблизительно на 50%, обеспечивая достаточное количество расплава для

полной пропитки. Температура регулировалась с точностью до 1°C , при этом после достижения необходимой температуры, расплав выдерживался 15 минут для окончательного выравнивания температурного профиля внутри печи и полного прогрева расплава. Сплавы Al-12%Si, Al-5%Cu, Cu-10%Si, Cu-30%Al, Cu-20%Sn получали растворением соответствующих чистых легирующих компонентов в определенном массовом соотношении в расплаве соответствующего металла.

2.2 Методы исследования процессов горения и инфильтрации

Подробное рассмотрение процесса СВС TiC-каркаса с одновременной инфильтрацией расплавом алюминия проводили с помощью высокоскоростной камеры «ВидеоСпринт» (Россия, НПО «Видеоскан») с частотой 500 кадров в секунду (рисунок 2.10). Это позволило визуально наблюдать быстропротекающие интенсивные процессы горения и инфильтрации одновременно.



(а)

(б)

Рисунок 2.10 – Высокоскоростная камера «ВидеоСпринт»
(а – вид камеры «сбоку», б – камера, направленная на реактор для проведения эксперимента)

Обработка и получение видеоизображения с камеры происходили на подключенном компьютере в режиме реального времени. По полученному видеоизображению проводился анализ процесса горения и инфильтрации с выявлением характерных областей на каркасе и в окружающем его пространстве с помощью цветовых различий, характеризующих температурную неравномерность в соответствующих областях.

2.3 Методы анализа структуры и свойств синтезированных керметов

Метод гидростатического взвешивания в воде (на основе закона Архимеда) применяли в соответствии с ГОСТ 18898-89 [125] и ГОСТ 25281-82 [126]. При наличии открытых пор и крупных трещин для предотвращения проникновения воды образец покрывался тонкой пленкой парафина, путем погружения образца комнатной температуры в расплавленный парафин. После этого образец поочередно взвешивался на воздухе и погруженным в дистиллированную воду, используя взвешивающее устройство согласно чертежу 1 из ГОСТ 18898-89. Далее определили пористость по формулам (2.1)-(2.3).

Объем образца (V), см^3 , при использовании взвешивающего устройства, вычисляли по формуле:

$$V=(M_a-M_b)/q_b, \quad (2.1)$$

где M_a - масса образца с закрытыми порами и взвешивающего устройства, находящихся на воздухе, г;

M_b - масса образца с закрытыми порами и удерживающего устройства, когда образец погружен в воду, г;

q_b - плотность воды, соответствующая ее температуре при испытании, $\text{г}/\text{см}^3$;

Плотность образца, (q), $\text{г}/\text{см}^3$, вычисляли по формуле:

$$q=m/V, \quad (2.2)$$

где m - начальная масса образца для испытания, г;

V - объем образца, см^3 .

Общую пористость образца (Π) вычисляли в процентах до первого десятичного знака по формуле:

$$\Pi = (1 - q/q_T) \cdot 100, \quad (2.3)$$

где q - плотность образца, вычисленная по формуле (2.2), $\text{г}/\text{см}^3$;

q_T - теоретическая плотность компактного материала заданного состава, $\text{г}/\text{см}^3$.

Формулы расчета общей пористости в ГОСТ18898-89 и ГОСТ 25281-82 справедливы для однофазных систем с плотностями, известными из справочных данных.

Для двухфазных систем необходимо рассчитать теоретическую плотность, учитывающую плотность и содержание каждой фазы. Для этого был использован количественный рентгенофазовый анализ и данные по теоретической плотности фаз, из которых состоит образец. По результатам количественного рентгенофазового анализа определялась объемная доля n (безразмерная) одной из фаз, тогда $(1 - n)$ - объемная доля второй фазы. Теоретическая, максимально возможная плотность образца, состоящего из двух фаз, рассчитывалась по формуле (2.4):

$$\rho_T = \rho_1 \cdot \rho_2 / (n \cdot \rho_1 + (1 - n) \cdot \rho_2), \quad (2.4)$$

где ρ_1 и ρ_2 – справочные плотности фаз, входящих в состав каркаса, $\text{г}/\text{см}^3$,
 n – объемная доля фазы в продукте согласно рентгенофазовому анализу.

Известно, что общая пористость СВС-материалов, как правило, состоит из открытой и закрытой пористости. Открытая пористость образцов определялась экспериментальным путем, оценивая степень водопоглощения материала. Пропитка водой пористого образца проводилась путем его нагрева до 250°C с последующим быстрым погружением в дистиллированную воду с температурой 20°C . Благодаря градиенту температур, вода интенсивно

проникала в капиллярно-пористую структуру образца, заполняя объем открытых пор. Для уменьшения влияния случайных факторов эксперимент проводился не менее 3 раз, по результатам которых вычислялся средний привес воды. Привес воды вычисляли с помощью весов с точностью до 0,01 г. Суть данной методики, разработанной с участием автора настоящей диссертации, а также ее сравнение с другими методиками исследования пористости СВС-материалов подробно описано в работе [127].

Оценка пористости с помощью растрового электронного микроскопа проводилась по поперечному сечению исследуемого образца. Отсеченную половину образца подогревали на электрической плитке, и затем на плоскость сечения образца наносили клей или парафин. Клей заполнял приповерхностные поры, и после остывания образца излишки клея с плоскости механически удалялись наждачной бумагой. После шлифовки поверхности образца клей оставался только в порах. С помощью растрового электронного микроскопа (SEM) получали электронное изображение на детекторе обратно – отраженных электронов (BSE). При этом изображения получали со световым контрастом - темных областей пор, заполненных клеем и светлого материала образца. Для расчета пористости использовали программный комплекс ImageJ, который обрабатывал изображения [128]. Программа создана на языке Java сотрудниками National Institutes of Health (НИН, США) и распространяется без лицензионных ограничений как общественное достояние. Для расчета пористости с помощью программного пакета на изображении выделяются темные области пор и рассчитывается суммарное процентное соотношение темных областей и светлых зон каркаса. Вышеописанные методики измерения плотности, пористости подробно описаны применительно к СВС-каркасам в работе [127].

Твердость измерялась методом индентирования стального шарика ($d=5$ мм) и нагрузкой 250 кгс по методу Бринелля (НВ), так как сравнительно крупный шарик позволяет усреднить структурные неоднородности, включая мелкие поры. Микротвердость по Виккерсу определяли с помощью

твердомера ПМТ-3 с алмазным индентором в форме пирамиды с углом 136° с нагрузкой 0,2 кГс (200 г) согласно ГОСТ 9450-76. Полученные отпечатки изучались с помощью электронного и оптического микроскопов. Испытания на прочность сжатия проводились на цилиндрических образцах высотой ~ 10 мм и диаметром ~ 23 мм с помощью аппаратного комплекса Instron Bluehill 3 (Instron, USA) со скоростью сдвливания 1 мм/мин.

Исследование микроструктуры проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Jeol JSM-6390A» (JEOL Ltd., Япония) с приставкой локального микрорентгеноспектрального анализа Jeol JED-2000) и СЭМ Tescan Vega 3 (Tescan, Чехия) с приставкой локального микрорентгеноспектрального анализа Oxford Instruments X-act (Oxford Instruments, Великобритания). Шлифование поверхности проводилось наждачной бумагой различной зернистости, с последующей полировкой алмазной пастой зернистостью 40/20 мкм. Фазовый состав получаемых композитов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров выполняли на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария). Использовали Си-излучение с непрерывным сканированием в интервале углов 2θ от 5 до 80 градусов со скоростью 2 $^\circ$ /мин. Количественное содержание фаз оценивалось методом корундовых чисел с помощью компьютерной программы HighScore Plus, разработанной компанией Malvern Panalytical.

Триботехнические испытания проводились в режиме сухого трения по схеме упорного подшипника, в котором верхний образец в виде цилиндрической втулки из стали 17НЗМА, а нижний образец исследуемого СВС-кермета в виде полнотелого цилиндра. Площадь контакта составляла 2,33 см², частота вращения 320 об/мин. Определялись коэффициент трения керметов, а также время наработки и нагрузка схватывания.

2.4 Выводы

1. Исходя из предварительных экспериментальных исследований, а также с учетом доступности и рыночной стоимости в качестве исходных компонентов для СВС были выбраны следующие порошки: титана марок ПТМ-1, ПТС-1 и ТПП-7, кремния марки Кр0, тех.углерода Т900 и сажи П701, графита марки С-2, а также алюминия марки ПА-4. Для получения расплава Al использовался алюминий марки А7, расплав меди получали из электротехнической меди марки М-1, расплав олова получали из олова марки О-1.

2. Приведены данные по структуре, чистоте и размерности исходных порошковых СВС-реагентов.

3. Определены методы исследования: сканирующая электронная микроскопия – для изучения микроструктуры и элементного состава получаемых керметов; рентгенофазовый анализ – для определения фазового состава СВС-керметов; порометрия – для определения пористости исходных непропитанных СВС-каркасов и для изучения остаточной пористости пропитанных СВС-керметов на основе данных плотности, которая находилась методом гидравлического взвешивания в дистиллированной воде. Высокоскоростная видеосъемка для изучения интенсивных процессов СВС каркаса и инфильтрации расплава металла в поры каркаса. Указанные методы являются общепринятыми, и выполнялись на современном оборудовании со значительным количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, а также с сопоставлением полученных данных с литературными данными.

4. Используются общепринятые методики определения твердости, микротвердости, прочности для объективной оценки уровня механических свойств получаемых СВС-керметов.

3 СВС ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

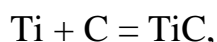
В разделе представлены данные об особенностях получения, структуре и физико-механических свойствах СВС-каркасов, рассматриваемых в качестве пористых заготовок для самопроизвольной инфильтрации расплавом металла с целью получения кермета. Для синтеза цельного, изотропного пористого каркаса без существенных структурных дефектов, обладающего достаточной прочностью для последующей интенсивной самопроизвольной инфильтрации расплавом металла исследовалось влияние фракционного состава исходных порошковых реагентов на структуру СВС-каркасов TiC , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 . Синтез данных каркасов проводился в атмосфере воздуха, что выгодно отличает такой подход от традиционной вакуумной технологии СВС получения качественных пористых каркасов, согласно которой сформованная шихтовая заготовка должна сначала подвергаться термовакуумной обработке, а затем сжигаться в вакууме [52].

3.1 Методика проведения невакуумного СВС на воздухе

Отличительной особенностью невакуумной технологии СВС является простота, так как отсутствует необходимость в использовании термовакуумной камеры с нагревателем и вакуумным насосом для термовакуумной обработки и сжигания шихтовой заготовки в этой камере. Шихта представляет собой исходную смесь элементных порошков (титан, углерод, кремний и т.д.) с определенным массовым соотношением компонентов, которые способны реагировать между собой с образованием целевого продукта реакции в режиме СВС. При этом, если реагенты в форме порошков, то продукт реакции, как правило, представляет собой пористый цельный каркас, формирующийся в результате высокотемпературного спекания частиц продуктов реакции между собой.

Соотношение масс исходных реагентов определялось, исходя из соотношения атомов химических элементов в целевом химическом

соединении. Уравнения реакции синтеза для трех исследуемых в данной работе керамических соединений выглядят следующим образом:



С учетом молярного веса каждого химического реагента и количества молей рассчитывались массовые доли компонентов для получения СВС-шихты, при этом значения масс округлялись до целых чисел:

$$\text{TiC}: 1 \cdot 48 + 1 \cdot 12 = 60 \text{ г},$$

$$\text{Ti}_3\text{SiC}_2: 3 \cdot 48 + 1 \cdot 28 + 2 \cdot 12 = 196 \text{ г},$$

$$\text{Ti}_3\text{AlC}_2: 3 \cdot 48 + 1 \cdot 27 + 2 \cdot 12 = 195 \text{ г}.$$

Массы каждого из компонентов данных реакционных смесей в процентах представлены в таблице 3.1:

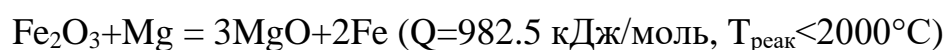
Таблица 3.1 – Массовые доли химических компонентов в СВС-шихтах

	Массовая доля титана, %	Массовая доля кремния/алюминия, %	Массовая доля углерода, %
TiC	80,0	-	20,0
Ti ₃ SiC ₂	73,5	14,3	12,2
Ti ₃ AlC ₂	73,8	13,8	12,4

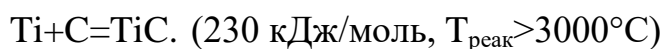
Взятые в требуемом соотношении элементные порошковые материалы смешивались с помощью электрической шаровой мельницы, содержащей твердые цилиндрические тела для размолла. Замешивание проводилось до образования визуально однородной по цвету и структуре порошковой смеси, и, как правило, не проводилось более 30 мин для избежания нежелательного окисления металлических порошков. В первом варианте, приготовленную

смесь сжигали в насыпном виде, используя в качестве емкости для шихты цилиндрический стакан из однослойной бумаги. Наполненный шихтой бумажный стакан с диаметром 22 мм, как правило, размещался на песчаной насыпи, обеспечивающей плотный контакт между расплавом металла и шихтой в бумажном стакане. В другом варианте исполнения шихта прессовалась при давлении 20 МПа в форме цилиндрического образца. Для исследования масштабного фактора из полученной смеси реагентов методом одностороннего прессования изготавливались порошковые брикеты цилиндрической формы с массой 10, 20 и 60 г в пресс-формах с диаметром 23, 40 и 54 мм, соответственно. Горение шихты в насыпном и в спрессованном виде приводило к получению пористого СВС-каркаса, как конечного объекта эксперимента, либо как промежуточной заготовки, способной сразу после горения впитывать в себя расплав металла, формируя кермет.

Синтез прессованных брикетов проводился в песчаной засыпке, либо на дне огнеупорного тигля, в зависимости от особенностей и целей конкретного эксперимента. Инициирование реакции СВС выполнялось электрической нихромовой спиралью посредством запальной смеси, выполняющей роль промежуточной СВС-системы, которая обеспечивает надежный запуск основной реакции СВС, формирующей целевой каркас. Промежуточная СВС-система представляла собой две последовательно насыпанные запальные смеси. Первый запал, получая тепловой импульс от спирали накаливания, прогорая, запускал горение во второй, более экзотермичной смеси. Последняя смесь, находясь в плотном контакте с насыпной шихтой или брикетом, подводила к нему тепловой импульс и инициировала СВС реакцию. Первая запальная смесь представляла собой металлотермическую смесь оксида железа и магния, которая стабильно запускалась от нагретой нихромовой спирали и реагировала следующим образом:



Вторая, более высокотемпературная реакционная смесь темно-серого цвета, состояла, как правило, из порошков титана марки ПТС и активной сажи марки П701 в соотношении, обеспечивающем получение TiC:



После синтеза и остывания насыпанные запальные смеси, превратившиеся в прогоревшие спеки, без затруднений удалялись с поверхности полученного СВС-каркаса.

3.2 Влияние фракционного состава на синтез керамических каркасов TiC

Протекание СВС в атмосфере воздуха при нормальном давлении имеет ряд особенностей, например, быстрое окисление разогретых до высоких температур продуктов реакции. Кроме того, в отличие от сжигания в реакторе при избыточном давлении газа, атмосферное давление может практически не затруднять выход из реакционной системы расширяющихся газов, часть которых была адсорбирована на поверхности исходных частиц в виде примесей, а часть находилась в пространстве между частицами шихты (воздух). А интенсивное примесное газовыделение в процессе СВС может существенно влиять на формирование структуры СВС-продукта, обуславливая появление неоднородностей, дефектов, трещин, раковин, крупных полостей или даже может приводить к расслоению (разрушению) каркаса, например, вдоль волн горения. Это снижает потребительскую привлекательность метода СВС для задач, в которых требуется получение качественных, изотропных и бездефектных заготовок. С целью расширения возможностей СВС и повышения его перспективности, в настоящей работе впервые опробована возможность получения однородных, цельных спеченных СВС-каркасов, которые рассматриваются в качестве пористых заготовок для последующей инфильтрации расплавом металла также в атмосфере воздуха (без вакуума). В качестве основного фактора, влияющего

на качество синтезируемых каркасов, был рассмотрен фракционный состав (размеры) исходных порошковых частиц шихты. Поэтому проводилось исследование влияния фракционного состава на синтез TiC-каркасов, с целью выявления марок порошковых реагентов, обеспечивающих получение наиболее однородных каркасов. На первом этапе исследовалось влияние дисперсности порошка титана разных марок на внешний вид образцов TiC, полученных на одной марке сажи П701. Прессованием из исходной шихты получали цилиндрические брикеты диаметром 23 мм и высотой 10 мм и массой 10 г. СВС-каркасы, синтезированные в идентичных условиях, представлены на рисунке 3.1:

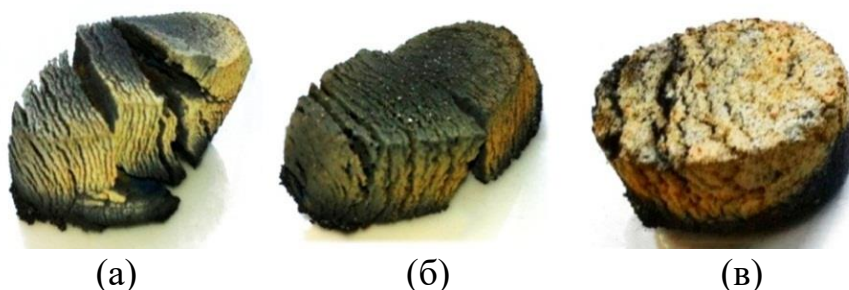


Рисунок 3.1 – Каркасы TiC, полученные из разных марок титана (а – смесь титана ПТМ-1 и сажи П701; б – смесь титана ПТС-1 и сажи П701; в – смесь титана ТПП-7 и сажи П701) [129]

Было установлено, что в данных трех смесях порошков реакция СВС инициировалась без затруднений, и горение проходило по всему объему шихтовой заготовки. При этом образцы, синтезированные на более дисперсных порошках титана ПТМ-1 и ПТС-1 (рисунок 3.1, (а, б)) имеют общую особенность – расслаивание и заметное вытягивание в длину, с приобретением эллипсоидной формы, что, вероятно, связано с более высокой скоростью горения и интенсивным газовыделением. Напротив, заготовка с более крупным порошком титана ТПП-7 практически не изменила свою начальную геометрическую форму и оставалась цельной, однако с присутствием неглубоких трещин (рисунок 3.1, (в)). Учитывая, что на титане марки ТПП-7 получился менее дефектный СВС-каркас, то при дальнейшей оптимизации смеси титановый порошок ТПП-7 был взят в качестве основного, а исследование продолжалось по выявлению оптимальной марки углеродного

порошка, обеспечивающего получение наименее дефектных СВС-каркасов. Для этого формировались шихтовые смеси на основе порошка титана ТПП-7 и нескольких марок углерода: сажи марки Т-900, графита марок С-2 и ГЛ-1, из которых были синтезированы TiC каркасы (рисунок 3.2):

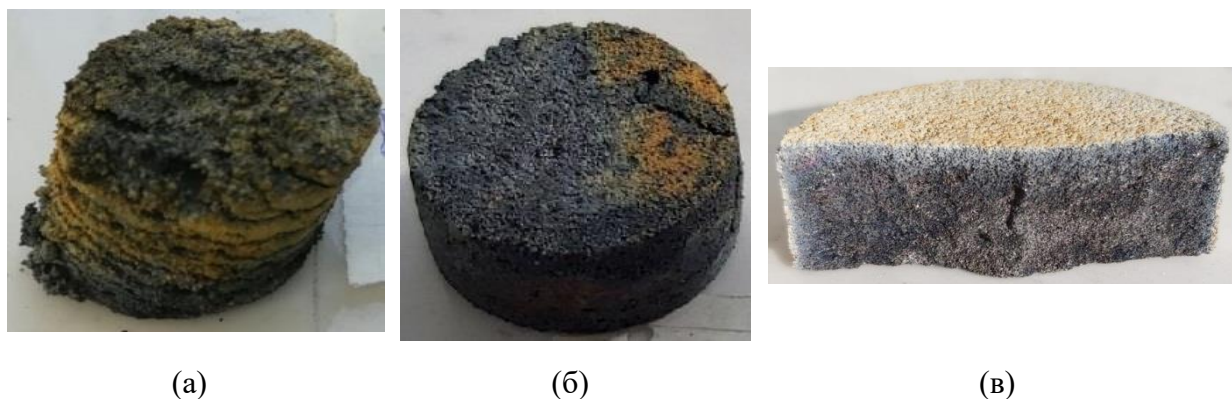


Рисунок 3.2 – СВС-каркасы TiC, полученные из разных марок углерода: (а – шихта (ТПП-7 + Т900); б – шихта (ТПП-7 + С-2); в – шихта (ТПП-7 + ГЛ-1))

Анализ структуры полученных каркасов показал, что образец, синтезированный с использованием сажи Т900 (рисунок 3.2, (а)) имеет некоторое расслоение и, в отличие от образца, полученного с помощью сажи П701, незначительно изменил форму. Объяснить это можно тем, что термическая сажа представляет собой отдельные, слабо связанные между собой сравнительно крупные частицы, которые не агрегируются в цепочечные и разветвленные структуры [130], и капиллярное растекание титана в процессе горения приводит к образованию между твердыми частицами сажи и появляющимися частицами TiC металлических прослоек, деформирующих образец. Помимо этого, марка Т900 имеет меньшее масляное число ($A = 0,3-0,5 \text{ см}^3/\text{г}$) по сравнению с П701 ($A = 0,65-2,0 \text{ см}^3/\text{г}$), что по данным работы [131], способствует развитию более значительной скорости горения и нежелательно при формировании каркаса. Также различие может быть вызвано особенностями дробления этих марок углерода в процессе смешивания.

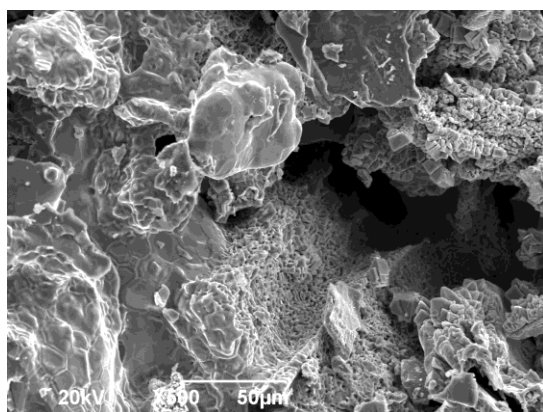
Вместе с тем, применение марок порошков графита С-2 и ГЛ-1 позволило получить относительно однородные и бездефектные каркасы, сохранившие

исходную геометрическую форму (рисунок 3.2(б,в)). Однако для инициирования реакции на этих составах требовалось приблизительно в 2-3 раза больше (5-6 г) запальной смеси Ti+C, чем для запуска СВС на смесях титана с сажей П701 или Т900. При этом, было отмечено, что на данных смесях запуск СВС происходил с небольшой задержкой в несколько секунд, в течение которых прогоревший запал прогревал шихтовую заготовку, прежде чем в ней начиналась реакция СВС. После инициирования СВС-реакция протекала полностью и равномерно по всему объему. Получение цельных образцов на крупнодисперсных видах графита может быть связано с тем, что СВС-реакция происходит с меньшей скоростью движения волны горения, а образующиеся в процессе синтеза газообразные продукты успевают через поры выйти на поверхность, тем самым предотвращая образование трещин.

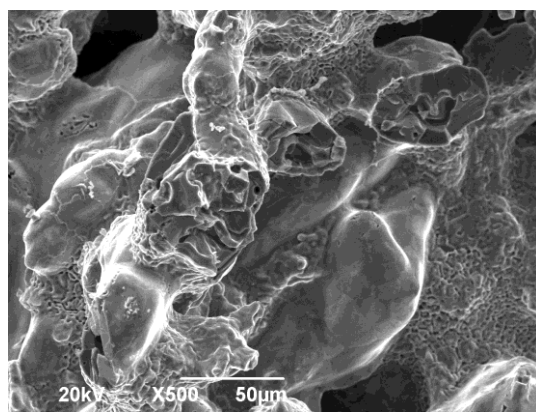
В связи с этим дальнейшие исследования в настоящей работе проводились на наиболее однородных каркасах TiC, синтезированных с применением порошков титана марки ТПП-7 и графита марок С-2 и ГЛ-1.

3.3 Структура и свойства TiC-каркасов

Микроструктуры TiC-каркасов, синтезированных с применением марок С-2 и ГЛ-1 и титана ТПП-7 показана на рисунке 3.3.



(а)

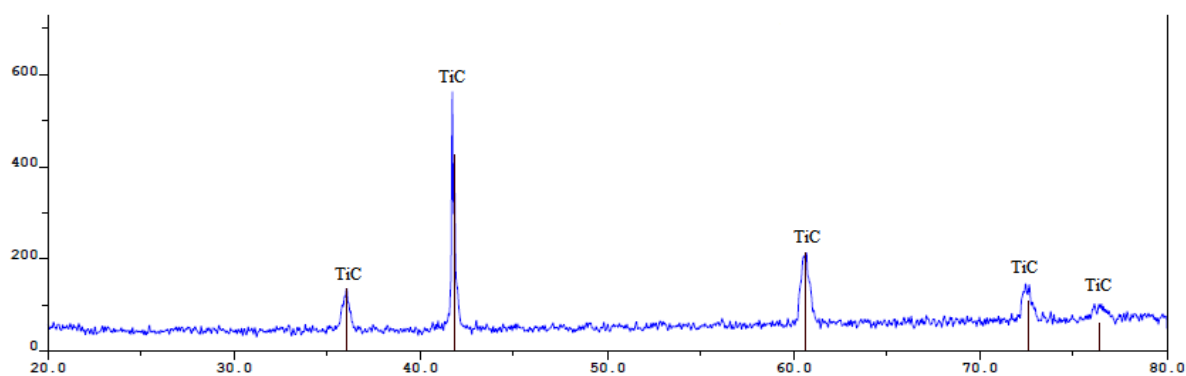


(б)

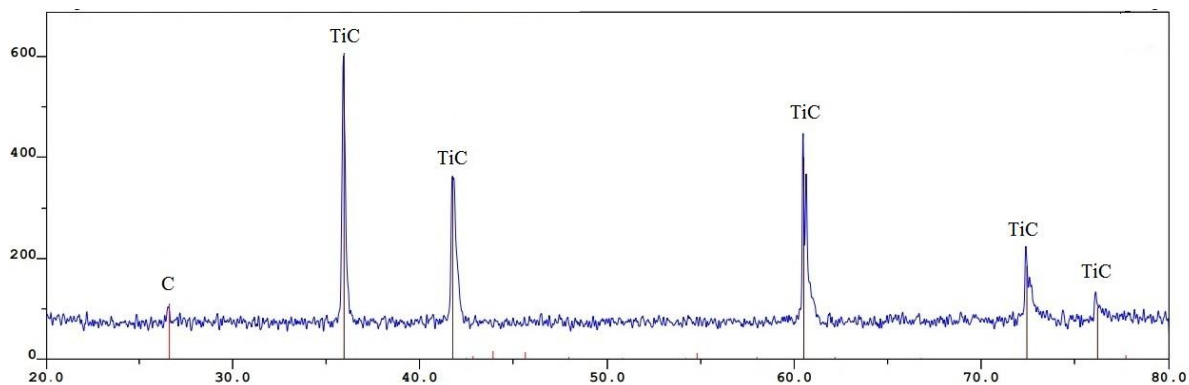
Рисунок 3.3 – Микроструктура пористых каркасов из карбида титана:
а – каркас на основе (ТПП-7 + С-2); б – каркас на основе (ТПП-7 и ГЛ-1)

Анализ микроструктуры показал, что в обоих случаях каркасы состоят из спеченных между собой частиц TiC с размерами 2 - 10 мкм. Однако в заготовке из ГЛ-1 вместо частиц наблюдаются обширные участки металла (титана), местами имеющие остроугольную форму. Учитывая, что исходные хлопья данной марки графита имеют похожую форму, есть вероятность, что агломераты графита не успели полностью пропитаться расплавом титана, и некоторая их часть осталась непрореагировавшей, под титановой оболочкой.

С целью уточнения фазового состава, с полученных каркасов с помощью РФА были сняты дифрактограммы (рисунок 3.4).



(а)



(б)

Рисунок 3.4 - Результаты РФА пористых TiC каркасов:
а – каркас на основе (ТПП-7 + С-2); б – каркас на основе (ТПП-7 + ГЛ-1)

Анализ дифрактограмм показывает, что в обоих случаях основной фазой является карбид титана. Но на образце с ГЛ-1, как и предполагалось, фиксируется свободный углерод и некоторое смещение пиков карбидной фазы, что свидетельствует о нестехиометричности TiC_x ($x < 1$). Поэтому для

синтеза каркасов TiC для пропитки металлом была выбрана шихта на основе порошков титана ТПП-7 и графита С-2.

Поскольку одним из основных параметров каркасов является пористость, то далее была произведена ее расчетная оценка. Для этого определяли конечную пористость Π_K , связанную с начальной пористостью шихты Π_0 , по формуле [132]:

$$\Pi_K = \Pi_0 + (1 - \Pi_0) \cdot \Delta + \delta, \quad (3.1)$$

где Δ – относительное изменение объема конденсированной фазы; δ – относительное изменение объема шихтовой заготовки после синтеза. Изменение объема конденсированной фазы Δ рассчитывалось по зависимости:

$$\Delta = 1 - \frac{d_R}{d_P}, \quad (3.2)$$

где d_R – плотность смеси реагентов (шихты); d_P – плотность продуктов синтеза. Значения плотности для многокомпонентных материалов вычисляли по правилу механической смеси, принимая значения плотности шихты $d_R = 3,76 \text{ г/см}^3$ и плотности карбида титана, как продукта синтеза, $d_P = 4,92 \text{ г/см}^3$. Изменение объема заготовки δ рассчитывали по формуле:

$$\delta = \frac{V_K - V_0}{V_0}, \quad (3.3)$$

Начальный объем шихтовой заготовки V_0 и конечный объем синтезированной заготовки V_K находились экспериментально, путем измерения геометрических размеров рассматриваемых объектов.

Учитывая, что общая пористость СВС образцов представляет собой сумму открытых и закрытых пор, для выявления доли закрытой пористости, как разности общей и открытой пористости, определяли открытую пористость ($\Pi_K^{\text{откр}}$) как среднее значение водопоглощения в результате трех испытаний с погружением в воду нагретых до 250°C каркасов с последующей

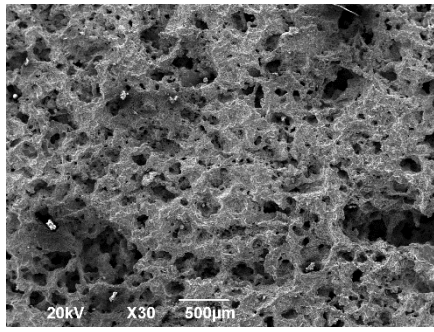
регенерацией, т.е. выпариванием воды из пор при нагреве в печи. Экспериментальная общая P_k определялась методом гидростатического взвешивания каркасов в воде, изолированных слоем парафина снаружи от попадания воды в поры. Таким образом, были получены данные по пористости для TiC-каркасов, а также установлено влияние давления прессования шихты (20, 40 и 60 МПа) на общую и открытую пористость синтезированных каркасов. Полученные результаты представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Значения пористости шихты и каркаса TiC на основе шихты (ТПП-7 + С-2)

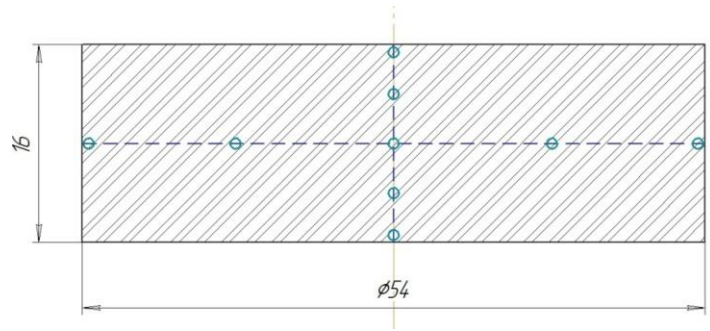
Давление прессования Р, МПа	Шихта Ti+C		Синтезированный каркас TiC			
	V_0 , см ³	P_0 , %	V_k , см ³	P_k , %	P_k^o , %	$P_k^{откр.}$, %
20	4,36	38	4,97	67	58	57
40	3,98	32	4,29	56	52	53
60	3,66	27	4,17	58	51	48

Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении давления прессования шихты с 20 до 60 МПа общая и открытая пористость получаемых СВС-каркасов снижается с 58% и 57% до 51% и 48%, соответственно.

Для оценки влияния масштабного фактора на структуру пористости, а также исследования распределения размеров пор по сечению TiC-каркаса был синтезирован каркас того же состава массой 80 г и диаметром 54 мм. На рисунке 3.5(а) приведены общий вид излома и на рисунке 3.5(б) точки оценки размеров пор по сечению.



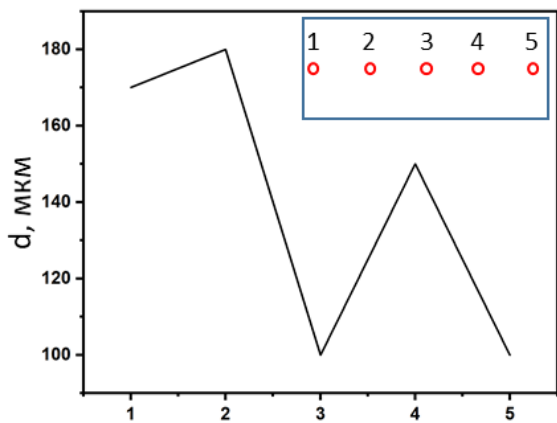
(a)



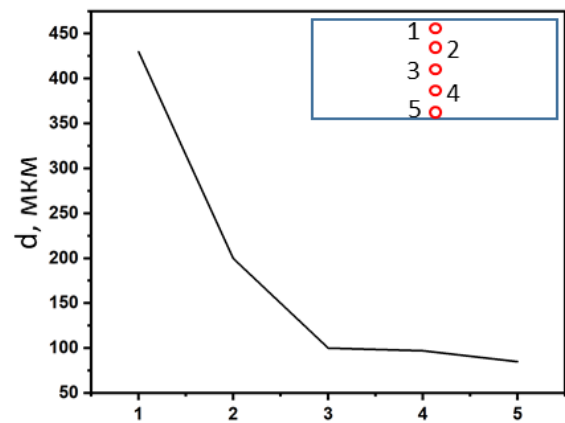
(б)

Рисунок 3.5 - Анализ размеров пор на изломе каркаса TiC:
 а – характерная микроструктура пористого каркаса в центральной части;
 б – схема исследования размеров пор по сечению образца

Графики, отражающие изменение размеров пор по ширине и высоте сечения каркаса, приведены на рисунке 3.6:



(a)



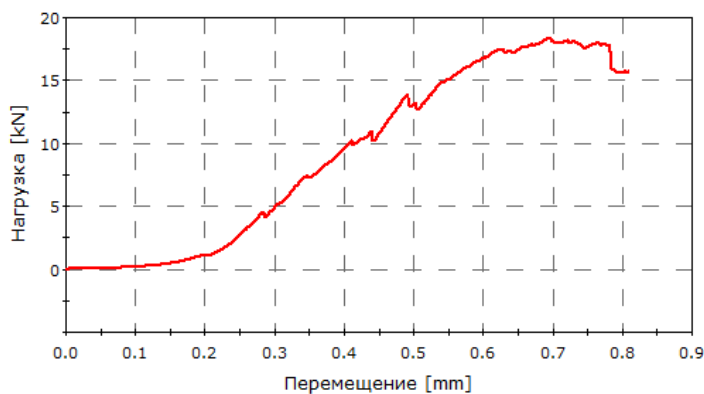
(б)

Рисунок 3.6 – График распределения размеров пор в каркасе TiC, синтезированном на основе шихты (ТПП-7 + С-2):
 а - по горизонтальному сечению; б – по вертикальному сечению

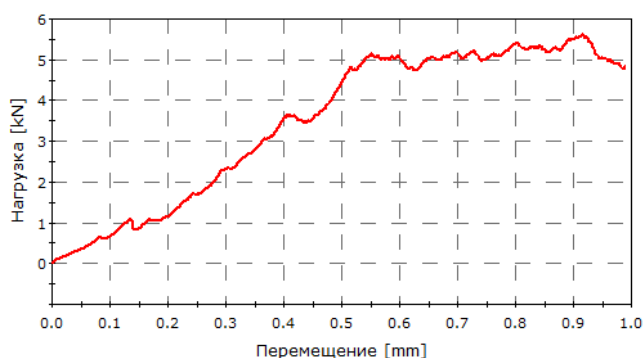
Из рисунка 3.5 и 3.6 видно, что наиболее крупные поры диаметром 150-400 мкм сосредоточены в верхней части каркаса, тогда как в центральной и нижней части наблюдаются поры с размерами около 100 мкм. Существенная разница в размерах пор по вертикали может быть связана с затруднением выхода газов при СВС из нижней части образца, а также с усадкой и уплотнением нижней части в процессе синтеза, что приводит к уменьшению диаметра пор.

