

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

АВЕРИЧЕВ ОЛЕГ АНДРЕЕВИЧ

**СВС-ЭКСТРУЗИЯ ДЛИННОМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Ti-Al-C**

01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных
состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель -
д.ф.-м.н., профессор Столин А.М.

Черноголовка – 2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	14
1.1 Электролиз – незаменимый метод получения алюминия в промышленном масштабе.....	14
1.2 Требования, предъявляемые к нерасходуемым анодам, критерии выбора материалов	18
1.3 Металлические аноды	21
1.4 Покрытия	22
1.5 Оксидные аноды	25
1.6 Керметные аноды.....	27
1.7 Самораспространяющийся синтез как новый метод получения композитных анодных материалов.....	31
1.8 МАХ-фаза: сплав металлических и керамических свойств	32
1.9 Некоторые свойства тройных соединений на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C.....	33
1.9.1 Высокотемпературная проводимость.....	33
1.9.2 Высокотемпературное окисление	40
1.9.3 Взаимодействие с агрессивными средами	48
1.10 Экструзия изделий, содержащих МАХ-фазу на основе системы Ti-Al-C.....	50
Глава 2. Материалы, оборудование и методики исследований	55
2.1 Характеристика объектов исследования, выбор состава материала инертного анода на основе Ti-Al-C.....	55
2.2 Оборудование.....	56
2.3 Методика проведения экспериментов по СВС-экструзии	57
2.3.1 Вспомогательные технологические работы.....	57
2.3.2 Прессование шихтовых заготовок	59

2.4 Методика проведения динамической рентгенографии	60
2.5 Методика определения скорости и температуры горения	62
2.6 СВС-экструзия	63
2.7 Методики исследования СВС-электродов	65
2.7.1 Рентгеноструктурный анализ	65
2.7.2 Методика подготовки микрошлифов	66
2.7.3 Исследование микроструктуры	66
2.7.4 Измерение микротвердости	68
2.8 Методики испытаний СВС-электродов	69
2.8.1 Испытания на жаростойкость	69
2.8.2 Испытания на термостойкость	70
2.8.3 Измерение удельного электросопротивления	70
Глава 3. Изучение фазообразования материала состава Ti-Al-C при СВС методом времяразрешающей рентгеновской дифракции	72
Глава 4. Фундаментальные аспекты разработки процесса получения компактных длинномерных образцов системы Ti-Al-C большого диаметра (8-10 мм) на основе МАХ-фазы	82
4.1 Математическое моделирование процесса СВС-экструзии МАХ-материалов на основе системы Ti-Al-C	83
4.2 Изучение термодинамических и кинетических характеристик процесса горения материалов на основе Ti-Al-C в реальных условиях проведения СВС-экструзии	88
4.3 Изучение формуемости систем Ti – Al – С	92
Глава 5. Разработка технологического процесса СВС-экструзии объемных длинномерных изделий большого диаметра на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, изучение свойств полученных изделий	96
5.1 Определение основных групп технологических параметров процесса СВС-экструзии изделий большого диаметра на основе МАХ-фазы	96

5.2 Изучение микро- и макроструктуры экструдированных стержней большого диаметра различных стехиометрических составов.....	107
5.3 Особенности физико-механических и электрохимических Свойств изделий на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, полученных методом СВС-экструзии	123
Глава 6. Практическое применение синтезированных изделий на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C	130
Общие выводы.....	139
Список литературы	142
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	154

