

На правах рукописи

ГАЛЫШЕВ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМУЕМОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ СИСТЕМЫ Ti – Al – C, ПОЛУЧЕННЫХ В
РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ДЕФОРМИРОВАНИЯ**

Специальность 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества
05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Черноголовка – 2015

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки **Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук** и Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования **Уфимский государственный авиационный технический университет**

Научные руководители

Зарипов Наиль Гарифьянович,
доктор физико-математических наук,
профессор
Столин Александр Моисеевич,
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты

Шерышев Михаил Анатольевич,
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ высшего профессионального
образования Российский химико-
технологический университет имени Д.И.
Менделеева
Лемперт Давид Борисович,
кандидат химических наук, заведующий
лабораторией ФГБУН Институт проблем
химической физики РАН

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки **Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ)** (г.
Москва)

Защита диссертации состоится «29» декабря 2015 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 002.092.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук по адресу: 142432, г. Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна д.8

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
<http://www.ism.ac.ru/struct/qualify/avto.htm>

Автореферат разослан «__» _____ 201_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.м.-н.



Гордополова И.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Новый класс материалов на основе МАХ-фаз обладает весьма специфическими свойствами, сочетая в себе свойства как металлических сплавов, так и керамических материалов. Подобно металлам, эти соединения показывают высокую тепловую и электрическую проводимость, а также достаточно высокую стойкость к тепловым ударам. При этом, подобно керамике они обладают высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и превосходной жаростойкостью. Сопротивление МАХ-фаз циклическим нагрузкам при температурах выше 1000 °С не уступает, а зачастую превосходит сопротивление циклическим нагрузкам большинства известных жаропрочных и жаростойких материалов, в том числе никелевых сплавов и сплавов на основе интерметаллидов. В совокупности с низким удельным весом эти свойства МАХ-фаз открывают широкие перспективы для их применения в различных отраслях промышленности.

Основным методом получения материалов на основе МАХ-фаз является горячее изостатическое прессование (ГИП), которое требует больших затрат энергии и времени, большого числа технологических операций, традиционных для порошковой металлургии: прессование, вакуумное спекание или горячее прессование, отжиг пластификатора. Альтернативой ГИП является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет значительно снизить энергозатраты и упростить процесс получения материалов на основе МАХ-фаз.

Важный вопрос развития технологии СВС состоит в изучении возможности прямого получения изделий заданной формы из продуктов горения. В связи с этим представляется перспективным использование методов СВС-экструзии и СВС-сжатия, которые сочетают процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза со сдвиговым пластическим деформированием горячих продуктов горения. К преимуществам этих методов можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, способствующие «залечиванию» макротрещин и пор в деформированном материале. Использование этих методов позволяет за десятки секунд (вместо часов, как в порошковой металлургии) проводить синтез материала из порошков исходных компонентов и формировать изделие в одну технологическую стадию.

Отметим, что общие закономерности структурообразования и формирования изделий из материалов на основе МАХ-фаз, полученных с использованием методов СВС, мало изучены. Решение этих проблем представляют интерес, как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в рамках:

– поддержки со стороны Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания №11.2540.2014/К образовательным организациям высшего образования;

– ГК № 14.740.11.0821 от «01» декабря 2010 г. ФЦП «Разработка и получение методами СВС-компактирования интерметаллидов и МАХ-материалов для нанесения защитных покрытий на детали авиационных двигателей 5 и 6 поколения», 2010-2012 гг;

– программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.) (2013-2014 гг.), номер государственного контракта № 20810.

Цель работы – Разработка технологических основ получения компактных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C методами СВС-компактирования.

Задачи исследования:

– Изучить закономерности формуемости синтезированных продуктов методом свободного СВС-сжатия;

– Экспериментально исследовать влияние масштабного фактора исходного образца на формуемость материала на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C;

– Исследовать особенности микроструктуры материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C, полученных различными СВС-методами: СВС без приложения нагрузки, свободного СВС-сжатия, СВС-прессования и СВС-экструзии;

– Исследовать влияние химического состава исходной шихты на микроструктуру и фазовый состав полученных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C;

– Определить технологические условия процесса получения электродов из материалов на основе МАХ-фаз методом СВС-экструзии. Изучить возможность использования СВС-электродных материалов для упрочнения поверхности металлов и сплавов методом электроискрового легирования. Провести лабораторные испытания полученных покрытий.

Научная новизна работы заключается в том, что представленные в диссертационной работе результаты расширяют и углубляют представления о закономерностях структурообразования и формования материалов и изделий на основе МАХ-фаз, в частности:

1. Разработан подход к исследованию формуемости материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C с использованием метода свободного СВС-сжатия.

2. Экспериментально исследовано влияние масштабного фактора исходного образца на формуемость материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$. Изучена микроструктура и фазовый состав материалов в зависимости от времени приложения внешней нагрузки после инициирования химической реакции.

3. Проведен сопоставительный анализ материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$, полученного в условиях СВС без приложения давления, свободного СВС-сжатия, СВС-прессования и СВС-экструзии. Установлено, что наиболее интенсивная схема сдвигового пластического деформирования, которая реализуется в методе СВС-экструзии, по сравнению с другими методами СВС, позволяет получить компактный однородный по структуре материал, содержащий до 95% МАХ-фазы.

4. Изучено влияние содержания алюминия в исходной шихте на структуру и фазовый состав материалов, полученных методом СВС-прессования. Определено оптимальное содержание алюминия, позволяющее получить до 95% МАХ-фаз в синтезируемом материале при минимальном содержании карбида титана TiC около 2%.

Практическая ценность:

Разработаны технологические режимы получения методом СВС-экструзии электродов из материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ с высоким содержанием МАХ-фаз (до 95%) при минимальном содержании примесей (менее 5%). Полученные электроды использовались для нанесения защитных покрытий для изделий из титановых и жаропрочных никелевых сплавов методом электроискрового легирования.

Реализация результатов:

Методом СВС-экструзии изготовлена опытная партия электродов для нанесения защитных покрытий на образцы из жаропрочного никелевого сплава ЖС32У. Образцы с нанесенным защитным покрытием успешно прошли промышленные испытания на длительную жаропрочность на предприятии ОАО «ММП им. В.В. Чернышева», что свидетельствует о перспективности их дальнейшего применения. Образцы, показавшие наилучшую жаростойкость, далее были испытаны на остаточную прочность, значения которой составили от 745 МПа до 910 МПа, что удовлетворяет техническим условиям.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- Метод свободного СВС-сжатия для исследования формуемости материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ и закономерности их формуемости в зависимости от времени задержки и масштабного фактора;
- Закономерности структурообразования этих материалов в зависимости от основных параметров процессов СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия;

- Целенаправленное получение материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C с высоким содержанием МАХ-фаз (до 95%) при минимальном содержании примесей (менее 5%);
- Результаты сопоставительного исследования особенностей микроструктуры материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C, полученных различными СВС-методами: СВС без приложения нагрузки, свободное СВС-сжатие, СВС-прессование и СВС-экструзия;
- Результаты исследований влияния содержания алюминия в исходной шихте на структуру и фазовый состав материала, полученного методом СВС-прессования;
- Технологические режимы получения электродов для ЭИЛ из материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C методом СВС-экструзии;
- Результаты испытаний служебных характеристик покрытий (жаропрочность, остаточная прочность), полученных с помощью СВС-электродов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C.

Апробация работы:

Результаты работы были доложены на следующих конференциях: II конференция молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем», Звенигород, 2009; II научно-техническая конференция «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники», Пенза, 2009; III международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN-2009, Москва, 2009; Всероссийская научно-инновационная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 2009; VI российская ежегодная конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Москва, 2009; VII всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, 2009; IX всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, 2011; Всероссийская молодёжная научная конференция «Мавлютовские чтения», Уфа, 2011; VII всероссийская зимняя школа-семинар аспирантов и молодых ученых, Уфа, 2011; VII всероссийская зимняя школа-семинар аспирантов и молодых ученых (с международным участием), Уфа, 2012; всероссийская молодёжная научная конференция «Мавлютовские чтения», Уфа, 2013; X всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, 2013

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, 11 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях.

Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных, проведены все экспериментальные исследования и количественная обработка полученных данных. Автор активно участвовал в постановке задач исследования, формулировке выводов и написании статей.