Для сравнения прочностных свойств каркасов, синтезированных из смесей порошков титана ТПП-7 и марок графита С-2 и ГЛ-1, были

подготовлены цилиндрические заготовки с высотой $h=8\pm 1$ мм, $d=24\pm 0,5$ мм, которые исследовались на прочность сжатия (рисунок 3.7).



(а)



(б)

Рисунок 3.7 – Кривые нагружения при испытаниях на сжатие каркасов TiC:
а - каркас, синтезированный на основе шихты (ТПП-7 + С-2);
б – каркас, синтезированный на основе шихты (ТПП-7 + ГЛ-1)

Резкие колебания на кривых нагружения указывают на локальные хрупкие разрушения в образце, сопровождавшие процесс сдавливания. Испытания проводились до полного разрушения образцов, при котором начиналось стабильное падение нагрузки. Согласно полученным данным видно, что при одинаковых размерах заготовок, пористый карбид титана, полученный на основе графита С-2, выдерживает нагрузку приблизительно 17,5 кН (40,6 МПа) (рисунок 3.7 (а)), в то время как каркас на основе ГЛ-1 только 5,5 кН (13,0 МПа) (рисунок 3.7 (б)). Подобная трехкратная разница, вероятно, обусловлена полнотой прохождения СВС-реакции и более высокой степенью спекания частиц карбида титана в случае применения графита марки С-2.

3.4 Синтез бездефектных пористых керамических каркасов на основе МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2

Исследование влияния параметров шихты и условий сжигания на синтез пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 проведено Д.М. Давыдовым [121, 153]. Приведем некоторые итоговые результаты этих исследований. Было установлено, что наибольшее влияние на макроструктуру СВС-каркасов МАХ-фаз также, как и в случае СВС-каркаса TiC , оказывают фракционный состав порошков титана и углерода. Каркасы с применением порошка титана ТПП-7, порошкового графита С-2 обладали наиболее однородной макроструктурой с минимальным количеством крупных пор и трещин.

На рисунке 3.8 представлен внешний вид механически обработанного СВС-каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , полученного с использованием крупного титанового порошка ТПП-7, порошка графита марки С-2 и порошка алюминия марки ПА-4, взятых в соотношении $3Ti+1Al+2C$.



Рисунок 3.8 – СВС каркас Ti_3AlC_2 после механической обработки

Из рисунка 3.8 видно, что каркас, синтезированный с применением графитового порошка марки С-2, сохранил начальную форму, однако имеет неоднородную пористость по сечению.

Рентгенофазовый анализ показал, что помимо МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в каркасе, синтезированном на графите С-2, присутствует TiC , а также, вероятно, $TiAl_x$ (рисунок 3.9).

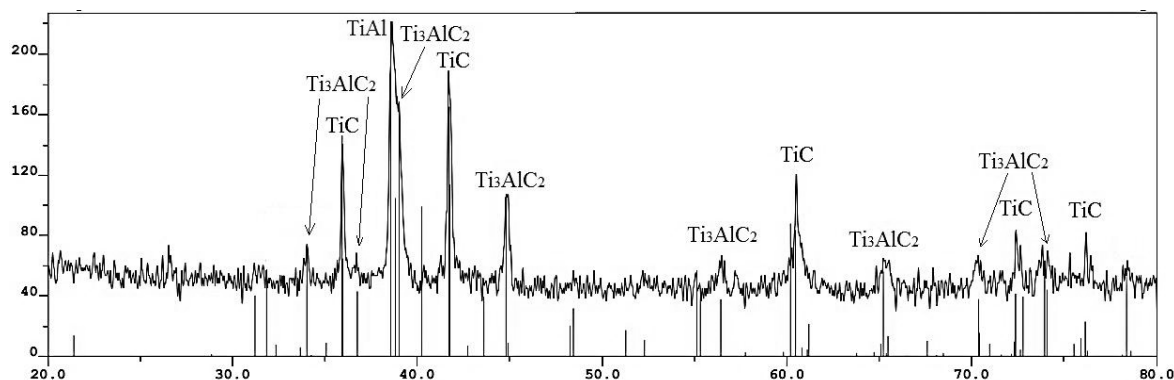


Рисунок 3.9 – Дифрактограмма СВС-каркаса из смеси ТПП-7+С-2

Из рисунка 3.9 видно, что обнаружено совпадение нескольких пиков Ti_3AlC_2 , при этом самый интенсивный пик отмечен приблизительно на $38,5^\circ$.

Экспериментально показано, что СВС-каркас Ti_3SiC_2 , синтезированный из смеси $3Ti+Si+2C$, где используется титан ТПП-7, кремний марки Кр0, графит С-2, помимо целевой фазы содержит значительное количество TiC , как побочный продукт. На рисунке 3.10 представлены фото микроструктуры пористых образцов каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 полученных методом СВС с использованием порошка титана марки ТПП-7, порошка кремния Кр0 и разных марок углерода (графитов С-2 и ГЛ-1, порошковой сажи Т900).

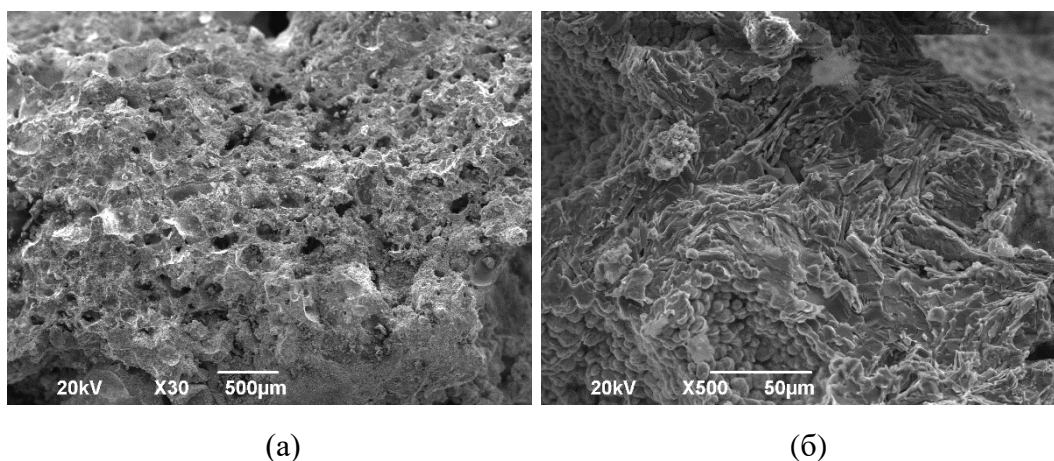


Рисунок 3.10 – СВС-каркас из смеси Ti (ТПП-7)+ Si (Кр0)+ C (С-2)

Как видно из рисунка 3.10(а) при 30-кратном увеличении наблюдается относительно равномерная пористость со средним размером пор около 100 мкм. При большем увеличении (рисунок 3.10(б)) видны характерные пластины МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , а также зерна карбида титана TiC .

Значения пористости, прочности и содержания целевой МАХ-фазы Ti_3AlC_2 (Ti_3SiC_2) в СВС-каркасах получены на основе экспериментальных исследований, проведенных на одинаковых образцах, цилиндрической формы $h = 10$ мм, $d = 23$ мм и массой 10 г. Полученные результаты представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристики СВС каркасов МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2

Исходная система реагентов	$P_{общ}$ %	$P_{расч}$ %	$P_{откр}$ %	$\sigma_{сж}$, МПа	$\eta_{об.д}$ %
Ti(ТПП-7)-Al(ПА-4)-C(C-2)	59	55	40	46	52
Ti(ТПП-7)-Si(Кр0)-C (C-2)	57	53	41	89	46

Примечание: $P_{общ}$ - экспериментальная общая пористость, %; $P_{откр}$ - экспериментальная открытая пористость, %; $P_{расч}$ - расчетная общая пористость, %; $\sigma_{сж}$ - прочность на сжатие, МПа; $\eta_{об.д}$ - объемная доля целевой МАХ-фазы, %.

Из таблицы 3.3 видно, что СВС-каркасы из Ti_3AlC_2 , полученные с помощью С-2 имеют общую пористость 59% и открытую пористость 40%, что может свидетельствовать о 19% доли закрытых пор. Прочность на сжатие такого каркаса составила 46 МПа. Содержание Ti_3AlC_2 в СВС-каркасе составило – 52%.

Для каркасов Ti_3SiC_2 на основе титана ТПП-7 и графита С-2 общая пористость составила около 57%. Открытая пористость оценена в 41%. Максимальная прочность достигла 89 МПа, а содержание Ti_3SiC_2 оценено в 46%.

Таким образом, порошки титана ТПП-7, графита С-2 и алюминия ПА-4 или кремния Кр0 обеспечили получение наиболее однородных по макроструктуре СВС-каркасов TiC , Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 , соответственно. Поэтому при получении СВС-керметов путем инфильтрации расплава металла в

соответствующие каркасы целесообразно далее использовать именно данные марки порошков.

3.5 Выводы

1. Показано, что с помощью невакуумного СВС в атмосфере воздуха можно синтезировать относительно однородные пористые заготовки (каркасы) с минимальным количеством макродефектов структуры и изменений начальной геометрической формы.

2. Установлено, что различный фракционный состав и форма исходных реагентов значительно влияют на физико-химические процессы горения и, соответственно, определяют структуру и фазовый состав конечного пористого СВС-каркаса. Показано, что наиболее однородные по структуре с минимальными изменениями геометрической формы TiC-каркасы получаются с использованием крупной фракции порошкового титана марки ТПП-7 и графитных порошков С-2 и ГЛ-1.

3. Показана структура, фазовый состав и свойства СВС-каркасов, в которых целевой фазой синтеза являлись МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 . Общей особенностью пористых СВС-каркасов МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 являются повышенный объем закрытых пор, наличие значительного количества карбида титана TiC и алюминидов титана или силицидов титана, соответственно, как побочных фаз.

4. С учетом полученных результатов в дальнейших экспериментах по получению СВС-керметов методом самопроизвольной инфильтрации, для синтеза соответствующих относительно однородных пористых каркасов целесообразно применять марки титана ТПП-7, графита С-2, алюминия ПА-4 и кремния Кр0.

4 САМОПРОИЗВОЛЬНАЯ ИНФИЛЬТРАЦИЯ СВС-КАРКАСОВ, СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ КЕРМЕТОВ

В настоящем разделе описываются разработанные методики, позволяющие исследовать закономерности процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пористого каркаса и самопроизвольной инфильтрации расплава металла в синтезированный каркас с целью получения керметов $TiC-Al$, Ti_3AlC_2-Al , Ti_3SiC_2-Sn , Ti_3SiC_2-Cu . Представлены данные по структуре, фазовому составу полученных СВС-керметов, а также оценены их физико-механические свойства.

4.1 Получение СВС-керметов $TiC-Al$

В процессе экспериментальных исследований были разработаны и опробованы различные подходы по совместной организации процесса СВС керамического каркаса и процесса его самопроизвольной инфильтрации с учетом особенностей условий синтеза и закономерностей самопроизвольной инфильтрации, технических возможностей, эффективности и безопасности. Разработанные подходы предлагаются в качестве простейших вариантов исполнения и экспериментальных основ новой перспективной технологии получения СВС-керметов.

4.1.1 Метод прессованных шихтовых брикетов

Основные вопросы, которые рассматривались при разработке методик получения СВС-керметов, связаны с обеспечением непосредственного контакта между расплавом металла и СВС-каркасом в момент времени, когда горение полностью завершено. При этом необходимо было учитывать высокие температуры расплава и каркаса, атмосферу воздуха, вызывающего появление оксидных пленок на расплаве и каркасе, потенциально препятствующих смачиванию и инфильтрации, а также особенности формирования целевого

соединения в СВС-каркасе в процессе горения и после него. В основе первой и наиболее простой методики получения СВС-керметов лежала идея погружения сгоревшего СВС-каркаса в объем металлического расплава требуемого химического состава и определенной температуры, приготовленного отдельно в электропечи. Технологическим решением проблемы недостаточной прочности свежего горячего СВС-каркаса, полученного из шихты насыпной плотности, стало прессование исходной шихты при давлении 20 МПа с целью формирования цилиндрического шихтового брикета, который после СВС приобретал достаточную прочность, позволяющую его перемещать и погружать в расплав металла с помощью механического удерживающего ручного инструмента. Общий вид разработанной схемы № 1 представлен на рисунке 4.1.

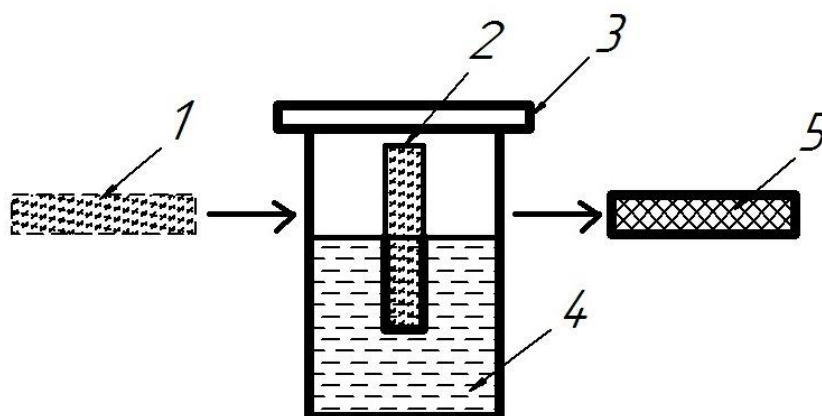


Рисунок 4.1 – Схема № 1 получения СВС-кермета методом погружения горячего каркаса в расплав металла (1 – СВС-каркас, 2 – погруженный в расплав металла СВС-каркас, 3 – огнеупорный тигель, 4 – расплав металла, 5 – СВС-кермет)

Данная схема № 1 (рисунок 4.1) была разработана для получения относительно небольших образцов кермета (до 23 мм в диаметре, массой около 10 г). Ограничение по габаритам связано, в первую очередь, с технологическими трудностями манипулирования разогретым до высокой температуры СВС-каркасом (до 2900°C), а также экономическими и техническими ограничениями, связанными с диаметром тигля для получения расплава металла и объемом расплава, необходимом для полной инфильтрации.

Важно отметить, что при погружении СВС-каркасов TiC в расплав Al выявились и другие технологические особенности. В результате погружения каркаса TiC сразу после завершения горения, пропитанный каркас моментально терял прочность, деформировался и раздавливался при попытке его извлечь из расплава механическим инструментом. Это может быть связано с химической активностью алюминия, который при интенсивной самопроизвольной инфильтрации и подогреве в порах каркаса, начинал частично растворять TiC, проникая вглубь между частицами TiC. Частицы TiC, которые сразу после СВС не успели прочно спечься между собой, быстро утрачивали контакт между собой в результате активного проникновения и химического взаимодействия расплава Al. Также деформацию и разрушение каркаса в расплаве можно объяснить эффектом Ребиндера, при котором твердое тело, контактирующее с жидкостью, резко теряет прочность. Однако далее в п.4.2-4.4 будет показано, что данный способ позволил успешно получить СВС-керметы на основе каркасов из МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , которые не раздавливались при погружении в расплав металла.

Для получения образцов кермета большего диаметра была разработана другая схема № 2, в которой СВС-каркас оставался неподвижным, а производилось перемещение расплава металла, которым заливали частично углубленный в песок сгоревший СВС-каркас. Чтобы расплав не растекался использовался огнеупорный тигель без дна, размещенный на песке так, чтобы СВС-каркас находился внутри него (рисунок 4.2).

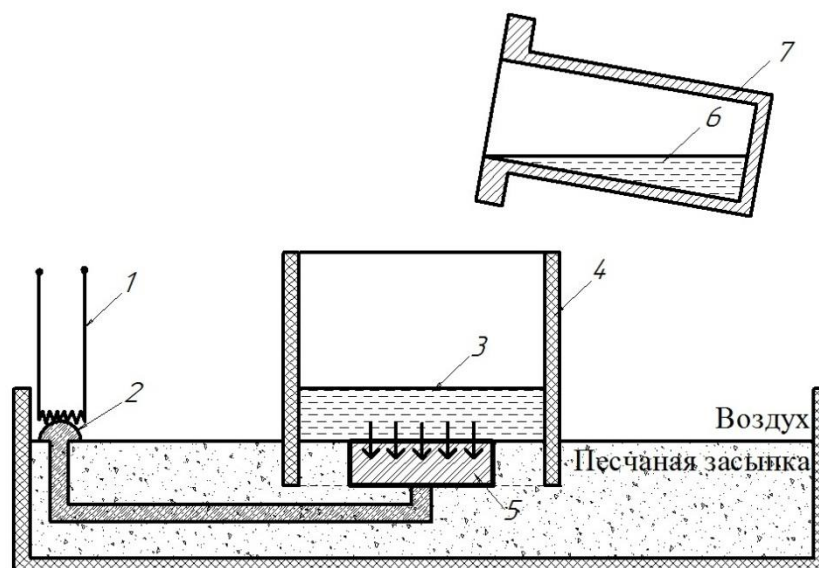
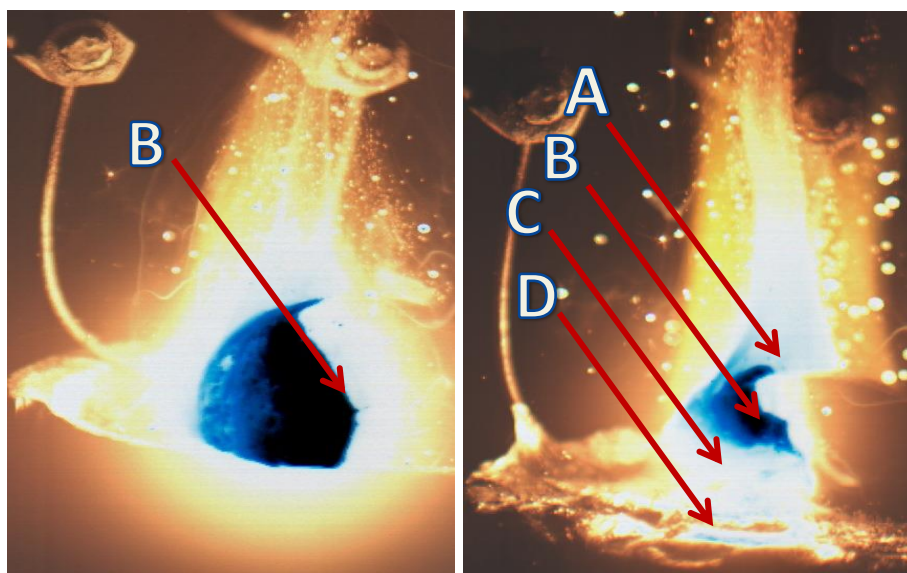


Рисунок 4.2 – Схема № 2 получения габаритного СВС-кермета в песчаной засыпке (1 – спираль накаливания, 2 – запальная смесь, 3 – расплав металла, 4 – огнеупорный тигель без дна, 5 – шихтовой брикет, 6 – расплав металла, 7 – огнеупорный тигель)

Особенностью методики, представленной на рисунке 4.2, является возможность получения более габаритных образцов ($d = 54$ мм, $m = 80$ г). В данном случае также нет необходимости манипулировать брикетом ни на стадии шихтовой заготовки, ни после завершения СВС, так как шихтовой брикет, углубленный в песок, контактирует с расплавом металла, подогреваясь от него. Подогрев крупного брикета от расплава облегчает инициирование реакции СВС, а погружение в песок способствует сохранению начальной геометрической формы образца. Инфильтрация расплава происходит самопроизвольно при прогорании брикета. В этом случае приток воздуха к СВС-каркасу ограничен, что снижает количество оксидных соединений на поверхности каркаса. Недостатками данной методики были трудности обеспечения надежного инициирования СВС и большой расход запальной смеси, так как запал подводился от спирали к шихтовому брикету под слоем песка на сравнительно большое расстояние. Также вызывало затруднение частичное оплавление песка вокруг СВС-каркаса и проникновение в песок расплава металла, который после застывания «склеивал» СВС-каркас с соизмеримым по массе количеством песка вокруг. Это существенно затрудняло дальнейшую механическую обработку СВС-кермета TiC-Al и его

подготовку к исследованию структуры и свойств. Следует отметить, что вероятно, данную проблему можно решить использованием вместо песка более огнеупорного насыпного материала, который, при этом, гораздо хуже смачивается расплавом алюминия, например порошком TiC.

Применяя данную схему № 2 синтеза керметов TiC-Al (рисунок 4.2), в одном случае, проводилось визуальное исследование закономерностей горения брикета ($D = 40$ мм, $h = 7$ мм) Ti+C, установленного вертикально, без инфильтрации расплавом Al в режиме реального времени. А в другом случае, брикет был наполовину погружен в расплав Al, поэтому реакция СВС протекала одновременно с самопроизвольной инфильтрацией расплава в синтезируемый СВС-каркас. Визуальное наблюдение проводилось в одинаковых условиях с помощью высокоскоростной видеокамеры, снимающей с частотой 500 кадров в секунду, через специальный светофильтр, снижающий интенсивность свечения образца в процессе СВС. В результате, было получено относительно четкое видеоизображение горящего СВС-каркаса TiC, в который пропитывался расплав алюминия, продолжительностью около 40 секунд, при этом, в реальном времени заснятый процесс продолжался порядка 2-3 секунд при ярком свечении, не позволявшим его наблюдать невооруженным глазом. Запальная смесь, передающая тепловой импульс от спирали накаливания к брикету, была проложена под слоем песка, надежно изолирующего его от ванны Al. Было обнаружено, что скорость пропитки соизмерима со скоростью распространения фронта горения, также было замечено, что при инфильтрации из горящего образца выходят парожидкостные струи, вероятно, состоящие из алюминия и других газообразных продуктов горения. Визуально наблюдаемые струи парожидкостной смеси (область А на рисунке 4.3(б)), выходящие из образца в окружающую среду, хорошо различимы на рисунке:



(а)

(б)

Рисунок 4.3 - Стоп-кадры высокоскоростной видеосъемки: а - процесса СВС каркаса TiC; б - процесса СВС каркаса TiC с инфильтрацией расплавом Al (А – Струя парожидкостной смеси Al, В – Область TiC с наибольшей температурой, С – Остывшая область образца TiC, в которую вошел расплав Al, D – Ванная расплава Al, в которой находится горящий образец TiC) [100]

Из рисунка 4.3 видно, что темная область за волной горения, имеющая наибольшую температуру (для Ti+C, $T \approx 2900^\circ\text{C}$), ограничена геометрическим контуром горящего образца и фронтом горения. На рисунке 4.3 (б) отчетливо выделяется захлажденный участок брикета (область С), в который поступил относительно холодный расплав алюминия, вызвав охлаждение СВС-каркаса в данной области. Исходя из того, что алюминий поступает в горящий образец Ti+C, вплотную подступая к фронту горения, где наибольшая температура, существует вероятность частичного испарения алюминия в данных условиях. Высокие температуры в системе TiC-Al могут приводить к активному химическому взаимодействию, и как следствие, хорошему смачиванию и адгезии, что должно обеспечивать полное усвоение твердого TiC жидким алюминием, чего трудно достичь при более низких температурах [45]. Влияние температуры каркаса на возможность инфильтрации расплава Al в TiC и их адгезии можно оценить по рисунку 4.4.

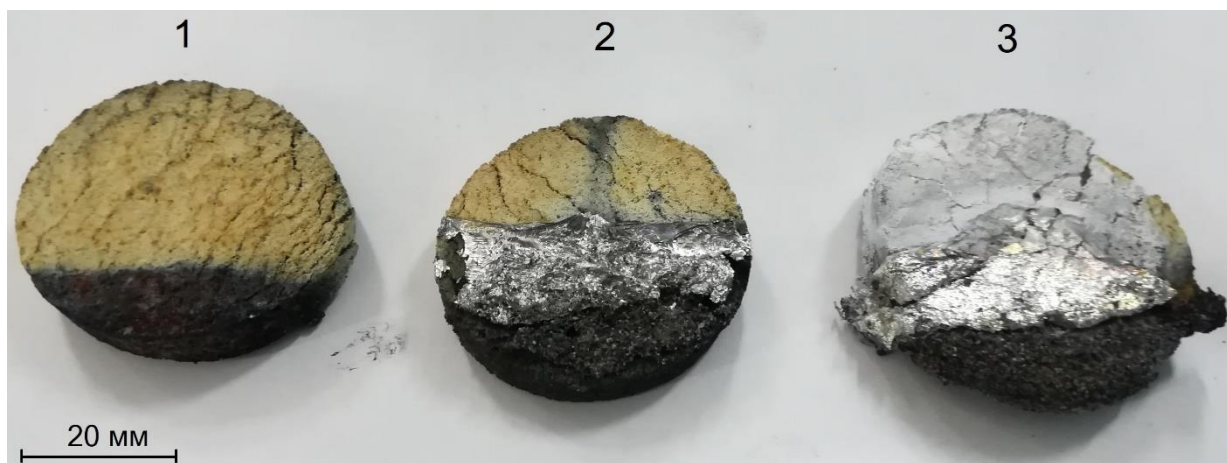


Рисунок 4.4 – СВС-каркасы TiC (1 – не контактировавший с расплавом Al; 2 – контактировавший, не пропитанный; 3 – контактировавший, пропитанный)

На рисунке 4.4 видно 3 одинаковых СВС-каркаса TiC, синтез которых был проведен при разных условиях. Образец №1 был синтезирован по вышеописанной схеме без присутствия расплава алюминия. На этом образце можно заметить темную нижнюю часть, так как образец был погружен в песок, и данная часть, в отличие от верхней желтой, осталась не окисленной. Каркас №2 был залит расплавом алюминия, однако спустя 7-8 секунд после завершения СВС. Видно, что алюминий (и Al_2O_3) в виде тонкой фольги остался на средней части образца, однако образец не пропитался расплавом, вероятно, из-за более низкой температуры каркаса в момент его контакта с расплавом. Каркас №3 был синтезирован, находясь погруженным наполовину в расплаве алюминия, т.е. инфильтрация проходила одновременно с СВС, как это было показано выше на стоп-кадрах из видеоизображения. Данный каркас полностью пропитался расплавом металла, даже в верхней части (расплав поднялся по капиллярно-пористой структуре каркаса наверх), что видно по бело-серебристому оттенку образца. Вид поперечного излома данного образца представлен на рисунке 4.5.

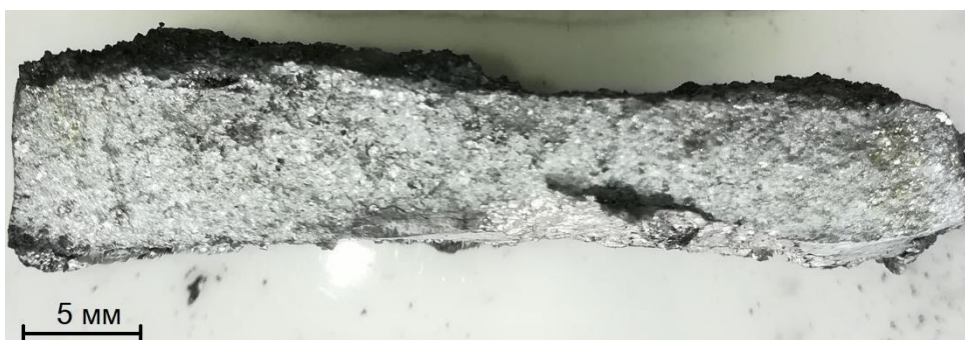
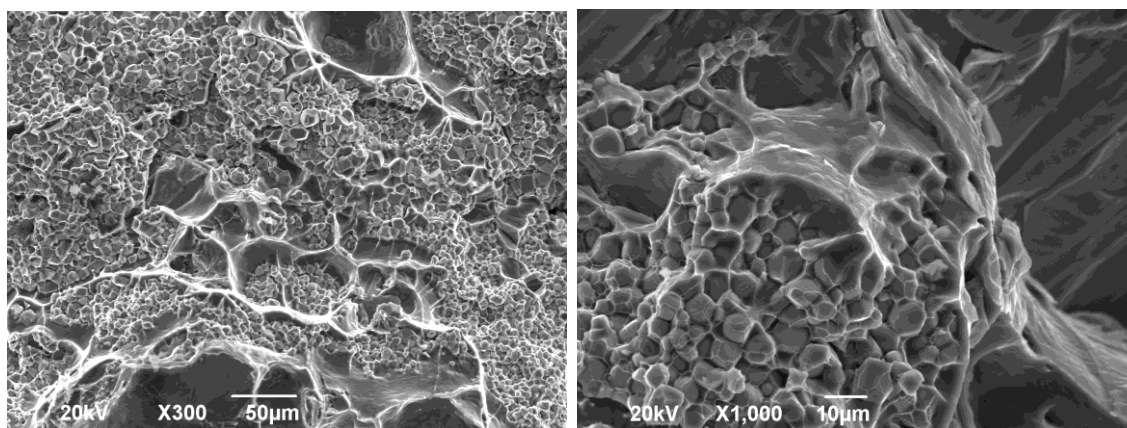


Рисунок 4.5 – Излом TiC-Al

Из рисунка 4.5 видно, что излом имеет относительно однородный серебристый цвет, схожий с изломом чистого алюминия. Отсутствие темных включений и пустот на изломе СВС-кермета свидетельствует о хорошем смачивании каркаса TiC расплавом Al, при том, что объемное содержание TiC и Al в композите приблизительно равно. Анализ микроструктуры скола представлен на рисунке 4.6.



(а)

(б)

Рисунок 4.6 – Микроструктура излома TiC-Al

Из рисунка 4.6 (а) видны характерные равноосные частицы TiC с размерами около 5-10 мкм и сплошные области металла (Al). Можно отметить отсутствие пор и пустот, не заполненных металлом. На рисунке 4.6 (б) при большем увеличении заметен плотный контакт алюминия с частицами TiC, что указывает на хорошую смачиваемость и адгезию между ними.

На основе двух предыдущих методик была разработана усовершенствованная схема № 3 получения кермета, в которой шихтовой брикет размещался на дне огнеупорного тигля, а запал насыпался сверху в

небольшом количестве, достаточном для запуска СВС. Общий вид такой схемы представлен на рисунке 4.7:

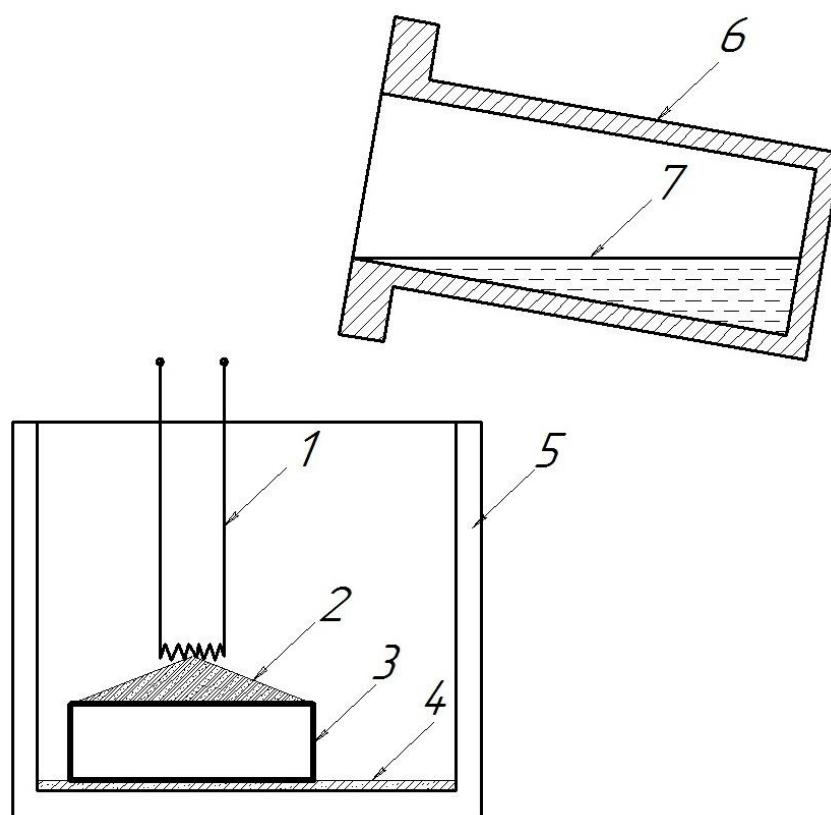


Рисунок 4.7 – Схема № 3 получения СВС-кермета методом заливки расплавом (1 – спираль накаливания, 2 – запальная смесь, 3 – шихтовой брикет, 4 – тонкий слой порошка TiC, 5 – огнеупорный тигель большего диаметра, 6 – огнеупорный тигель меньшего диаметра, 7 – расплав металла для инфильтрации)

В данном случае СВС-каркас формировался на тонком слое порошка TiC, лежащего дне огнеупорного тигля, в который сразу после завершения горения либо после определенной временной паузы заливался расплав металла с целью его инфильтрации в каркас. Технологическая пауза после завершения СВС и перед заливкой расплава могла понадобиться в случае необходимости обеспечения завершения процесса структурообразования целевого соединения в СВС-каркасе. Как будет показано далее, в результате в рамках данной схемы также удалось обеспечить формирование МАХ-фазы в СВС-каркасе, и обеспечить инфильтрацию расплава металла в поры полученного каркаса, соединя МАХ-фазу и металл в единый композиционный материал МАХ-мет. Получение кермета TiC-Al по данной схеме было затруднено тем,

что образец при извлечении из расплава часто деформировался, а также имел склонность привариваться посредством сгоревшей и пропитанной расплавом металла запальной смеси к спирали накаливания, что затрудняло его извлечение.

4.1.2 Метод составных шихтовых брикетов

Накопленный опыт в процессе экспериментов по предыдущим схемам помог разработать методику, позволившую получать относительно габаритные СВС-керметы TiC-Al. В такой схеме № 4 из отдельно спрессованных цилиндрических шихтовых брикетов формировался составной цилиндр необходимой длины, частично углубленный в песок так, чтобы с одного конца можно было сформировать углубление в песке для расплава металла, который контактировал с первым шихтовым брикетом, к которому подводился запал (рисунок 4.8).