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Разработка коррозионностойких и жаропрочных материалов является актуальной задачей. Такие материалы востребованы в различных отраслях промышленности. С момента изобретения промышленного процесса электролиза алюминия одним из ключевых элементов электролизера являются угольные аноды. Каждый год алюминиевая промышленность производит 8 млн т угольных анодов. Существующие на данный момент типы угольных анодов обладают рядом существенных недостатков, которые либо неизбежно приводят к тяжелым экологическим последствиям из-за выделения вредных веществ в атмосферу и водные стоки, образованию твердых отходов, либо неэкономичны для предприятия с точки зрения срока службы и необходимости в постоянной замене. Так, применяемые в настоящее время самообжигающиеся угольные аноды выделяют в окружающую среду значительное количество фторидов и смолистых погонов, обладающих канцерогенной опасностью, и относятся к первому классу загрязнения, превышая допустимые санитарные нормы. Наиболее распространенные предварительно обожжённые угольные аноды практически не выделяют смолистых соединений, однако срок службы электролизеров с такими анодами резко снижается с увеличением значения подаваемого тока. Также при увеличении силы тока на электролизерах возрастают их габариты, возникают проблемы с равномерностью токораспределения по подошве анода и, как следствие, ухудшаются условия для качественного спекания всего анода.

Из-за присущих угольным материалам недостатков и дополнительного расхода энергии, связанного с использованием угольных анодов, ведутся интенсивные поиски замены угольных анодов на другие материалы, которые были бы химически стабильными по отношению к смесям криолит-глинозем и кислороду, производимому на аноде.

Создание таких анодов развивается по нескольким направлениям: керметные аноды, металлические аноды, капсулированные градиентные композиционные материалы (КГКМ), а также аноды с защитными покрытиями.

Исследования в этих направлениях интенсивно ведутся в ООО «Русал ИТЦ», ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, НИТУ МИСиС и других организациях. Однако, керметные аноды при высоких напряжениях электрического поля имеют склонность к растворению в криолите и нетехнологичны, а металлические анодные материалы сильно подвержены воздействию атомарного кислорода, что приводит к образованию окалины и постепенному осыпанию ее в криолит. Аноды на основе КГКМ лишены этих недостатков, но крайняя сложность и нетехнологичность производства при обозначенных выше объемах потребления анодов недопустима с экономической точки зрения.

Многообещающим для получения новых электродных материалов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В работе И.П. Боровинской с соавторами (ИСМАН) методом СВС-компактирования реализован процесс синтеза керметного материала на основе Zn_2SnO_4 из прессованных порошковых смесей $Zn + NiO + SnO_2$, который обладает низким удельным электросопротивлением в сочетании с химической стабильностью относительно различных электролитов и кислорода.

Применительно к задаче получения анодов необходимо отметить перспективность материалов на основе системы Ti-Al-C. Эти материалы по своим свойствам занимают промежуточное положение между металлами и керамикой, сочетая высокую тепловую и электрическую проводимость, стойкость к тепловым ударам с низким удельным весом, высоким модулем упругости, высокой теплостойкостью и превосходной жаростойкостью. При этом предполагается, что электроды на основе МАХ-фазы способны работать как нерасходуемые аноды, т.е. обладать нулевой эмиссией вредных веществ в атмосферу при работе, что говорит о перспективности их использования в качестве анодов для электролиза алюминия.

Актуальность данной работы определяется необходимостью разработки технологического процесса получения готовых к применению изделий в виде объемных компактных анодов из материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C различных составов, используемых в производстве алюминия. В связи с этим

представляется перспективным использование метода СВС-экструзии, позволяющего в одну технологическую стадию получать готовые компактные изделия заданной формы, состава и свойств. В этом методе совмещены два технологических процесса: синтез материала и формование изделий. Необходимо отметить, что задача получения готовых длинномерных компактных электродов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C с заданными свойствами является новой, до сих пор не реализованной другими авторами в России и за рубежом.

Цель работы

Разработать технологический процесс и принципы получения объемных компактных длинномерных электродов большого диаметра (до 10 мм) и длиной более 100 мм на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C различных составов методом СВС-экструзии, удовлетворяющих различным физико-химическим и механическим требованиям к электродам для электролиза алюминия и для электродуговой наплавки.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- методом динамической рентгенографии исследовать закономерности фазообразования материала системы Ti-Al-C в режиме СВС в различных средах;
- используя тепловую математическую модель СВС-экструзии материала на основе системы Ti-Al-C, дать рекомендации и прогноз по определению области оптимальных значений технологических параметров, при которых полнота выдавливания изделий максимальна, а распределение температуры и плотности по объему материала однородно;
- исследовать влияние соотношения исходных компонент шихты на характеристики процесса горения (скорость и температура горения) данной системы;
- экспериментально определить закономерности формуемости материала на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C. На основе метода свободного СВС-сжатия найти интервалы времени живучести для различных систем с целью оптимизации