Обоснование и достоверность

Достоверность результатов работы обусловлена тем, что при исследовании свойств, микроструктуры полученных материалов и покрытии на их основе были использованы современные взаимодополняющие аттестованные физико-химические методы и методики: растровая электронная микроскопия, рентгеновский спектральный микроанализ и др. исследования с использованием современного оборудования: Axiovert 200 MAT с использованием установки для измерения твердости МНТ-10, VEGA3 TESCAN, ДРОН-3 и др., а так же сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 6 глав, выводы и список литературы. Общий объем работы составляет 107 страниц, включая 36 рисунков, 15 таблиц, 1 приложение и библиографию из 100 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность, научная новизна и практическая ценность работы. Сформулированы цели исследований, дана краткая аннотация содержанию работы.

В первой главе анализируется современное состояние проблемы получения компактных материалов и изделий. Дано подробное описание кристаллического строения, механических свойств и механизмов деформации материалов на основе МАХ-фаз. Освещены основные методы получения данных соединений, показана перспективность их получения методами, сочетающими процессы горения и высокотемпературного деформирования. Представлены основные закономерности получения МАХ-фаз методами СВС.

На основании проведенного обзора сформулированы основные направления и задачи исследований данной работы.

Во второй главе описывается оборудование, объекты, методы и методики исследований.

В качестве объекта исследования были выбраны образцы материала на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$, полученные методами свободного СВС-сжатия, СВС-прессования и СВС-экструзии. Исходная шихта смешивалась в соотношении компонентов $Ti:Al:C$ равном 2:1:1 (за исключением СВС-прессования). Плотность таблетки составляла 60%. Размеры таблетки (диаметр x высота) составляли 30 x 30 (за исключением свободного СВС-сжатия). Для приготовления шихтовых заготовок использовалась смесь порошков титана (ПТМ), алюминия (АСД-4) и технический углерод (П803).

Метод свободного СВС-сжатия относительно новый, поэтому подробно описан в третьей главе.

Методом СВС-прессования были получены материалы с различным молярным сочетанием $Ti:Al:C$ в исходной шихте (2:1:1, 2:1,25:1, 2:1,5:1, 2:2:1, 2:1,3:0,6). Методом СВС-экструзии были получен электродный материал с помощью которого были нанесены защитные покрытия методом ЭИЛ на установке «Корона-1103».

Изучение микроструктуры, фазового состава, а так же физико-механические и эксплуатационных свойства полученных материалов и защитных покрытий на их основе проводились при помощи стандартных взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик: растровая электронная микроскопия, рентгеновский спектральный микроанализ и др.

Третья глава посвящена проблеме формуемости, которая является одной из основных при разработке СВС-технологии. Для решения этой проблемы был предложен метод СВС-сжатия, сущность которого заключается в сдвиговом деформировании СВС-материала непосредственно после синтеза под действием постоянного невысокого давления (~10-100

МПа) в условиях свободного одноосного сжатия. Основной характеристикой такого процесса является кривая зависимости степени деформации от времени задержки перед прессованием.

Процесс получения образцов для исследований осуществлялся в следующей последовательности. Таблетка цилиндрической формы из прессованной шихты относительной плотностью 60 % размещалась в середине стальной подложки (рисунок 2). В верхней части таблетки при помощи вольфрамовой спирали инициировалась волна горения в режиме СВС. Далее осуществлялось прессование под давлением $P = 15$ МПа.

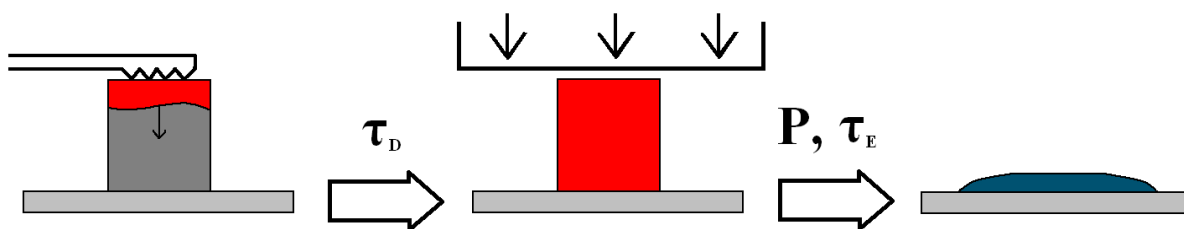


Рисунок 2 –Схема свободного СВС-сжатия

Одним из важнейших технологических параметров, определяющих способность материала к формованию, является время задержки (время от начала инициирования химической реакции до приложения давления к синтезированному материалу). Значение времени задержки τ_D было принято в диапазоне от 0 до 10 секунд. В качестве критерия формуемости СВС-материалов была выбрана степень деформации, определяемая по формуле:

$$\psi = (S_k - S_n) / S_k,$$

где S_k – площадь горизонтального сечения деформированного СВС-материала,

S_n – площадь горизонтального сечения исходной шихтовой заготовки.

Исследование формуемости синтезированного материала на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ позволило выявить его способность к макропластическому течению. Пластичное состояние синтезированного материала (способность к формоизменению) напрямую зависит от времени задержки перед приложением к нему давления. Так же существенное влияние на формуемость материала в процессе СВС-сжатия оказывает масштабные факторы – диаметр поперечного сечения и высота исходного образца. В связи с этим была исследована зависимость степени деформации от времени задержки при приложенном давлении 15 МПа для трех типов образцов. Образцы первого типа (исходные) имели размеры диаметр x высота – 15 x 15 мм, второго – 30 x 15 мм, третьего – 30 x 30 мм (рисунок 3).

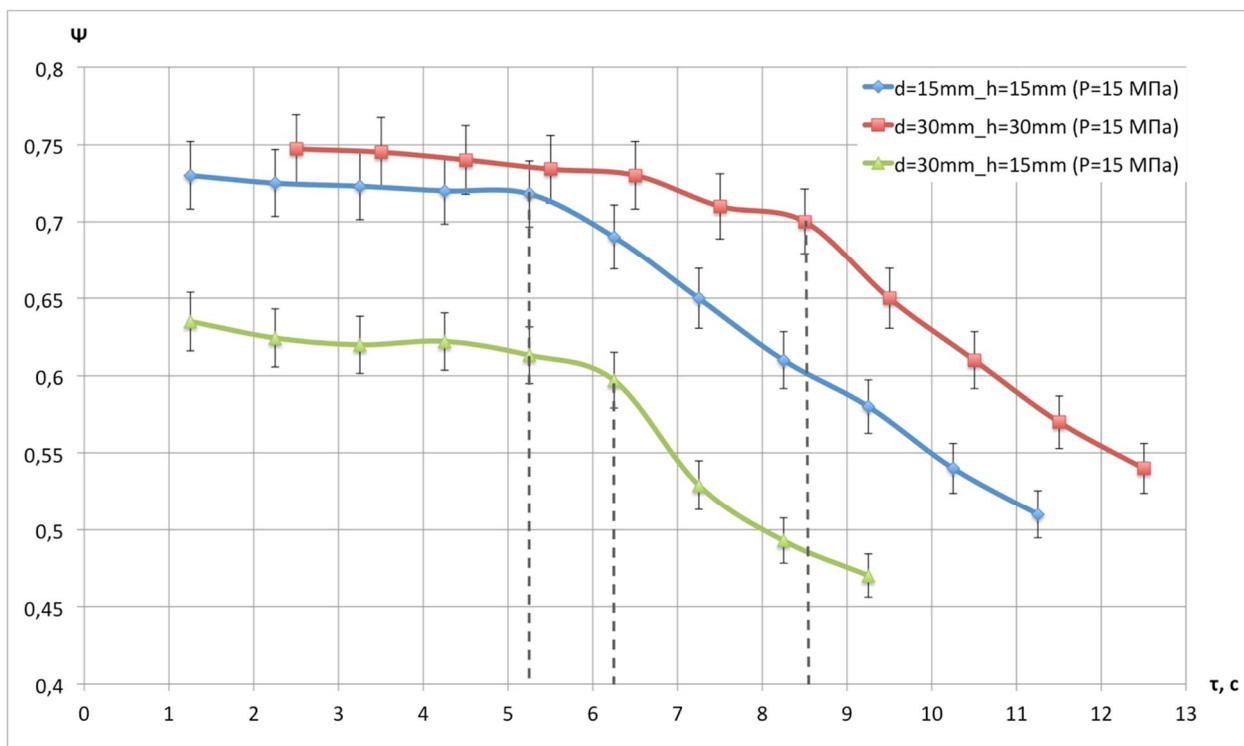


Рисунок 3 – Зависимости степени деформации от времени задержки

С увеличением времени задержки степень деформации синтезированного материала уменьшается. Увеличение времени задержки приводит к увеличению теплопотерь, синтезированный материал остывает, в результате чего образуются малопластичные наружные слои, которые препятствуют процессу сдвигового деформирования материала.