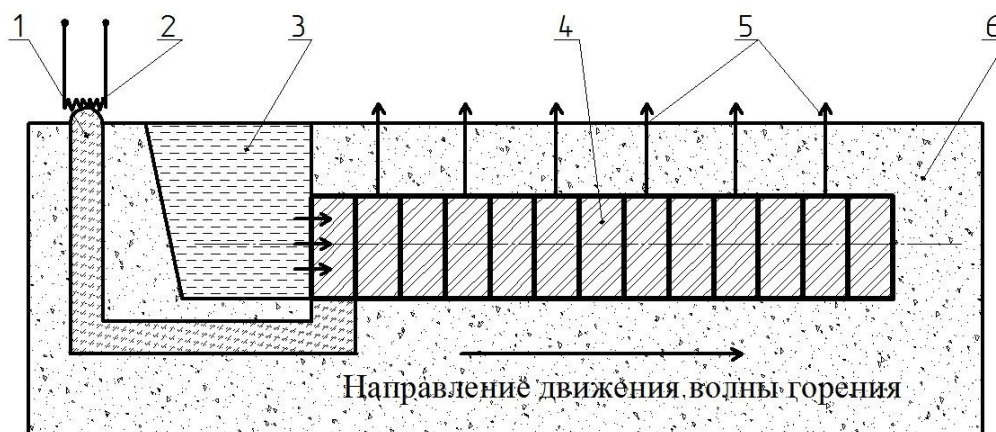


Рисунок 4.8 – Схема № 4 получения СВС-кермета с длиномерной пропиткой (1 – запальная смесь, 2 – спираль накаливания, 3 – расплав металла, 4 – шихтовые брикеты смеси порошков, 5 – направление выхода газов при СВС, 6 – песчаная засыпка)

Из рисунка 4.8 видно, что плотно уложенные друг с другом в песке небольшие шихтовые брикеты ($d = 23$ мм, $h = 10$ мм, $m = 10$ г) представляют собой удлиненный стержень с постоянным диаметром 23 мм и регулируемой длиной, в зависимости от количества уложенных брикетов (высота 1 брикета около 10 мм). Запальная смесь подводилась от спирали накаливания к первому брикету в ряду, обеспечивая передачу теплового импульса для запуска

реакции СВС в брикетах. В углублении в песке размещался также расплав металла в контакте с первым брикетом, при этом расплав не пропитывал холодную шихту. Инфильтрация расплава в брикет начиналась только после начала реакции СВС в шихтовом брикете, который быстро саморазогревался до 2900°C. При запуске СВС реакции волна горения продвигалась от одного брикета к следующему, а вслед за фронтом горения двигался фронт инфильтрации металлического расплава по пористо-капиллярной структуре прогоревших брикетов. В зависимости от скоростей продвижения фронтов горения и инфильтрации возможны два случая. Первый, когда фронт горения движется быстрее, и фронт инфильтрации проходит по уже синтезированному каркасу. Второй, когда скорость инфильтрации выше, тогда фронт пропитки достигает фронта горения и движется вместе с ним далее. В этом случае может происходить локальное опережение инфильтрируемого расплава фронта горения, а также участие металла в реакции СВС непосредственно во фронте горения. В данной методике нет необходимости манипуляции брикетами и расплавом, поэтому после зажигания запальной смеси процесс проходит в автоматическом, самопроизвольном режиме. После завершения СВС с инфильтрацией расплавом и остывания пропитанных брикетов, закристаллизованный металл прочно скрепляет между собой СВС-брикеты, образуя длинный керамико-металлический стержень. Для экспериментального исследования были отобраны несколько пропитанных образцов TiC-Al из длинного СВС-кермета для сравнения их микроструктуры и фазового состава. Первый образец на пути инфильтрации расплавом отличается тем, что непосредственно контактирует с ванной расплава алюминия, а протекание СВС в нем приводит к синтезу пористого TiC с высокой температурой (около 2900 °C). В результате этого расплав алюминия с начальной температурой $T=900^{\circ}\text{C}$ локально подогревался, и под действием возникающей капиллярной силы смачивания начинал самопроизвольно проникать в горячий пористый каркас. Фронт инфильтруемого расплава продолжал движение по следующим СВС-каркасам, плотно лежащих друг за

другом, обеспечивая этим единое открытое поровое пространство, образующееся после прохождения волны горения. Поступление новых порций сравнительно холодного (900°C) расплава в первый образец приводило к его быстрому охлаждению, однако это не вызывало моментальную остановку процесса инфильтрации, которая продолжалась еще довольно длительное время (20-30 сек). Это может свидетельствовать о переходе контактного режима смачивания во фронте инфильтрации к иммерсионному при проникновении последующих порций расплава. Иммерсионное смачивание происходит при полном погружении твердого тела в жидкость, когда имеется граница раздела только между твердой и жидкой фазами. В контактом смачивании участвуют 3 фазы – твердая, жидкая и газообразная. Движение фронта инфильтрации представляет собой замещение раздела фаз твердое-газообразное на твердое-жидкое, а поступление новых порций расплава происходит по уже смоченной поверхности, когда газообразная фаза не контактирует с твердой поверхностью СВС-каркаса [133]. Следует отметить, что глубина инфильтрации расплава при спутной пропитке спрессованных отдельно и уложенных вместе брикетов составила не менее 130 мм, а при встречной пропитке около 80 мм, при диаметре образцов 23 мм. Общий вид образца длиной 130 мм представлен на рисунке 4.9.



Рисунок 4.9 – СВС-кермет TiC-Al

Из рисунка 4.9 видно, что из исходных составных шихтовых брикетов в результате СВС и инфильтрации расплавом чистого алюминия, кермет имеет цельный вид. В левой части образца осталась часть сгоревшего запала, который был частично пропитан алюминием. Для оценки влияния исходной

температуры расплава, его химического состава и режима инфильтрации (спутная/встречная) на равномерность распределения металла по длине СВС-каркаса были проведены аналогичные эксперименты с чистым расплавом алюминия при $T=750^{\circ}\text{C}$, а также со сплавом Al-5%Cu при $T=900^{\circ}\text{C}$. Спутная пропитка, при которой фронт инфильтрации следует за фронтом горения, встречная инфильтрация – когда фронт инфильтрации движется в противоположном фронту горения направлении. Оценка равномерности распределения металла проводилась путем механического разделения длинного образца на относительно короткие цилиндры (длиной до 15 мм) и последовательного измерения их плотности методом гидростатического взвешивания в воде. Полученные данные представлены на рисунке 4.10.

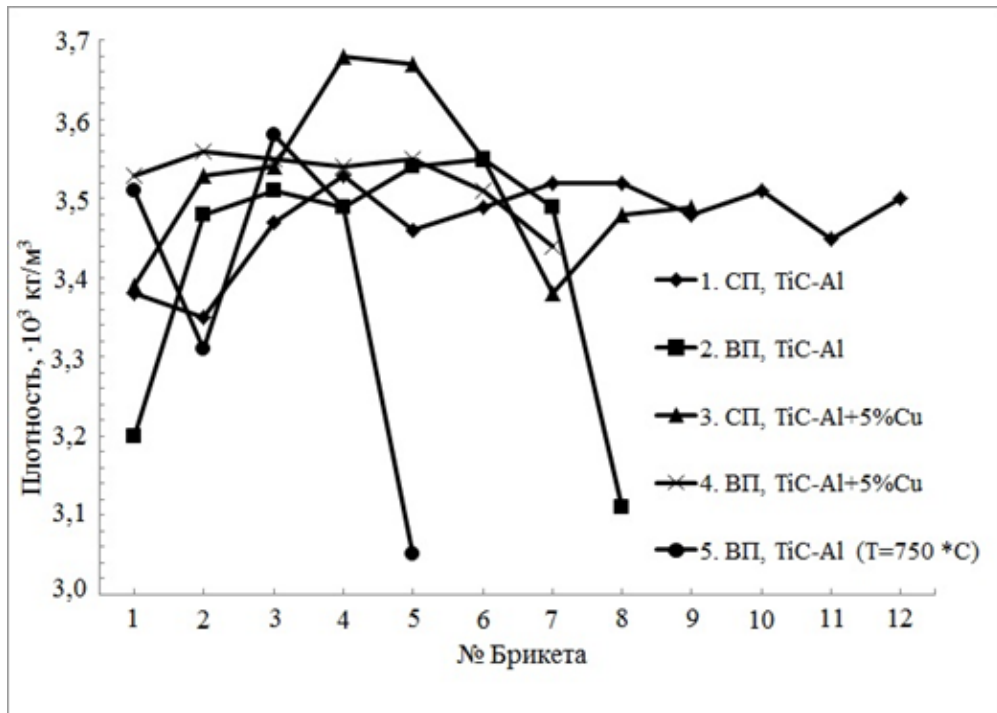


Рисунок 4.10 - Диаграмма значений плотности отдельных брикетов образца композита TiC-Al для различных режимов пропитки расплавом (СП - спутный режим пропитки; ВП – встречный режим пропитки) [117]

Из рисунка 4.10 видно, что при спутной пропитке расплавом чистого алюминия с температурой 900°C удалось пропитать 12 брикетов TiC. Добавление 5% Cu в расплав Al привело к уменьшению длины инфильтрации в спутном режиме до 9 брикетов. При встречной инфильтрации длина пропитки еще ниже и составила 8 и 7 брикетов для Al и Al+5%Cu

соответственно. Начальная температура расплава также существенно влияет на длину инфильтрации, так расплав алюминия с температурой 750°C пропитал только 5 брикетов. Крайние брикеты отличаются меньшей плотностью вследствие неполной пропитки (брикеты №7 и №8) и присутствием значительного объема алюминия снаружи 1-го брикета ввиду его контакта с ванной расплава. В целом, основная часть брикетов имела плотность около $(3,5 \pm 0,15) \cdot 10^3$ кг/м³, что свидетельствует об относительно полной пропитке (плотности 3500 кг/м³ соответствует остаточная пористость 11.5%) и равномерном распределении алюминия по длине [117].

Полученные результаты можно объяснить влиянием понижения температуры на смачиваемость и на жидкотекучесть расплава. Так как температура расплава алюминия в экспериментах составляла 900 или 750°C, то при пропитке длинной заготовки каркаса TiC, ее прилежащая к расплаву зона быстро охлаждалась из-за тепловых потерь, обусловленных потоком более холодного расплава Al. Локальное быстрое захлаживание места контакта TiC и ванны расплава могло приводить к прекращению подачи алюминия в TiC каркас за счет ухудшения смачивания. Снижение длины пропитки в случае добавления меди в алюминий связано, вероятно, со снижением жидкотекучести расплава [134].

При спутной пропитке продвигающийся вслед за волной горения фронт инфильтрации разогревался до температуры реакции СВС, которая превышает температуру кипения алюминия. В этом случае, синтезированный твердый TiC и жидкий Al контактировали при наиболее высокой температуре, развиваемой в реакционной СВС системе. Поэтому для исследования был отобран образец №6 при спутной пропитке чистым алюминием (T=900°C), в котором была достигнута максимальная температура реакционно-инфильтрационной системы TiC-Al.

Общий вид структуры среза брикета №6 (спутной пропитки) после шлифования представлен на рисунке 4.11.

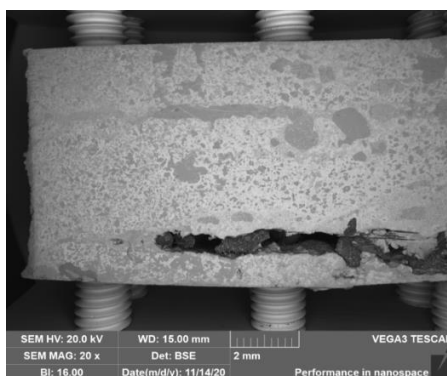
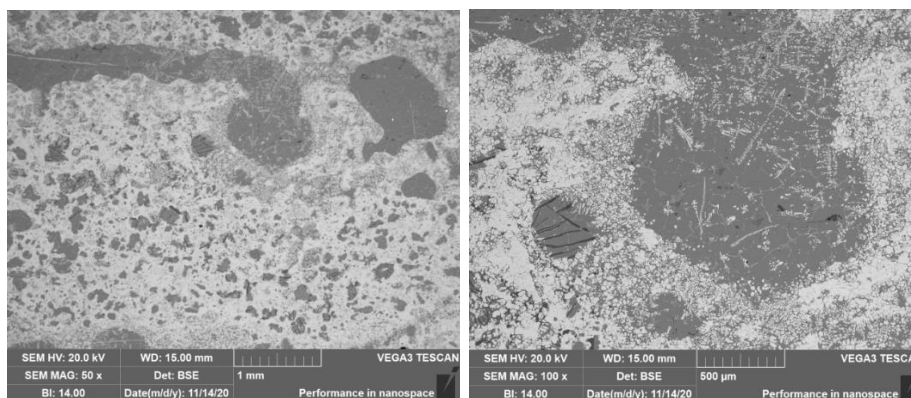


Рисунок 4.11 – Поперечное сечение образца TiC-Al (брикет №6, спутная пропитка)

Из рисунка 4.11 видно, что образец содержит обособленные участки металла, имеющие более темный цвет, в отличие от матрицы TiC более светлого оттенка. В нижней части среза имеется крупный дефект - протяженная темная полость шириной около ~0,8 мм и длиной ~15 мм, не заполненная металлом. Такая полость могла образоваться вследствие интенсивного выходящего потока парожидкостной смеси Al, при его кипении в процессе высокотемпературной СВС инфильтрации. Также присутствуют визуально различимые сравнительно крупные (~1 мм) участки металла. За исключением крупной полости и нескольких единичных пор в периферийной части образца, систематических пор на срезе не наблюдается.

Изображения микроструктуры образца, полученные с помощью электронного микроскопа, при большем увеличении представлены на рисунке 4.12.



(a)

(б)

Рисунок 4.12 – Микроструктура кермета TiC-Al (брикет №6, спутная пропитка)

Из рисунка 4.12 видно, что области алюминия могут представлять собой как большие по размеру скопления металла порядка 500-1000 мкм (рисунок 4.12(а)), так и небольшие отдельные участки с размерами 10-50 мкм (рисунок 4.12(б)). В микрометровом масштабе пор не наблюдается. Алюминием заполнены все, даже мелкие субмикронные поры между частицами каркаса [135].

Для исследования присутствия других фаз помимо TiC и Al был проведен локальный микрорентгеноспектральный анализ образца №6 композита TiC-Al (рисунок 4.13).

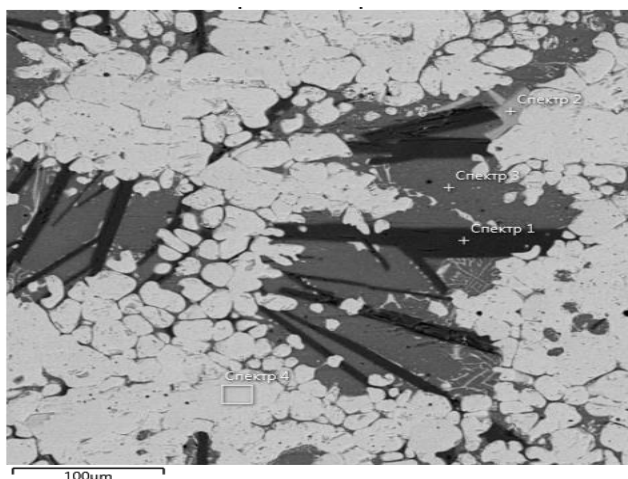
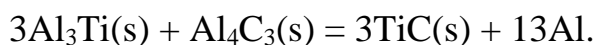


Рисунок 4.13 – Микроструктура композита TiC-Al (брикет №6, спутная пропитка)

Таблица 4.1 - Локальный микрорентгеноспектральный анализ

	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
Al, ат.%	58,11	66,38	99,77	-
Ti, ат.%	0,21	25,82	0,23	53,99
C, ат.%	40,67	3,61	-	46,01
Si, ат.%	-	4,19	-	-
O, ат.%	1,02	-	-	-
Предполагаемое соединение	Al ₄ C ₃	TiAl ₃	Al	TiC _{0.9}

На рисунка 4.13 отчетливо видны черные ровные полосы (спектр 1) длиной до 100 мкм, шириной 5-20 мкм, сосредоточенные в темно-серых участках (спектр 3). Также видны небольшие светло-серые участки (спектр 2), прилегающие к обширным белым областям с изломанной границей (спектр 4). Расшифровка отмеченных на рисунке 4.13 спектров представлена в таблице 4.1. По соотношению атомов химических элементов можно предположить, что спектр 1 соответствует фазе Al_4C_3 , спектр 2 – $TiAl_3$ с примесями C и Si, спектр 3 – практически чистому Al и спектр 4 – $TiC_{0,9}$. Дифрактограмма нетравленного образца TiC-Al в зоне 2 показала фазы TiC и Al, а протравленный образец показал незначительное содержание фаз Al_4C_3 и $TiAl_3$. Реакции, приводящие к появлению фаз Al_4C_3 и $TiAl_3$, как продуктов межфазного взаимодействия в системе TiC/Al достаточно подробно описаны в работе [45]. Синтез Al_4C_3 и $TiAl_3$ из непосредственного взаимодействия чистых реагентов Ti-C-Al описан в работе [136]. Также в работе [136] представлена возможная реакция между Al_4C_3 и $TiAl_3$, которая приводит к появлению упорядоченных отдельных частиц TiC в матрице Al, наблюдаемых на рисунке 4.6.



Можно отметить, что микроструктура композита TiC-Al имеет сходство с композитами, полученными в работах [136] и [137], методом горения систем Al-Ti-C-CuO и Al-Ti- B_4C -CuO с последующей инфильтрацией расплавом Al.

Для более точной идентификации фаз, а также количественной оценки их содержания был сделан РФА образца попутной пропитки, который подтвердил наличие фаз Al_4C_3 и $TiAl_3$ (рисунок 4.14).

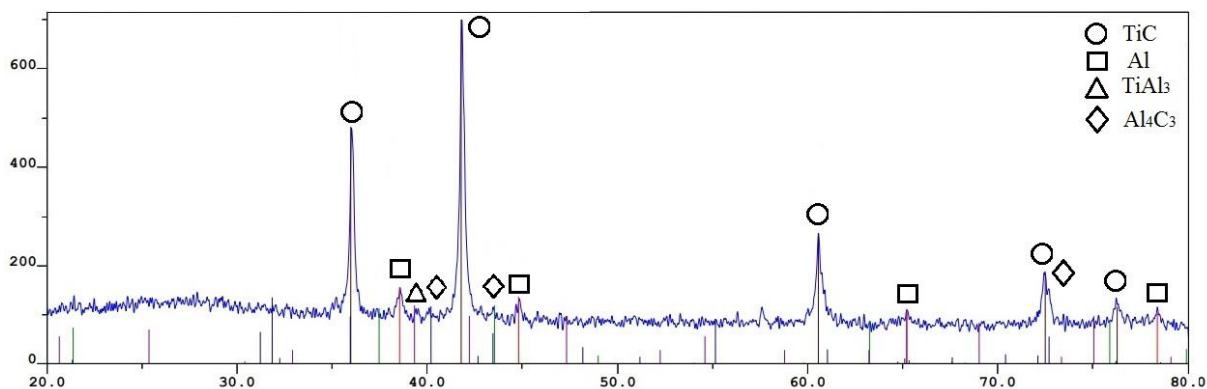
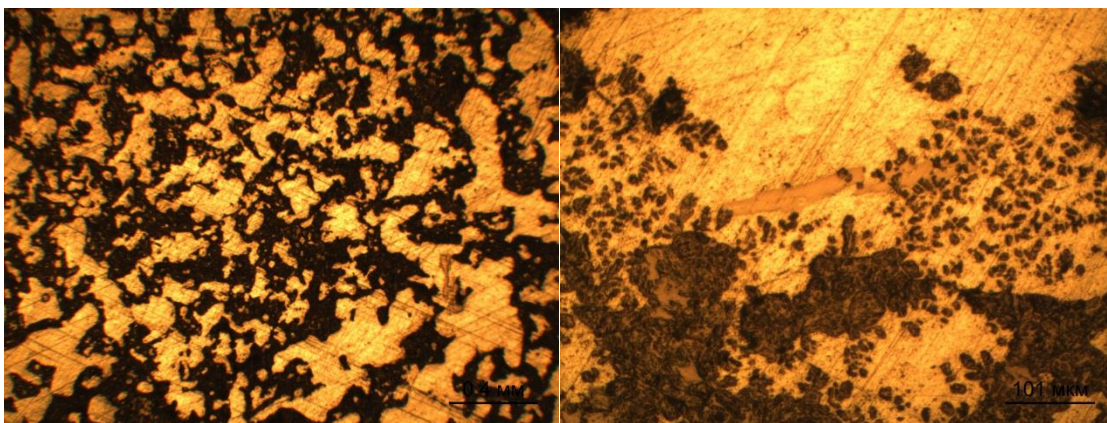


Рисунок 4.14 – Дифрактограмма образца TiC-Al
(брикет №6, спутная пропитка)

Из рисунка 4.14 видно, что основными фазами композита являются TiC и Al. Пики Al_4C_3 и $TiAl_3$ частично совпадают и имеют интенсивность, едва превышающую шумовой фон, что указывает на низкое содержание данных фаз в композите TiC-Al.

Для более глубокого понимания особенностей процесса самопроизвольной инфильтрации в СВС-каркас была также проведена инфильтрация в режиме встречной пропитки, когда волна горения запускалась с противоположной от расплава стороны. При достижении ванны расплава волной горения, т.е. полном прогорании шихты, немедленно начиналась инфильтрация расплава в СВС-каркас в сторону, обратную направлению движения фронта горения. В этом случае глубина пропитки в каркас, синтезированный из спрессованных шихтовых брикетов высотой 10 мм и диаметром 23 мм, составила ~80 мм. Образцы кермета TiC-Al, полученные в режиме встречной инфильтрации, были также исследованы с помощью оптического и электронного микроскопа. Микроструктура брикета №5 (счет брикетов от расплава) TiC-Al при встречной пропитке с помощью оптического микроскопа представлена на рисунке 4.15.

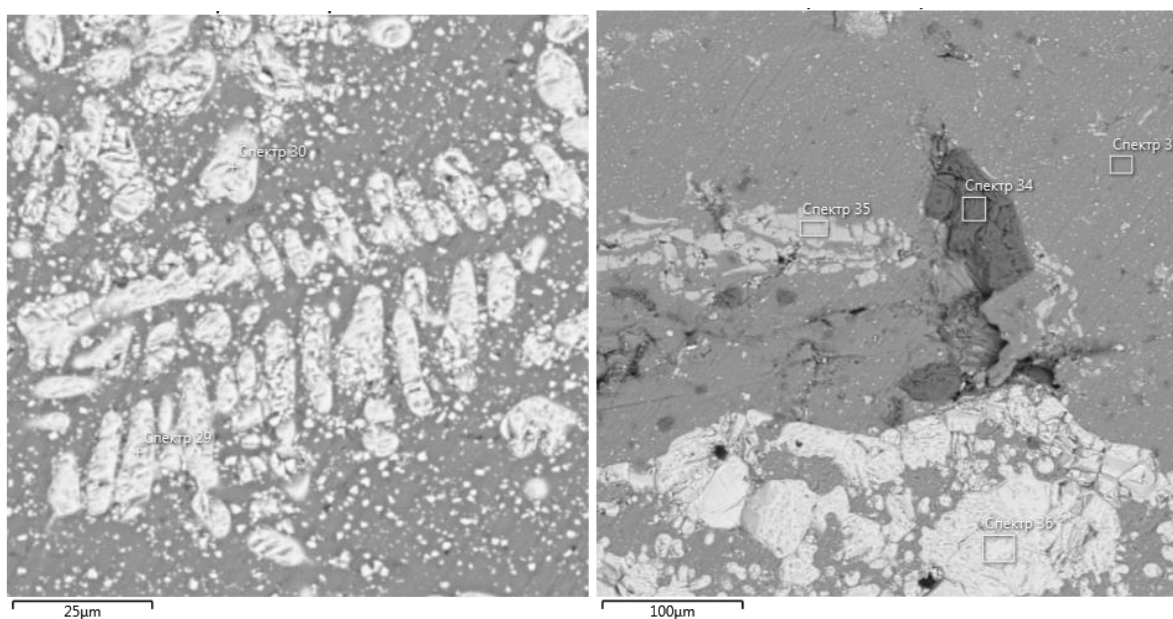


(a)

(б)

Рисунок 4.15 – Изображения микроstructures TiC-Al с оптического микроскопа (образец №5 встречной пропитки)

Из рисунка 4.15 (а,б) видно две различные области: темные области (преимущественно TiC) и светлые желтые области – Al. Основная часть TiC представляет собой соединенные между собой в единый каркас частицы, образуя пористую TiC матрицу, которая заполнена алюминием. Помимо матрицы TiC, присутствуют отдельные темные частицы размерами 5-10 мкм, распределенные в матрице Al (рисунок 4.15 (б)). Эти частицы, неоднократно наблюдаемые в СВС-керметах TiC-Al, полученных при попутной и встречной инфильтрациях, были исследованы с помощью электронного микроскопа и локального рентгеноспектрального анализа (рисунок 4.16):



(a)

(б)

	29	30	34	35	36	37
Al, % ат.	0.92	1.00	25.59	72.49	1.11	99.33
Ti, % ат.	47.55	49.91	0.14	24.73	98.89	0.67
C, % ат.	51.53	49.09	26.99	-	-	-
O, % ат.	-	-	47.28	-	-	-
Si, % ат.	-	-	-	2.77	-	-
Фаза	TiC	TiC	Al ₂ O ₃ -C	TiAl ₃	Ti	Al

Рисунок 4.16 - Локальный микрорентгеноспектральный анализ композита TiC-Al (образца №5 встречной пропитки)

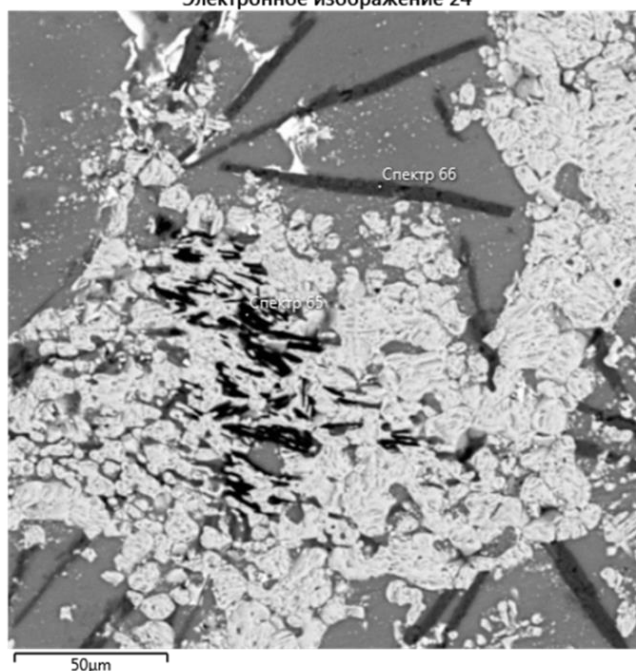
Важно отметить, что в микрометровом масштабе пустых, незаполненных металлом пор не наблюдается, что свидетельствует о высокой самопроизвольной проникающей способности расплава алюминия в СВС-каркас TiC в режиме встречной инфильтрации. Как следует из рисунка 4.16(а), светлые частицы имеют определенную пространственную ориентацию. Размеры частиц в среднем составляют 5-25 мкм, большая часть которых имеют вытянутую форму. Результаты локального микрорентгеноспектрального анализа показывают, что это карбид титана. Часть мелких частиц TiC в виде дендритов с осью первого порядка находится в металлической матрице. Подобные дендритные включения TiC в металлической матрице, согласно данным [138], наблюдались при охлаждении расплава титанового сплава Ti-6Al-4V и достижении температуры эвтектической кристаллизации после его лазерной обработки совместно с исходными частицами TiC с целью получения композита Ti-6Al-4V/TiC. Вероятно, что происхождение дендритоподобных частиц TiC в матрице Al (рисунок 4.12; рисунок 4.15 (б); рисунок 4.16 (а)) также связано с эвтектической кристаллизацией из расплава Al при его охлаждении. Из рисунка 4.16(б) видно, что в структуре композита TiC-Al присутствует практически чистый титан и Al₂O₃, при этом области данных фаз контактируют между собой. Это можно объяснить следующим. После

прохождения синтеза $Ti + C = TiC$, карбидный каркас остывал на воздухе в течение нескольких секунд, пока волна горения достигла брикета №1, запустившего процесс инфильтрации расплава, фронт которого достиг брикета №5 спустя несколько секунд. Суммарное время (~ 10 с), когда СВС-каркас №5 остывал и окислялся на воздухе, на поверхности пор и капилляров TiC-каркаса образовывались соединения TiN и TiO_2 . При поступлении нагретого инфильтруемого расплава алюминия, вероятно, происходила реакция $TiO_2 + Al = Al_2O_3 + Ti$. Затем остывание системы происходило в термодинамически устойчивом состоянии с присутствием алюминия.

Как было описано выше, инфильтрация расплава Al начинается с прогорания брикета №1, контактирующего с ванной расплава. Этот брикет является последним на пути движения волны СВС, и, одновременно, первым на пути инфильтрации алюминием. Особенностью данного брикета TiC является то, что этот каркас имеет максимальную температуру, достигнутую в результате СВС, а расплав алюминия, находящийся в контакте с каркасом, имеет минимальную в рамках проводимого эксперимента температуру ($T=900^\circ C$). В результате интенсивной инфильтрации сравнительно холодного алюминия сразу после окончания СВС TiC, ожидаемо, что высокотемпературные процессы взаимодействия, рекристаллизации, спекания частиц TiC между собой в каркасе будут резко замедлены, и даже остановлены.

Исследование микроструктуры показало, что в полученном брикете №1 TiC-Al присутствует непрореагировавший графит (рисунок 4.17).

Электронное изображение 24



Хим.элемент	Спектр 65	Спектр 66
Al, % ат.	1,10	53,40
Ti, % ат.	2,59	0,32
C, % ат.	91,82	46,15
Si, % ат.	0,13	0,13
O, % ат.	4,37	-
Сумма	100,00	100,00
Предполагаемая фаза	C	Al₄C₃

Рисунок 4.17 – Микроструктура TiC-Al (Брикет №1, встречная инфильтрация)

Из рисунка 4.17 видно, что внутри светлой области TiC присутствуют черные участки, идентифицированные как чистый углерод (спектр 65). Часть углерода, растворенного в Al, привела к образованию Al₄C₃ (спектр 66). Углерод, оставшийся в свободном виде, возможно, не успел прореагировать с Ti в процессе СВС, так как поступивший холодный Al резко снизил температуру брикета, остановив реакцию синтеза. Растворение углерода в алюминии не произошло, вероятно, из-за низкой температуры, а также ввиду

защитной оболочки TiC, препятствовавшей непосредственному контакту C и Al.

Согласно расчетным и экспериментальным данным ряда работ [139;140], время растворения графита диаметром порядка 15 мкм (что равно среднему размеру частиц графита C-2) в жидком титане составляет около 1 секунды, что приблизительно соответствует времени существования жидкой фазы титана при СВС карбида титана. Приблизительно такое же время занимает процесс горения брикета массой 10 г ($D = 23$ мм, $h = 10$ мм), по окончании которого сразу происходит интенсивное заполнение пор образовавшегося СВС-каркаса холодным расплавом алюминия. В процессе пропитки расплавом температура каркаса резко снижается, вследствие теплообмена с более холодным расплавом. Следовательно, высокая скорость инфильтрации расплава алюминия в поры горячего СВС-каркаса приводит к резкому замедлению процессов фазо- и структурообразования в каркасе, оставляя часть реагентов непрореагировавшими.

Таким образом, схема № 4 с составными шихтовыми брикетами, плотно уложенными в песке, по сравнению с предыдущими, существенно повысила стабильность получения цельных СВС-керметов TiC-Al, сохраняющих начальную геометрическую форму и имеющих минимальные внешние дефекты структуры. Это позволило провести достаточно достоверные исследования структуры, фазового состава и физико-механических свойств керметов TiC-Al, полученных в режиме спутной и встречной инфильтрации. Было установлено глубокое самопроизвольное проникновение расплава Al в пористо-капиллярную структуру СВС-каркаса TiC, а также ограниченное химическое взаимодействие между Al и TiC, которое может указывать на химическую природу смачивания. Недостатком данного способа является трудоемкость получения требуемого количества одинаковых шихтовых брикетов и сложность обеспечения плотного контакта между отдельными шихтовыми брикетами, которые склонны смещаться относительно друг друга на этапе подготовки эксперимента и в процессе горения. Неплотный контакт

между брикетами приводит к разрыву пористо-капиллярной структуры составного СВС-каркаса, в результате чего инфильтрация расплава существенно ухудшается в месте разрыва между брикетами, вплоть до полного прекращения.

4.1.3 Метод шихты в насыпном виде

Для решения проблемы неплотного контакта между брикетами при получении длинномерных СВС-керметов была опробована возможность синтеза не сборного составного, а единого, цельного СВС-каркаса путем использования шихты в насыпном виде. Чтобы обеспечить цилиндрическую форму будущего каркаса, шихта насыпалась в цилиндрический полый стакан, сделанный из одного слоя бумаги. Наполненный шихтой стакан помещался на песок, в котором, как и в предыдущей схеме № 4, было приготовлено углубление для расплава металла, который должен был контактировать с одним концом шихтовой заготовки. Принципиальная схема № 5 показана на рисунке 4.18.

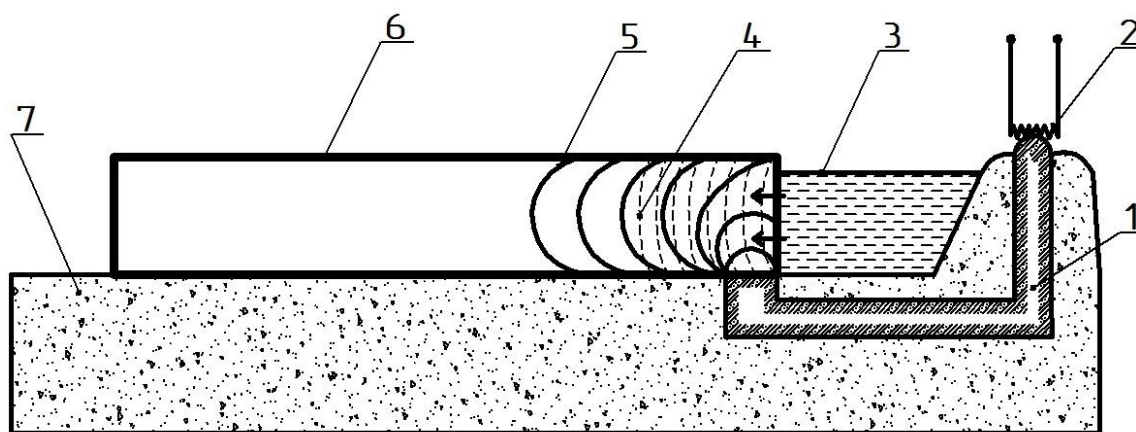


Рисунок 4.18 – Схема № 5 получения композита TiC-Al методом СВС с пропиткой:
 1 – запальная смесь, 2 – спираль накаливания, 3 – расплав Al при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 – фронт инфильтрации расплавом, 5 – фронт горения, 6 – цилиндрическая шихтовая заготовка смеси Ti-C, 7 – песок [135]

При инициировании горения посредством запальной смеси (1) и электрической спирали (2) СВС волна начинает движение по цилиндрической шихтовой заготовке (6) со стороны расплава алюминия (3), что вызывает самопроизвольное проникновение расплава в прогоревшую часть заготовки и

дальнейшее движение фронта инфильтрации (4) вслед за движением фронта горения (5) (рисунок 4.18). В этом случае, более быстро двигающийся фронт инфильтрации, как правило, настигает фронт горения, что приводит к интенсивному перегреву части алюминия с последующим его кипением. Такое кипение наблюдается в виде визуальных парожидкостных струй, выходящих из заготовки. Данный режим характеризуется максимально высокими температурами каркаса TiC и расплава Al.

Внешний вид габаритного образца, полученного по схеме № 5, показанной на рисунке 4.18, представлен на рисунке 4.19 (а):

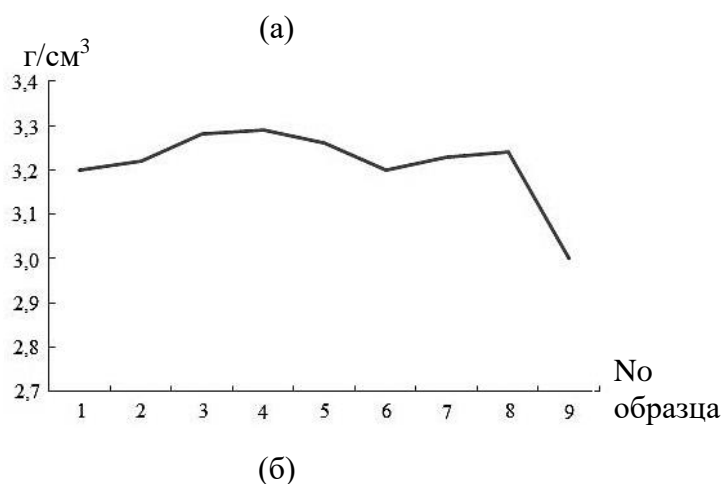
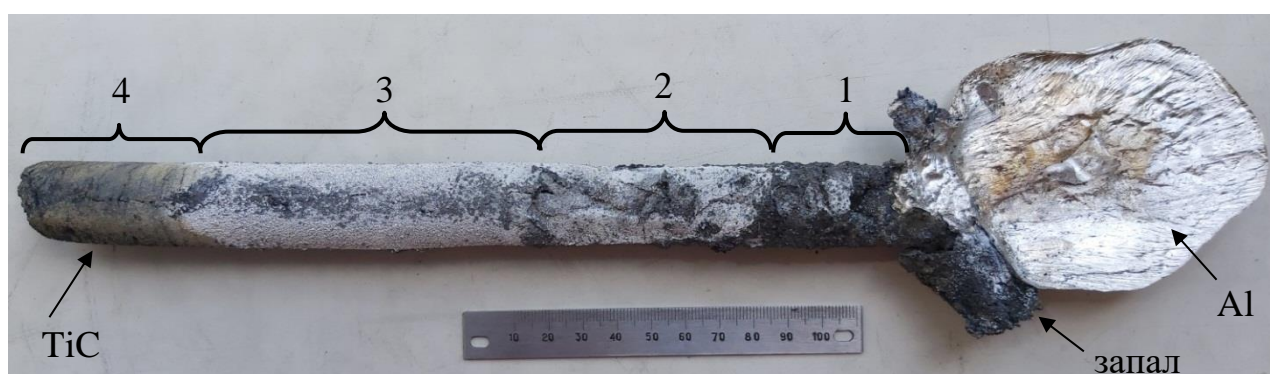


Рисунок 4.19 – (а) Общий вид СВС образца TiC-Al после инфильтрации расплавом Al и условно выделенные участки по длине образца; (б) распределение плотности по длине TiC-Al кермета [135]

Из рисунка 4.19 (а) видно, что на образце визуально можно выделить 4 участка с характерными отличиями. Участок 1, длиной около 30-40 мм выделяется более темным цветом и частичной деформацией каркаса, особенно в зоне, контактирующей с кристаллизованным алюминием. На данном участке сравнительно холодный алюминий с исходной температурой 900°C начинал

впитываться в горящий образец, температура которого, как упоминалось выше, сразу после прохождения волны горения может достигать $\sim 2900^{\circ}\text{C}$. При движении фронта инфильтрации сразу вслед за волной горения между расплавом алюминия и синтезированным TiC-каркасом существует температурный градиент, который уменьшается при отдалении от ванны расплава вследствие нагрева алюминия. Таким образом, участок 1 можно назвать зоной прогрева расплава, на выходе из которой жидкий алюминий, вероятно, имел температуру близкую к температуре кипения. Участок 2 отличается от участка 1 появлением белого налета на образце, который появился благодаря усилившемуся процессу окисления алюминия на поверхности образца, что, вероятно, может быть следствием начавшегося кипения алюминия в прифронтной области инфильтрации. Также на данном участке можно заметить единичные крупные поры, которые могли образоваться в результате выделения парожидкостных струй кипящего Al. Общим для участков 1 и 2 являются наличие структурных дефектов в виде небольших трещин, сравнительно крупных пор и раковин, а также сохранение диаметра цилиндра (22 мм). Участок 3 отличается отсутствием структурных дефектов увеличенным диаметром 24 мм. При этом по всей длине участка 3 также наблюдается белый налет, который заканчивается на границе 3 и 4 участка. Участок 4 не имеет структурных дефектов и не имеет белого налета, что может свидетельствовать об отсутствии здесь следов алюминия. Желтый цвет участка 4 говорит о наличии на поверхности образца кермета следов нитрида титана TiN, образовавшегося в процессе остывания на воздухе. Если принять конец участка 3 за предельную глубину проникновения расплава алюминия, то можно оценить общую длину прохождения фронта инфильтрации расплава Al в ~ 200 мм. Стоит также отметить, что на момент окончания процесса инфильтрации оставалось значительное количество расплава алюминия, способного пропитаться в поры TiC, а также видно, что крайний участок 4 имеет длину порядка 50 мм образца, который мог быть также заполнен расплавом алюминия, однако инфильтрация прекратилась по

инным причинам. Одной из причин, вероятно, могло быть снижение уровня расплава металла ниже точки контакта с СВС-каркасом, через которую проходила инфильтрация. Поэтому максимальная глубина самопроизвольной инфильтрации расплава алюминия в СВС-каркас TiC будет далее подробнее изучена.