технологического процесса получения длинномерных изделий большой длины ($l > 100$ мм) и большого диаметра ($d = 8-10$ мм);

– разработать технологическую оснастку, экспериментально определить оптимальные технологические параметры процесса СВС-экструзии получения длинномерных компактных электродов;

– апробировать возможность использования полученных компактных длинномерных изделий в качестве электродов для процесса электролиза алюминия;

– провести материаловедческие исследования экструдированных образцов, полученных при различных технологических режимах и соотношениях исходных компонент;

– провести испытания физико-химических и механических свойств электродов: прочности, жаростойкости, термостойкости при температурах до 950 °С, определить зависимости электросопротивления образцов от температуры;

– апробировать полученные готовые длинномерные изделия в качестве электродов для нанесения защитных покрытий на металлическую поверхность методом электродуговой наплавки в среде аргона, исследовать особенности микроструктуры наплавленного слоя.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

– исследованы закономерности фазообразования системы Ti-Al-C в режиме высокотемпературного синтеза в различных средах. Установлена стадийность фазо- и структурообразования в волне горения. Показано, что при СВС на воздухе вначале происходит формирование карбидных зерен TiC и интерметаллидных зерен TiAl, фаза Ti₂AlC формируется во время охлаждения образца через 15 секунд после прохождения волны горения. При горении в среде с высокой теплопроводностью, например, в гелии, образование МАХ-фазы происходит без формирования промежуточных фаз;

– исследованы температурные поля материала Ti-Al-C при его прохождении через формирующую матрицу диаметром 8 и 10 мм на основе тепловой математической модели СВС-экструзии образцов большого диаметра. В результате математического моделирования показано, что полнота выдавливания изделий

максимальна, а распределение температуры и плотности по объему материала однородно при следующих технологических параметрах: температура подогрева шихтовой заготовки и пресс-оснастки – 300 °С, скорость перемещения плунжера прессы – 60 мм/с, толщина теплоизоляции – 3 мм;

– определено влияние соотношения исходных компонент шихты на такие термодинамические характеристики процесса СВС, как скорость и температура. Показано и обосновано, что наиболее полное образование МАХ-фазы Ti_2AlC наблюдается для системы 3Ti-1Al-2C, для которой была зарегистрирована наибольшая температура горения (1994 °С) и скорость прохождения фронта горения (6,7 мм/сек);

– экспериментально определены закономерности формуемости материалов на основе МАХ-фазы для стехиометрических соотношений 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-1Al-2C. Показано, что системы 2Ti-1,5Al-1C и 3Ti-2,3Al-2C обладают максимальным интервалом времени живучести, что позволяет заявлять об их высокой технологичности;

– исследованы микро- и макроструктура крупногабаритных экструдированных образцов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C. Показано, что, изменяя соотношение исходных компонент смеси и технологические параметры СВС-экструзии, возможно получать как технически чистую МАХ-фазу Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , так и материал с карбидными или интерметаллидными включениями; также была получена МАХ-фаза Ti_3AlC с кубической решеткой, которая на данный момент мало изучена;

– проведены испытания физико-химических и механических свойств электродов составов 3Ti-2Al-1C, 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-1C. Обнаружено, что жаростойкость экструдированных образцов при 900 °С в течение 16 часов оказалась выше, чем у никелевого жаропрочного сплава ЭП741НП. Измерения высокотемпературной проводимости показали, что электросопротивление образцов системы 3Ti-2,3Al-2C при 900 °С находится на уровне 18-20 мкОм*см, что значительно ниже, чем значения электросопротивления систем 2Ti-1,5Al-1C и 3Ti-2Al-1C при комнатной температуре;