Вне зависимости от размеров и формы образцов, все кривые имеют общий характер. На всех кривых различаются два участка, которые разделены на рисунке пунктирными линиями. На первом участке, при малых временах задержки способность материала к высокотемпературному деформированию максимальна. Изменение степени деформации на данном участке для всех кривых незначительно и не превышает 5% (0,72-0,73), то есть на этом временном интервале материал обладает достаточными пластическими свойствами для формования. Если этот интервал узкий, то можно прогнозировать, что технологический процесс получения изделий будет «жестким», поскольку трудно удовлетворить условию попадания времени задержки в этот интервал.

При дальнейшем увеличении времени задержки на втором участке происходит резкое снижение степени деформации, что свидетельствует о потере материалом способности к деформированию. Этому интервалу соответствует низкая воспроизводимость технологического процесса, поскольку малым изменениям времени задержки будут соответствовать сильные изменения способности к высокотемпературному деформированию.

Увеличение диаметра исходной таблетки до 30 мм при неизменной высоте приводит к общему снижению пластичности, степень деформации уменьшается на 10%. Это может быть связано со снижением истинной

нагрузки на образец из-за увеличения площади приложения давления при прессовании.

Далее были исследованы образцы (третьего типа) с диаметром 30 мм и высотой 30 мм. Общее значение достигаемой степени деформации образцов третьего типа по сравнению с образцами второго типа на 12% больше. Это можно объяснить тем, что образцы третьего типа имеют больший объем материала, способного к деформированию. Увеличение диаметра образца приводит к снижению достигаемой степени деформации, а увеличение высоты - к её увеличению. Таким образом, очевидно влияние масштабного фактора на количественные характеристики процесса формования.

Критическое время задержки для образцов второго типа увеличивается на 1 секунду, для образцов третьего типа на 3 секунды. Это обусловлено тем, что образцы больших размеров имеют большую массу. Поэтому при их синтезе выделяется большее количество тепла, образцы за счет конвективно-кондуктивного охлаждения медленнее остывают, и, как следствие, дольше остаются в температурном интервале формуемости.

Установленные особенности влияния на формуемость геометрических размеров и времени задержки были положены в основу при разработке метода СВС-экструзии для получения электродов из материала на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C.

Для образцов диаметром 30 мм, полученных при временах задержки 2,5; 4,5; 6,5; 8,5; 10,5 и 12,5 секунд был проведен количественный рентгенофазовый анализ (Рисунок 4).

Анализ показал, что в синтезированном материале присутствуют 3 фазы: Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и TiC . Соотношение МАХ-фаз и карбида титана на всем интервале времени задержки принципиально не меняется (Таблица 1), варьируясь от 85:15 до 80:20, соответственно. Таким образом, показано, что для образцов диаметром 30 мм и высотой 30 мм время задержки перед деформированием при СВС-сжатии практически не влияет на качественный и количественный фазовый состав синтезированного материала.

Таблица 1 – Массовая доля фаз в образцах диаметром 30 мм и высотой 30 мм в зависимости от времени задержки τ_D

τ_D , с	2,5	4,5	6,5	8,5	10,5	12,5
Ti_3AlC_2 , %	54	44	46	54	51	51
Ti_2AlC , %	31	42	34	27	31	32
TiC , %	15	14	20	19	18	17

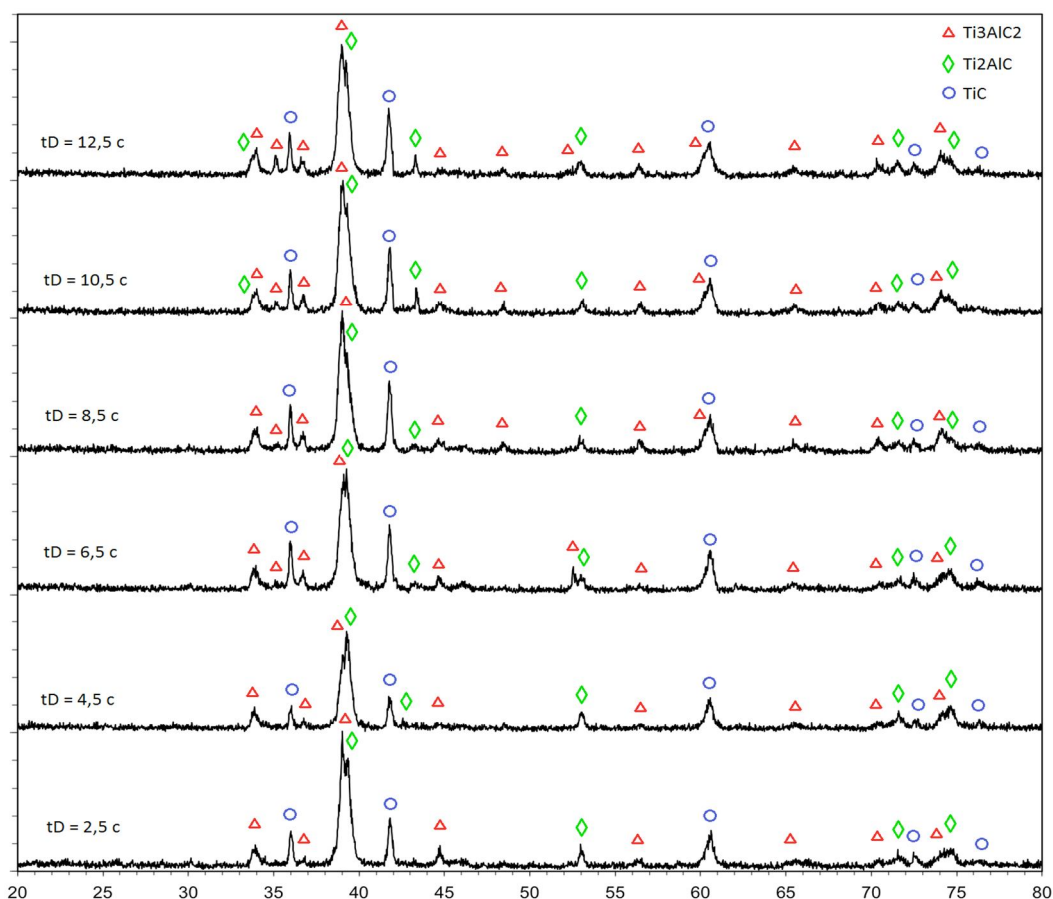


Рисунок 4 – Рентгенограммы образцов диаметром 30мм и высотой 30 мм полученных при временах задержки 2,5; 4,5; 6,5; 8,5; 10,5 и 12,5 секунды.

Для образцов третьего типа была исследована микроструктура деформированного материала. На рисунке 5 приведены фотографии микроструктуры образцов полученных при временах задержки 2,5; 4,5; 6,5; 8,5; 10,5 и 12,5 секунд соответственно.

В микроструктуре полученных материалов присутствует 3 вида структурных составляющих: светлые глобулярные включения, включения вытянутой формы и темные области. Учитывая результаты РФА, результаты масс-спектрального анализа, а так же особенности морфологии МАХ-фаз, описанные в работах других авторов было установлено, что светлые глобулярные включения представляют собой частицы карбида титана, зерна вытянутой формы представляют собой МАХ-фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , а темные участки – это поры.

Методом металлографического анализа установлено, что с увеличением времени задержки происходит «огрубление» внутреннего строения материала, средние размеры частиц карбида титана увеличиваются более чем в 2 раза с 0,85 до 2,35 мкм, ширина зерен МАХ-фаз увеличивается более чем в 5 раз с 0,59 до 3,31 мкм (Таблица 2).