С целью оценки достоверности наблюдаемых признаков начала кипения алюминия при инфильтрации можно оценить температуру инфильтруемого расплава алюминия простейшей теоретической моделью. Учитывая сравнительно высокую теплопроводность металлического расплава и керамического каркаса, а также тонкие поры (50-200 мкм) и приблизительно такого же размера перегородки СВС-каркаса, можно принять, что теплообмен между расплавом металла и каркасом при инфильтрации происходит одномоментно и полностью, приводя всю систему «расплав-каркас» к новой равновесной температуре. Тогда, если пренебречь тепловыми потерями в окружающую среду, то при пористости СВС-каркаса из TiC в 50%, тепловой баланс системы «расплав-каркас» после инфильтрации можно представить следующим образом:

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_2, \quad (4.1)$$

$$m_1 \cdot c_1 (T_2 - T_{\text{равн}}) = m_2 \cdot c_2 (T_{\text{равн}} - T_1), \quad (4.2)$$

где ΔQ_1 – изменение энергии СВС-каркаса (охлаждение), Дж; ΔQ_2 – изменение энергии расплава металла (нагрев), Дж; m_1 и m_2 – масса каркаса и расплава металла, соответственно, г; c_1 и c_2 – теплоемкость каркаса (TiC) и расплава металла (Al), Дж/(г·°C); T_2 – начальная температура каркаса сразу после СВС, °C; T_1 – начальная температура расплава металла перед инфильтрацией, °C; $T_{\text{равн}}$ – равновесная температура системы «расплав-каркас» после теплообмена между алюминием и TiC, °C.

Выразим из выражения (4.2) равновесную температуру $T_{\text{равн}}$:

$$T_{\text{равн}} = \frac{m_1 \cdot c_1 \cdot T_2 + m_2 \cdot c_2 \cdot T_1}{m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2}, \quad (4.3)$$

Последовательный расчет равновесных температур условно дискретных участков равной длины (10 мм), принимая начальную температуру расплава в каждом следующем участке как равновесную температуру предыдущего участка, показывает рост температуры расплава алюминия по мере его движения вглубь каркаса TiC, который можно изобразить графически на рисунке 4.20.

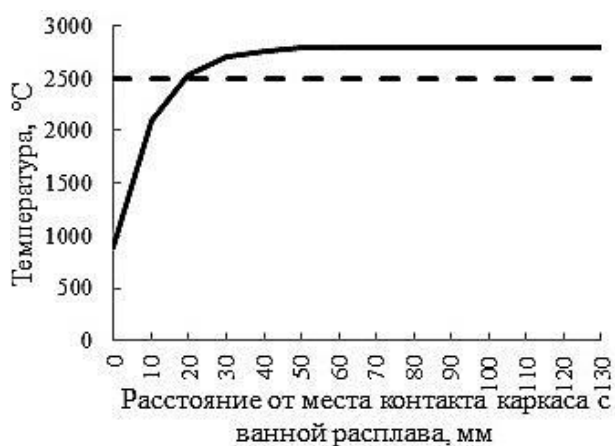


Рисунок 4.20 – Расчетная температура расплава алюминия

При расчете принимались следующие значения входящих в формулу (4.3) величин: $m_1 = 10,18$ г; $m_2 = 4,78$ г; $c_1 = 0,92$ Дж/(°C·г); $c_2 = 1,18$ Дж/(°C·г); $T_1 = 900$ °C; $T_2 = 2800$ °C [9, 142, 143].

Из рисунка 4.20 видно, что инфильтруемый расплав алюминия достигает температуры кипения алюминия $T_{\text{кип}} \sim 2500$ °C на участке от 30 до 40 мм, что подтверждает визуально наблюдаемые признаки начала кипения на данном участке образца.

Полученный кермет TiC-Al общей длиной 200 мм был механически разделен на 9 приблизительно равных цилиндрических образцов длиной 23 ± 2 мм каждый. Определив плотность каждого методом гидростатического взвешивания в воде, был получен график распределения плотности по длине кермета (рисунок 4.19 (б)). По графику видно довольно равномерное распределение плотности по длине образца со средним значением $3,25 \pm 0,05$

г/см³. Резкое падение плотности на последнем участке связано с неполной пропиткой расплавом, который сосредоточился в центральной части поперечного сечения каркаса, оставив периферийные области незаполненными.

Важно отметить, что предельная глубина самопроизвольной инфильтрации расплава, достигнутая при данной схеме и используемых материалах, является важным параметром разрабатываемой технологии, которая может ограничивать максимально возможные размеры и формы создаваемых заготовок из СВС-кермета. Поэтому эксперимент был повторен в несколько ином виде. Шихта Ti-C в насыпном виде была загружена в два бумажных стакана диаметрами 23 мм, которые были размещены в песке перпендикулярно друг к другу так, что общая длина каркаса составляла около 450 мм. Внешний вид полученного углового образца после пропитки представлен на рисунке 4.21:



Рисунок 4.21 – Общий вид углового образца TiC-Al после СВС с пропиткой

Из рисунка 4.21 видно, что глубина инфильтрации чистого алюминиевого расплава достигла приблизительно 300 мм. Также можно отметить, что первый участок каркаса (с остатком застывшего объема алюминия) имеет

черный цвет с белым налетом, интенсивность которого нарастает первые 30-40 мм. Далее каркас преимущественно имеет белый оттенок, который постепенно переходит в желтоватый цвет (в углу каркаса). После изгиба на длине около 40-50 мм видны последние остатки белого налета, после чего оттенок каркаса становится желтым и с небольшими участками черного цвета. По наличию белых пятен можно проводить первичную оценку о проникновении алюминия в соответствующую часть каркаса. Однако поперечный скол участка на расстоянии 300 мм от ванны расплава, имеющий преимущественно желтый оттенок показал наличие неравномерности на сечении образца, характерное для неравномерной пропитки (рисунок 4.22):



Рисунок 4.22 – Сечение углового образца TiC-Al на расстоянии 300 мм от расплава

Из рисунка 4.22 видно, что на поперечном сколе верхняя часть каркаса преимущественно черного цвета, что указывает на отсутствие заметного количества алюминия в этой части каркаса TiC. Осевая часть достаточно четко

выделяется серым цветом, который в самом низу переходит в серебристый цвет, схожий с цветом алюминия. Для сравнительного анализа микроструктуры были взяты сечения образцов на расстоянии 40 мм и 300 мм от расплава алюминия. Изображения, полученные с помощью электронного микроскопа, представлены на рисунке 4.23:

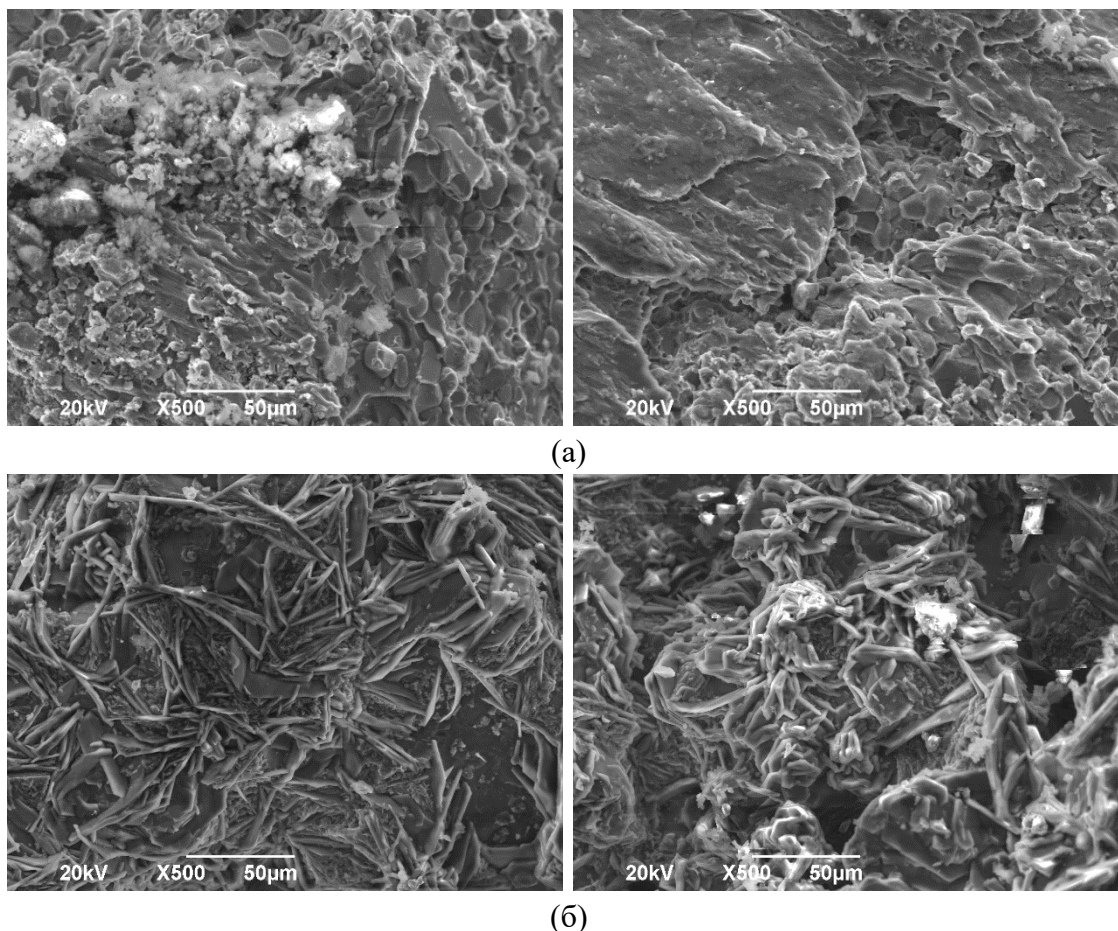


Рисунок 4.23– Микроструктура углового образца TiC-Al на расстоянии 40 мм (а) и 300 мм (б) от расплава Al

Из рисунка 4.23 видны существенные различия в микроструктуре пропитанного образца TiC-Al на 40 мм и 300 мм. На участке 40 мм просматривается характерная картина зерен карбида титана, пропитанных алюминием. На участке 300 мм преимущественно наблюдаются вытянутые разнонаправленные пластины с длиной от 10 до 50 мкм и шириной около 1-5 мкм. При этом можно отметить, что количество зерен TiC существенно меньше, по сравнению с микроструктурой на участке 40 мм. РФА скола на участке 300 мм представлен на рисунке 4.24:

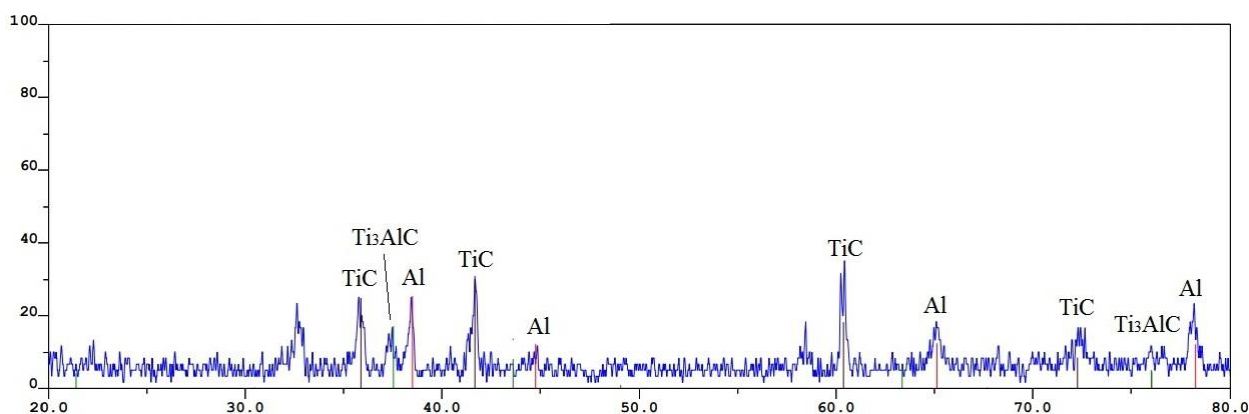


Рисунок 4.24 – Дифрактограмма скола углового образца TiC-Al на расстоянии 300 мм от расплава Al

Из дифрактограммы видно, что пики TiC и Al смещены, что указывает на изменение стехиометрии TiC_x ($x < 1$), и на изменение химического состава алюминия. Также видно появление пиков соединения Ti_3AlC , которое могло появиться в результате высокотемпературного взаимодействия между TiC и инфильтруемым расплавом Al. Появление фазы Ti_3AlC , как продукта взаимодействия между частицами TiC и Al при температуре до 1273 К также показано в работе [144]. В целом, данные на рисунках 4.23 и 4.24 указывают на активное химическое взаимодействие между TiC и Al, однако без их полного превращения.

В условиях интенсивных теплопотерь в окружающую среду самопроизвольная инфильтрация в СВС-каркас в значительной степени зависит от скорости остывания, так как при снижении температуры каркаса происходит резкое ухудшение его смачивания расплавом металла, вплоть до полного несмачивания. В таких условиях масштабный фактор играет значительную роль, поэтому для оценки глубины пропитки в зависимости от размеров прямого СВС-каркаса были проделаны соответствующие эксперименты на шихтовых заготовках разных диаметров. Зависимость глубины инфильтрации расплава Al в СВС-каркас TiC от диаметра каркаса можно оценить по таблице 4.2:

Таблица 4.2 – Глубина инфильтрации расплава алюминия в прямой СВС-каркас TiC

Диаметр СВС-каркаса, мм	Глубина пропитки, мм
6	До 10
13	160
23	250-300

Из таблицы 4.2 видно, что с увеличением диаметра СВС каркаса с 6 до 23 мм глубина пропитки растет с ~10 до 250-300 мм. Иными словами, с ростом диаметра в ~4 раза, глубина инфильтрации увеличилась в 25-30 раз.

4.1.4 Механические свойства СВС-керметов TiC-Al

Для исследования механических свойств полученных СВС-керметов TiC-Al, образцы были механически обработаны и подготовлены путем шлифования. Измерения микротвердости гетерогенного композита TiC-Al позволили уточнить характерные составные фазы кермета, выявленные при исследовании микроструктуры образца №6, полученного спутной пропиткой чистым алюминием ряда СВС-каркасов (рисунок 4.25).

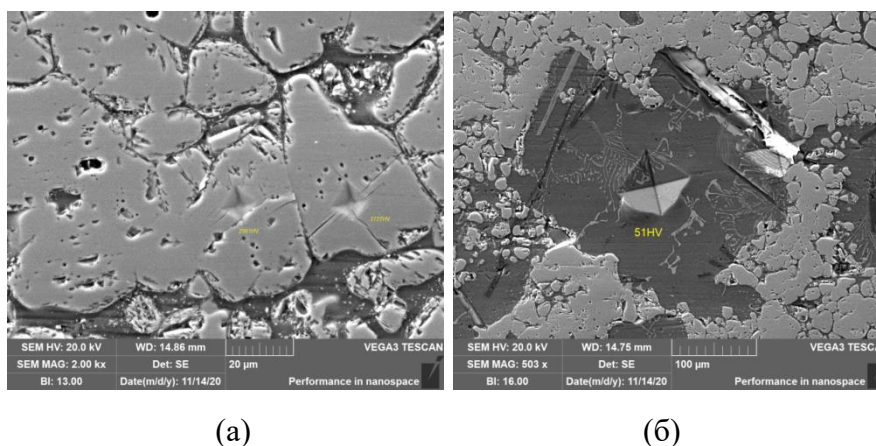


Рисунок 4.25 – Микротвердость композита TiC-Al

Как видно из рисунка 4.25 (а), микротвердость светлых зерен составляет 2981 HV и 2727 HV, что соответствует фазе TiC. Более темный участок, на рисунке 4.25 (б) имеет твердость 51 HV, что характерно для алюминия.

Образцы TiC-Al с № 4 по № 9 (т.е. из средней части длинного образца), полученные методом спутной пропитки плотно уложенных шихтовых брикетов, были исследованы на прочность сжатия. Типовые результаты

испытаний цилиндрических образцов с диаметром 24 мм и высотой 9-10 мм, полученных во всех вышеописанных экспериментах, представлены на рисунке 4.26.

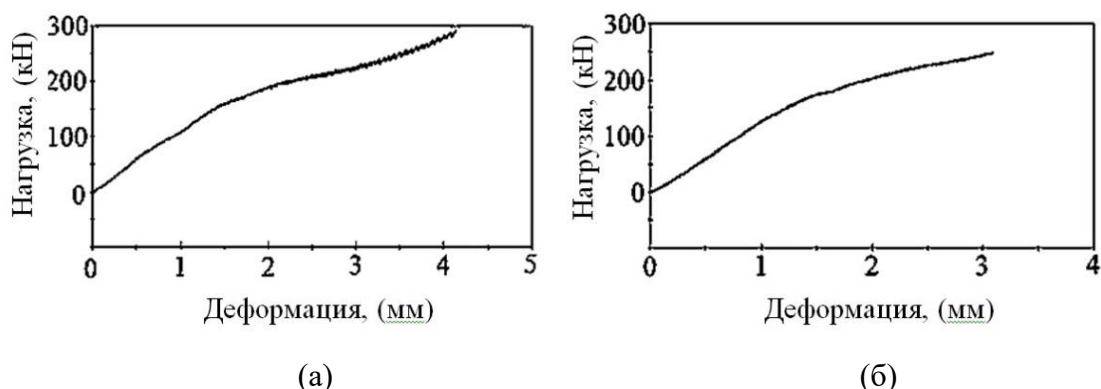


Рисунок 4.26 – Кривые нагружения композитов TiC-Al: (а) – встречная пропитка, Al+5%Cu, T=900°C; (б) – спутная пропитка, Al, T=750°C [117]

Характер зависимости нагрузки от деформации аналогичен алюминию и его сплавам, с отличием в том, что при относительной деформации 11-16% наблюдается резкий рост деформации, сопровождающийся появлением крупных трещин в образце. Этот момент был принят за предел прочности для образцов кермета: 330-390 МПа (150-180 кН по рисунку 4.26). Однако дальнейший рост нагрузки показывает, что образец продолжает деформироваться, сохраняя несущую способность вплоть до 500-650 МПа (250-290 кН). Это свидетельствует о значительной прочности полученных образцов кермета TiC-Al, при том, что предел прочности на сжатие чистого алюминия марки А7 составляет 75 МПа [145]. Такое поведение образцов кермета TiC-Al обусловлено, по-видимому, тем, что после разрушения каркаса TiC, частицы TiC, усвоенные расплавом Al при пропитке, придают матрице Al повышенную прочность. Режим пропитки, добавка 5% Cu к Al, температура расплава Al не оказывают существенного влияния на прочность сжатия полученных образцов кермета TiC-Al.

4.2 Получение СВС-керметов Ti_3AlC_2-Al

Первым этапом получения СВС-керметов по разрабатываемой в настоящей работе технологии является синтез пористого СВС-каркаса

требуемого фазового состава. СВС двойной фазы TiC из исходных элементных порошков Ti и C не вызывает технологических затруднений, так как исходный состав реагентов отличается относительной простотой, а фазовый состав получаемого СВС-продукта представлен практически чистым TiC, который в виде спеченных между собой частиц 5-10 мкм образует жесткий каркас. Отличительной особенностью СВС-каркасов из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 является более сложный фазовый состав, обусловленный стадийным процессом образования фаз и структур, растянутым по времени в течение нескольких секунд после завершения активного горения. Оптимизированные по структуре СВС-каркасы в данной работе, как правило, содержат следующие фазы: Ti_3AlC_2 , TiC, $TiAl_x$. По литературным данным [21, 112] последние две двойные фазы образуются в процессе СВС первыми, в виде расплава $TiAl_x$ и частиц TiC, из взаимодействия которых на втором этапе возникает тройная фаза Ti_3AlC_2 . После охлаждения более тугоплавкие фазы TiC и Ti_3AlC_2 остаются сплавленными недореагировавшим интерметаллидным сплавом $TiAl_x$. Такие микроструктурные и фазовые отличия от простых TiC-каркасов обуславливают отличия МАХ-фазных каркасов по макроструктуре и механическим свойствам, которые важны при использовании каркасов в качестве заготовок для инфильтрации расплавом металла. Например, Ti_3AlC_2 -каркасы обладают повышенной прочностью по сравнению с TiC-каркасами, а также отличаются жесткостью при самопроизвольной инфильтрации, позволяющей им сохранять исходную геометрическую форму, находясь в расплаве металла. Другим важным отличием является меньшая, по сравнению с СВС-системой Ti+C, температура горения системы $3Ti+1Al+2C$, которая составляет около $1800^\circ C$ [146]. При этом, чтобы процесс структурообразования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 завершился полностью, горячий СВС-каркас необходимо выдержать в течение нескольких секунд (от 6 до 8 секунд), прежде чем проводить инфильтрацию расплавом металла. Во-первых, такая выдержка должна быть небольшой для предотвращения переохлаждения каркаса, в котором скорость и полнота структурообразования Ti_3AlC_2

существенно снижается при уменьшении температуры. Например, традиционными методами реакционного спекания, синтез Ti_3AlC_2 при температурах 1100-1450°C занимает от нескольких минут до часа. [147, 148]. Во-вторых, преждевременное поступление химически активного расплава металла в поры СВС-каркаса может привести к нежелательному химическому взаимодействию между металлом и промежуточными СВС-продуктами (Ti , $TiAl_x$, TiC_x), что также может помешать завершению структурообразования и получения конечного продукта - Ti_3AlC_2 [113, 117]. Поэтому при выборе методики получения СВС-керметов на основе Ti_3AlC_2 необходимо обеспечить возможность выдерживания паузы между окончанием СВС и моментом контакта с расплавом металла, а также возможность регулировать продолжительность такой паузы. На основе проведенных экспериментов наиболее предпочтительной схемой получения относительно небольших СВС-керметов Ti_3AlC_2-Al была выбрана схема, представленная на рисунке 4.7. А для получения длинномерных керметов выбрана схема, показанная на рисунке 4.18, которая была доработана с учетом особенностей синтеза Ti_3AlC_2 .

4.2.1 Метод прессованных шихтовых брикетов

По методике, описанной в главе 3, готовили оптимизированную смесь в молярном соотношении $3Ti+1Al+2C$ из порошков титана марки ТПП-7, алюминия марки ПА-4 и графита марки С-2, обеспечивающих синтез СВС-каркасов с наименьшим количеством структурных дефектов и наибольшим содержанием Ti_3AlC_2 [121]. Небольшие цилиндрические образцы кермета Ti_3AlC_2-Al получали прессованием шихты в виде брикетов диаметром $d = 23$ мм и высотой $h = 10$ мм, которые размещали на дне тигля (не более 1-2 брикетов). Расплав алюминия (или сплава на основе алюминия) заливался в тигель с прогоревшим брикетом СВС-каркаса спустя определенную паузу. При выдерживании паузы СВС-каркас довольно быстро остывал, что могло существенно повлиять на смачиваемость и возможность самопроизвольной инфильтрации.

Для экспериментального выявления факторов, влияющих на возможность инфильтрации, ее полноту и наличие Ti_3AlC_2 после пропитки были проведены серии испытаний, результаты которых представлены в таблице 4.3. Факт пропитки определялся визуально, а полнота пропитки - путем измерения плотности образца после эксперимента. Присутствие Ti_3AlC_2 в полученном кермете устанавливали с помощью исследования микроструктуры скола образца и РФА.

Таблица 4.3 – Возможность самопроизвольной инфильтрации, плотность и пористость композита, наличие Ti_3AlC_2 в зависимости от состава и температуры инфильтрируемого сплава и паузы перед инфильтрацией

Расплав	$T_{расп}$, °C	Пауза, с	Наличие пропитки	Плотность кермета, г/см ³	Фазовый состав кермета
Al	750	3	Есть	3,15-3,21	TiC, Al, TiAl ₃
	750	5	Есть		
	750	7	Есть		
	750	8	Нет	-	-
	900	8	Есть	3,16	TiC, Al, TiAl ₃
	900	10	Нет	-	-
Al+12%Si	700	7	Есть	3,22-3,30	TiC, Ti ₃ AlC ₂ , Al, Si
	700	8	Есть		
	700	10	Есть		
	750	8	Есть		
Al+32%Cu	700	8	Есть	3,45-3,61	TiC, Ti ₃ AlC ₂ , Al, TiAl ₃ , CuAl ₂
Al+2%Mg	750	8	Нет	-	-

По таблице 4.3 видно, что на возможность самопроизвольной инфильтрации влияет, главным образом, временная пауза, выдерживаемая после окончания горения и перед началом инфильтрацией, а также химический состав расплава, в то время как влияние начальной температуры

расплава в пределах 700-900°C на возможность самопроизвольной пропитки менее выражено. При паузе ~8 с расплав Al прекращает инфильтроваться в каркас Ti_3AlC_2 , при этом повышение температуры расплава с 700 до 900°C позволяет осуществлять пропитку, однако дальнейшее увеличение паузы до 10 с приводит к отсутствию самопроизвольной инфильтрации. Зависимость между самопроизвольной инфильтрацией и паузой можно объяснить повышением угла смачивания из-за снижения температуры каркаса и/или повышения содержания оксидных и нитридных пленок на поверхности каркаса, остывающего на воздухе. Во всех случаях инфильтрованный чистый алюминий разлагает фазу Ti_3AlC_2 на TiC и $TiAl_3$, что в дальнейшем подтвердилось отсутствием этой фазы при исследовании микроструктуры и РФА пропитанных образцов. Легированные эвтектические сплавы Al-12%Si и Al-32%Cu самопроизвольно впитываются при более низкой температуре расплава (700°C) при паузе 8 с, и, в отличие от чистого алюминия, обеспечивают в значительной степени сохранность МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , что соответствует литературным данным [45].

С целью исследования скорости остывания СВС-каркаса на воздухе была проведена термометрия процесса СВС Ti_3AlC_2 без инфильтрации расплавом с помощью вольфрам-рениевой термопары, помещенной внутрь порошкового брикета. На рисунке 4.27 представлена термограмма процесса СВС Ti_3AlC_2 с указанием областей наличия МАХ-фазы и возможности осуществления самопроизвольной инфильтрации расплавом алюминия на воздухе.

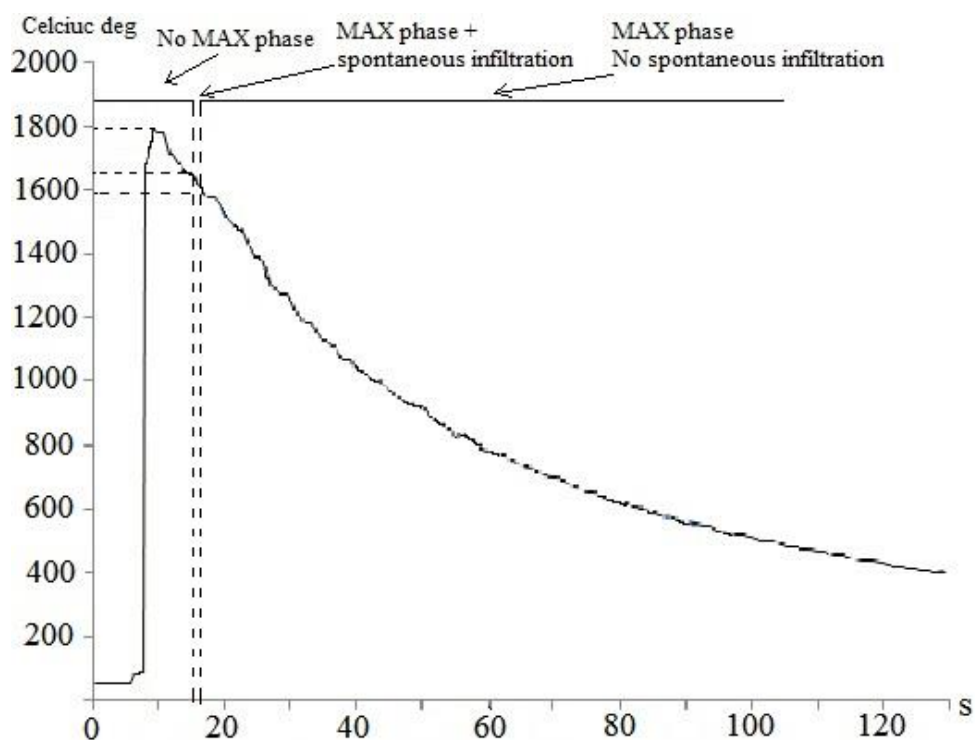


Рисунок 4.27 – Термограмма процесса СВС-каркаса Ti_3AlC_2

Из рисунка 4.27 видно, что температура при воспламенении и начале СВС резко возрастает и достигает максимального значения $\sim 1795^\circ C$, после чего плавно снижается из-за остывания сгоревшего образца на воздухе. Из графика охлаждения (рисунок 4.27), а также таблицы 4.2 можно заключить, что для завершения формирования МАХ-фазы и получения неравновесного композита Ti_3AlC_2-Al путем самопроизвольной инфильтрации необходимо выдерживать паузу в 7-8 с, что соответствует температуре каркаса $1590-1650^\circ C$. Выполнение пропитки с паузой менее 7 с после окончания СВС, вероятно, не позволит завершиться процессу образования Ti_3AlC_2 .

Исследование микроструктуры сколов полученных образцов СВС-керметов, выполненное при помощи сканирующего электронного микроскопа, позволило обнаружить МАХ-фазу по ее ламинатному (пластинчатому) строению (рисунок 4.28):

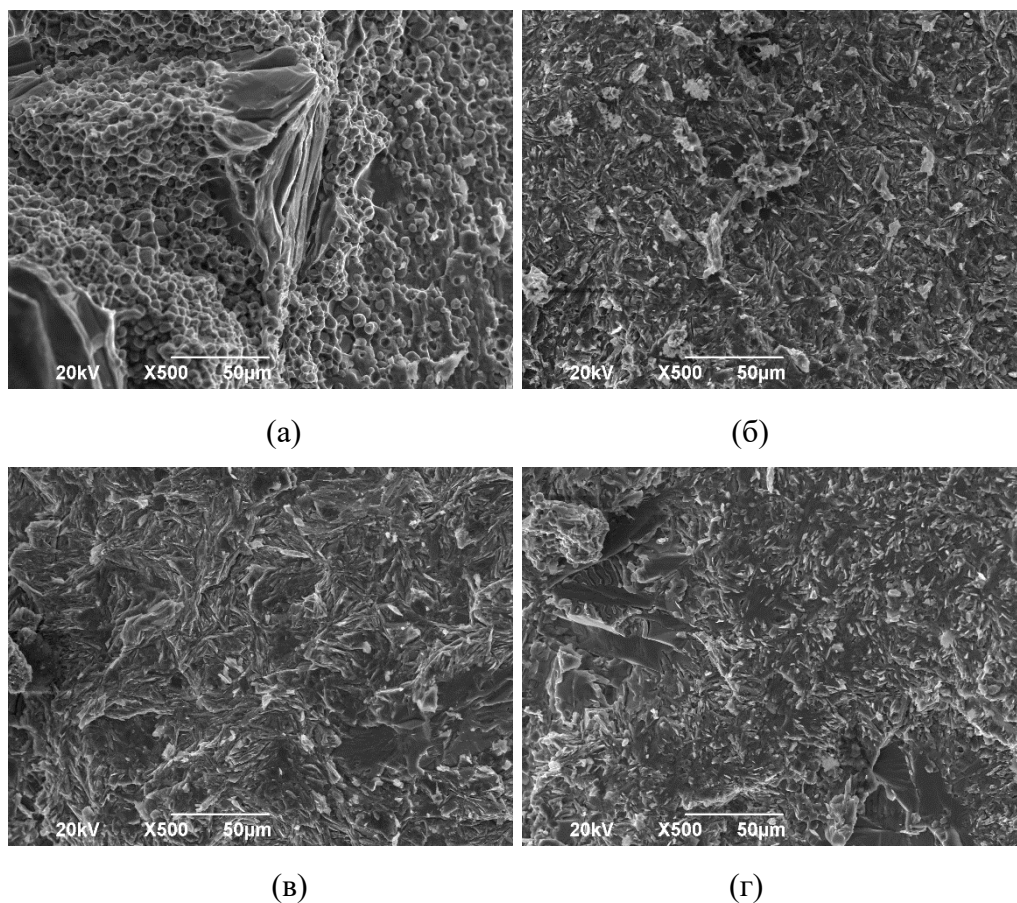
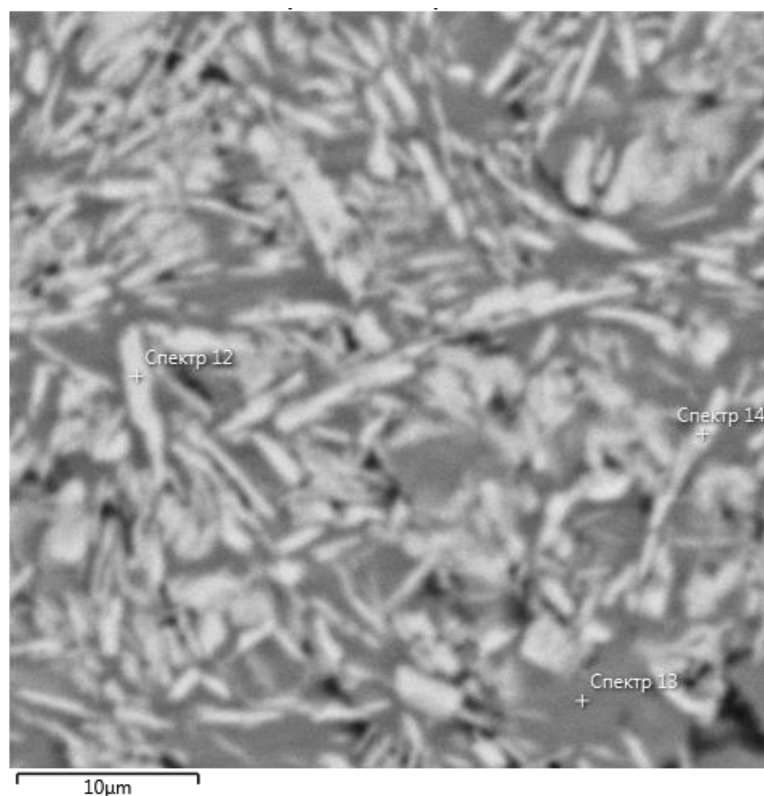


Рисунок 4.28 – Микроструктура керметов, полученных при инфильтрации разными расплавами с указанными паузами: (а) Al, 7с; (б) Al+12%Si, 7с; (в) Al+12%Si, 8с; (г) Al+32%Cu, 8с

Из рисунка 4.28 (а) отчетливо видна зернистая структура равноосных частиц TiC . На рисунке 4.28 (б, в) большая часть фотографии состоит из мелких разнонаправленных пластин Ti_3AlC_2 , при этом на рисунке 4.28 (в), где пауза была больше, пластины Ti_3AlC_2 немного длиннее (10-15 мкм), чем на рисунке 4.28 (б), где длина пластин около 5-10 мкм. Рисунок 4.28 (г) отличается более мелкими пластинами Ti_3AlC_2 , что может свидетельствовать о большей химической активности расплава Al-32%Cu по отношению к Ti_3AlC_2 , но без полного разрушения МАХ-фазы.