– проведены испытания полученных образцов в качестве электродов для нанесения защитных покрытий на металлическую поверхность методом электродуговой наплавки. Исследованы особенности микроструктуры наплавленного слоя, в частности установлено, что наплавленный слой состоит из трех характерных участков. Толщина нижнего (диффузионного) слоя, представляющего собой твердый раствор материала подложки с материалом электрода, составляет 150-200 мкм, благодаря чему обеспечивается превосходная адгезия покрытия с обрабатываемой деталью;

– на основе материаловедческих исследований и измеренных физико-механических свойств обоснована перспективность и возможность применения полученных методом СВС-экструзии компактных длинномерных изделий на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C в качестве нерасходуемых анодов для электролиза алюминия.

Практическая значимость полученных результатов

– Разработан лабораторный технологический процесс получения длинномерных стержней из материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C диаметром до 10 мм, длиной до 250 мм и пористостью 2–16% методом СВС-экструзии. В частности, разработана технологическая оснастка и технологические подходы, которые позволяют экструдировать готовые изделия большого диаметра в одну технологическую стадию без дефектов и видимых пор.

– Определено оптимальное соотношение исходных компонент, при котором материал обладает максимальной пластичностью при выдавливании и при этом содержит максимальное количество МАХ-фазы в конечном продукте.

– Проведены всесторонние (физико-химические, механические) испытания готовых изделий, которые показали перспективность их использования с точки зрения потенциально предъявляемых требований по таким параметрам, как микротвердость, жаростойкость, термостойкость, электросопротивление и другие.

– Методом СВС-экструзии получены опытные образцы электродов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C для апробации на предприятии ООО «Русал ИТЦ».

– Экспериментальным путем показана перспективность использования полученных компактных длинномерных изделий в качестве электродов для электродуговой наплавки с целью нанесения защитных покрытий на детали машин.

Реализация результатов

Методом СВС-экструзии получены опытные образцы электродов для использования в электрохимическом производстве. Образцы прошли предварительные испытания на предприятии ООО «Русал ИТЦ», что подтверждает перспективность их дальнейшего применения в производстве.

На защиту выносятся следующие основные положения

– Закономерности фазообразования образцов и зависимости содержания фаз в конечном продукте при синтезе в различных средах, на воздухе и в гелии, полученные по результатам проведенной времяразрешающей дифрактометрии, а также зависимости содержания конечных фаз в продукте от начального соотношения исходных компонент.

– Результаты математического моделирования процесса экструзии длинномерных образцов, их оценка и сопоставление с экспериментальными данными.

– Характеристики формуемости синтезированных материалов в зависимости от времени задержки и состава, определенные методом свободного СВС-сжатия; измеренные термопарным методом температуры и скорости горения систем Ti-Al-C для различных стехиометрических соотношений.

– Технологические принципы процесса СВС-экструзии бездефектных образцов электродов большого диаметра (8 и 10 мм) различных составов (3Ti-2Al-1C, 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-1Al-2C) с длиной более 100 мм и с содержанием МАХ-фазы до 90 масс. %.

– Зависимости соотношения МАХ-фазы, карбидных и интерметаллидных фаз в готовых изделиях от исходного состава шихтовых заготовок и технологических параметров высокотемпературного пластического деформирования.

– Результаты испытаний физико-химических и механических свойств электродов по таким параметрам, как удельное электросопротивление, жаростойкость, термостойкость, остаточная прочность, а также сопоставление с существующими аналогами.

– Результаты апробации электродов для нанесения защитных покрытий на металлическую поверхность методом электродуговой наплавки в среде аргона, влияние энергетических параметров наплавки на качество и строение легированного слоя, результаты анализа микроструктуры и фазового состава наплавленного слоя методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на следующих конференциях: Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 30 октября - 1 ноября 2013г; X всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черногловка, 2013; Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов», Санкт-Петербург, 24-28 июня 2014г; Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 29-31 октября 2014г; XII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черногловка, 26-28 ноября 2014г; IX International conference of young scientists on chemistry «MENDELEEV 2015», 7-10 of April 2015, Saint Petersburg; XXVII Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 20 сентября-1 октября 2015г; XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), Москва, ИМЕТ, 13-16 октября 2015 г; VII Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент»,

Тамбов, 28-30 октября 2015 г; XIII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, Черноголовка, 25-27 ноября 2015г; VIII Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 27-28 октября 2016 г; XIV Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, Черноголовка, 23-25 ноября 2016 г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, 12 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, получен 1 патент РФ, подана 1 заявка на патент РФ.