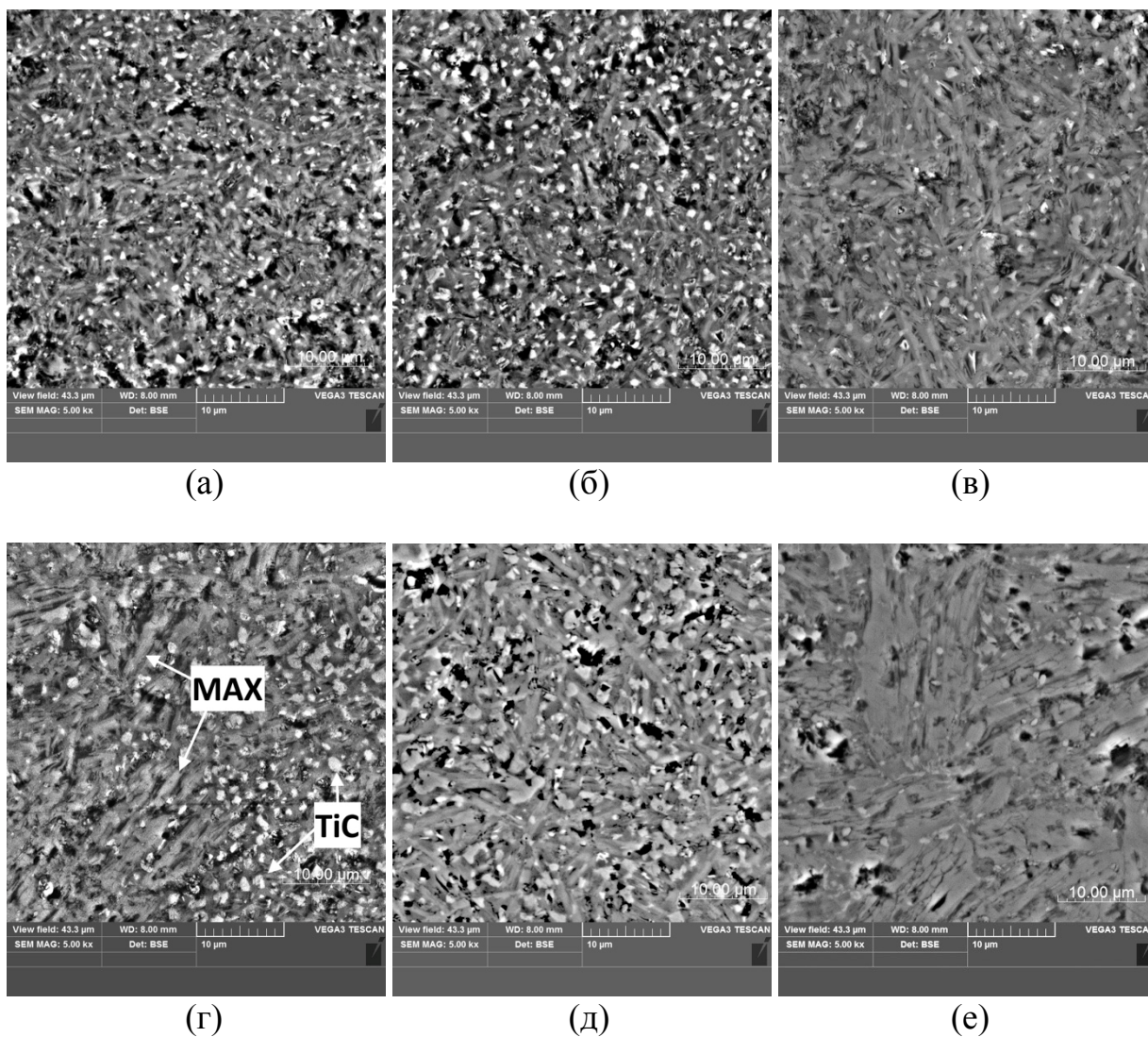


Рисунок 5 – Микроструктура образцов диаметром 30 мм и высотой 30 мм, полученных при временах задержки:
 (а) 2,5 с, (б) 4,5 с, (в) 6,5 с, (г) 8,5 с, (д) 10,5 с и (е) 12,5 с

Таблица 2 – Размеры структурных составляющих (TiC и MAX-фаз) в зависимости от времени задержки τ_D

τ_D , с	2,5	4,5	6,5	8,5	10,5	12,5
d_{TiC} , мкм	$0,85 \pm 0,06$	$1,14 \pm 0,07$	$1,56 \pm 0,05$	$1,81 \pm 0,03$	$2,13 \pm 0,06$	$2,35 \pm 0,07$
d_{MAX} , мкм	$0,59 \pm 0,09$	$0,74 \pm 0,02$	$1,57 \pm 0,06$	$2,14 \pm 0,1$	$2,63 \pm 0,08$	$3,31 \pm 0,04$

Подобная динамика изменения микроструктуры материала обусловлена различными тепловыми условиями её формирования. Несмотря на то, что тепловые условия практически не влияют на фазовый состав, интенсивность теплоотвода оказывает существенное влияние на формирование размера структурных составляющих синтезированного материала. При малых временах задержки формирование структуры материала происходит в условиях более интенсивного теплоотвода, так как

взаимодействие синтезированного материала с поверхностью массивного плунжера прессы происходит раньше. При этом образованные зерна карбида титана и МАХ-фаз не успевают вырасти до более крупных размеров. С увеличением времени задержки перед приложением внешнего давления, продукты синтеза находятся более длительное время при высокой температуре до соприкосновения с плунжером прессы, что приводит к росту частиц карбида титана и МАХ-фазы.

В четвертой главе исследованы особенности микроструктуры материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C, полученных различными СВС-методами.

Для этого был проведен сопоставительный анализ материалов полученных следующими методами: СВС без приложения внешней нагрузки, свободное СВС-сжатие, СВС-прессование и СВС-экструзия. В качестве критерия оценки были выбраны следующие характеристики: наличие макроскопических дефектов, плотность (пористость), фазовый состав, микроструктура материала и микротвердость.

Наличие макроскопических дефектов

Материалы полученные методом свободного СВС-сжатия и СВС без приложения внешнего давления из-за контакта с окружающей средой обладают белой оксидной пленкой на поверхности материала. Так же на поверхности периферийной части материала полученного методом СВС-сжатия наблюдаются макроскопические трещины, образующие дефектный слой, который не превышает 10% объема материала.

Методы СВС-прессования и СВС-экструзии позволяют получить материал практически без дефектного слоя и макроскопических трещин, а так же позволяют избежать образования оксидной пленки на поверхности материала, что связано с отсутствием прямого контакта материала с окружающей средой.

Плотность

Метод СВС без приложения внешнего давления не позволяет получить компактный материал (Таблица 3). В результате использования этого метода получаемый материал обладает большой макроскопической пористостью, а его относительная плотность составляет не более 50%.

Использование приложения внешней нагрузки непосредственно после синтеза позволяет значительно увеличить плотность получаемого материала. Максимальное значение этого параметра достигается в случае использования СВС-экструзии и составляет более 95%.

Таблица 3 – Относительная плотность полученных материалов

	СВС без внешней нагрузки	СВС-сжатие	СВС-прессование	СВС-экструзия
ρ (%)	47±1	93±2	95±1	98±1

Фазовый состав

Рентгенограммы полученных материалов приведены на рисунке 7. Результаты количественного анализа приведены в таблице 4.