С использованием результатов локального микрорентгеноспектрального анализа шлифованной поверхности кермета, полученного пропиткой расплавом Al-12%Si с паузой 8 с, были предположительно идентифицированы фазы, представленные в нижней части рисунка 4.29.



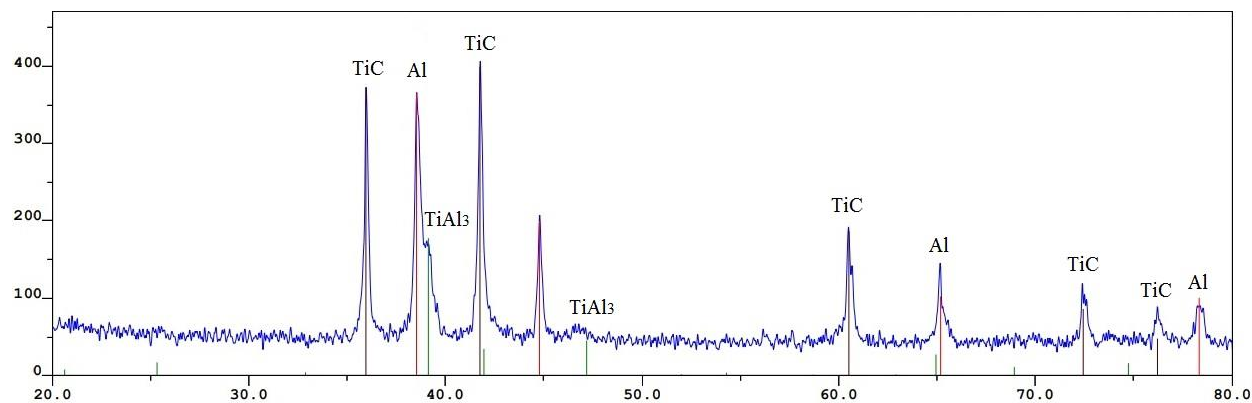
	Ti, ат.%	Al, ат.%	C, ат.%	Si, ат.%	Предполагаемая фаза
Спектр 12	42.21	14.65	30.68	12.47	Ti ₃ AlC ₂
Спектр 13	27.53	66.79	3.41	2.27	TiAl ₃
Спектр 14	34.97	21.83	32.80	10.40	Ti ₃ Al(Si)C ₂

Рисунок 4.29 – Локальный микрорентгеноспектральный анализ шлифа кермета, полученного при инфильтрации расплавом Al-12%Si

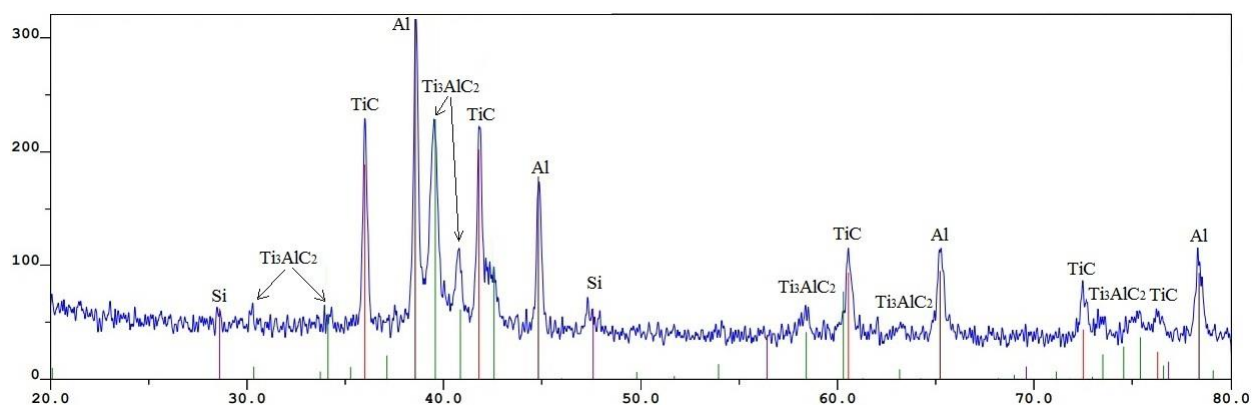
Из рисунка 4.29 видны характерные разнонаправленные пластины МАХ-фазы Ti₃AlC₂ светло-серого оттенка, находящиеся в матрице темно-серого цвета. Согласно локальному микрорентгеноспектральному анализу, химический состав светлых пластин приблизительно соответствует стехиометрии соединения Ti₃AlC₂. Соотношение элементов темно-серой области говорит о преимущественном присутствии фазы TiAl₃ с небольшими включениями С и Si. Необходимо отметить, что спектр 14, взятый из светлой пластины, показал значительное содержание Si, что может свидетельствовать о вхождении атомов Si в структуру МАХ-фазы Ti₃Al(Si)C₂, частично замещая атомы алюминия при их деинтеркаляции и растворении в расплаве. Фаза

$Ti_3Al(Si)C_2$ с частичной заменой атомов Al атомами Si известна в литературе [149].

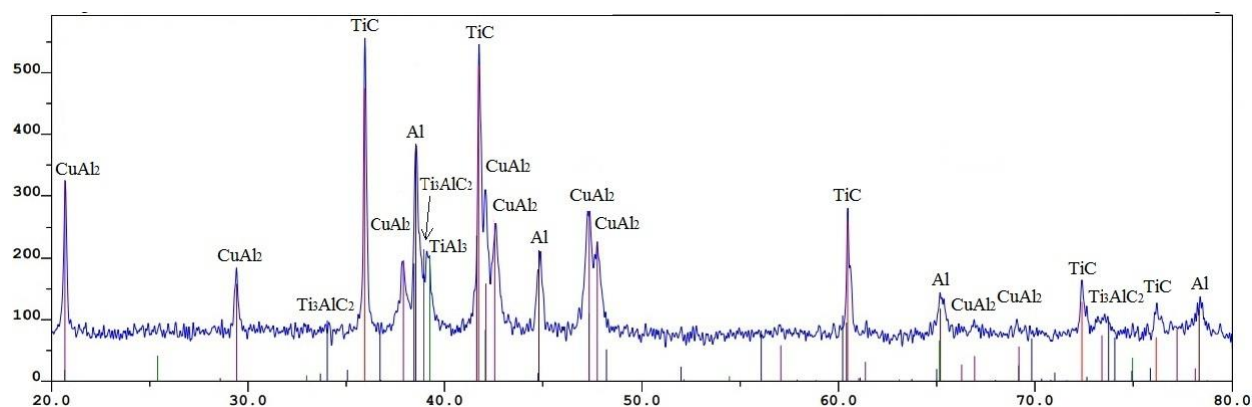
Для подтверждения факта наличия или отсутствия Ti_3AlC_2 был также сделан РФА образцов керметов, полученных инфильтрацией расплавами чистого Al, Al-12%Si и Al-32%Cu (рисунок 4.30).



(а)



(б)

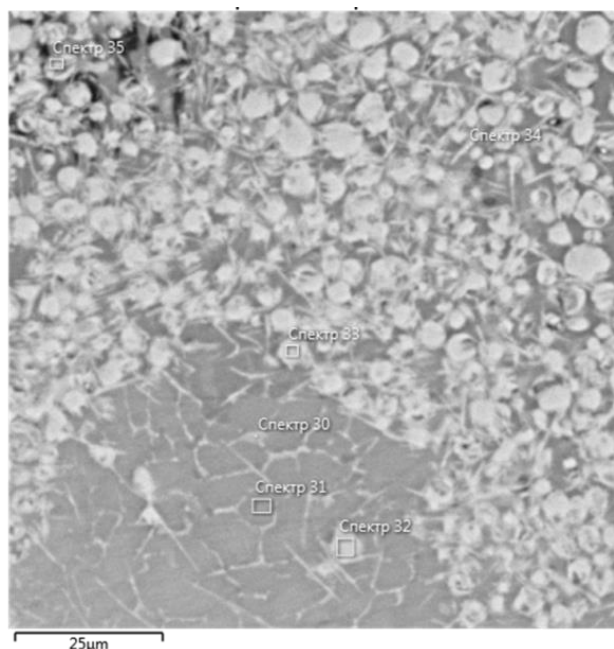


(в)

Рисунок 4.30 – Рентгенограммы керметов, полученных при инфильтрации разными расплавами с указанными паузами: (а) Al, 7с; (б) Al-12%Si, 7с; (в) Al-32%Cu, 8с

Из дифрактограмм рисунок 4.30 (а) видно, что после пропитки чистым алюминием, несмотря на паузу 7 с, пиков Ti_3AlC_2 не наблюдается, вместо которых присутствуют пики TiC , Al и $TiAl_3$. В случае с пропиткой сплавом $Al-12\%Si$ наблюдаются значительные пики Ti_3AlC_2 в композите (рисунок 4.30 (б)). Также пики Ti_3AlC_2 присутствуют при инфильтрации эвтектическим сплавом $Al-32\%Cu$, однако появились пики интерметаллида $CuAl_2$ (рисунок 4.30 (в)). Следовательно, добавки 12% Si и 32% Cu способствуют сохранению Ti_3AlC_2 при инфильтрации данного СВС-каркаса.

Фазовый состав был также оценен с помощью локального микрорентгеноспектрального анализа образца кермета (рисунок 4.31):



	Ti, ат. %	Al, ат. %	C, ат. %	Si, ат. %	Предполагаемая фаза
Спектр 30	33,91	51,22	6,80	8,07	$TiAl_2-SiC$
Спектр 31	32,12	63,15	4,00	0,74	$TiAl_2$
Спектр 32	57,33	1,44	41,14	0,09	TiC
Спектр 33	52,14	2,93	44,76	0,17	TiC
Спектр 34	39,22	22,23	30,85	7,71	Ti_3AlC_2
Спектр 35	55,50	3,63	40,23	0,65	TiC

Рисунок 4.31 – Микрорентгеноспектральный анализ кермета $Ti_3AlC_2-Al-12\%Si$

На рисунке 4.31 виден фазовый состав СВС-кермета, представленный, предположительно, следующими соединениями: TiC , $TiAl_2$, Ti_3AlC_2 , а также элементами Al и Si .

4.2.2 Метод насыпных длинномерных шихтовых заготовок

При синтезе СВС-каркаса из Ti_3AlC_2 , как упоминалось выше, необходимо было учитывать стадийность образования данных соединений после завершения СВС. Для этого схема № 5, показанная на рисунке 4.18, была доработана с возможностью обеспечения определенной в п. 4.2.1 паузы в 7-8 с после завершения СВС и перед поступлением расплава металла в каркас. Суть внесенных изменений заключается в запальной смеси, которая подводила тепловой импульс к шихте на удалении 40 мм от места контакта шихтовой заготовки диаметром 22 мм с ванной расплава. С учетом экспериментально определенной скорости движения волны горения для смесей $3Ti-Si-2C$ и $3Ti-Al-2C$ (~6 мм/с) и времени инфильтрации первых 40 мм, такое расстояние позволило обеспечить не менее ~7 с, прежде чем расплав металла поступал в участок каркаса, где началось горение от запальной смеси. Данной задержки было достаточно для завершения вторичного структурообразования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в прогоревшем СВС-каркасе на участке от места инициирования горения и до конца образца. Скорость горения определялась экспериментально методом видеосъемки (частотой 60 кадров/с) процесса горения шихтовой заготовки длиной 200 мм, путем нахождения отношения длины прогоревшего СВС-каркаса ко времени начала и конца горения по анализу видеоизображения. Общая схема № 6 эксперимента показана на рисунке 4.32.

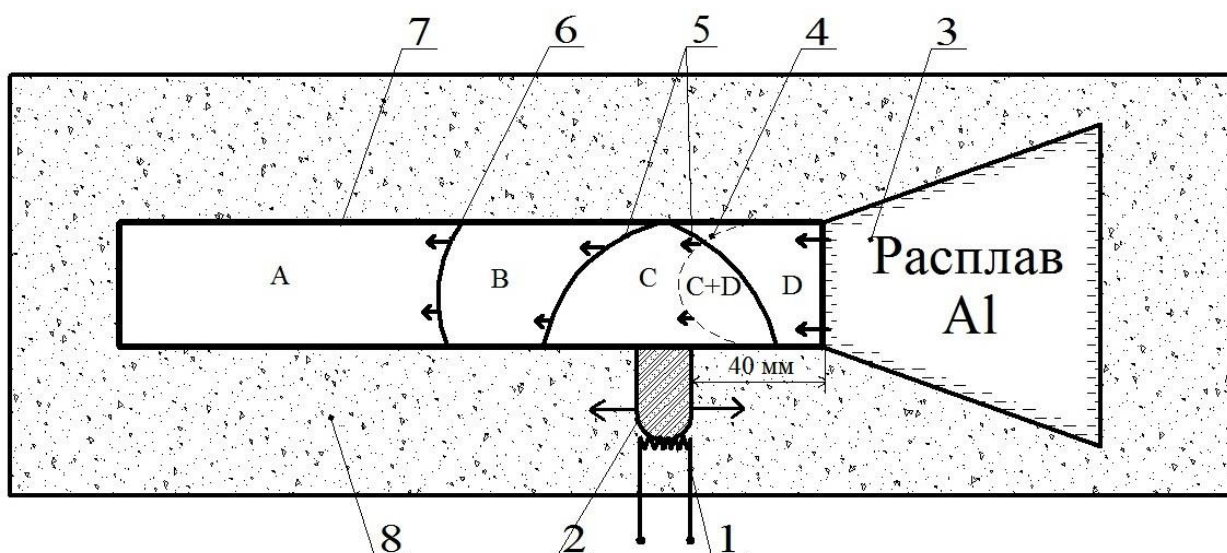


Рисунок 4.32 – Схема № 6 получения СВС кермета Ti_3AlC_2-Al (вид сверху): 1 – спираль накаливания, 2 – запал, 3 – расплав Al при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, 4 – фронт инфильтрации расплавом, 5 – условный фронт вторичного структурообразования Ti_3AlC_2 , 6 – фронт горения, 7 – шихта СВС.

(А – область исходных реагентов $3Ti-1Al-2C$, В – область первичного структурообразования TiC_x+TiAl_x , С – область вторичного структурообразования Ti_3AlC_2 , D – область инфильтрации Al, C+D – область Ti_3AlC_2 , содержащая инфильтрованный алюминий в порах)

Из рисунка 4.32 видно, что место инициирования СВС можно смещать вдоль шихтовой заготовки, этим самым 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. Из рисунка 4.32 видно, что первый фронт горения,двигающийся в сторону ванны расплава, пройдя путь в 40 мм, достигал конца шихтовой заготовки, и уже раскаленный СВС-каркас расплавлял оксидную пленку на поверхности ванны расплава. В этот момент 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 между вторым (основным) фронтом горения,двигающимся в противоположном направлении от ванны расплава и инфильтрационным фронтом, приблизительно 7 сек. Показано, что после прохождения волны горения из шихты (область А) образуется СВС-каркас с областью первичного

структурообразования (область В) с промежуточными продуктами горения: $TiC_x + TiAl_x$. Затем следует условно обозначенный фронт вторичного структурообразования, после которого образуется область С с целевым соединением Ti_3AlC_2 . Областью D обозначена пропитанная расплавом алюминия часть СВС-каркаса. Целевым совмещением являются области С и D, которые обозначают получение СВС-кермета Ti_3AlC_2-Al .

После пропитки полученный образец кермета Ti_3AlC_2-Al был механически разрезан в поперечном сечении на определенных удалениях от ванны расплава. На сечении, полученном на расстоянии 40 мм, следов Ti_3AlC_2 не обнаружено, а фото микроструктуры сколов на расстоянии 100 мм и 160 мм от ванны расплава представлены на рисунке 4.33.

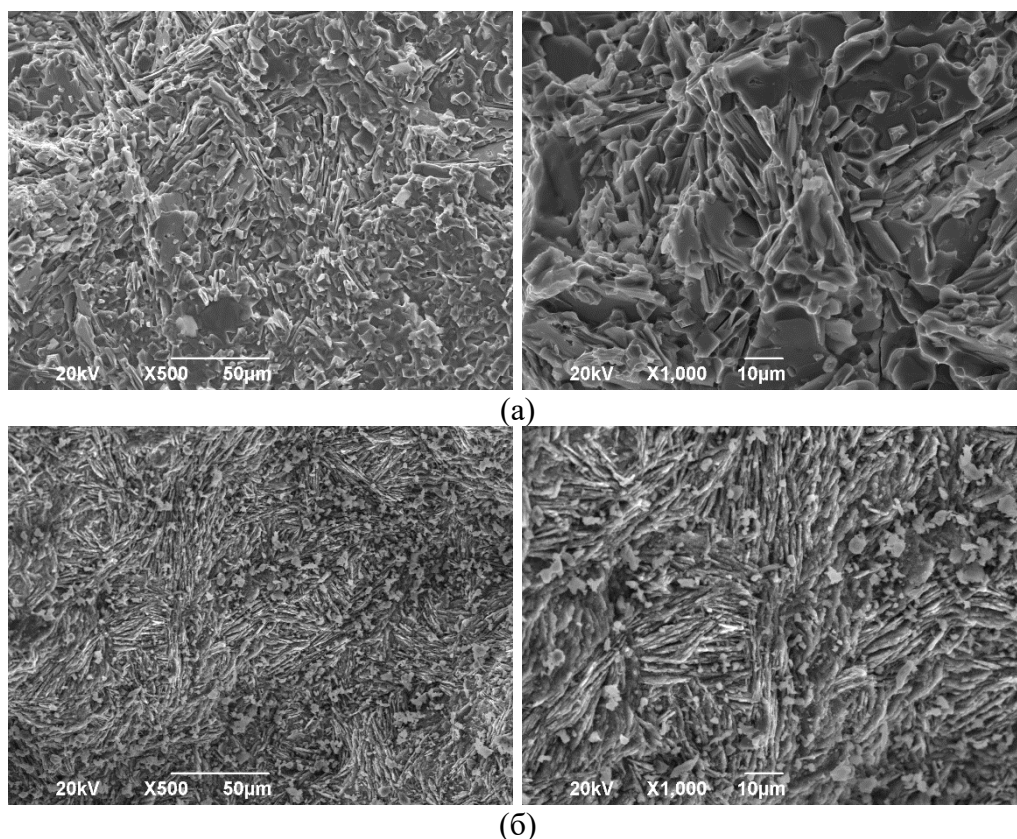


Рисунок 4.33 – Микроструктура скола образца Ti_3AlC_2-Al : (а) - на 100 мм, (б) – на 160 мм

Из рисунка 4.33(а) видны частицы карбида титана и небольшое количество разнонаправленных пластин, внешне схожих с пластинами Ti_3AlC_2 . На расстоянии 160 мм (рисунок 4.33(б)) видны преимущественно пластины Ti_3AlC_2 , при малом количестве округлых частиц TiC . Важно отметить, что на расстоянии 160 мм, вероятнее всего, следы пропитки

практически не наблюдаются, поры каркаса остались незаполненными металлом, что и могло привести к большому количеству наблюдаемой фазы Ti_3AlC_2 . Анализ РФА сколов образцов, показанных на рисунке 4.33, предствлен на рисунке 4.34:

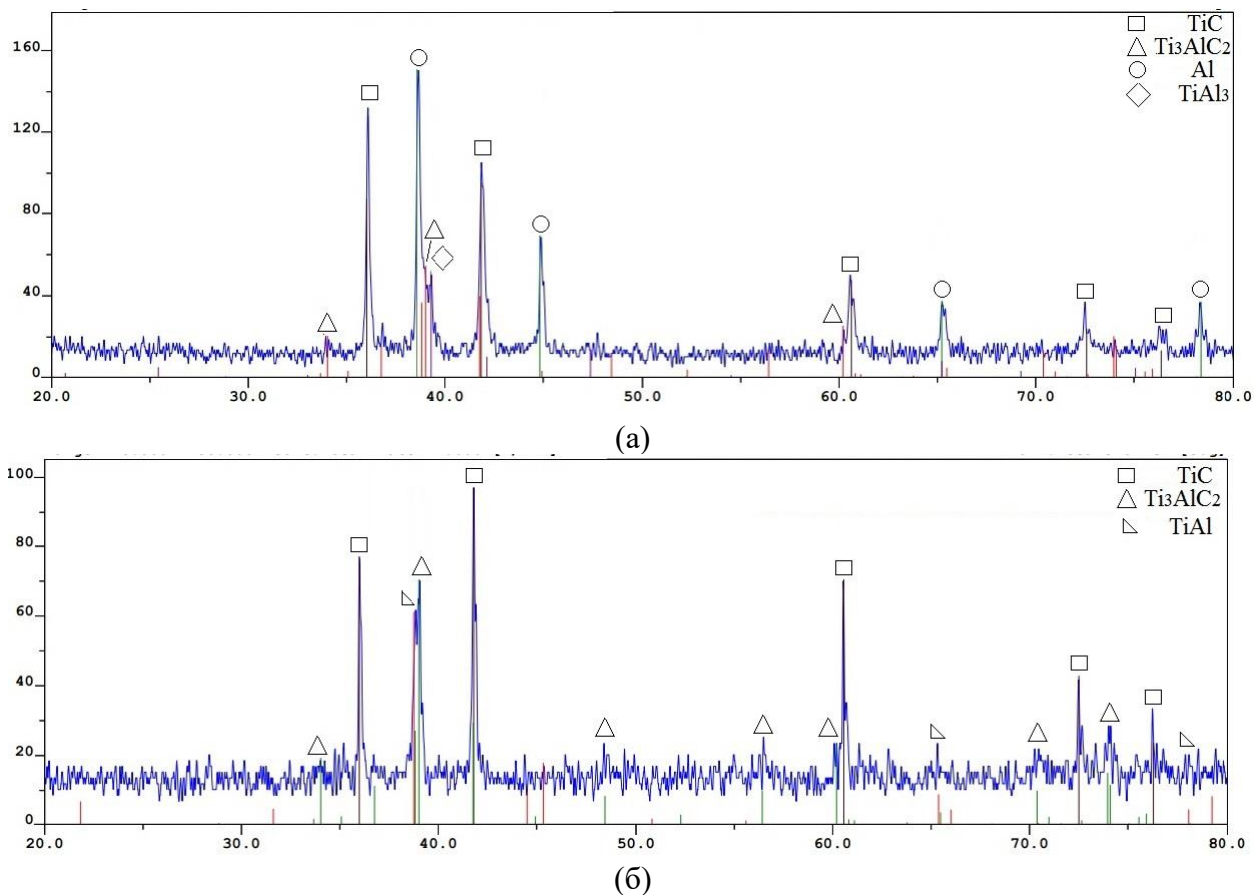


Рисунок 4.34 - Дифрактограммы образца Ti_3AlC_2-Al : (а) скол на 100 мм, (б) скол на 160 мм

Из рисунка 4.34(а) видно, что основными фазами в кермете на расстоянии 100 мм являются Al, TiC и в меньшем количестве Ti_3AlC_2 и $TiAl_3$. При этом в ранее проведенных экспериментах по получению СВС-кермета Ti_3AlC_2-Al в виде цилиндрических брикетов диаметром 23 мм и высотой 10 мм с выдержанной паузой перед пропиткой расплавом алюминия было установлено, что следы Ti_3AlC_2 отсутствуют [150]. Это можно объяснить масштабным фактором – более массивный образец медленнее остывал после СВС и при инфильтрации алюминия, при этом расплав в процессе движения 100 мм подогревался, что, в конечном счете, привело к сохранению малого количества Ti_3AlC_2 в СВС-кермете. Рисунок 4.34(б) подтверждает отсутствие следов алюминия на расстоянии 160 мм, где присутствуют только тугоплавкие

фазы каркаса TiC и Ti₃AlC₂. По данным, представленным на рисунке 4.33(a) и рисунке 4.34(a) можно заключить, что расплав алюминия, пропитавший СВС-каркас, в целом разрушает МАХ-фазу Ti₃AlC₂, что согласуется с ранее полученными данными [95, 113]. Поэтому недостаточно обеспечить завершение структурообразования Ti₃AlC₂ перед инфильтрацией, а необходимо также учитывать вопрос химической устойчивости Ti₃AlC₂ к поступающему расплаву алюминия, перегретого в процессе инфильтрации в результате теплообмена с горячим СВС-каркасом. Исходя из полученных данных [149] на экспериментах с шихтовыми брикетами, было установлено положительное влияние добавки кремния к расплаву алюминия с целью уменьшения химического взаимодействия между расплавом и Ti₃AlC₂, позволив сохранить МАХ-фазу в пропитанном СВС-каркасе. Поэтому был проделан аналогичный эксперимент с инфильтрацией расплавом силумина (Al-12%Si) сравнительно длинного каркаса. Внешний вид полученного образца представлен на рисунке 4.35.



Рисунок 4.35 – Образец СВС-кермета Ti₃AlC₂-(Al+12%Si)

Из рисунок 4.35 видно, что общая длина образца составила около 250 мм. Слева в верхней части образца осталась часть сгоревшего запала, который приблизительно на удалении 40 мм от начала образца, инициировал реакцию СВС, запустив две волны горения в разные стороны. Первые 100 мм образца имеют серебристый цвет и незначительно деформированную поверхность, указывающую на нахождение алюминия в порах каркаса, а также диаметр образца 24 мм. Последние 60-70 мм образца (в правой части) выделяются белым налетом и меньшим диаметром (~20 мм). Исследование

микроструктуры проводилось также на поперечных сколах образца на расстояниях 40, 80 и 120 мм (рисунок 4.36).

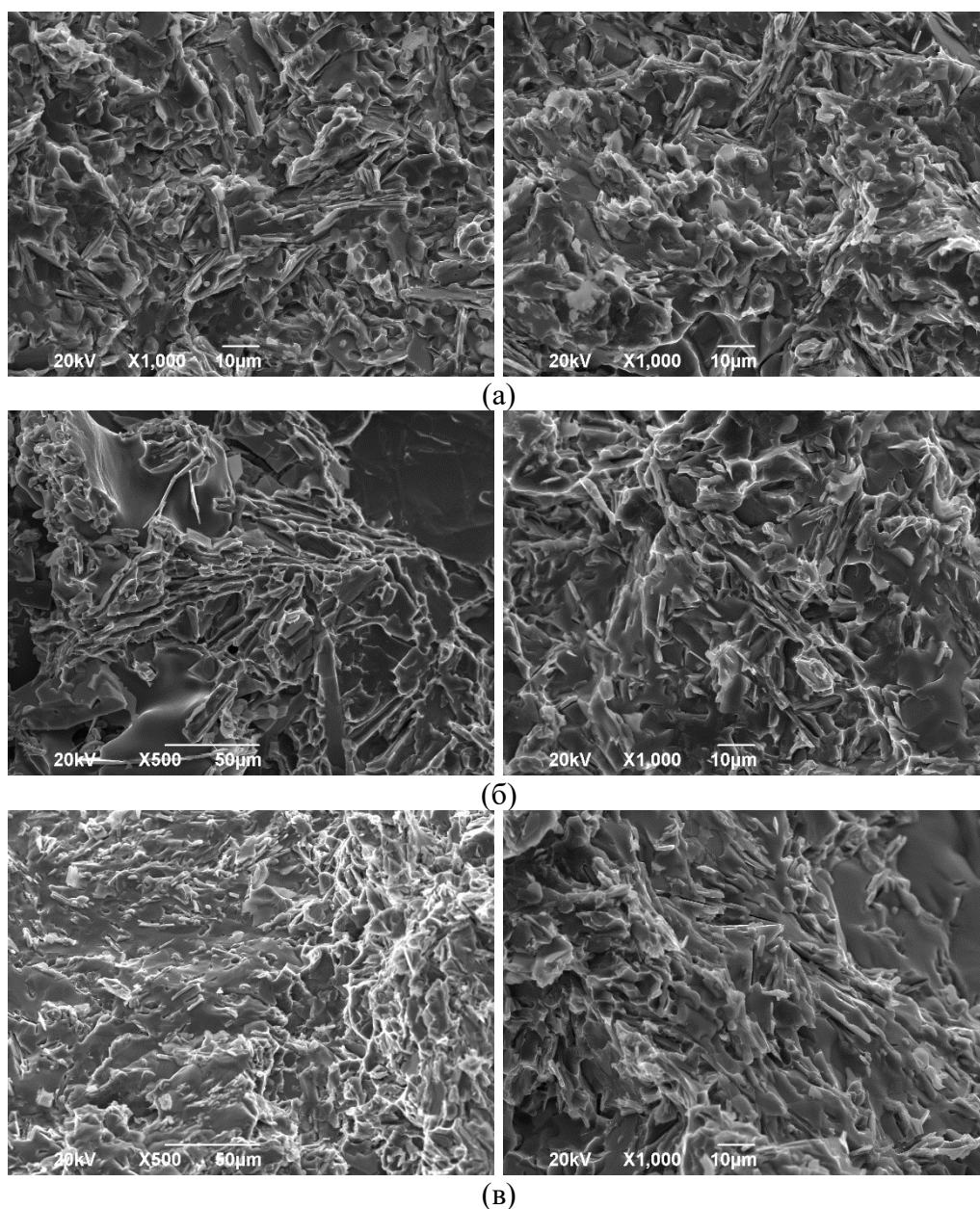
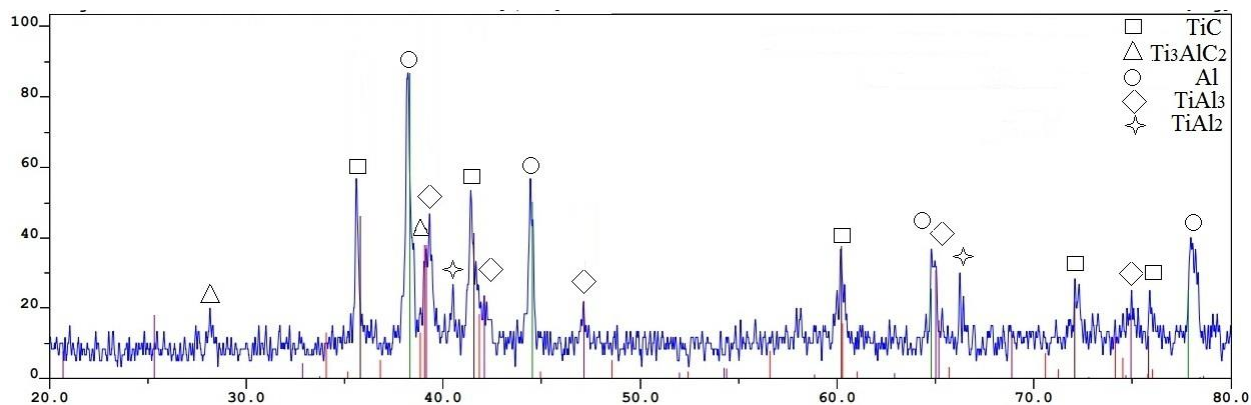


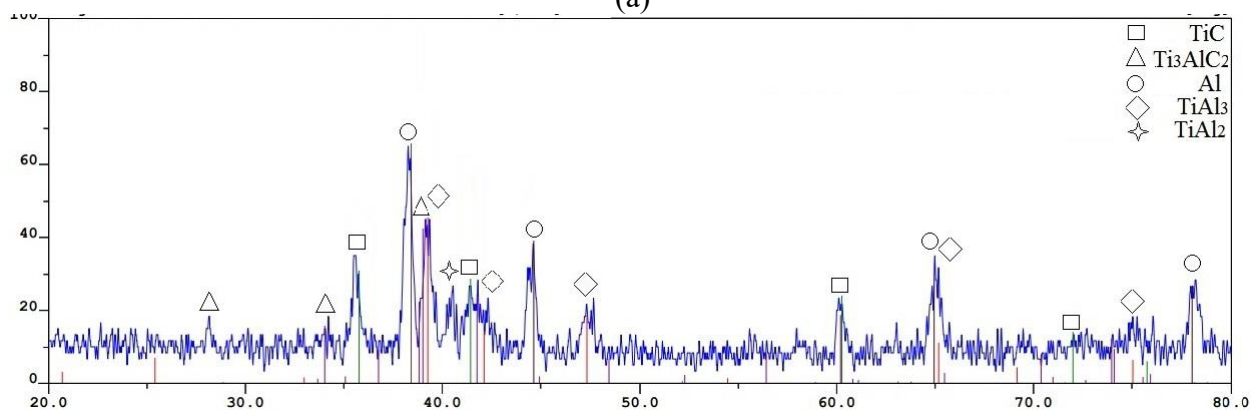
Рисунок 4.36 - Микроструктура скола образца $Ti_3AlC_2-(Al+12\%Si)$: (а) - на 40 мм, (б) – на 80 мм, (в) – на 120 мм

Из рисунка 4.36 видно, что на всех участках наблюдается значительное количество пластин Ti_3AlC_2 . Важным отличием является то, что значительная часть пластин Ti_3AlC_2 находится в металлической матрице или плотно соприкасаются с ней. Также стоит отметить, что расплав силумина пропитался дальше, чем чистый алюминий: на рисунке 4.36(в) видны обширные участки металлической матрицы, которые не наблюдались на рисунке 4.33(б).