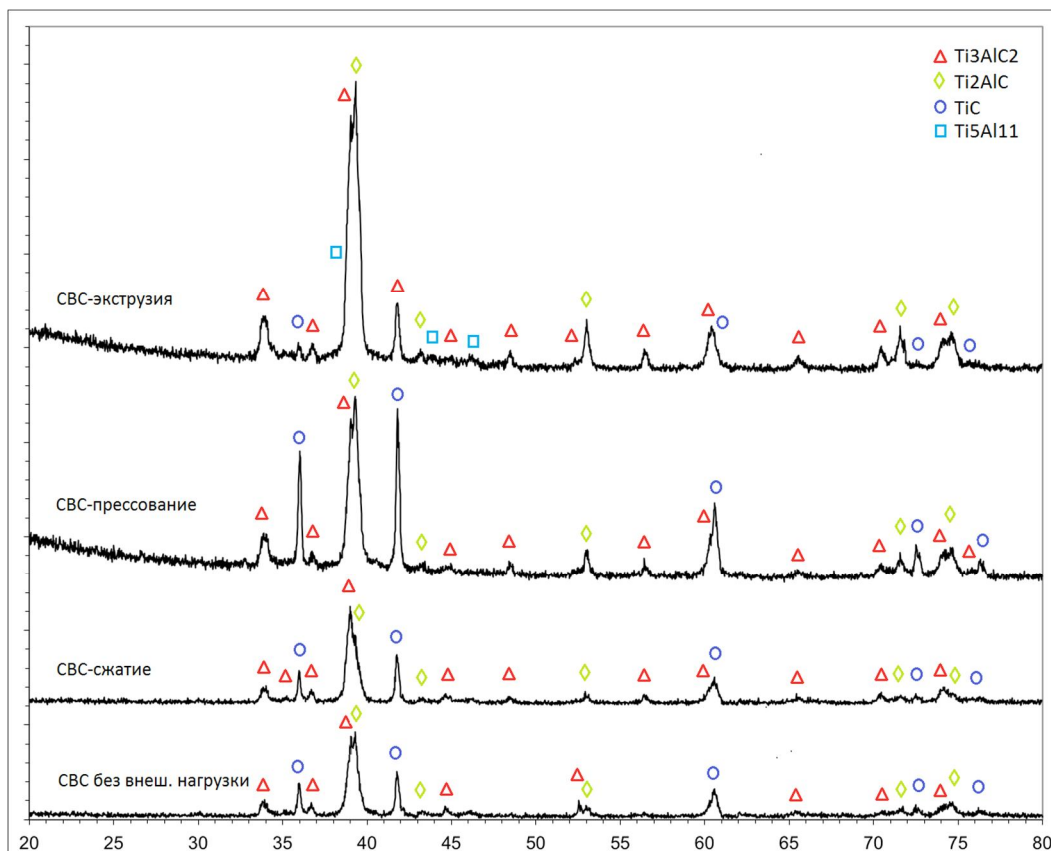


Рисунок 7 – Рентгенограммы материалов полученных различными СВС-методами.

Таблица 4 – Количественное содержание (%) фаз в полученных материалах

	СВС без внешней нагрузки	СВС-сжатие	СВС-прессование	СВС-экструзия
Ti ₃ AlC ₂	44	54	38	53
Ti ₂ AlC	32	31	31	42
TiC	24	15	31	2
Ti ₅ Al ₁₁	-	-	-	3

Минимальное количество МАХ-фаз образуется в материале полученном методом СВС-прессования и составляет 69%. Материал полученный методом СВС-экструзии обладает максимальным суммарным содержанием МАХ-фаз, которое достигает 95%. Что свидетельствует о наиболее благоприятных температурных условиях для образования МАХ-фаз при использовании этого метода. Кроме того, вероятно, что высокая степень деформации материала при СВС-экструзии способствует образованию МАХ-фаз за счет дополнительного механического перемешивания в процессе обработки.

Микроструктура

Результаты металлографического анализа подтверждают данные рентгенофазового анализа.

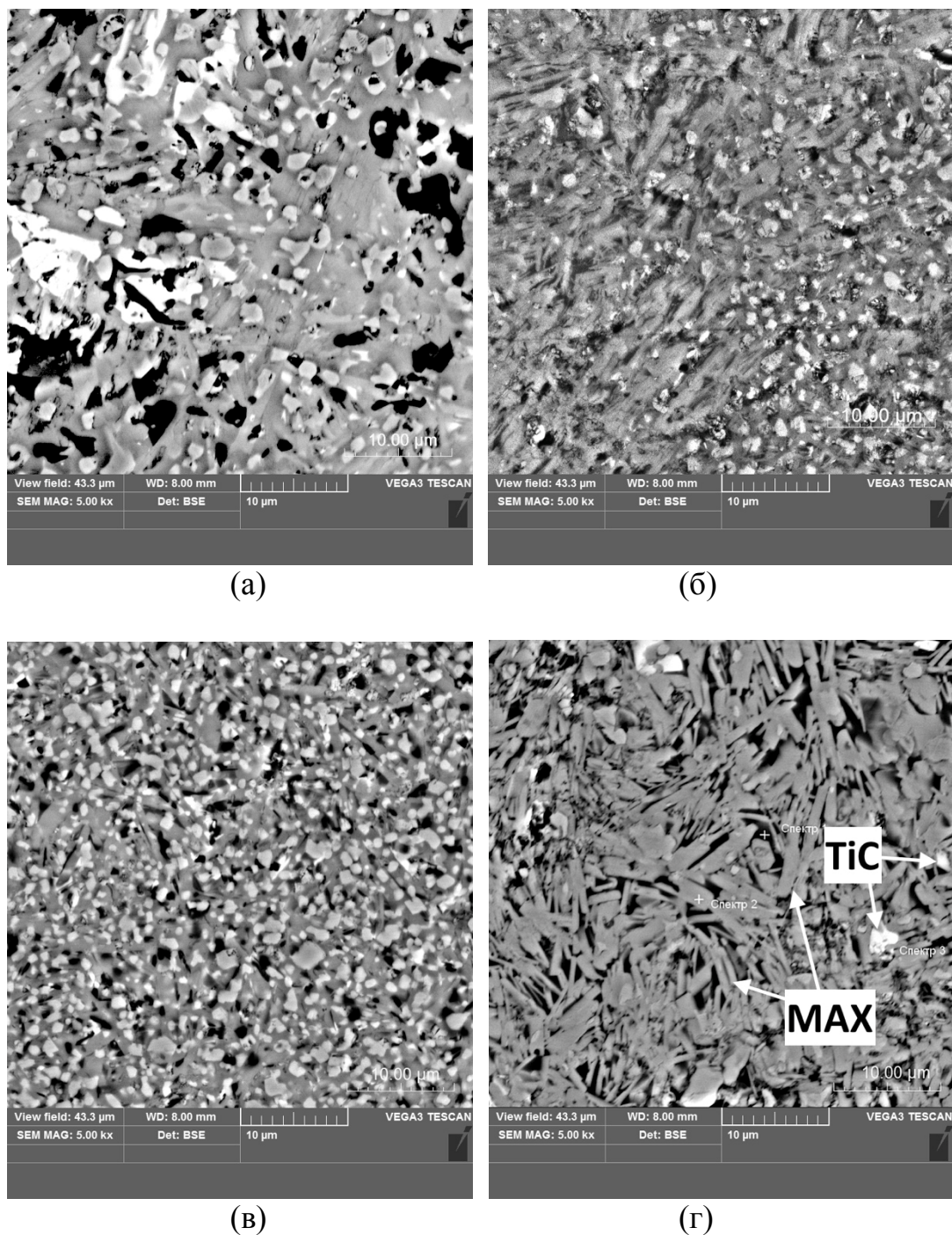


Рисунок 8 – Микроструктура материалов полученных методами:
(а) СВС без внешней нагрузки, (б) Свободное СВС-сжатие,
(в) СВС-прессование, (г) СВС-экструзия

Микротвердость

Результаты количественного рентгенофазового анализа так же косвенно подтверждаются результатами по измерению микротвердости

(Таблица 5). Микротвердость полученных материалов определяется содержанием самой твердой фазой – TiC (HV=30 ГПа). Поэтому материалы содержащие большее количество карбида титана обладают большей микротвердостью. Тогда как микротвердость материала полученного СВС-экструзией с минимальным содержанием карбида сопоставима с микротвёрдостью чистых МАХ-фаз (HV_{Ti3AlC2}=4,9 ГПа, HV_{Ti2AlC}=4,5 ГПа).

Таблица 5 – Относительная плотность полученных материалов

	СВС без внешней нагрузки	СВС-сжатие	СВС-прессование	СВС-экструзия
HV, МПа	8,3 ± 0,2	7,2 ± 0,3	9,8 ± 0,3	5,5 ± 0,5

Пятая глава посвящена исследованию влияния содержания алюминия и углерода в исходной шихте на фазовый состав синтезируемого материала.

Для уменьшения содержания карбида титана, как нежелательной примеси (в некоторых случаях), и максимизации содержания МАХ-фазы в синтезированном материале, было исследовано влияние состава исходной шихты на фазовый состав и микроструктуру материала, полученного методом СВС-прессования. Для этого было решено исследовать материалы, полученные с повышенным содержанием алюминия и пониженным содержанием углерода в исходной шихте. Исследуемые составы приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Исходный состав шихты исследуемых образцов

Обозначение	2-1-1	2-1,25-1	2-1,5-1	2-2-1	2-1,3-0,6
Соотношение компонентов Ti:Al:C	2:1:1	2:1,25:1	2:1,5:1	2:2:1	3:2:1

Рентгенофазовый анализ (рисунок 9) материалов вышеупомянутых составов показал, что в полученных материалах присутствует 6 фаз: Ti₃AlC₂, Ti₂AlC, TiC, TiAl, Ti₅Al₁₁ и TiAl₃. Результаты количественного анализа приведены в таблице 7.