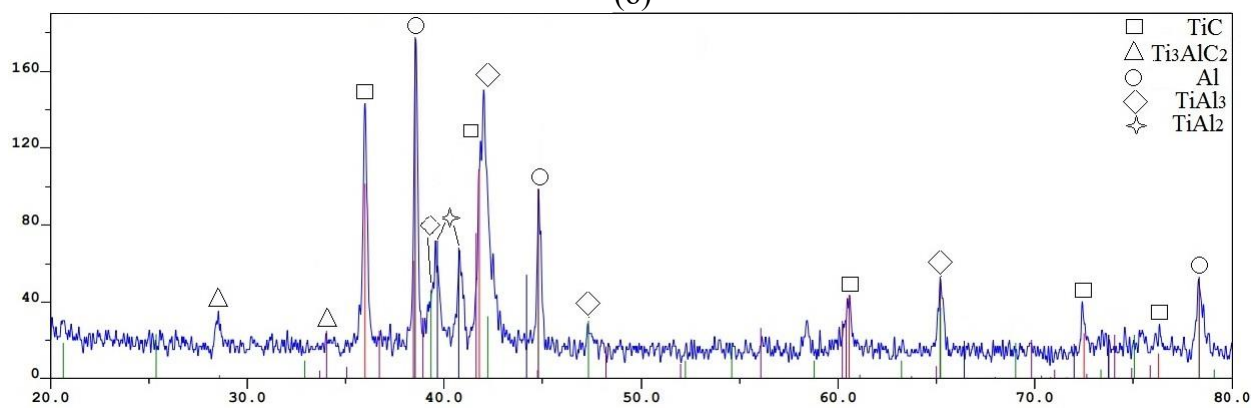
Дифрактограммы сколов данных участков представлены на рисунке 4.37:



(a)



(б)



(в)

Рисунок 4.37– Дифрактограммы сколов образца $Ti_3AlC_2-(Al+12\%Si)$: (а) - на 40 мм, (б) – на 80 мм, (в) – на 120 мм

Из дифрактограмм на рисунке 4.37 видно, что на всех участках (40, 80 и 120 мм) наблюдаются наибольшее количество фаз TiC и Al , а также пики Ti_3AlC_2 . Кроме того, появились пики соединения $TiAl_2$. Можно отметить, что заметно смещение пиков алюминия, что обусловлено присутствием 12% Si в Al

4.2.3 Механические свойства СВС керметов Ti_3AlC_2-Al

Значения микротвердости по Виккерсу при нагрузке 1Н в различных участках кермета $Ti_3AlC_2-(Al+12\%Si)$ обозначены на рисунке 4.38:

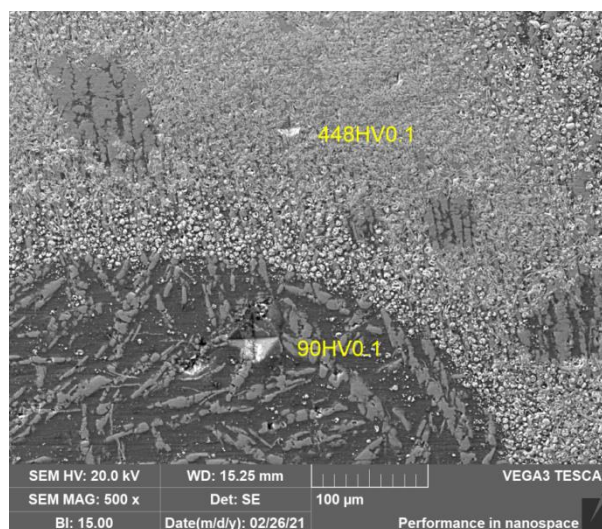


Рисунок 4.38 – Значения микротвердости СВС-кермета $Ti_3AlC_2-(Al+12\%Si)$

Из рисунка 4.38 видно, что темно-серый участок имеет твердость 90HV, что соответствует сплаву алюминий-кремний. Отпечаток в более светлой области, содержащий мелкие пластины Ti_3AlC_2 имеет значение твердости 448HV. На данном рисунке можно отметить, что между областями металла и Ti_3AlC_2 имеется граница шириной 50-60 мкм, представляющая собой близко расположенные частицы TiC шаровидной формы. Это может свидетельствовать о том, что частицы TiC являются продуктами разрушения Ti_3AlC_2 при контакте с расплавом (Al+12%Si), что говорит о химической адгезии между керамической и металлической фазами в получаемом кермете. Химическое межфазное соединение должно отразиться на прочностных свойствах СВС-кермета. Поэтому с целью сравнения прочностных характеристик при сжатии были исследованы образцы 3 видов: сплав Al-12%Si, непропитанный каркас Ti_3AlC_2 и кермет $Ti_3AlC_2-Al-12\%Si$ (рисунок 4.39):

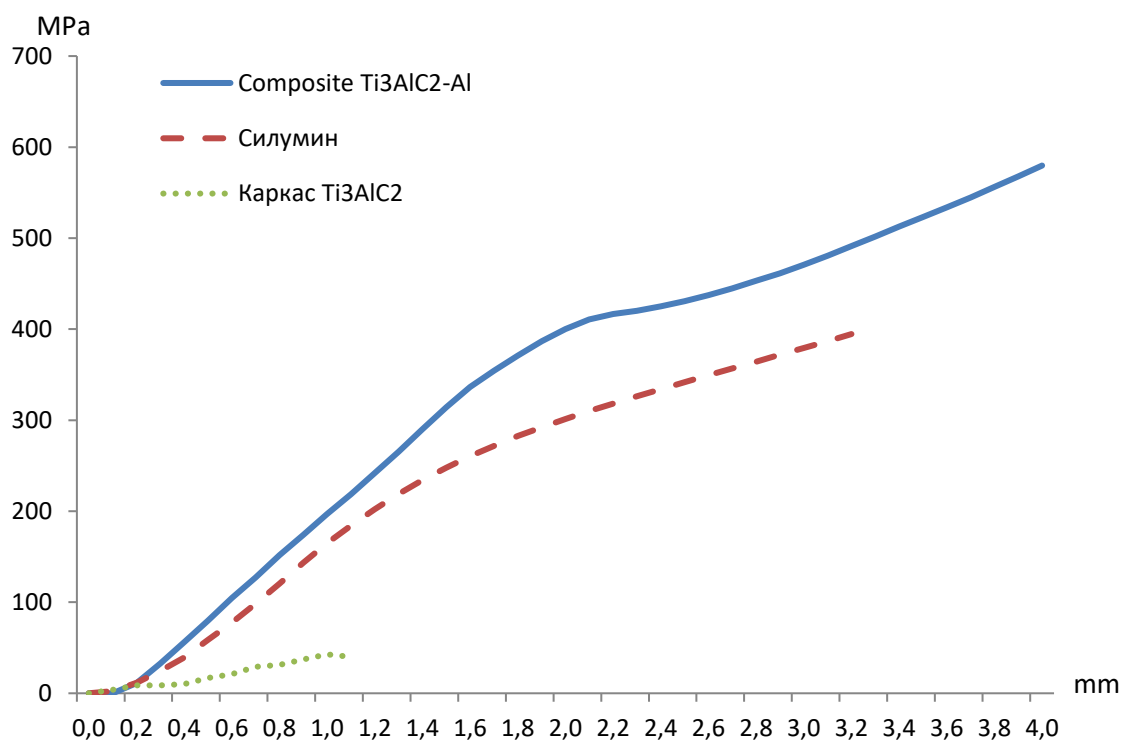


Рисунок 4.39 – Кривые нагружения при сжатии

Из рисунка 4.39 видно, что каркас Ti_3AlC_2 имеет низкую прочность, кривая нагружения в виде ломаной линии из-за растрескивания образца прерывается при напряжении около 40 МПа, указывая на полное разрушение образца. Чистый сплав Al-12%Si на первом этапе имеет линейную упругую деформацию приблизительно до 260 МПа, после чего деформация приобретает пластический характер. Композит Ti_3AlC_2 -Al-12%Si имеет похожую картину нагружения, отличаясь тем, что переход от упругой к пластической деформации происходит при ~ 410 МПа. Таким образом, по пределу текучести СВС-кермет значительно превосходит (на 58%) чистый сплав.

В результате триботехнических испытаний кермета Ti_3AlC_2 -Al-12%Si в режиме сухого трения по схеме упорного подшипника, в котором верхний образец, в виде цилиндрической втулки из стали 17НЗМА, а нижний образец исследуемого СВС-кермета в виде полнотелого цилиндра при площади контакта $2,33 \text{ см}^2$ и частоте вращения 320 об/мин, коэффициент трения составил 0,576, а нагрузка схватывания $22,4 \text{ кгс/см}^2$ при времени наработки до схватывания 11 мин.

4.3 Получение СВС-керметов Ti_3SiC_2-Sn

Отличительные особенности процесса СВС каркасов из Ti_3AlC_2 , описанные в п. 4.2, преимущественно применимы к СВС каркасов из кремниевой МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . В системе исходных реагентов чистых элементов $3Ti-Si-2C$, где вместо 1 моля порошка алюминия присутствует 1 моль порошкового кремния, в волне горения возникают первичные продукты синтеза: твердые частицы карбида титана TiC , окруженные жидким силицидом титана $TiSi_x$, которые реагируя между собой, образуют вторичный продукт - Ti_3SiC_2 . Фазовый состав СВС-продуктов помимо целевой фазы Ti_3SiC_2 , как правило, представлен значительным количеством первичного TiC и малым количеством остаточного $TiSi_x$ [151]. Эту стадийность процесса синтеза МАХ-фазы Ti_3SiC_2 также необходимо учитывать при разработки технологии получения СВС-керметов на основе Ti_3SiC_2 . Инфильтрация сравнительно холодного расплава в поры горячего СВС-каркаса Ti_3SiC_2 сразу после горения вызывает резкое охлаждение реакционной системы, замедляя процессы вторичного структурообразования, ожидаемо снижая содержание МАХ-фазы в конечном СВС-кермете. Вероятно, что критической температурой, при которой резко замедляется скорость реакции между TiC и $TiSi_x$ (при $x=1$) соответствует температуре плавления последнего, то есть $T_{\text{плав}} \approx 1760^\circ\text{C}$, при которой взаимодействие данных твердых фаз ограничивается скоростью их взаимной диффузии. С другой стороны, инфильтрованный в поры каркаса расплав металла может вступить в химическое взаимодействие с первичными продуктами (TiC , $TiSi_x$) реакционной СВС-системы, что также может препятствовать процессу образования Ti_3SiC_2 . Поэтому для создания кермета $Ti_3SiC_2-Sn(Pb)$, полученного самопроизвольной инфильтрацией расплавом чистого олова либо сплавом $Sn-10\%Pb$ были выбраны такие же схемы № 3 и 5, показанные на рисунке 4.7 и рисунке 4.18, как и для получения кермета Ti_3AlC_2-Al .

4.3.1 Метод прессованных шихтовых брикетов

Первые эксперименты по оценке способности самопроизвольно проникать в СВС-каркас Ti_3SiC_2 проводились с достаточно распространенным сплавом на основе олова Sn-10%Pb, широко применяемым в качестве припоев. Температура расплава составляла $350^{\circ}C$. Для исследования влияния времени задержки между окончанием горения и моментом контакта с расплавом на возможность пропитки и свойства кермета были выбраны паузы в 4, 6, 8 и 10 секунд. Фотографии внешнего вида непропитанного каркаса Ti_3SiC_2 , а также композита Ti_3SiC_2 -Sn(Pb), полученного с паузой 4 с представлены на рисунке 4.40:

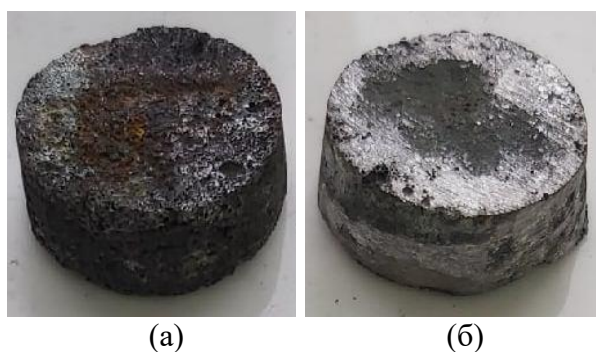


Рисунок 4.40 – Внешний вид СВС-каркаса Ti_3SiC_2 (а) и кермета Ti_3SiC_2 -Sn(Pb) (б)

Из рисунок 4.40(б) видно, что в результате пропитки размеры и форма каркаса (рисунок 4.40(а)) практически не изменились. Наличие большого количества металла в кермете видно по металлическому блеску образца после его незначительной механической обработки на шлифовальном станке.

С целью более точной оценки полноты пропитки методом гидростатического взвешивания определялась экспериментальная плотность полученных керметов. Средняя теоретическая плотность беспористого СВС-каркаса, состоящего из Ti_3SiC_2 (целевая фаза) и TiC (побочная фаза) была определена как $4,71 \text{ г/см}^3$. Следует отметить, что продуктам СВС свойственна нестабильность конечного фазового состава, учитывая, что в системе $3Ti-1Si-2C$ основными продуктами являются TiC и Ti_3SiC_2 , при различном содержании Ti_3SiC_2 (25-75 об.%) в каркасе изменение теоретической плотности

происходит не более чем на 2%. Наличие значительного количества TiC в фазовом составе будет показано ниже на рентгенограммах. Экспериментальная плотность СВС-каркаса в 2,48 г/см³ указывает на его пористость в 47%, которая с учетом нестабильности фазового состава может меняться не более чем на 2%. Отсюда теоретическая плотность беспористого композита Ti₃SiC₂-TiC-Sn(Pb) будет составлять 5,92 г/см³. С помощью данных по теоретической и экспериментальной плотности полученных керметов была оценена их остаточная пористость. Полученные данные в зависимости от времени задержки перед инфильтрацией представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Возможность инфильтрации, плотность, остаточная пористость кермета Ti₃SiC₂-TiC-Sn(Pb) в зависимости от времени задержки, а также плотность и пористость исходного каркаса Ti₃SiC₂-TiC [152]

Время задержки, с	Возможность пропитки	Плотность, г/см ³	Остаточная пористость, %
Кермет Ti ₃ SiC ₂ -TiC-Sn(Pb)			
4	Есть	5,9	0,4
6	Есть, частичная	5,57	6
8	Есть, частичная	5,01	15
10	Есть, частичная	4,97	16
Каркас Ti ₃ SiC ₂ -TiC			
-	-	2,48	47
Сплав Sn(Pb) = Sn10wt.%Pb			
-	-	7,13	0

Из таблицы 4.4 видно, что увеличение времени задержки приводит к снижению полноты пропитки, что наблюдается по снижению плотности и росту остаточной пористости кермета. Такой результат можно объяснить быстрым остыванием продукта горения – СВС-каркаса, и окислением поверхности его пор, что снижает смачиваемость каркаса расплавом и уменьшает полноту пропитки.

Исследование микроструктуры по излому полученных керметов Ti₃SiC₂-Sn(Pb) проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Фото микроструктуры керметов представлены на рисунке 4.41:

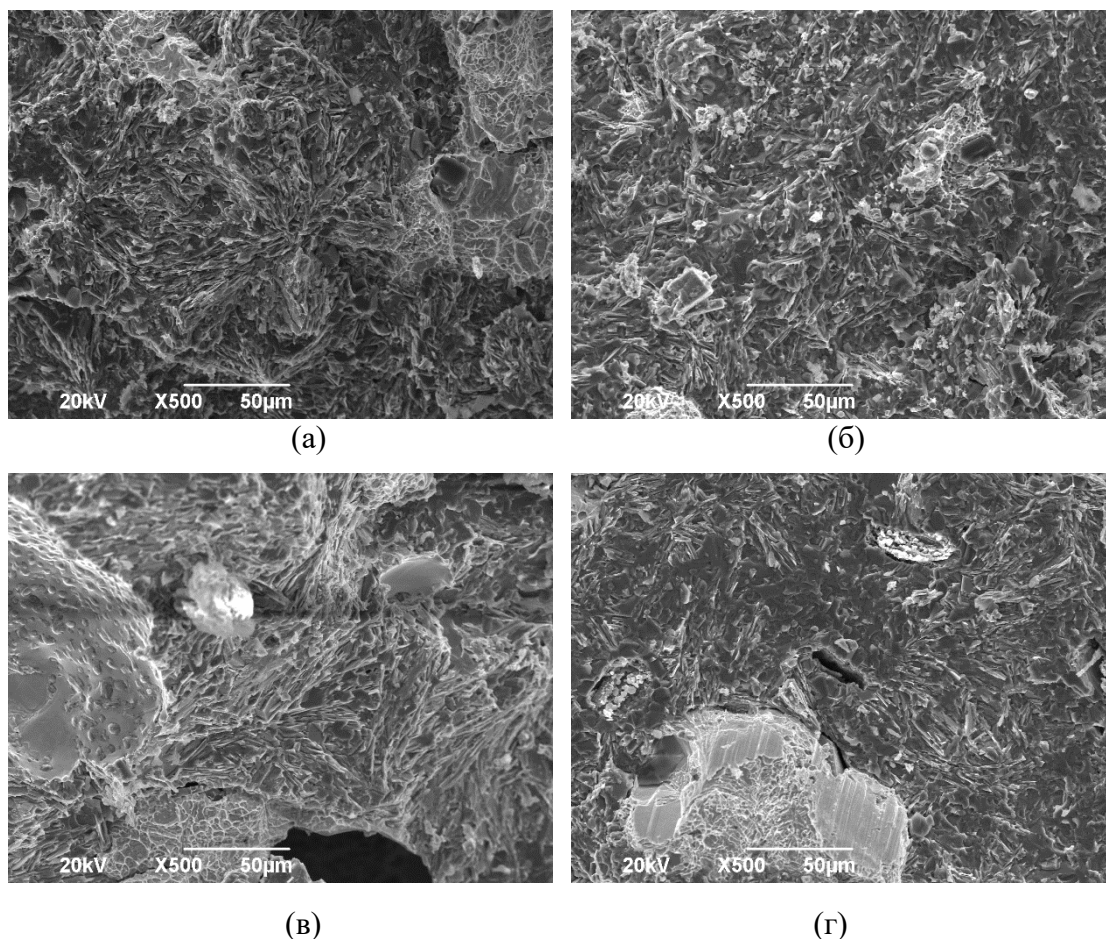


Рисунок 4.41 – Микроструктура скола кермета $Ti_3SiC_2-Sn(Pb)$ (время задержки: а - 4 с., б - 6 с., в - 8 с., г - 10 с.)

Из рисунка 4.41 видно, что на всех образцах присутствуют обширные области темно-серого цвета, представляющие собой характерные пакеты разнонаправленных вытянутых пластин МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , которая имеет наноламинатное строение [151]. Участки металла имеют однородную структуру и более светлый цвет из-за повышенной отражательной способности электронов. Участок черного цвета в нижней части рисунка 4.41 (в) можно охарактеризовать как незаполненную металлом пору.

Для установления влияния времени задержки на фазовый состав, образцы кермета, полученные при паузах 4 и 10 с. были исследованы с помощью РФА (рисунок. 4.42):

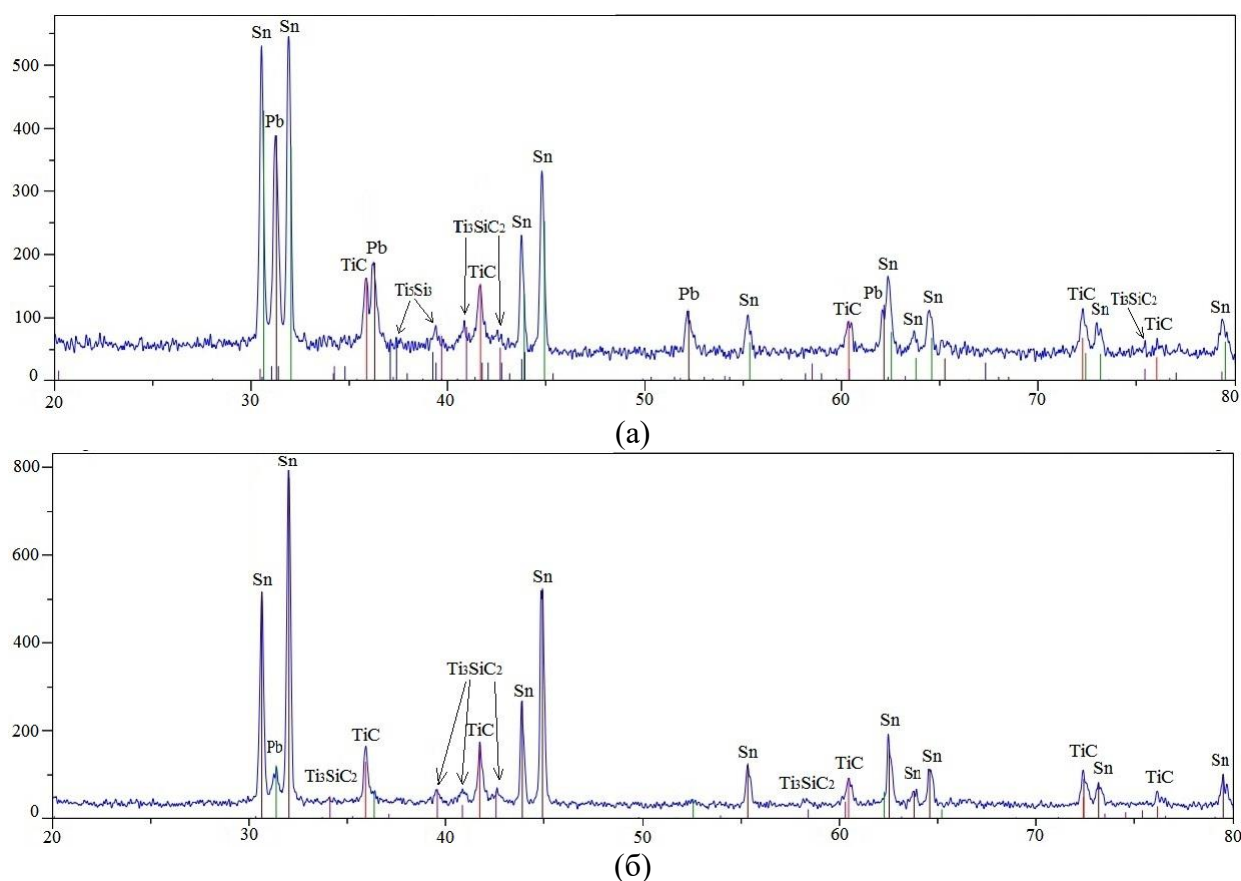


Рисунок 4.42 – Дифрактограммы образцов кермета $Ti_3SiC_2-Sn(Pb)$ (а – пауза 4 с., б – пауза 10 с.)

Из рисунка 4.42 видно, что основными соединениями в композите являются Sn, Pb, TiC и Ti_3SiC_2 . Существенно более интенсивные пики олова и свинца по сравнению с пиками керамических фаз TiC, Ti_3SiC_2 можно объяснить искажением вследствие затирания металлом поверхности кермета при шлифовке. По данным микроструктурного анализа и РФА можно установить, что инфильтрация оловянно-свинцового расплава в каркас, в котором не завершены процессы вторичного структурообразования Ti_3SiC_2 , существенно не препятствует этому процессу. Такое поведение можно объяснить значительно меньшей химической активностью расплава Sn-10%Pb по отношению к промежуточным СВС-продуктам в горячем каркасе. Для приблизительной оценки объемного содержания отдельных фаз СВС-образцов был проведен количественный фазовый анализ по рентгенограммам с помощью программы High Score Plus (Malvern Panalytical), результаты которого представлены в таблице 4.5:

Таблица 4.5 – Фазовый состав СВС-каркаса и СВС-керметов

Образец	TiC, об.%	Ti ₃ SiC ₂ об.%	Ti ₅ Si ₃ об.%	Sn об.%	Pb об.%
СВС-каркас	57	16	27	-	-
Ti ₃ SiC ₂ - TiC-Sn(Pb), пауза 4 с	28	12	-	48	12
Ti ₃ SiC ₂ - TiC-Sn(Pb), пауза 10 с	33	14	-	51	2

Из таблицы 4.5 видно, что фазовое содержание металла и керамики в полученных СВС-керметах составляет 60 об.% и 40 об.% для кермета, полученного с паузой 4 с. Для кермета с паузой перед инфильтрацией 10 с соотношение металла и керамики составляет 53 об.% и 47 об.% от общей массы вещества соответственно. Таким образом, в результате СВС с последующей самопроизвольной пропиткой расплавом сплава Sn(Pb) получен композит Ti₃SiC₂-TiC-Sn(Pb) с приблизительно равным содержанием металла и керамики, либо с повышенным содержанием металла (60 об.% металла и 40 об.% керамики).

4.3.2 Метод насыпных длинномерных шихтовых заготовок

Серия экспериментов, проведенных по схеме № 6, показанной на рисунке 4.32, с расплавами чистого олова и сплава Sn-10%Pb, взятых при T = 400°C, показала, что самопроизвольная инфильтрация в длинномерный СВС-каркас не происходит. Это могло быть связано с меньшей капиллярной силой, втягивающей расплав в поры каркаса, а также относительно высокой

плотностью расплавов олова и сплава олово-свинец, и их низкая жидкотекучесть. Снижение капиллярной силы в случае с расплавом олова по сравнению с алюминием можно объяснить пониженной химической активностью олова и его сплава со свинцом по отношению к материалу СВС-каркаса, что ухудшает смачиваемость. Учитывая, что явление смачивания в упрощенном виде можно представить, как результат соотношения адгезионных сил жидкость-твердое тело и когезионных сил жидкость-жидкость, то для смещения баланса сил в сторону адгезионных, то есть способствующих хорошему смачиванию, и как следствие, росту капиллярной силы, расплав чистого олова был перегрет до температуры 800°C. Повышенная температура расплава уменьшала когезионные силы в расплаве и улучшала его жидкотекучесть. В результате удалось пропитать весь СВС-каркас, длина которого составляла 100 мм. Для сравнительного исследования структуры и фазового состава по длине, пропитанный образец был разделен на 7 приблизительно равных цилиндров. Внешний вид такого цилиндра из центральной части (образец №4) после шлифования представлен на рисунке 4.43:

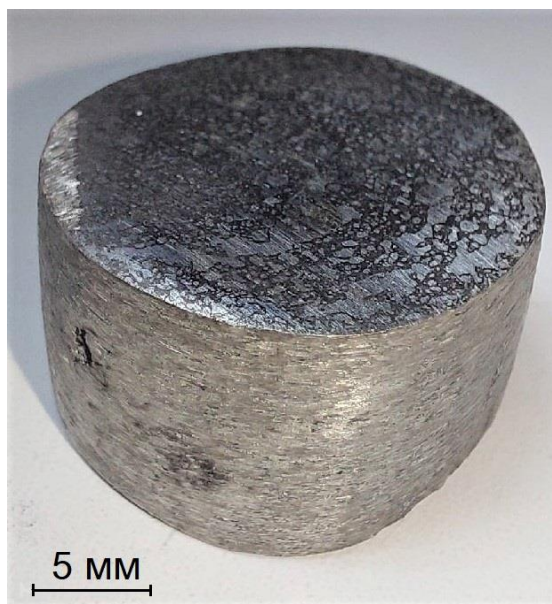


Рисунок 4.43 – Образец СВС-кермета Ti_3SiC_2-Sn

Из рисунка 4.43 видно, что образец имеет металлический блеск, что указывает на равномерное распределение олова по СВС-каркасу. Визуально наблюдаемых пустот и пор обнаружено не было. Распределение плотности по длине полученного кермета путем определения плотности каждого из 7 его образцов представлено на рисунке 4.44.

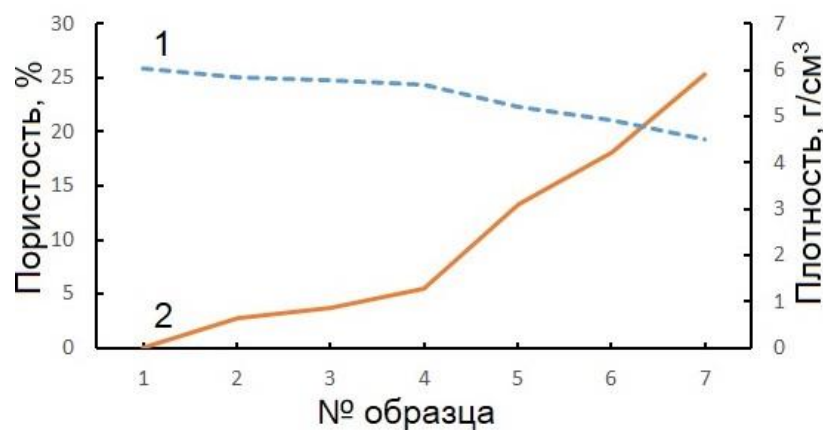
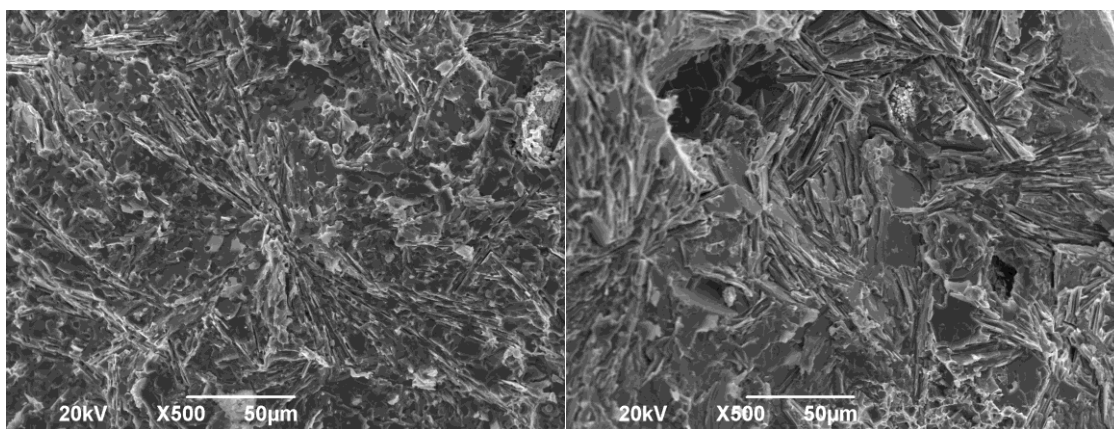


Рисунок 4.44 – Распределение плотности (1) и остаточной пористости (2) по длине СВС-кермета Ti_3SiC_2-Sn

Из рисунка 4.44 видно, что плотность пропитанного оловом на 100 мм СВС-каркаса Ti_3SiC_2 стабильно снижается по мере удаления от начала образца, контактировавшего с ванной расплава олова, с 6,05 до 4,49 г/см³. Такое снижение плотности соответствует росту остаточной пористости с ~0% до 25,3%. Важно отметить, что распределение плотности в системе $TiC-Al$ и Ti_3AlC_2-Al имеет относительно устойчивый характер, когда значения плотности находятся в определенном диапазоне по всей длине инфильтрированного образца. Такое различие, вероятно, можно объяснить отличающимися механизмами смачивания и самопроизвольной инфильтрации в реакционной межфазной системе ($TiC-Al$ и Ti_3AlC_2-Al) и слабо или нереакционной межфазной системе (Ti_3SiC_2-Sn). Степень взаимной химической активности можно оценить косвенно по анализу микроструктуры изломов 1 и 7 образцов, взятых из длинного образца кермета (рисунок 4.45).



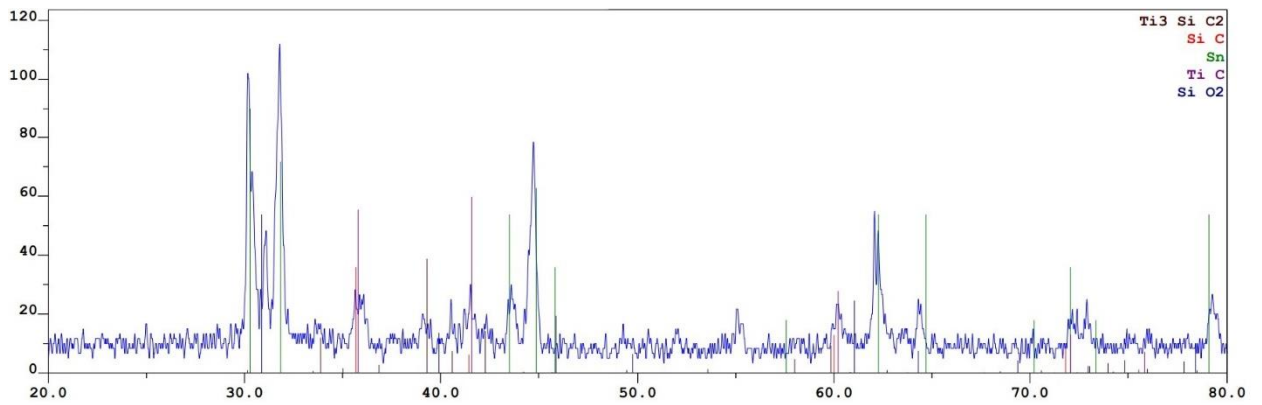
(a)

(б)

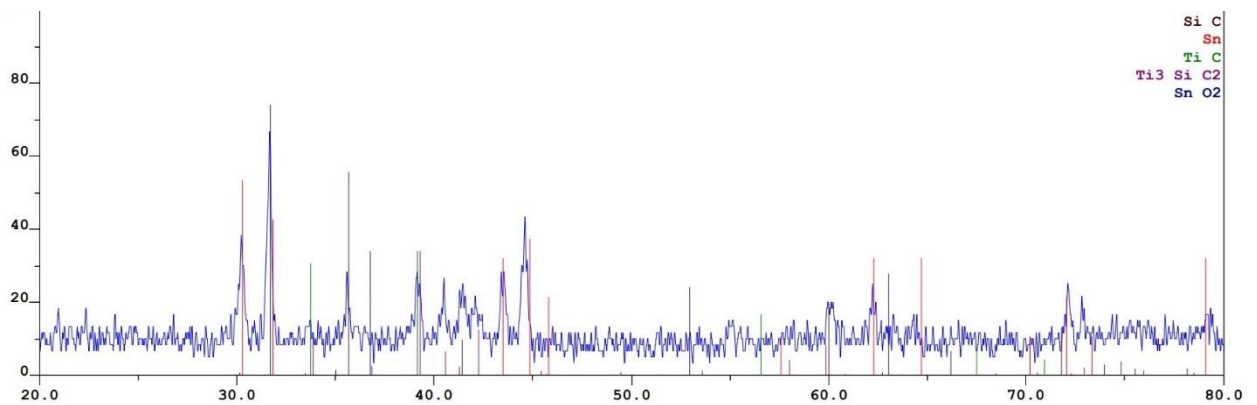
Рисунок 4.45 – Микроструктура излома СВС-кермета Ti_3SiC_2-Sn : (а) – образец №1, (б) – образец №7

Из рисунка 4.45(а) видно значительное количество пластин МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , что говорит о том, что относительно холодный расплав олова не препятствовал синтезу и не разрушал Ti_3SiC_2 на первом участке образца, где пауза между завершением СВС и началом инфильтрации была минимальной (менее 3 секунд). При этом, видно, что в пластинах содержится большое количество круглых включений или пустот, что может указывать на незавершенность второй стадии синтеза Ti_3SiC_2 . На рисунке 4.45(б) из участка, где пауза могла превышать 10 с, также наблюдается большое количество пластин Ti_3SiC_2 , у которых практически отсутствуют подобные шаровидные включения и пустоты, что подтверждает полное прохождение процесса структурообразования Ti_3SiC_2 . Следовательно, расплав олова оказывает ограниченное ингибирующее воздействие на продолжающиеся реакции в СВС-каркасе после горения. Механизм такого воздействия, вероятно, связан с резким охлаждением каркаса, при этом олово не оказывает выраженного химически деструктивного влияния на Ti_3SiC_2 .

Дифрактограммы, полученные с изломов образцов №1 и №7 представлены на рисунке 4.46:



(а)

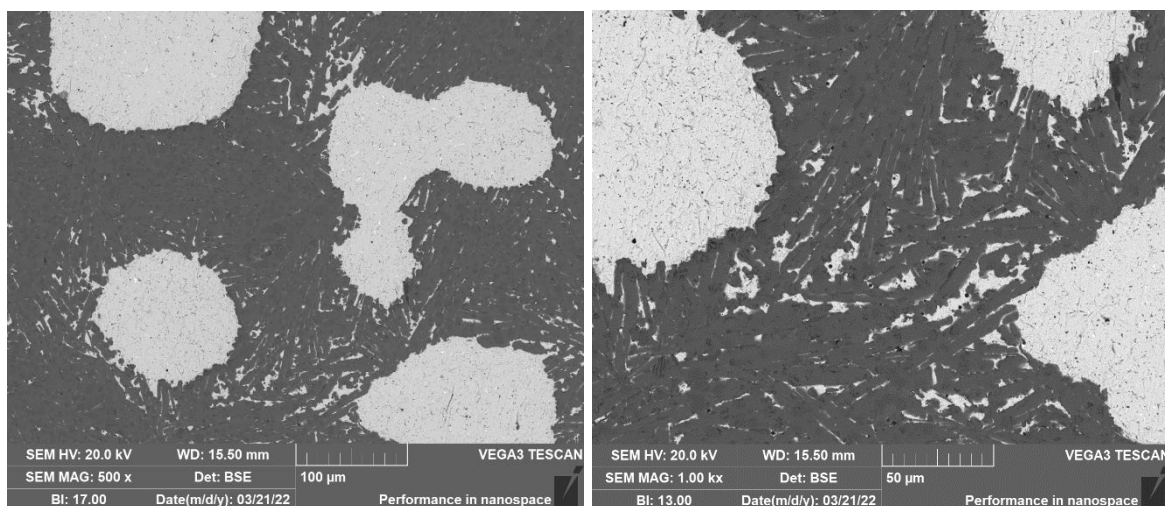


(б)

Рисунок 4.46 – Дифрактограммы СВС-кермета Ti_3SiC_2-Sn : (а) – образец №1, (б) – образец №7

На рисунок 4.46(а) и (б) наблюдаются пики целевой фазы Ti_3SiC_2 , подтверждающие наблюдаемые по анализу микроструктуры пластины данной фазы. На участке 1 можно отметить повышенную интенсивность пиков Sn, что указывает на большее количество олова в образце №1, по сравнению с образцом №7.

Более подробный анализ микроструктуры проводился на шлифованной поверхности среза образца №4, то есть взятого из середины длиномерного кермета (рисунок 4.47).



(а)

(б)

Рисунок 4.47 - Микроструктура шлифа образца № 4 СВС-кермета Ti_3SiC_2-Sn : (а) – увеличение $\times 500$, (б) – увеличение $\times 1000$

Из рисунка 4.47 видны темные участки каркаса, состоящие из характерных удлиненных пластин, предположительно, Ti_3SiC_2 и светлые участки – олово. Важно отметить, что олово находится не только в крупных (50-150 мкм) порах, но и в мелких трещинах (менее 5 мкм) между пластинами Ti_3SiC_2 .

Результат локального микрорентгеноспектрального анализа шлифа образца № 4 СВС-кермета Ti_3SiC_2-Sn представлен на рисунке 4.48.

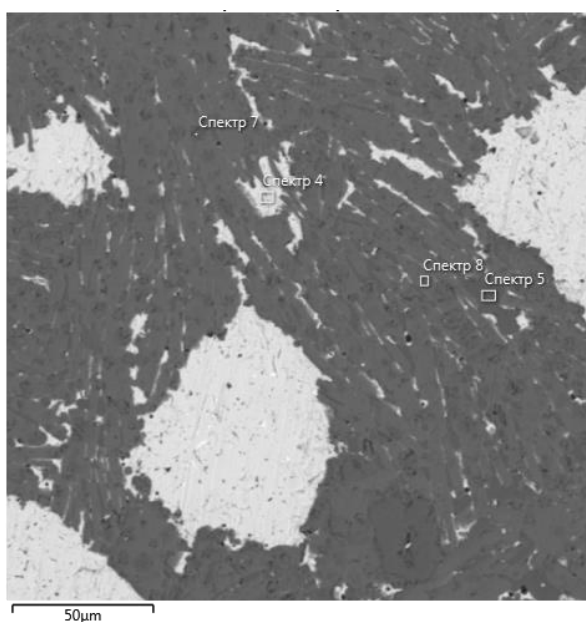


Рисунок 4.48 – Микроструктура шлифа образца № 4 СВС-кермета Ti_3SiC_2-Sn

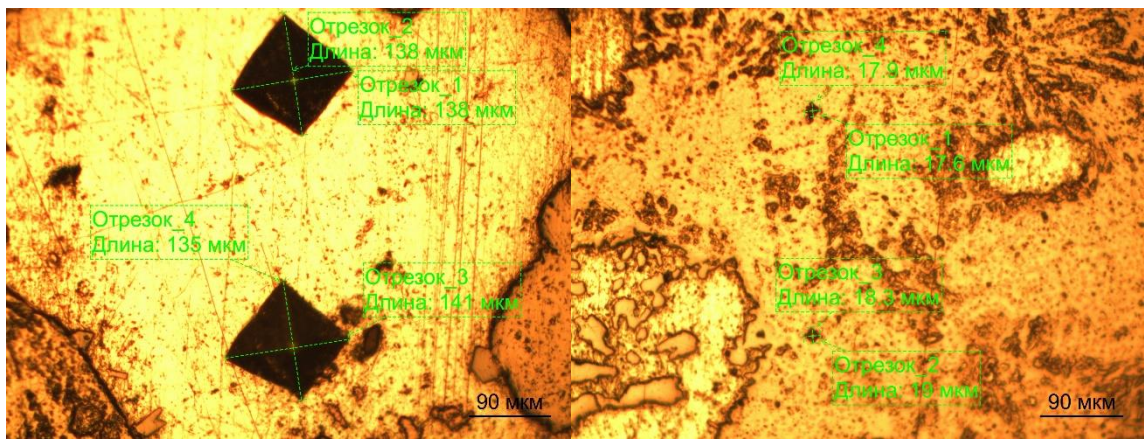
Таблица 4.6 - Локальный микрорентгеноспектральный анализ

Место анализа	Ti, ат.%	Si, ат.%	C, ат.%	Sn, ат.%	Предполагаемая фаза
Спектр 4	-	-	-	100,00	Sn
Спектр 5	34,47	65,53	-	-	TiSi ₂
Спектр 7	54,62	-	45,38	-	TiC _{0,9}
Спектр 8	51,38	15,99	32,63	-	Ti ₃ SiC ₂

Из рисунка 4.48 и таблицы 4.6 видно, что идентификация фаз Sn и Ti₃SiC₂ по микроструктуре рисунка 4.47 установлена верно. Также обнаружены округлые темно-серые частицы, определенные как TiC, и небольшие участки между пластинами, схожие с ними по цвету, согласно элементному соотношению представляющие собой фазу TiSi₂. Из микроструктуры рисунка 4.47 и рисунка 4.48 можно установить, что межфазная граница не содержит продуктов разложения Ti₃SiC₂, то есть можно наблюдать плотный контакт Sn и Ti₃SiC₂, показывающий хорошее смачивание, однако без выраженного химического взаимодействия.

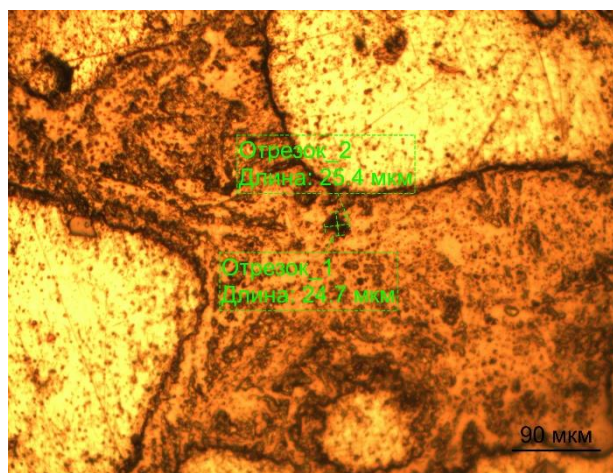
4.3.3 Механические свойства СВС-керметов Ti₃SiC₂-Sn

Исследование микротвердости (микроВиккерс по ГОСТ 9450-76) полученного кермета проводилось на шлифе образца №4, взятого из длинномерного кермета Ti₃SiC₂-Sn, получение которого описано в п.4.3.2. По данным микротвердости обнаружены 3 отличающиеся по твердости области в кермете (рисунок 4.49).



(а)

(б)



(в)

Рисунок 4.49 – Изображения микроструктуры образца № 4 СВС-кермета Ti_3SiC_2-Sn с отпечатками от внедрения алмазной пирамидки: (а) – 0,19 ГПа, (б) – 10,2-11,2 ГПа, (в) – 5,8-6,3 ГПа

Исходя из данных по значениям микротвердости, можно предположить, что на рисунке 4.49 (а) – область олова, на рисунке 4.49 (б) – область TiC и на рисунке 4.49 (в) – область Ti_3SiC_2 . При этом две последние области керамики свидетельствуют о неоднородности СВС-каркаса в составе полученного кермета.

Для установления прочностных свойств проводились сравнительные испытания на прочность сжатия для сплава $Sn(Pb)$ и каркаса Ti_3SiC_2 отдельно, и кермета $Ti_3SiC_2-TiC-Sn(Pb)$, пропитанного с паузой 8 с, получение которого описано в п.4.3.1. Характерные результаты испытаний показаны на рисунке 4.50.

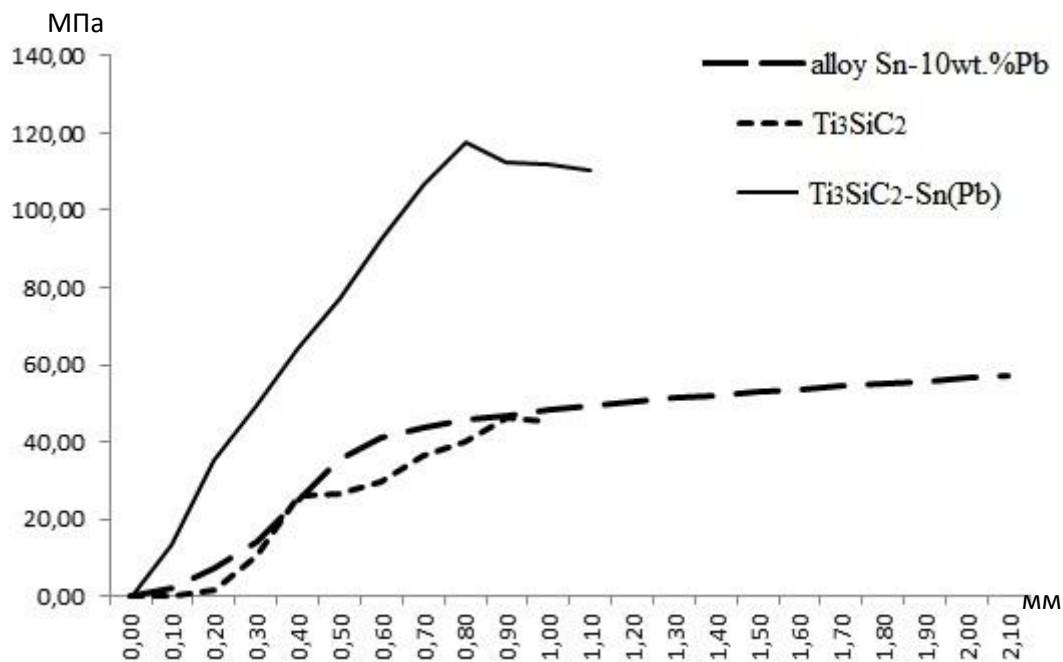


Рисунок 4.50 – Кривые нагружения на сжатие

Из рисунка 4.50 видно, что предел прочности пористого каркаса Ti_3SiC_2 составляет около 26 МПа, после которого каркас начинает трескаться. Для чистого олова данный показатель несколько выше и приблизительно соответствует 47 МПа [19], после которого олово пластически деформируется при незначительном повышении нагрузки. Предел прочности кермета $Ti_3SiC_2-Sn(Pb)$ достигает 117 МПа, что практически в 3 раза больше, чем у сплава Sn(Pb). Небольшие отклонения кривой нагружения на участке упругой деформации могут быть вызваны разрушением единичных пор в композите, который имел достаточно высокую остаточную пористость (около 15%).

В результате триботехнических испытаний кермета Ti_3SiC_2-Sn в режиме сухого трения по схеме упорного подшипника, в котором верхний образец, в виде цилиндрической втулки из стали 17НЗМА, а нижний образец исследуемого СВС-кермета в виде полнотелого цилиндра при площади контакта $2,33 \text{ см}^2$ и частоте вращения 320 об/мин, коэффициент трения составил 0,139, а нагрузка схватывания $41,4 \text{ кГс/см}^2$ при времени наработки до схватывания 60 мин.

4.4 Получение СВС-керметов Ti_3SiC_2-Cu

Ввиду сравнительно невысокой химической стойкости Ti_3SiC_2 (по сравнению с TiC) к расплавам металлов, важным вопросом, с одной стороны, является разработка технологических решений, позволяющих сохранять МАХ-фазу в получаемом кермете (МАХ-кермете). С другой стороны, необходимо обеспечить условия для хорошего смачивания и самопроизвольной инфильтрации расплава в СВС-каркас. Учитывая, что хорошее смачивание часто сопровождается химическим взаимодействием между жидкостью и твердым телом, то задачи по обеспечению самопроизвольности процесса инфильтрации и сохранению целевого соединения каркаса от химического разрушения являются, как правило, конкурирующими. В качестве главных факторов регулирования, позволяющими найти оптимальное технологическое решение, предлагается рассмотреть паузу после горения и перед инфильтрацией, а также химические добавки к расплаву металла.

В данном разделе для получения небольших цилиндрических образцов кермета Ti_3SiC_2-Cu применялась схема № 1, показанная на рисунке 4.1, при которой расплав постоянно оставался в тигле, а перемещали СВС-каркас, который погружали в расплав спустя определенную паузу после горения. Такой подход был выбран ввиду ограничений плавильной электропечи по максимальной температуре ($1120^{\circ}C$), с целью предотвращения кристаллизации расплава меди после каждого контакта с СВС-каркасом, в случае реализации схемы № 3, показанной на рисунке 4.7. Каркасы из Ti_3SiC_2 сохраняли прочность и начальную геометрическую форму после погружения в расплав меди и инфильтрации.

Для получения длинномерных керметов была использована схема № 5 на рисунке 4.18, успешно опробованная для получения СВС-керметов Ti_3AlC_2-Al и Ti_3SiC_2-Sn . Синтез каркаса Ti_3SiC_2 проводился с исходными порошковыми материалами, выбранными в п. 4.3. Помимо чистой меди в настоящем разделе

проводились эксперименты с самопроизвольной инфильтрацией медных сплавов: Cu-10%Si, Cu-20%Sn, Cu-30%Al.

4.4.1 Метод прессованных шихтовых брикетов

Для изучения влияния паузы на возможность инфильтрации и сохранение Ti_3SiC_2 образцы погружались в расплав ($T=1120^{\circ}C$) без паузы и с паузой 7 с, достаточной для образования Ti_3SiC_2 в СВС-каркасе. Во всех случаях визуальная оценка полученных образцов показывала, что пропитка была частичная. Средний привес СВС-каркасов, массой около 10 г составлял ~ 5 г для паузы 7 секунд, и ~ 9 г в случае пропитки без паузы (для полного заполнения всего объема пор СВС-каркаса ($\sim 50\%$ пористость) требуется около 18 г меди).

Микроструктура изломов СВС-керметов, полученных инфильтрацией чистой меди и сплава Cu-10%Si, показана на рисунке 4.51.

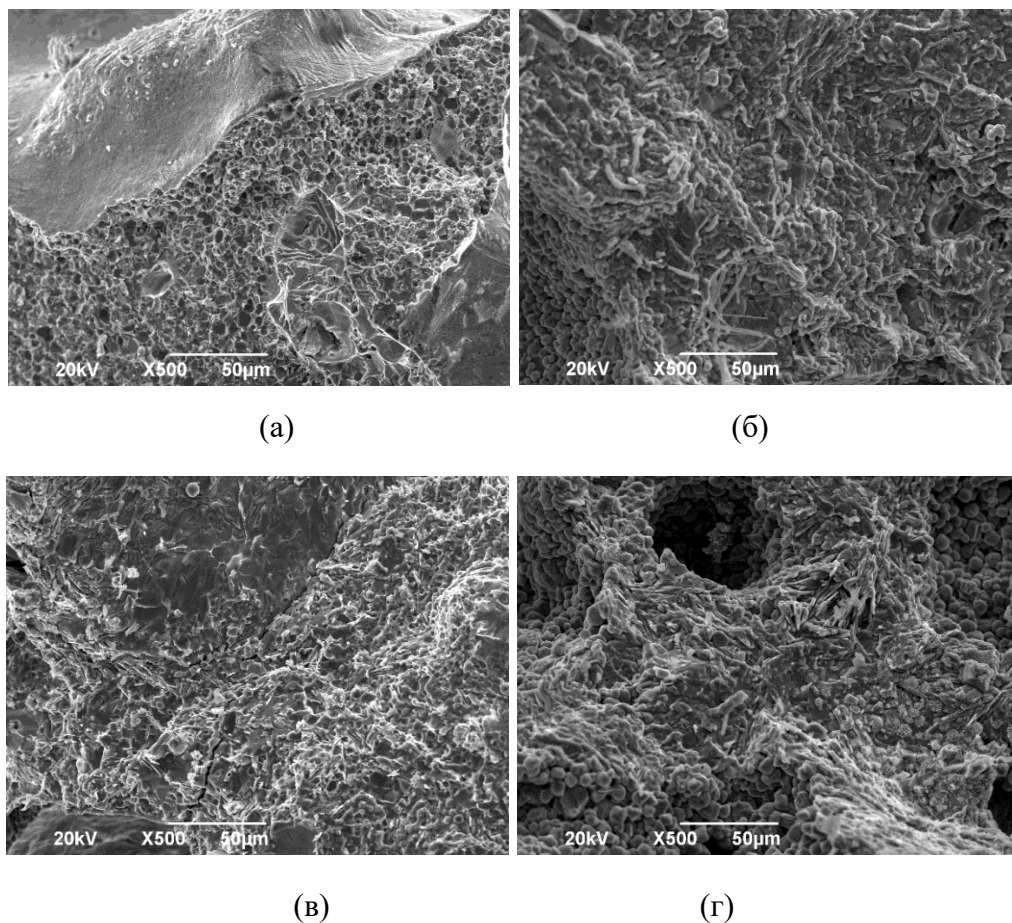
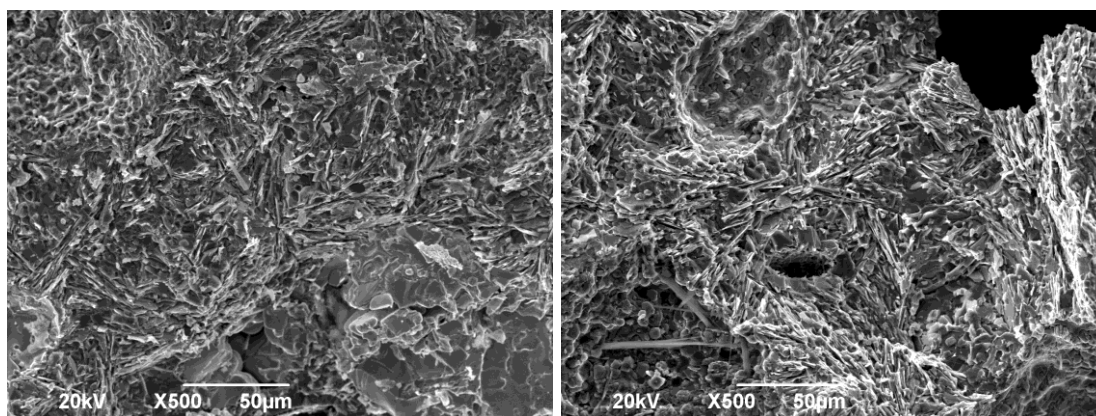


Рисунок 4.50 – Микроструктура излома СВС-кермета: (а) Ti_3SiC_2 -Cu, 0 с, (б) Ti_3SiC_2 -Cu, 7 с, (в) Ti_3SiC_2 -Cu+10%Si, 0 с, (г) Ti_3SiC_2 -Cu+10%Si, 7 с

По микроструктуре рисунка 4.50 (а,б) видны преимущественно округлые плотно прилегающие друг к другу частицы, по форме и размерам совпадающие с характерными частицами TiC, спеченные между собой. В образцах, пропитанных чистой медью, практически не найдены следы Ti₃SiC₂, что указывает на химическое разрушение в результате взаимодействия Cu и Ti₃SiC₂. Анализ микроструктуры образца, пропитанного сплавом Cu-10%Si без паузы, показал преимущественное присутствие округлых частиц TiC, а также небольшое количество незначительно удлиненных частиц (до 15-20 мкм), вероятно, представляющие собой промежуточную фазу на пути превращения TiC → Ti₃SiC₂ (рисунок 4.50(в)). Пропитка медно-кремниевым сплавом с паузой в 7 секунд, показала наличие значительного количества пластин Ti₃SiC₂, но при этом также наблюдается соизмеримое по количеству частиц TiC (рисунок 4.50(г)). В целом, можно сделать вывод, что добавка 10% кремния к меди и выдерживание паузы, необходимой для формирования Ti₃SiC₂ в СВС-каркасе, позволяет провести самопроизвольную инфильтрацию и способствует сохранению Ti₃SiC₂ в СВС-кермете, что согласуется с ранее полученными данными [113].

С учетом полученных данных, о нецелесообразности попыток инфильтрации СВС-каркасов без паузы, по аналогичной методике были проведены эксперименты с погружением каркасов Ti₃SiC₂ в расплав Cu-20%Sn (T=1120°C) с паузами 6 и 7 секунд. Привес СВС-каркас, погруженного с паузой 7 секунд составил 3 г, а каркаса с паузой 6 секунд – 7 г, что говорит о заполнении 17% и 39% порового объема СВС-каркаса, то есть частичная пропитка.

Характерные изображения микроструктуры изломов данных образцов показаны на рисунке 4.51.



(а)

(б)

Рисунок 4.51 - Микроструктура излома СВС-кермета $Ti_3SiC_2-Cu-20\%Sn$:
(а) – пауза 6 с; (б) – пауза 7 с

Из сравнения рисунка 4.51 (а) и рисунка 4.51 (б) видно, что пауза существенного влияния на микроструктуру не оказала, и при пропитке сплавом $Cu-20\%Sn$ целевая фаза Ti_3SiC_2 преимущественно сохранена, что видно по характерным сравнительно длинным пакетам пластин.

Таким образом, добавки 10% Si и 20% Sn к меди, при ее самопроизвольной инфильтрации в СВС-каркас спустя паузу 6-7 с, способствуют сохранению Ti_3SiC_2 в получаемом СВС-кермете. Однако выдерживание такой паузы не позволяет добиться полной пропитки СВС-каркасов, вероятно, из-за ухудшающегося смачивания остывшего каркаса, а также недостаточной жидкотекучести медных расплавов при температуре $1120^{\circ}C$.

4.4.2 Метод насыпных длинномерных шихтовых заготовок

Самопроизвольную инфильтрацию расплава чистой меди по методу насыпных длинномерных шихтовых заготовок реализовать не удалось из-за плохого смачивания медью СВС-каркаса, а также быстрой кристаллизации расплава меди при заливке в углубление в песке. Это можно объяснить низкой температурой расплава меди, ограниченной техническими возможностями лабораторной электропечи. Для увеличения времени, при котором расплав меди находится в жидком состоянии, необходимо было снизить температуру плавления меди, поэтому в нее было введено 10%Si, который ранее показал

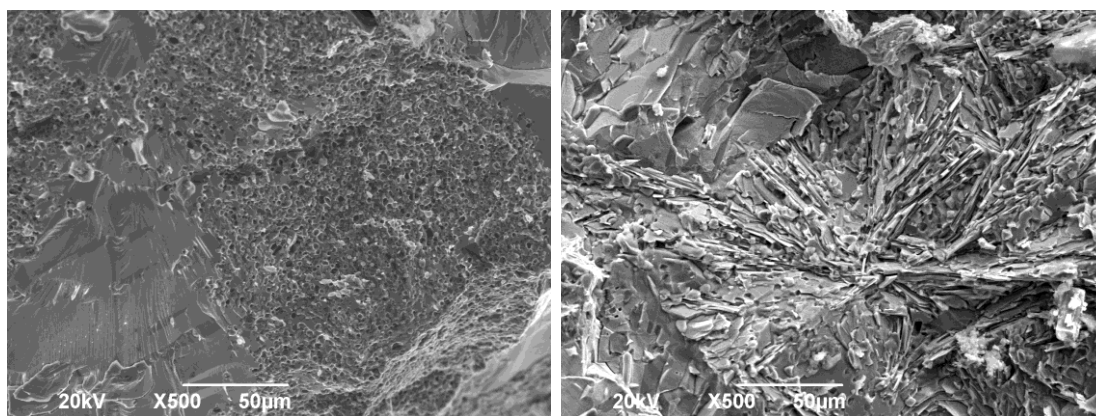
способность сохранять Ti_3SiC_2 при инфильтрации СВС-каркаса. В результате эксперимента с самопроизвольной инфильтрацией сплавом Cu-10%Si (при $T_{пл} \approx 820^\circ C$, нагретого до $1120^\circ C$) длинномерного СВС-каркаса Ti_3SiC_2 диаметром 22 мм и длиной 200 мм согласно схеме № 5 (рисунок 4.18) удалось пропитать около 90 мм каркаса. Пропитанная область СВС-каркаса хорошо различима в момент его остывания (рисунок 4.52).



Рисунок 4.52 – Внешний вид остывающего СВС-каркаса после инфильтрации расплавом Cu-10%Si

Из рисунка 4.52 видно, что первые 90 мм продолжают светиться красным цветом, что говорит о значительно меньшей скорости остывания данной части СВС-каркаса, что косвенно указывает на нахождение меди, обладающей относительно высокой теплоемкостью. Важно отметить, что красная и белая области СВС-каркаса отделены друг от другой достаточной глубокой поперечной трещиной, вероятно, не позволившей проникнуть расплаву дальше.

Сравнительное исследование микроструктуры изломов полученного СВС-кермета проводилось на участке, отдаленном от ванны расплава на 10 мм и 80 мм. Соответствующие изображения микроструктуры представлены на рисунке 4.53:



(а)

(б)

Рисунке 4.53 - Микроструктура излома СВС-кермета $Ti_3SiC_2-Cu-10\%Si$: (а) – на 10 мм; (б) – на 80 мм

На рисунке 4.53(а) пластины Ti_3SiC_2 не наблюдаются, а видны частицы TiC , спеченные между собой и окруженные однородными областями металла. Другая картина представлена на рисунке 4.53(б), где видно большое количество пластин Ti_3SiC_2 , соприкасающихся с обширными областями металла. Полученные результаты показывают возможность получения СВС-керметов $Ti_3SiC_2-Cu-10\%Si$, в том числе удлиненных, при соблюдении нескольких условий. Первое – необходима добавка Si или Sn к меди, с целью ингибирования химической реакции между медью и Ti_3SiC_2 . Второе – обеспечение выдержки минимум в 6-7 секунд, для обеспечения завершения синтеза Ti_3SiC_2 в СВС-каркасе перед контактом с расплавом.

Для решения проблемы неполной пропитки был рассмотрен вопрос повышения жидкотекучести расплава путем его перегрева выше точки плавления в имеющихся условиях. Для этого был приготовлен сплав $Cu-30\%Al$ с температурой плавления около $800^{\circ}C$, который был разогрет до максимально возможной температуры печи $T_{max}=1120^{\circ}C$. Перегрев расплава медь-алюминия позволил провести самопроизвольную инфильтрацию на 70 мм длинномерного СВС-каркаса общей длиной 150 мм. Излом, полученный на расстоянии 50 мм, представлен на рисунке 4.54.



Рисунок 4.54. – Излом СВС-кермета $Ti_3SiC_2-Cu-30Al$

Из рисунка 4.54 видно, что большая часть СВС-каркаса по сечению обладает относительно однородным металлическим блеском, свидетельствующим о хорошей пропитке. Непропитанные области по сечению каркаса наблюдаются в верхней периферийной части, где видны темные, не заполненные поры.

Микроструктура излома, показанного на рисунке 4.54, представлена на рисунке 4.55:

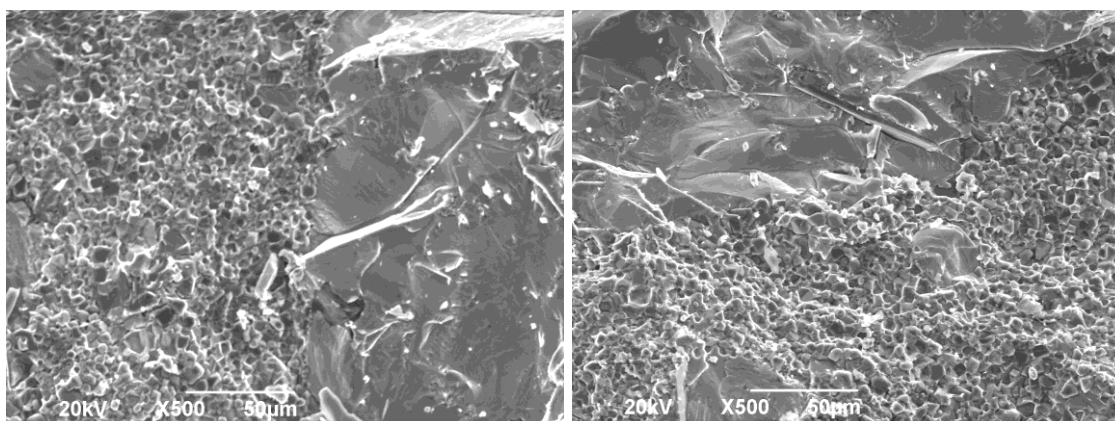


Рисунок 4.55 – Микроструктура излома СВС-кермета $Ti_3SiC_2-Cu-30Al$

По рисунку 4.55 наблюдается плотный контакт между однородной по структуре и цвету области металла и зернистой структуры, представляющей собой зерна TiC . Исследование микроструктуры следов пластин не выявило,

что говорит о высокой химической активности расплава Cu-30Al, который разрушил Ti_3SiC_2 , при том, что данный образец был взят на расстоянии 50 мм от начала образца, то есть пауза между завершением горения и попаданием расплава на данный участок позволяла завершиться синтезу Ti_3SiC_2 и составляла не менее 7-8 с. Важно отметить, что расплав, текущий по капиллярам и порам, с размерами порядка 50-200 мкм, привел к разрушению Ti_3SiC_2 в глубине стенок СВС-каркаса, то есть на удалении от открытых капилляров в 100 мкм и более внутри керамического материала. Так как разложение Ti_3SiC_2 до TiC и других продуктов распада могло произойти только в результате непосредственного контакта с расплавом, то такое наблюдение, вероятно, указывает на высокую проникающую способность расплава Cu-30Al в межзерновое пространство керамического каркаса. В целом, добавка 30% Al, снижающая температуру плавления меди с 1083 °C до 800 °C, и позволяющая перегреть расплав, повысив его жидкотекучесть, способствует более полной пропитке и хорошему смачиванию. Однако добавка алюминия не способствует сохранению Ti_3SiC_2 , следы которого не были обнаружены в полученном СВС-керmete.

4.5 Выводы

1. Исследованы особенности самопроизвольной инфильтрации расплава Al в СВС-каркас TiC. Разработано шесть различных экспериментальных схем совместной организации процесса СВС и самопроизвольной инфильтрации расплава металла, приготовленного предварительно за счет нагрева от внешнего источника, с целью получения кермета. Исследованы структура, фазовый состав и физико-механические свойства, полученных при различных схемах СВС керметов TiC-Al. Показана хорошая смачиваемость алюминием твердого TiC-каркаса в условиях СВС, наблюдаемая при исследовании изломов керметов TiC-Al и по полноте пропитке. Установлено относительно равномерное распределение алюминия по длине СВС-каркаса TiC при максимальной глубине инфильтрации до 300 мм при диаметре каркаса 22 мм.

Выявлена ограниченная химическая активность между TiC и Al, приводящая к появлению побочных продуктов $TiAl_3$ и Al_4C_3 на участках кермета, расположенных ближе к началу образца, и появление значительного количества фазы Ti_3AlC на дальних участках каркаса (250-300 мм). Испытания на прочность сжатия показали, что предел прочности кермета TiC-Al приблизительно в 4-5 раз выше чистого Al.

2. Показано, что использование горения для синтеза пористого каркаса из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 позволяет осуществить последующую самопроизвольную инфильтрацию неостывшего каркаса расплавом алюминия и его сплавами, легированными кремнием и медью. При инфильтрации расплавом чистого Al происходит полное разложение соединения Ti_3AlC_2 на TiC и $TiAl_3$, а инфильтрация алюминием, легированным 12% Si или 32% Cu, позволяет в значительной степени сохранить Ti_3AlC_2 и получить кермет Ti_3AlC_2 -Al с примесями TiC и $TiAl_3$ или TiC, $TiAl_3$ и $CuAl_2$ соответственно. Было установлено, что оптимальная пауза после окончания горения и началом заливкой расплавом составляет 7-8 секунд, обеспечивающая одновременно завершение структурообразования МАХ-фазы в остывающем каркасе и самопроизвольную инфильтрацию расплава в поры еще достаточно горячего СВС-каркаса. Гетерогенный СВС-кермет Ti_3AlC_2 -Al-12%Si имеет участки с микротвердостью в 448 HV и 90HV. Предел текучести для кермета Ti_3AlC_2 -Al-12%Si превышает аналогичный показатель для чистого сплава Al-12%Si (~260 МПа) приблизительно на 58% и составляет ~410 МПа, что указывает на химическую межфазную связь в синтезируемом СВС-кермете.

3. Путем последовательного сочетания СВС пористого каркаса из МАХ-фазы Ti_3SiC_2 с самопроизвольной инфильтрацией расплавом олова и сплава олово-свинец впервые получены керметы Ti_3SiC_2 -Sn(Pb) и Ti_3SiC_2 -Sn с приблизительно равными объемными долями керамики и металла. Установлено, что в случае с длинномерной инфильтрацией каркасов, полученных из насыпной шихты, на возможность инфильтрации существенно влияет начальная температура расплава олова, а в случае с инфильтрацией

небольших каркасов, полученных из прессованных шихтовых брикетов, на полноту пропитки влияет время выдержки после СВС и перед началом инфильтрации. Установлено, что после пропитки оловом МАХ-фаза Ti_3SiC_2 в значительной степени сохраняется, что может свидетельствовать об отсутствии либо слабом химическом взаимодействии между Ti_3SiC_2 и расплавами Sn и Sn-10%(Pb). Показано, что фазовый состав при пропитке с паузами в 4, 6, 8 и 10 с практически не отличается и представляет собой композицию Ti_3SiC_2 -TiC-Sn(Pb). Исследование микроструктуры керметов показало, что наблюдается хорошее смачивание между Sn и Ti_3SiC_2 . Исследование микротвердости длинномерного СВС-кермета Ti_3SiC_2 -Sn позволило выявить 3 характерных области в кермете, соответствующие по значениям твердости олову, карбиду титана и карбосилициду титана, что согласуется с определенным по РФА фазовым составом. СВС-кермет Ti_3SiC_2 -TiC-Sn(Pb), полученный с паузой 8 с и имеющий остаточную пористость около 15%, показал предел упругости ~ 117 МПа, в то время как у чистого олова только ~ 40 МПа.

4. Показано, что путем самопроизвольной инфильтрации расплава меди в СВС-каркас из Ti_3SiC_2 можно получить кермет, однако требуется решить задачу одновременного обеспечения сохранения Ti_3SiC_2 и достижения полной пропитки. Добавление 10%Si или 20%Sn к меди способствует сохранению Ti_3SiC_2 и получению СВС-кермета путем самопроизвольной инфильтрацией расплава, однако достичь полного заполнения пор СВС-каркаса не удастся. Добавка 30% алюминия к меди способствует существенному повышению полноты пропитки, однако сплав Cu-30%Al разрушает Ti_3SiC_2 . Установлено, что температура перегрева расплава меди является важным технологическим фактором на ряду с химическими добавками к расплаву меди и паузой после горения и перед инфильтрацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые предложен простой и энергоэффективный способ получения керамико-металлических композитов (керметов) на основе сочетания процесса СВС пористого керамического каркаса с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла, приготовленным предварительно за счет нагрева от внешнего источника, что позволяет использовать массу расплава, достаточную для полной пропитки керамического каркаса без приложения избыточного давления. Предложенный способ защищен патентом РФ на изобретение № 2733524, зарегистрированным 02.10.2020 г.
2. Показано, что порошки титана марки ТПП-7 и графита С-2 позволяют синтезировать однородные наименее дефектные СВС-каркасы TiC , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 .
3. Разработаны и экспериментально опробованы 6 схем, сочетающих СВС каркаса и процесс его самопроизвольной инфильтрации расплавом металла. Обнаружено, что временная пауза, выдерживаемая между завершением СВС и моментом контакта каркаса с расплавом металла существенно влияет на возможность инфильтрации и ее полноту, а в случае с каркасами из МАХ-фаз на микроструктуру и фазовый состав керметов.
4. Установлено, что добавки Si, Cu к Al способствуют самопроизвольной инфильтрации расплава Al в каркасы TiC и Ti_3AlC_2 , а добавки Al, Sn и Si к Cu способствуют инфильтрации расплава меди в каркас Ti_3SiC_2 . Отмечено, что повышение начальной температуры расплава Sn-10Pb с 400 до 800°C также существенно способствует самопроизвольной инфильтрации расплава в каркас Ti_3SiC_2 .
5. Экспериментально получены СВС-керметы $TiC-Al$, Ti_3AlC_2-Al , Ti_3SiC_2-Sn , Ti_3SiC_2-Cu . Предел прочности на сжатие составил 330-390 МПа, 410 МПа, 117 МПа для СВС-керметов $TiC-Al$, $Ti_3AlC_2-(Al-12Si)$, $Ti_3SiC_2-(Sn-Pb)$, что

значительно превышает прочность металлов (сплавов), входящих в состав соответствующих керметов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Керметы: Пер. с англ./Под ред. Дж.Р. Тинкло, У.В. Крэндалла. М.:Изд-во. ИЛ.1962. -367 с.
2. Керметы / П.С. Кислый, Н.И. Боднарук, М.С. Боровикова и др. Киев: Наукова думка, 1985. – 272 с.
3. Cermet Market: Global Industry Analysis 2012-2016 and Opportunity Assessment; 2017-2027. URL: <https://www.futuremarketinsights.com/reports/cermet-market> (accessed: 15.11.2020).
4. Mari D. Cermets and Hardmetals. Chapter in book: Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), Elsevier Ltd., 2001, Pages 1118-1122. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00209-6>.
5. Mari D. Cermets and Hardmetals. Chapter in Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier Reference Collection. ScienceDirect, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02365-1>.
6. Plucknett K. Cermets and Hardmetals. Metals. Special Issue "Cermets and Hardmetals". Metals 2018, 8(11), 963. <https://doi.org/10.3390/met8110963>.
7. US Patent No 2010/0055492 A1 “MAX-based metal matrix composites”. Authors: M.W. Barsoum, S. Amini. Pub. Date: March 4, 2010.
8. Панов В.С., Коняшин И.Ю., Левашов Е.А., Зайцев А.А. Твердые сплавы: Учебник. Москва: МИСиС, 2019. -398 с. ISBN 978-5-907226-25-8.
9. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. Москва: Металлургия, 1987. – 216 с.
10. Климов Д.А., Мыктыбеков Б., Низовцев В.Е., Ухов П.А. Перспективы применения наноструктурных композиционных материалов на основе карбидов и оксидов тугоплавких металлов для авиакосмических объектов. Электронный журнал «Труды МАИ». 2011. Выпуск № 46.

11. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: Учебное пособие для вузов. Москва: МИСИС, 2004. – 464 с.
12. Dennis S. Tucker. CERMETS for Use in Nuclear Thermal Propulsion. Metal Matrix Composites. IntechOpen. 2019. DOI: 10.5772/intechopen.85220.
13. Самсонов Г. В., Серебрякова Т.Н., Неронов В. А., Бориды, М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
14. Justin, J.-F., Julian-Jankowiak, A., Guérineau, V., Mathivet, V., Debarre, A. Ultra-high temperature ceramics developments for hypersonic applications. CEAS Aeronautical Journal, 11, 651–664 (2020).
15. Литовченко С.В. Высокотемпературные силициды: свойства и применение. East European Journal of Physics. Vol.3 No.3 (2016) 4-24. ISSN 2312-4539 (Online). URL: <https://periodicals.karazin.ua/eejp/article/view/7416>.
16. Mitra R. Silicides and Silicide Matrix Composites for High-Temperature Structural Applications. In: Handbook of Advanced Ceramics and Composites. Mahajan Y., Roy J. (eds). Springer, Cham., 2019.
17. Nabavi A., Capozzi A., Goroshin S., Frost D.L., Barthelat F. A novel method for net-shape manufacturing of chromium–chromium sulfide cermets // Journal of Materials Science 49(23) 2014. DOI: 10.1007/s10853-014-8517-4.
18. Nabavi A., Goroshin S., Frost D.L., Barthelat F. Mechanical properties of chromium–chromium sulfide cermets fabricated by self-propagating high-temperature synthesis // Journal of Materials Science 50(9) 2015. DOI: 10.1007/s10853-015-8902-7.
19. Hammann T., Johnson R., Riyad M.F., Gupta S. Effect of Ti₃SiC₂ particulates on the mechanical and tribological behavior of Sn matrix composites // Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials II. P.65-74, 2016. DOI: 10.1002/9781119211662.ch8.
20. US Patent No 2020/0003125 A1 "Chemistry based methods of manufacture for MAXMET composite powders". Authors: Sh. Amini, C.W. Strock, W. Li. Pub.Date: January 2, 2020.

21. Barsoum M.W. MAX phases. Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

22. MAX phases: microstructure, properties, and applications / editors, It-Meng (Jim) Low, Yanchun Zhou. Published by Nova Science Publishers, Inc. New York. 2012. 296 p.

23. Hanaor D.A., Hu L., Kan W.H., Proust G., Foley M., Karaman I., and Radovic M. Compressive performance and crack propagation in Al alloy // Ti₂AlC composites // Materials Science & Engineering A. – 2016. - № 672. - P.247 – 256. DOI: 10.1016/j.msea.2016.06.073.

24. Dmitruk A., Naplocha K., Zak A., A. Strojny-Nedza, H. Dieringa, K.-U. Kainer. Development of pore-free Ti-Si-C MAX/Al-Si MMC composite materials manufactured by squeeze casting infiltration // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2019. - Vol 28(10). - P. 6248 – 6257. DOI: 10.1007/s11665-019-04390-8.

25. Ngai T.L., Zheng W., Li Yu. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu–Ti₃SiC₂ metal matrix composite. // Progress in Natural Science: Materials International. – 2013. - V.23. – Is.1. - P.70-76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.01.011>.

26. Dang W., Ren S., Zhou J., Yu Y., Li Z., and Wang L. Influence of Cu on the mechanical and tribological properties of Ti₃SiC₂. // Ceramics International. – 2016. - V.42. – Is. 8. - P. 9972-9980. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.099>.

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

Oglezneva S.A., Kachenjuk M.N., Ogleznev N.D. Investigation into the structure formation and properties of materials in the copper—titanium silicon carbide system // Rus. J. Non-Ferr. Met. 2017. Vol. 58. No. 6. P. 649—655.

28. Zhang R., Feng K., Meng J., Su B., Ren Sh., Hai W. Synthesis and characterization of spark plasma sintered Ti₃SiC₂/Pb composites // *Ceramics International*, V.41, Is.9, Part A. P.10380-10386, 2015.

29. Zhang R., Feng K., Meng J., Liu F., Ren S., Hai W., Zhang A. Tribological behavior of Ti₃SiC₂ and Ti₃SiC₂/Pb composites sliding against Ni-based alloys at elevated temperatures // *Ceramics International*. V. 42, Is. 6, 2016, P. 7107-7117. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.099>.

30. AlAnazi F., Ghosh S., Dunnigan R., Gupta S. Synthesis and tribological behavior of novel Ag- and Bi-based composites reinforced with Ti₃SiC₂ // *Wear*. V. 376–377, Part B, 2017, P. 1074-1083. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.107>.

31. Yanga K., Ma H., Zhao W., Li Xi., Liua H. Investigation of the preparation and tribological behavior of a frictional interface covered with sinusoidal microchannels containing SnAgCu and Ti₃SiC₂ // *Tribology International*. V.150, Article No.106368. – 2020.

32. *Материаловедение: учебник для вузов / Под ред. Б.Н. Арзамасова. – 8-е изд. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 646 с.*

33. Hoffman E.N., Vinson D.W., Sindelar R.L., Tallman D.J., Kohse G., Barsoum M.W. MAX Phase Carbides and Nitrides: Properties for Future Nuclear Power Plant In-Core Applications and Neutron Transmutation Analysis // *Nuclear Engineering and Design*. 2012. 244:17–24. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2011.12.009.

34. Heinzl A., Mueller G., Weisenburger A. Compatibility of Ti₃SiC₂ with liquid Pb and PbBi containing oxygen // *Journal of Nuclear Materials* 392(2), P.255-258, 2009. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.03.004.

35. Kim I., Kim W., Manthirama A. Effect of TiC addition on SnSb–C composite anodes for sodium-ion batteries // *Journal of Power Sources* V. 269. P. 848-854, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.081.

36. Kim W.S., Ngoc T.V., Kim I.T. GeTe-TiC-C Composite Anodes for Li-Ion Storage // *Materials*. 2020. 13(19):4222. DOI: 10.3390/ma13194222.

37. Binner J., Chang H., Higginson R. Processing of ceramic-metal interpenetrating composites // *J. Of the European Ceramic Society*. - 2009. – V.29. - P. 837 – 842.
38. Peng H.X., Fan Z., Evans J.R.G. Bi-continuous metal matrix composites // *Materials Science and Engineering A303*. - 2001. - P.37-45.
39. Clarke D.R. Interpenetrating Phase Composites // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1992. -V.75. – Is.4. - P.739-758.
40. Вишняков Л.Р., Грудина Т.В., Кадыров В.Б., и др. Композиционные материалы. Справочник / Под ред. Д.М. Карпиноса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 588 с.
41. Zheng Y., Wang S., You M., Tan H., Xiong W. Fabrication of nanocomposite Ti(C,N)-based cermet by spark plasma sintering // *Mater. Chem. Phys.* 2005. Vol. 92. No. 1. P. 64-70. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.12.031.
42. Casati R., Vedani M. Metal matrix composites reinforced by nano-particles: a review // *Metals*, 2014. - No. 4. - P. 65-83. DOI: 10.3390/met4010065.
43. Меткалф А.Г. Введение в обзор. В кн.: Поверхности раздела в металлических композитах / Под ред. А.Г. Меткалфа. М.: Мир, 1978. Т. 1. С. 11-41.
44. Тучинский Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. М.: Металлургия, 1986. - 208 с.
45. Cuevas A.C., Vecerril E.B., Martinez M.S., Ruiz J.L. Metal Matrix Composites: Wetting and Infiltration. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2018. – 325 p. doi.org/10.1007/978-3-319-91854-9.
46. Kainer K.U. Metal matrix composites. Custom-made materials for automotive and aerospace engineering. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. – 325 p.
47. Zhang H., Yan D., Tang S. Preparation and properties of ultra-fine TiCN matrix cermets by vacuum microwave sintering // *Rare Metals*. 2010. 29(5):528-532. DOI: 10.1007/s12598-010-0162-8.

48. Kumar R., Chaubey A.K., Maity T., Prashanth K.G. Mechanical and Tribological Properties of Al₂O₃-TiC Composite Fabricated by Spark Plasma Sintering Process with Metallic (Ni, Nb) Binders // *Metals*. 2018. V.8(50). doi:10.3390/met8010050.

49. Suryanarayana C., Al-Aqeeli N. Mechanically alloyed nanocomposites // *Progr. Mater. Sci.*, 2013. Vol. 58. P. 383-502. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.10.001.

50. Pramod S.L., Bakshi S.R., Murty B.S. Aluminum-based cast in situ composites: A review // *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. Vol. 24(6). P. 2185—2207. DOI: 10.1007/s11665-015-1424-2.

51. Borgonovo C., Apelian D. Manufacture of aluminum nanocomposites: a critical review // *Mater. Sci. Forum.* 2011. Vol. 678. P. 1-22. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.678.1

52. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.

53. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011.

54. 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. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.

55. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. Новосибирск: НГТУ, 2002.

Bataev A.A., Bataev V.A. Composite materials: structure, fabrication, application. Novosibirsk: NSTU, 2002 (In Russ.).

56. Campbell F.C. Structural composite materials. Ohio: ASM International, 2010. – 629 p. ISBN-13: 978-1-61503-037-8.

57. Muscat D., Drew Robin A.L. Modeling the infiltration kinetics of molten aluminium into porous titanium carbide // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1994. V.25A. P.2357-2361.

58. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.

Churaev N.V., Derjaguin B.V., Muller V.M., Surface Forces. Springer; Softcover reprint of the original 1st ed. 1987 edition, 2013. 459 p.

59. Рязанов С.А. Способ изготовления лигатур на основе алюминия. Патент РФ 2190682. Опубликовано 10.10.2002.

60. Cong X.S., Shen P., Wang Y., Jiang Q. Wetting of polycrystalline SiC by molten Al and Al-Si alloys // Applied Surface Science. 2014. V. 317. P. 140-146. doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.055.

61. Waheed M.S., Salih A.I. Wettability of Al₂O₃ by aluminum and Al-Mg alloys // Eng. & Tech. Journal. 2010. V. 28. No. 9. P.1771.

62. Киффер Р., Шварцкопф П. Твердые сплавы. Пер. с нем. М.: Metallurgizdat, 1957. -664 с.

63. Adebisi A.A. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis // Int. J. Autom. Mech. Eng. 2011. Vol. 4. P. 471—480. DOI: 10.15282/ijame.4.2011.8.0038.

64. Kumar A.P., Rohatgi P. & Weiss D. 50 Years of Foundry-Produced Metal Matrix Composites and Future Opportunities // Int. J. Metalcasting. 2020. V.14. P.291–317. <https://doi.org/10.1007/s40962-019-00375-4>.

65. An Q., Cong X., Shen P., Jiang Q. Roles of alloying elements in wetting of SiC by Al // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V.784. P.1212-1220. doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.138.

66. Saravan R.A., Molina J.M., Narciso J., Garcia-Cordovilla C., Louis E. Effects of nitrogen on the surface tension of pure aluminum at high temperatures // Scripta Materialia. 2001. V. 44. P. 965-970.

67. Sepulveda P., Binner J.G.P. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerization of organic monomers // J. Eur. Ceram. Soc., 1999. Vol. 19. P. 2059-2066. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00024-2.

68. Mao X. Processing of ceramic foams. In: Recent Advances in Porous Ceramics/ Edited by Uday M. Basheer Al-Naib. IntechOpen, 2018. P. 31-47. DOI: 10.5772/intechopen.71006.

69. Михеев Р.С., Чернышова Т.А. Дискретно армированные композиционные материалы системы Al–TiC // Загот. пр-ва в машиностроении. 2008. №. 11. С. 44–53.

70. Contreras A, Bedolla E, Perez R (2004) Interfacial phenomena in wettability of TiC by Al–Mg alloys // Acta Mater. V.52. P. 985–994. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.10.034.

71. Contreras A. Wetting of TiC by Al–Cu alloys and interfacial characterization // J. Colloid Interface Sci. V. 311. P. 159–170. DOI: 10/1016/j.jcis.2007.02/041.

72. Leon C.A., Lopez V.H., Bedolla E., Drew R.A. Wettability of TiC by commercial aluminum alloys // J Mater Sci. 2002. V.37. P.3509–3514.

73. Contreras A., Albiter A., Bedolla E., Perez R. Processing and characterization of Al-Cu and Al-Mg base composites reinforced with TiC // Adv. Eng. Mater. 2004. Vol. 6(9). P.767–775. doi.org/10.1002/ADEM.200400102.

74. Xiaomeng F., Yin X., Wang L., Greil P., Travitzky N. Synthesis of Ti₃SiC₂-based materials by reactive melt infiltration // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2014. V.45. P.1-7. DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2014.02.006.

75. Bo-Lin H., Yue-Feng Zh. Microstructure and properties of TiC/Ni₃Al composites prepared by pressureless melt infiltration with porous TiC/Ni₃Al preforms // Materials and Manufacturing Processes. – 2011. - V.26. - P. 586-591. DOI: 10.1080/10426910903229339.

76. Dey A., Pandey K.M. Magnesium metal matrix composites – a review // Rev. Adv. Mater. Sci. 2015. V. 42. P. 58–67.

77. Amini S., Ni C., Barsoum M.W. Processing, microstructural characterization and mechanical properties of a Ti₂AlC/nanocrystalline Mg-matrix

composite // *Composites Science and Technology*. 2009. V. 69, Iss. 3–4, P. 414-420. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.11.007.

78. Amini S., Barsoum M.W. On the effect of texture on the mechanical and damping properties of nanocrystalline Mg-matrix composites reinforced with MAX phases // *Materials Science and Engineering: A*. 2010. V. 527, Iss. 16–17, 2010, P. 3707-3718. DOI: 10.1016/j.msea.2010.01.073.

79. Zhang Y., Sun Zh. & Zhou Ya. Cu/Ti₃SiC₂ composite: a new electrofriction material // *Materials Research Innovations*. 1998. Vol. 3(2). P. 80-84. doi.org/10.1007/s100190050129.

80. Rohatgi P.K., Xiang C., Gupta N. Aqueous Corrosion of Metal Matrix Composites. Corrosion Behavior of Lead-Free Copper // Graphite Particle Composites. In book: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. *Comprehensive Composite Materials II*. V. 4, 2018, P. 287-312. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09985-9.

81. Frage N., Froumin N. and Dariel M. P. Wetting of TiC by non-reactive liquid metals // *Acta Materialia*. 2002. V. 50. P. 237-245. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00349-4.

82. Aizenshtein M., Froumin N., Nafman O., Frage N. Wetting and spontaneous infiltration: the case study of TaC/(Au, Al and Cu) compared to TiC/Cu // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 133. 2016. Art.No.012020. DOI: 10.1088/1757-899X/133/1/012020.

83. Lu J.R., Zhou Y., Zheng Y., Li H.Y. & Li S.B. Interface structure and wetting behaviour of Cu/Ti₃SiC₂ system // *Advances in Applied Ceramics*. 2015. V.114(1). P. 39-44, DOI: 10.1179/1743676114Y.0000000185.

84. Gupta S., Barsoum M.W. On the tribology of the MAX phases and their composites during dry sliding: A review // *Wear*. 2011. Vol. 271. P. 1878-1894. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.043>.

85. Chen G., Peng H., Silberschmidt V.V., Chan Y.C., Changqing Liu C., Wu F. Performance of Sn–3.0Ag–0.5Cu composite solder with TiC reinforcement: Physical properties, solderability and microstructural evolution under isothermal

ageing // Journal of Alloys and Compounds. V. 685. 2016. P. 680-689.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.245>

86. Fu W., Song X., Tian R., Lei Y., Long W., Zhong S., Feng J. Wettability and joining of SiC by Sn-Ti: Microstructure and mechanical properties // Journal of Materials Science & Technology. V. 40. 2020. P. 15-23. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.08.040.

87. Dezellus O., Voytovych R., Li A.P., Li H.G., Bosselet C. F. & Viala J.C. Wettability of Ti₃SiC₂ by Ag–Cu and Ag–Cu–Ti melts // J. Mater Sci. 2010. V. 45. P.2080–2084. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3941-6>.

88. Боровинская И.П., Вишнякова Г.А., Маслов В.М., Мержанов А.Г. О возможности получения композиционных материалов в режиме горения // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 141—149.

89. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Pitjulin A.N., Ratnikov V.I., Epishin K.L., Kvanin V.L. Method for making a composite: Pat. 4988480A (USA). 1991.

90. Pityulin A.N., Bogatov Yu.V., Rogachev A.S. Gradient hard alloys // Int. J. SHS. 1992. Vol. 1. No. 1. P. 111—118.

91. Yuxhvid V. I. SHS-Metallurgy: Fundamental and Applied Research // Advanced Materials & Technologies. No. 4. 2016. P. 23-34. DOI: 10.17277/amt.2016.04.pp.023-034.

92. Санин В.Н., Юхвид В.И. Инфильтрация расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых системах // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 2. С. 1-9.

93. Dmitruk A., Naplocha K. Manufacturing of Al alloy matrix composite materials reinforced with MAX phases // Archives of Foundry Engineering. 2018. Vol. 18. No. 2. P. 198-202. DOI: 10.24425/122528.

94. Amosov A.P., Fedotov A.F., Latukhin E.I., Novikov V.A. TiC–Al Interpenetrating composites by SHS pressing // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. 2015. V.24. No.4. P. 187–191. DOI: 10.3103/S1061386215040032.

95. 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 // Изв.вузов. Цветная металлургия. №6. 2015. С.53-62. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-6-53-62.

96. Амосов А.П., Латухин Е.И., Луц А.Р., Титова Ю.В., Майдан Д.А. СВС алюмокерамических композитов // Технологическое горение: Коллективная монография / Под общ. ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. — М.: ИПХФ РАН, 2018. С. 287-315. ISBN 978-5-907036-38-3. DOI 10.31857/S9785907036383000012.

97. Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M., Umerov E.R., Novikov V.A. Application of SHS process for fabrication of copper-titanium silicon carbide composite ($Cu-Ti_3SiC_2$) // J. of Physics: Conf. Series. 2018. V.1115. No. 4, Art. no 042003. DOI :10.1088/1742-6596/1115/4/042003.

98. Амосов А.П., Латухин Е.И., Рябов А.М. О применении СВС для получения композита Ti_3SiC_2-Ni // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. №4. С.49-62. — DOI doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-48-61.

99. Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Способ получения керамико-металлических композиционных материалов: Пат. 2733524 (РФ). 2020.

100. Latukhin E.I., Umerov E.R., Amosov A.P., Amosov E.A., and Novikov V.A. Physical and chemical fundamentals of combustion synthesis of skeleton ceramic metal composites $TiC-Al$ // AIP Conference Proceedings 2304. 020013. 2020. 5 p. <https://doi.org/10.1063/5.0033883>.

101. Amosov A., Amosov E., Latukhin E., Kichaev P., Umerov E. Producing $TiC-Al$ Cermet by Combustion Synthesis of TiC Porous Skeleton with Spontaneous Infiltration by Aluminum Melt // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020) Proceedings. IEEE Xplore. 2020. P. 1057–1062. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9241903.

102. Amini Sh., Strock C.W., Li W. Chemistry based methods of manufacture for MAXMET composite powders. Pat. 2020/0003125A1 (US), 2020.

103. 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.

104. Ковтунов А.И., Хохлов Ю.Ю., Мямин С.В. О возможности применения композиционных материалов с магниевой матрицей для изготовления подшипников скольжения Aluminum - lead composite materials // Прогрессивные технологии в современном машиностроении. Материалы и технологии XXI века: сборник статей XVI Международной научно-технической конференции, Пенза, 24-25 июня 2021 г. Пенза: Автономная некоммерческая научно-образовательная организация «Приволжский Дом знаний» (Пенза), 2021. С. 14-18

105. Столин А.М., Бажин П.М., Аверичев О.А., Алымов М.И., Гусев А.О., Симаков Д.А. Электродные материалы на основе MAX-фазы системы Ti–Al–C // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 10. С. 1069-1072.

Stolin A.M., Bazhin P.M., Averichev O.A., Alymov M.I., Gusev A.O., Simakov D.A. Electrode materials based on a Ti–Al–C MAX phase // Inorganic Materials. 2016. Т. 52. № 10. С. 998-1001.

106. Amini S, Barsoum M.W. "MAXMET"s: A new class of metal matrix composites reinforced with MAX phases. Metal Matrix Composites. 2012. P. 31-75.

107. Zhai W., Pu B., Sun L., Xu L., Wang Y., He L., Dong H., Gao Y., Han M., Xue Y. Influence of Ti₃AlC₂ content and load on the tribological behaviors of Ti₃AlC₂/Al composites // Ceramics International. 2022. Vol. 48. Is. 2. P. 1745-1756.

108. Wang Z., Ma Y., Sun K., Zhang Q., Zhou C., Shao P., Xiu Z., Wu G. Enhanced ductility of Ti₃AlC₂ particles reinforced pure aluminum composites by interface control // Materials Science and Engineering: A. 2022. Vol. 832, No. 142393.

109. Anasori B., Caspi E. N., Barsoum M. W. Fabrication and mechanical properties of pressureless melt infiltrated magnesium alloy composites reinforced

with TiC and Ti₂AlC particles // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. Vol. 618, P. 511-522.

110. Li H., Zhou Y., Cui A., Li Sh., Huang Zh., Zhai H., Effect of Ti₃AlC₂ Content on Mechanical Properties of Ti₃AlC₂/ZA27 Composites // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2018. Vol. 47. Is. 4. P. 1069-1074.

111. Dmitruk A., Naplocha K., Zak A., Dudzinski W., Morgiel J.. Development of pore-free Ti-Al-C MAX/Al-Si MMC composite materials manufactured by squeeze casting infiltration // *Materials Characterization*. 2018. Vol.146. 10.1016/j.matchar.2018.10.005.

112. 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 // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2016. V.25. No 1. P.30-34.

113. Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M., Umerov E.R., Novikov V.A. Application of SHS process for fabrication of copper-titanium silicon carbide composite (Cu-Ti₃SiC₂) // *J. of Physics: Conf. Series*. 2018. V.1115. No. 4. Art. no 042003. DOI :10.1088/1742-6596/1115/4/042003.

114. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А. Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе МАХ-фазы Ti₂AlC методом СВС-прессования // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2015. No. 6. С. 53–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-6-53-62.

115. Zheng J.J., Ngai T.L., Hu C.X., Pan G. and Li Y. Effect of Ti₃SiC₂ Content on the Property of a Warm Compacted Cu-Ti₃SiC₂ Composite // *Materials Science Forum*. 2009. Vol. 628-629. PP. 471 - 476.

116. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Уч. пособие. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. - 377 с.

117. 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: [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-52-75](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-52-75).

118. Dong Q., Chen L.Q., Zhao M.J., Bi J. Synthesis of TiCp reinforced magnesium matrix composites by in situ reactive infiltration process // Materials Letters. 2004. Vol. 58. Is. 6. P. 920-926.

119. Тучинский Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. – М.: Металлургия, 1986. – 208 с.

120. Ngai T., Leo W., Zheng W. and Li Y. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu–Ti₃SiC₂ metal matrix composite // Progress in Natural Science: Materials International. 2013. Vol.23. P. 70-76.

121. Давыдов Д.М., Умеров Э.Р., Латухин Е.И., Амосов А.П. Влияние элементного порошкового сырья на формирование пористого каркаса МАХ-фазы Ti₃AlC₂ при получении методом СВС. Frontier Materials & Technologies. 2021. Vol.3. P.37-47. <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2021-3-37-47>.

122. Kurt H., Oduncuoglu M. Effects of Temperature, Time, Magnesium, and Copper on the Wettability of Al/TiC System // Mathematical Problems in Engineering. 2015. V.2015 Article ID 710526. 6 p.

123. S. Mohapatra, Chaubey A. K., Mishra D.K., Singh S.K. Fabrication of Al-TiC composites by hot consolidation technique: its microstructure and mechanical properties // Journal of Materials Research and Technology. 2016. V.5(2). P. 117-122.

124. Ridgway C. et al. Effect of capillary element aspect ratio on the dynamic imbibition within porous networks // Journal of colloid and interface science. 2002. V. 252(2). P. 373-382.

125. ГОСТ 18898-89 (ИСО 2738-87) Изделия порошковые. Методы определения плотности, содержания масла и пористости.

126. ГОСТ 25281-82 Металлургия порошковая. Метод определения плотности формовок.

127. Давыдов Д.М., Умеров Э.Р., Латухин Е.И. Сравнительный анализ методик оценки пористости СВС каркасов // Современные материалы, техника и технологии. №6(39). 2021. С. 24-31.

128. Конюхов А.Л. Руководство к использованию программного комплекса ImageJ для обработки изображений – Л:Уч.пособие ТУСУР, 2012.

129. Латухин Е.И., Умеров Э.Р., Луц А.Р. СВС заготовок пористого карбида титана для последующей инфильтрации расплавами // Заготовительные производства в машиностроении. 2021. Т. 19. №7. С. 322-330.

130. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения: Учебное пособие / С.Н. Колокольцев — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2012. — 296 с. ISBN 978-5-91559-113-3.

131. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Прокудина В.К. Применение углерода в СВС-процессах. // Техника машиностроения, 2003. - №1 (41). – С.59-65.

132. Рябов А.М., Илларионов А.Ю., Латухин Е.И. Макроструктура пористого карбосилицида титана // Достижения и проблемы современной науки. – 2015, С.20-22.

133. Довыденков В.А., Соловьев Е.В., Шалагин М.В., Хапов П.В., Шарафутдинов Р.А. Получение высокодисперсных псевдосплавов на основе железа и меди с применением инфильтрации // Вестник Казанского технологического университета. №17, 2013, С.97-100.

134. Konstantinova, N.Y., Kurochkin, A.R., Borisenko, A.V. et al. Viscosity of aluminum–copper melts // Russ. Metall. 2016, 144–149 (2016). <https://doi.org/10.1134/S0036029516020075>.

135. Латухин Е.И., Амосов Е.А., Умеров Э.Р., Давыдов Д.М. Формирование структуры и состава кермета TiC/Al при самопроизвольной инфильтрации расплава алюминия в пористый горячий каркас карбида титана, полученный методом СВС // Научно-технические технологии в машиностроении. – 2022. – №4(130)-2022.

136. Cho Y., Lee J., Kim S. Al-TiC Composites Fabricated by a Thermally Activated Reaction Process in an Al Melt Using Al-Ti-C-CuO Powder Mixtures: Part II. Microstructure Control and Mechanical Properties // Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, № 46A, PP. 1374-1384.

137. Cho Y.H., Lee J.M., Kim S.H. Al-TiC Composites Fabricated by a Thermally Activated Reaction Process in an Al melt Using Al-Ti-C-CuO Powder Mixtures. Part I: Microstructural Evolution and Reaction Mechanism // J.: Metallurgical and Materials Transactions A. V. 45A. 2014. P. 5667-5678.

138. Zhang J., Lee J., Cho Y., Kim S., Yu H. Fabrication of aluminum matrix composite by quick spontaneous infiltration process through combustion reaction of Al-Ti-B₄C-CuO powder mixtures in molten aluminum // Scripta Materialia. 2013. No.69. P.45-48.

139. J. Zhang et al. A Microstructure and Hardness Study of Functionally Graded Materials Ti6Al4V/TiC by laser Metal Deposition // Materials and design. - 2015. Vol. 82. P. 664-673.

140. Сарычев В.Д. и др. Математическая модель растворения частиц углерода в титане при воздействии концентрированных потоков энергии // Титан. 2012.№ 1. С.4-8.

141. Хаимзон Б.Б. и др. Диффузионная модель растворения частиц углерода в титане при воздействии концентрированных потоков энергии // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. № 2. С. 19-21.

142. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012. – 400 с.

143. Metals Reference Book / Ed. C. J. Smithelles. London & Boston: Butterworth, 1976, 1556 p.

144. Banerji, A., Reif, W. Development of Al-Ti-C grain refiners containing TiC // Metall. Mater. Trans. A. 1986. V.17, P.2127–2137. <https://doi.org/10.1007/BF02645911>.

145. Davis J.R., Aluminum and Aluminum Alloys. ASM, 1993.

146. Latukhin, E.I., Umerov, E.R. & Amosov, A.P. Preparation of Ti₃AlC₂-Al Cermets by Combined Use of SHS of Ti₃AlC₂ Porous Skeleton and Spontaneous Infiltration with Al and Al-Based Melts // *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* 32, 23–29 (2023). <https://doi.org/10.3103/S1061386223010041>.

147. Peng C., Wang C., Song Y., Huang Y. A Novel Simple Method to Stably Synthesize Ti₃AlC₂ Powder with High Purity // *Materials Science and Engineering A*. 2006. V. 428. Is.1-2. P. 54-58.

148. Yunus M., Kumar R., Maji B., Krishnan M. An optimized method for synthesizing phase-pure Ti₃AlC₂ MAX-phase through spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. V. 42. Is. 2. P. 354-363.

149. Krotkevich D.G., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Murashkina T.L., Lider A.M., Schmiedeke S., Travitzky N. Preceramic paper-derived Ti₃Al(Si)C₂-based composites obtained by spark plasma sintering // *Ceramics International*. 2021. V. 47. Is. 9. P. 12221-12227. (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.070>).

150. Umerov E.R., Amosov A.P., Latukhin E.I., Kichaev P.E., and Novikov V.A. Fabrication of aluminum-ceramic skeleton composites based on titanium aluminide carbide using SHS process // *International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, no. XV. 2019, P. 489-492. doi:10.24411/9999-014A-2019-10180.

151. Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytchev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti-Si-C system: A crystallochemical study // *Int. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. V.23, No.4. P. 217-221. 2014.

152. Umerov, E.R., Latukhin, E.I., Amosov, A.P. et al. Preparation of Ti₃SiC₂-Sn(Pb) Cermet by SHS of Ti₃SiC₂ Porous Skeleton with Subsequent Spontaneous Infiltration with Sn-Pb Melt // *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* V.32. P. 30–35 (2023). <https://doi.org/10.3103/S1061386223010089>.

153. Davydov D.M., Amosov A.P., Latukhin E.I., and Umerov E.R. SHS of porous skeletons of Ti₃AlC₂ and Ti₃SiC₂ MAX phases using different brands of

starting powders // AIP Conference Proceedings 2533, 020031 (2022)
<https://doi.org/10.1063/5.0098878>.



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе
Самарского государственного
технического университета
д.п.н., профессор
О.В. Юсупова
_____ 2023 года

АКТ

внедрения материалов диссертационной работы
УМЕРОВА Эмиля Ринатовича

Настоящим актом подтверждается, что Умеровым Эмилем Ринатовичем было произведено внедрение результатов диссертационной работы «Получение керметов с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических каркасов TiC , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и последующей самопроизвольной инфильтрации расплавами металлов Al , Sn , Cu в учебный процесс на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» факультета машиностроения, металлургии и транспорта ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Материалы диссертации были использованы при подготовке бакалавров по направлению 22.03.01 – Материаловедение и технологии материалов (профиль «Материаловедение и технология новых материалов») и магистров по направлению 22.04.01 – Материаловедение и технологии материалов (магистерская программа «Технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошковых и композиционных наноматериалов и нанопокровов»). Полученные экспериментальные данные и методики, разработанные в диссертации, вошли в лекции и лабораторные работы по дисциплинам «Процессы получения наноматериалов», «Свойства и применение наноматериалов» и «Теория, технология и материалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», а также были использованы при подготовке курсовых проектов и выпускных квалификационных работ бакалавров и магистрантов.

Декан факультета машиностроения, металлургии
и транспорта СамГТУ, д.т.н.

К. В. Никитин

Заведующий кафедрой
«Металловедение, порошковая металлургия,
наноматериалы», д.ф.-м.н.

П. Амосов



«УТВЕРЖДАЮ»
Первый проректор-
проректор по научной работе
Самарского государственного
технического университета,
д.т.н., профессор
М.В. Ненашев

06 2023 года

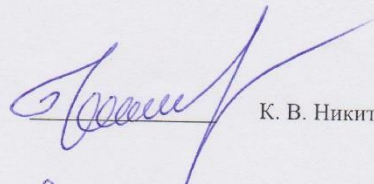
АКТ
использования материалов диссертационной работы
УМЕРОВА Эмиля Ринатовича

Настоящим актом подтверждается, что в 2020-2022 гг. в Центре литейных технологий кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» Самарского государственного технического университета были проведены исследования по получению керметных материалов, разработанных в диссертационной работе Умерова Эмиля Ринатовича «Получение керметов с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических каркасов TiC , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и последующей самопроизвольной инфильтрации расплавами металлов Al, Sn, Cu».

Результаты исследований подтвердили, что все рассмотренные в работе керамические каркасы TiC , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , синтезируемые методом СВС, самопроизвольно пропитываются расплавами металлов, что позволяет получать керамико-металлические композиционные материалы (керметы) $TiC-Al$, Ti_3AlC_2-Al , Ti_3SiC_2-Sn , Ti_3SiC_2-Cu . Установлено, что фракционный состав исходных порошков-реагентов существенно влияет на макроструктуру синтезируемых керамических каркасов, что обуславливает макроструктуру СВС-керметов. Использование относительно крупных порошков титана ТПП-7 и порошка графита марки С-2 позволяют получать наиболее однородные каркасы, и как следствие, керметы.

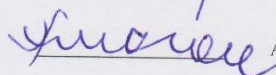
В целом, результаты проведенных экспериментальных исследований подтверждают, что сочетание методов СВС и самопроизвольной инфильтрации расплава металла позволяют получать керамико-металлические композиты с приблизительно равным соотношением металла и керамики.

Заведующий кафедрой «Литейные
и высокоэффективные технологии»,
руководитель ЦЛТ СамГТУ,
д.т.н., профессор



К. В. НИКИТИН

Заведующий кафедрой
«Металловедение, порошковая металлургия,
наноматериалы», д.ф.-м.н.



А. П. АМОСОВ

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «НефтеГазКомплект»

Смородин С.В.

«2» июня 2023 г.



АКТ

**об использовании результатов диссертационной работы Э.Р. Умерова
«ПОЛУЧЕНИЕ КЕРМЕТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА
КЕРАМИЧЕСКИХ КАРКАСОВ TiC , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ
САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ИНФИЛЬТРАЦИИ РАСПЛАВАМИ МЕТАЛЛОВ Al , Sn ,
 Cu »**

Настоящим актом подтверждается, что в период 22-30 мая 2023 г. в ООО НПЦ Самара были проведены испытания механических свойств образцов СВС-керметов $TiC-Al$, $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$, Ti_3SiC_2-Sn , изготовленных в рамках диссертационной работы Умерова Эмиля Ринатовича «Получение керметов с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических каркасов TiC , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и последующей самопроизвольной инфильтрации расплавами металлов Al , Sn , Cu ». Механические свойства представленных образцов СВС-керметов показали их соответствие заявленным повышенным механическим свойствам и рекомендованы к практическому применению в качестве легких и износостойких конструкционных материалов для изготовления деталей нефтепромышленного оборудования с облегченным весом и работающим с абразивными средами.

Состав комиссии:

Начальник службы
контроля качества

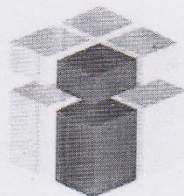


Н.В. Мандрюков

Главный технолог



В.С. Старых



Общество с ограниченной ответственностью
«САМАРСКИЙ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»

Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
tribo@rambler.ru, samaratrimbo@gmail.com

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор ООО
«САМАРСКИЙ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»

д.т.н. И.Д. Ибатуллин
«28» апреля 2022 г.

АКТ
об использовании результатов диссертационной работы Э.Р. Умерова
«ПОЛУЧЕНИЕ КЕРМЕТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА
КЕРАМИЧЕСКИХ КАРКАСОВ TiC, Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ
САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ИНФИЛЬТРАЦИИ РАСПЛАВАМИ МЕТАЛЛОВ Al, Sn, Cu»

Настоящим актом подтверждается, что в период с 18 по 27 апреля 2022 года в ООО «САМАРСКИЙ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР» проведены испытания трибологических характеристик СВС-керметов, разработанных в диссертационной работе Умерова Эмиля Ринатовича «Получение керметов с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических каркасов TiC, Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂ и последующей самопроизвольной инфильтрации расплавами металлов Al, Sn, Cu». Для образцов керметов TiC-Al и Ti₃SiC₂-Sn испытания при сухом трении скольжения по стали 17НЗМА на торцевом трибометре дали результаты: коэффициенты трения 0,576 и 0,139; предельная нагрузка схватывания – 22,4 и 41,4 кГс/см²; общий износ - 0,19 и 0,08 мм соответственно, что на 70,8-98,7% меньше, чем при трении чистых металлов Al и Sn. Исследование микротвердости выявило 2 зоны твердости в кермете TiC-Al со значениями 2800 HV и 51 HV, а в кермете Ti₃SiC₂-Sn 3 области со значениями ~23 HV, ~1120 HV и ~610 HV. Керамико-металлические композиционные материалы, разработанные в диссертационной работе Умерова Э.Р., рекомендованы к практическому применению для изготовления износостойких деталей узлов трения и автомобильных двигателей.

Старший научный сотрудник, к.т.н.

Ведущий инженер

А.Р. Галлямов

А.И. Потапкин