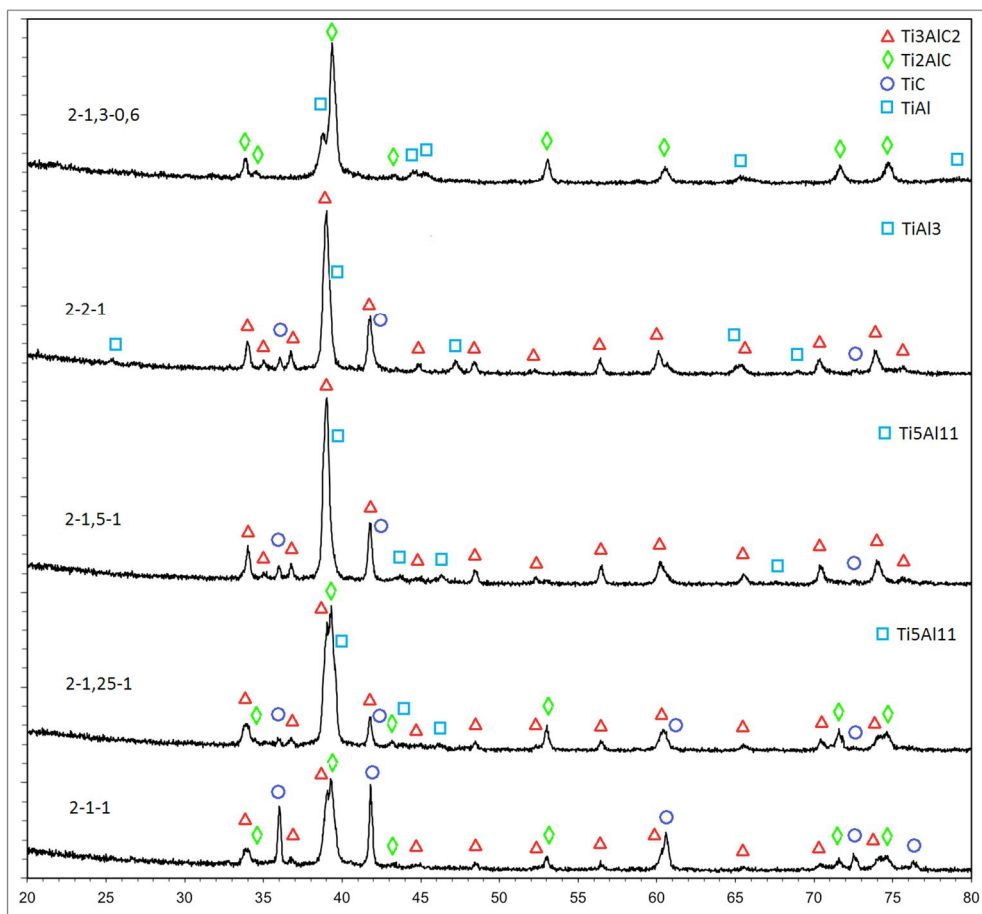


Рисунок 9 – Рентгенограммы образцов с соотношением компонентов Ti:Al:C в исходной шихте: 2:1:1, 2:1,25:1, 2:1,5:1, 2:2:1, 2:1,3:0,6

Таблица 7 – Количественное содержание (%) фаз в полученных материалах

	2-1-1	2-1,25-1	2-1,5-1	2-2-1	2-1,3-0,6
Ti ₃ AlC ₂	38	48	89	88	-
Ti ₂ AlC	31	47	-	-	76
TiC	31	2	7	7	-
TiAl	-	-	-	-	24
Ti ₅ Al ₁₁	-	3	4	-	-
TiAl ₃	-	-	-	5	-

Максимально содержание МАХ-фаз достигнуто в материале 2-1,25-1 и суммарно составляет 95% при содержании карбида титана 2%. Использование соотношения 2-1,3-0,6 в исходной шихте позволяет получать материал без нежелательного (в некоторых случаях) карбида титана. Таким образом вышеупомянутые составы представляют наибольший интерес с точки зрения практического применения.

Результаты металлографического анализа микроструктуры полученных материалов (рисунок 8) хорошо коррелируются с результатами рентгеновского анализа.

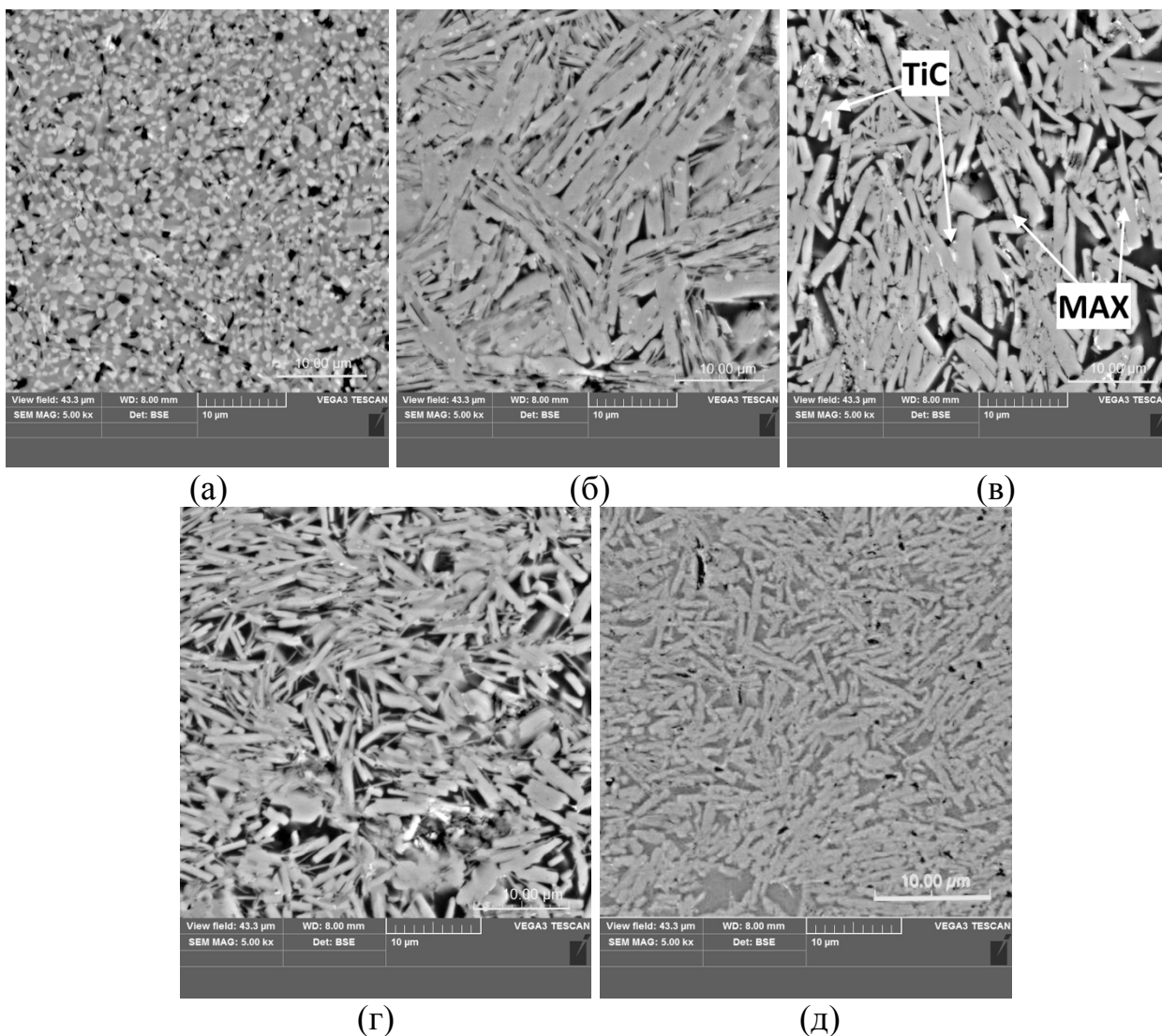


Рисунок 10 – Микроструктура материалов
 (а) 2-1-1, (б) 2-1,25-1, (в) 2-1,5-1, (г) 2-2-1 и (д) 2-1,3-0,6

Микроструктура материалов с различным исходным составом шихты имеет схожую морфологию с микроструктурой материалов полученных другими методами: вытянутые зерна представляют собой МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , светлые глобулярные включения – частицы карбид титана TiC , более темная матричная фаза на рисунках 10(б) – 10(д) – алюминид титана, а темные области на рисунке 10(а) – поры.

В шестой главе рассматривается возможность практического применения полученных материалов и ЭИЛ-покрытий на их основе.

Материалы, полученные методом СВС-прессования с различным соотношением компонентов в исходной шихте были испытаны на жаростойкость при температуре 950 °С в течении 188 часов. По результатам испытаний были построены кривые зависимости удельного прироста массы на единицу площади dm/dS от времени t (рисунок 11а).

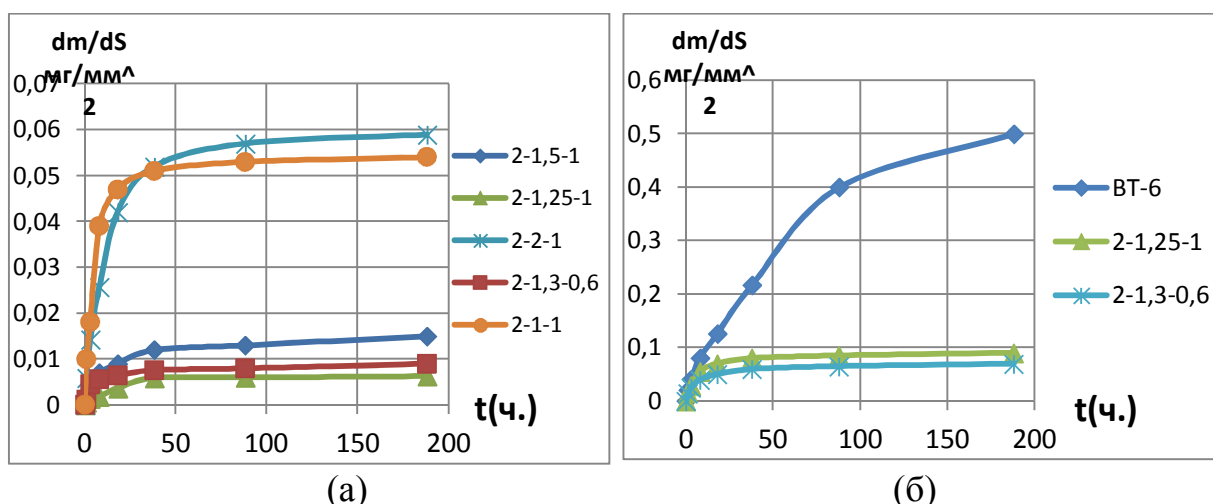


Рисунок 11 – Удельный прирост массы (а) полученных материалов и (б) образцов ВТ-6 с защитным ЭИЛ-покрытием при испытаниях на жаростойкость при $950^\circ C$ в течении 188 часов

Лучшие показатели жаростойкости наблюдаются у материалов 2-1,25-1 и 2-1,3-0,6. Прирост массы для этих материалов по истечению 188 часов отжига при $950^\circ C$ не превышает $0,01 mg/mm^2$, что более чем в 2 раза меньше соответствующей характеристики жаропрочных титановых сплавов. Самые низкие показатели жаростойкости наблюдаются у материалов 2-1-1 и 2-2-1, прирост массы которых составляет более $0,05 mg/mm^2$. Такое изменение жаростойкости в зависимости от химического состава исходной шихты, полученных материалов, объясняется количеством жаростойких МАХ-фаз, большее содержание которых обеспечивает лучшую жаростойкость.

Методом СВС-экструзии из материалов с лучшими показателями жаростойкости 2-1,25-1 и 2-1,3-0,6 были изготовлены электроды, для дальнейшего нанесения защитных покрытий методом ЭИЛ на подложку из титанового сплава ВТ-6 и никелевого жаропрочного сплава ЖС32У для проведения испытаний на жаропрочность и длительную прочность, соответственно.

Для определения оптимального режима нанесения защитных покрытий была исследована зависимость массопереноса от времени обработки при разных режимах нанесения установки «Корона-1103». Было установлено, что режим Р-6 с энергией импульса 0,6 Дж обеспечивает максимальный массоперенос за минимальное время.

С помощью полученных электродов из материалов 2-1,25-1 и 2-1,3-0,6 на образцы из сплава ВТ-6 были нанесены защитные покрытия. Исследование жаростойкости образцов сплава ВТ-6 с защитными покрытиями из полученных материалов показало, что прирост массы образцов из сплава ВТ-6 с покрытием в несколько раз меньше прироста массы образца без покрытия (рисунок 11б). Характер наклона кривых, соответствующих образцам с покрытием после 40 часов отжига практически не меняется, то есть по истечению этого времени окисление практически прекращается, тогда как масса образца без покрытия, судя по кривой, продолжает непрерывно расти,

что в свою очередь свидетельствует о перспективности применения полученных покрытий в качестве жаростойких.

На предприятии ОАО «ММП им. В.В. Чернышева» образцы никелевого сплава ЖС32У с защитными ЭИЛ-покрытиями из материалов 2-1,25-1 и 2-1,3-0,6 успешно прошли испытания на длительную жаропрочность при температуре 970°C в течении 45 часов под нагрузкой 300 МПа без разрушения. Тогда как образцы без покрытия в процессе испытаний разрушились, что так же свидетельствует о перспективности полученных покрытий в качестве жаропрочных. Образцы с покрытием далее были испытаны на остаточную прочность, значения которой соответственно составили 760 МПа и 910 МПа.

Для образца с покрытием 2-1,3-0,6 в режиме фазового контраста была исследована микроструктура (рисунок 12). Фазовый состав полученного покрытия был изучен с помощью масс-спектрального анализа. Для определения глубины диффузии кислорода было исследовано распределение основных химических элементов по сечению покрытия (рисунок 13).

Полученное покрытие после испытаний на длительную жаропрочность состоит из двух явно выраженных слоев. Методом энергодисперсионного анализа установлено, что внешний слой (обозначен цифрой 1 на рисунке) по химическому составу соответствует МАХ-фазам системы Ti – Al – С и оксидам титана и алюминия.

Толщина внешнего слоя составляет около 10 мкм. Далее следует тонкий слой (обозначен цифрой 2 на рисунке), химический состав которого соответствует оксиду хрома, который по всей видимости входит в состав покрытия во время ЭИЛ обработки.

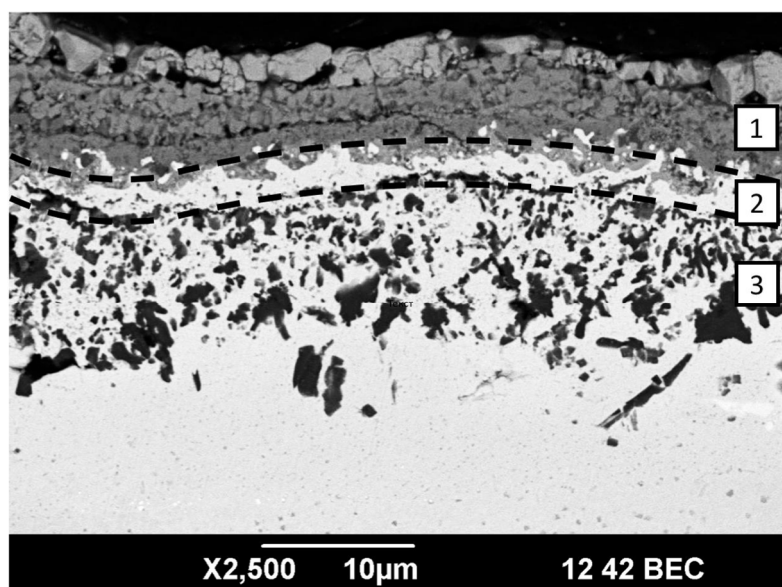


Рисунок 12 – Микроструктура защитного ЭИЛ-покрытия после испытаний на длительную жаропрочность

Толщина второго слоя составляет около 4 мкм. Затем следует окисленный слой подложки (обозначен цифрой 3 на рисунке), который представляет собой темные включения оксида алюминия в матрице подложки сложного химического состава на основе никеля. Толщина окисленного слоя составляет не более 15 мкм. Общая толщина покрытия составляет около 14 мкм.

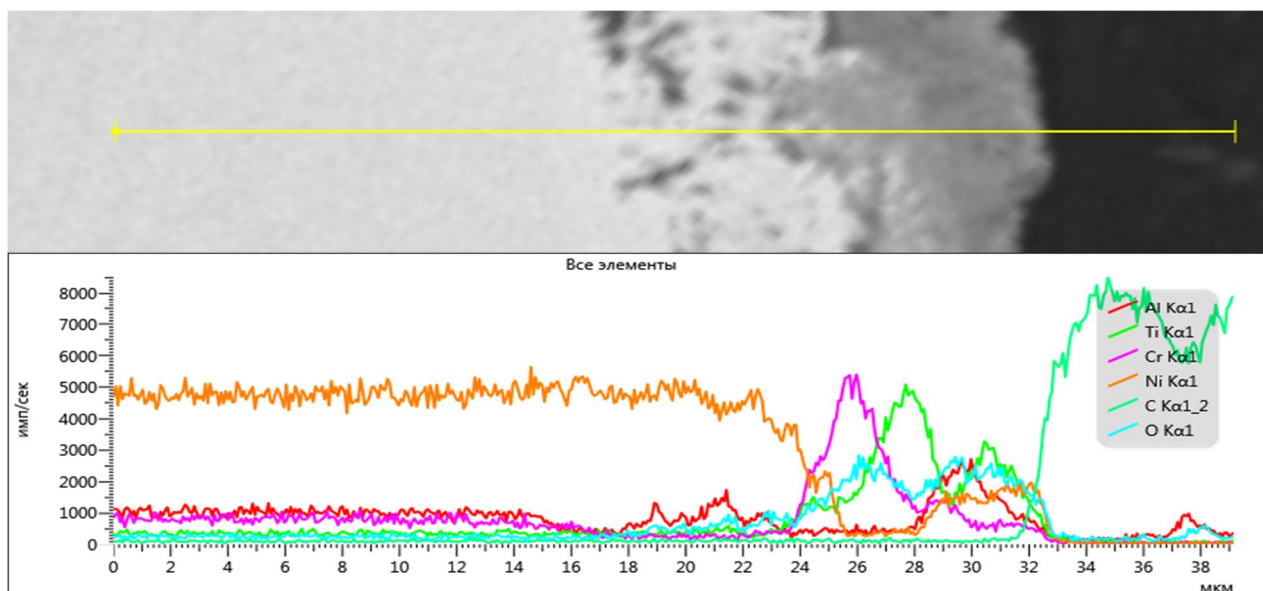


Рисунок 34 – Распределение сечения защитного ЭИЛ-покрытия по химическому составу

Распределение химических элементов по сечению покрытия показывает, что дальше окисленного слоя кислород в материал не проникает, что связано с образованием нескольких оксидных слоев, каждый из которых являются надежной защитой от высокотемпературного окисления.

Выводы по работе:

1. Разработан подход для изучения формуемости материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C с использованием метода свободного СВС-сжатия. Изучены закономерности фазообразования полученных материалов. Определен оптимальный интервал времени задержки (основного технологического параметра) перед приложением нагрузки. Полученные результаты позволяют качественно подойти к решению проблем получения изделий в условиях сочетания процессов СВС и высокотемпературного деформирования синтезированного материала.

2. Показано, что масштабный фактор влияет на тепловые условия процессов формования и структурообразования синтезированных материалов на основе МАХ-фазы системы Ti – Al – C при свободном СВС-сжатии. Установлено, что формуемость образцов диаметром 30 мм выше, чем для образцов диаметром 15 мм на всем интервале времени задержки. Разница максимальных значений степени деформации, при этом, составляет 25%.

Кроме того, увеличение габаритных размеров исходного образца приводит к увеличению критического времени задержки более чем в 1,5 раза.

3. Исследованы особенности микроструктуры материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$, полученных различными СВС-методами: СВС без приложения нагрузки, свободного СВС-сжатия, СВС-прессования и СВС-экструзии. Показано, что наиболее интенсивная схема сдвигового пластического деформирования, которая реализуется в процессе СВС-экструзии, по сравнению с другими методами СВС, позволяет получить компактный однородный по структуре материал, содержащий более 95% МАХ-фазы.

4. Исследовано влияние содержания алюминия в исходной шихте на микроструктуру и фазовый состав материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$, полученного методом СВС-прессования. Максимальное содержание МАХ-фаз (95%) удалось достичь в материале с соотношением компонентов $Ti:Al:C$ равным 2:1,25:1 при содержании карбида титана TiC около 2%.

5. Показана возможность использования полученных материалов и защитных ЭИЛ-покрытий на их основе в качестве жаростойких. Жаростойкость материалов с соотношением исходных компонентов $Ti:Al:C$ равным 2:1,25:1 и 2:1,3:0,6 более чем в два раза превосходит показатели аналогичных сплавов на основе системы $Ti - Al$.

6. Образцы сплава ЖС32У с защитными покрытиями из полученных материалов успешно прошли испытания на длительную жаропрочность в течении 45 часов при температуре 970 °С. Изучение микроструктуры покрытия после испытаний показало, что глубина окисленного слоя составляет не более 15 мкм.

Основные результаты работы опубликованы:

1. Галышев, С.Н. Получение интерметаллидных материалов на основе алюминида никеля методом свободного СВС-сжатия / С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин // Инженерная физика – 2009. – № 9. – С. 25-28.

2. Galyshev, S.N. Hot Forging of MAX Compounds SHS-Produced in the $Ti-Al-C$ System / S.N. Galyshev, A.M. Stolin, D. Vrel, A. Hendaoui, P.M. Bazhin, A.E. Sytshev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis – 2009. – V. 18. – №. 3. – P.194-199.

3. Галышев, С.Н. Синтез металлокерамики на основе $Ti - Al - C$ в условиях свободного СВС-сжатия / С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин, А.Е. Сычѐв // Перспективные материалы – 2010. – № 2. – С. 81-86.

4. Зарипов, Н.Г. Получение материалов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC методами СВС / Н.Г. Зарипов, С.Н. Галышев, В.А. Попов, А.М. Столин, П.М. Бажин // Композиты и наноструктуры – 2012. – № 2. – С. 5-10.

5. Галышев, С.Н. Получение микроструктурных материалов на основе системы $Ti-Al-C$ методом свободного СВС-сжвтия / С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин, Н.Г. Зарипов // Тез. докл. II Научно-технической конф.

«Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-нанозлектроники», Пенза, 2009 – С.36.

6. Галышев, С.Н. Получение макрослойных материалов на основе алюминид никеля методом свободного СВС-сжатия / С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин, Н.Г. Зарипов // Тез. докл. III международной конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN-2009, Москва, 2009 – С.58.

7. Галышев, С.Н. Особенности формуемости материалов на основе алюминид никеля при свободном СВС-сжатии / С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин // Тез. докл. Всероссийской научно-инновационной конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 2009 – С.101.

8. Галышев, С.Н. Особенности формуемости металлокерамической системы Ti-Al-C при свободном СВС-сжатии / С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин // Тез. докл. VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Москва, 2009 – С.53.

9. Галышев, С.Н. Формирование микроструктуры металлокерамической системы Ti-Al-C в условиях свободного СВС-сжатия / С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин // Тез. докл. VII Всероссийской с международным участием Школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, 2009 – С.87.

10. Галышев, С.Н. Получение материалов на основе МАХ-фазы Ti₂AlC методом СВС-прессования / С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин, Н.Г. Зарипов // Тез. докл. IX Всероссийской с международным участием Школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, 2011 – С.71.

11. Галышев, С.Н. Получение материалов на основе МАХ-фаз методом СВС-прессования / С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин, Н.Г. Зарипов // Тез. докл. Всероссийской молодёжной научной конференции «Мавлютовские чтения», Уфа, 2011 – С.112.

12. Галышев, С.Н. Получение материалов на основе МАХ-фаз методом СВС-прессования / С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин, Н.Г. Зарипов // Тез. докл. VII Всероссийской зимней школы-семинара аспирантов и молодых ученых (с международным участием), Уфа, 2012 – С.25.

13. Зарипов, Н.Г. Получение МАХ-материалов методами СВС / Н.Г. Зарипов, С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин // Тез. докл. Всероссийской молодёжной научной конференции «Мавлютовские чтения», Уфа, 2013 – С.137.

14. Зарипов, Н.Г. Получение материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C методами СВС / Н.Г. Зарипов, С.Н. Галышев, А.М. Столин, П.М. Бажин // Тез. докл. X Всероссийской с международным участием Школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, 2013 – С.120.