Личный вклад автора

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

Обоснование и достоверность

Достоверность результатов диссертационной работы обусловлена наличием значительного количества экспериментальных данных, использованием современных, взаимодополняющих аттестованных физико-химических методов и методик при исследовании микроструктуры и свойств полученных материалов и готовых изделий на их основе, а также сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов в России и за рубежом.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 6 глав, выводы, список литературы и приложения. Общий объем работы составляет 155 страниц, включая 81 рисунок, 26 таблиц и библиографию из 144 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Электролиз – незаменимый метод получения алюминия в промышленном масштабе

Процесс получения чистого алюминия вот уже более ста лет неразрывно связан с методом Эру-Холла, который за весь период существования практически не изменился [1]. Основанный на процессах электролиза, данный метод неразрывно связан в своей конструкции с электродами, составляющими неотъемлемую часть электролизной ванны. Такая ванна содержит в себе аноды и катоды, схематичное расположение которых представлено на рисунке 1. Аноды, катоды, а также подина – наиболее значимые структурные элементы ванны как с точки зрения процесса электролиза, так и с точки зрения используемых при их производстве материалов – все они угольного происхождения [2,3]. Нефтяной кокс и каменноугольный пек используются при производстве анодов, которые являются активным компонентом в процессе электролитического восстановления глинозема. Каждый год алюминиевая промышленность мира производит и потребляет приблизительно 8 млн т угольных анодов [4].

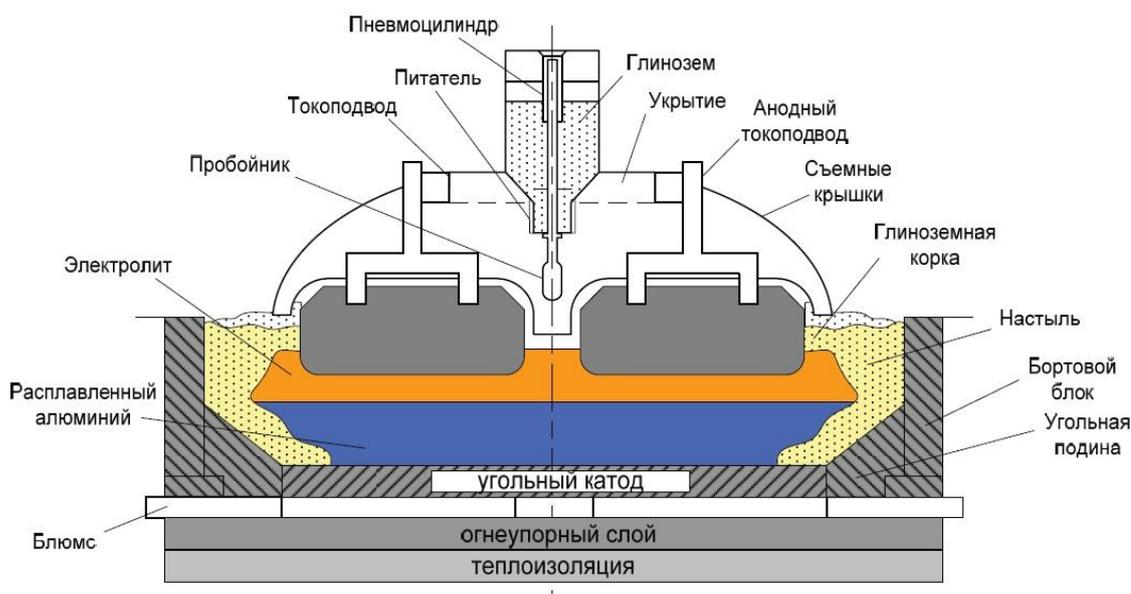


Рисунок 1 – Схема современного электролизера с обожженными анодами

Угольный анод, при реализации метода Эру-Холла в электролизной ванне, потребляется в процессе восстановления алюминия из глинозема. Общая реакция восстановления может быть записана в виде:



Побочными реакциями являются:



Как видно из приведенных выше реакций, производство алюминия сопровождается проблемой значительного выделения CO и CO₂. Учитывая масштабы производства в мировом масштабе, пагубность воздействия только этих двух компонент (а всего выделяется более сотни вредных соединений) принимает катастрофические размеры.

При работе электролизной ванны угольные аноды выполняют две функции:

- окисляют ион кислорода, полученный при растворении Al₂O₃;
- сгорая и выделяя CO и CO₂, являются агентами энергетического баланса всего процесса электролиза.

Учитывая эти функции, можно сформировать общие требования для анодов при электролизе алюминия методом Эру-Холла [5]:

- 1) высокая электропроводность;
- 2) малая окисляемость на воздухе;
- 3) малая теплопроводность;
- 4) высокое сопротивление термоударам и высокая механическая прочность;
- 5) малое перенапряжение;
- 6) высокая плотность;
- 7) малая пористость;
- 8) малый уровень примесей.

В настоящее время мировая алюминиевая промышленность практически полностью перешла на использование так называемых предварительно обожженных анодов (ОА), которые производятся отдельно и опускаются в электролизную ванну в виде готовых сборных конструкций. Предварительно обожженные аноды изготавливаются, как правило, из нефтяного кокса и каменноугольного пека, которые формуются в блоки и прокаливаются в диапазоне температур 1000 – 1200 °С в течение 5 – 8 суток. [6]. Длительность цикла с момента загрузки блоков до опускания в электролизер достигает тридцати дней. За время прокаливания потеря каменноугольного пека составляет 20 % от общей массы загрузки. В конечном итоге пек превращается в кокс, который в результате является угольным композитным анодом с плотностью 1,45 – 1,60 г/см³.

В [7-10] авторами отмечается сильная зависимость физико-химических свойств угольных фаз от процессов карбонизации при термическом нагреве смесей. Факторами, влияющими на реакционную способность анодов, а также на процессы его деградации при электролизе являются состав связующего, пористость, температура прокаливания, природа твердой фазы, источник связующего и содержание примесей. Основное требование к связующему заключается в том, что оно должно даваться в количествах, обеспечивающих для обожженного анода максимум плотности, максимум механической прочности, самую высокую электропроводность и максимальную стойкость к окислению на воздухе. Что касается пористости обожженных анодов, то она зависит от распределения частиц кокса и природы кокса-наполнителя и обычно находится на уровне 14-18 % [11]. Вследствие своих недостатков углерод не является идеальным материалом для использования в качестве анода или в качестве катодного материала в ваннах Эру-Холла. Анодное перенапряжение для углерода для общей реакции в процессе Эру-Холла составляет около 0,5 В, что означает почти половину от общей ЭДС между электродами, равной 1,2 В. Более того, расходующиеся угольные аноды помимо того, что они являются источником катионных и анионных примесей и частиц углерода, приводят к появлению в электролите пены.

На протяжении более чем пятидесяти лет ведутся поиски решений по замене угольных анодов на нерасходуемые, т.е. размерно-стабильные, которые станут возможным применить в методе Эру-Холла [12]. Главным критерием, которым должны соответствовать материалы для нерасходуемых анодов является инертность по отношению к криолит-глиноземному расплаву при температурах 950 – 970 °С в условиях окислительного взаимодействия со стороны образующегося на аноде иона кислорода. В случае обеспечения такой инертности будет возможно добиться двух очень важных положительных результатов во всем цикле производства алюминия. Во-первых, речь идет о снижении энерго- и трудозатрат, связанных с обеспечением электролизной ванны анодами. Только на производство самих угольных анодов расходуется приблизительно 0,61 кВт*ч/кг Al [13,14,15]. Этот показатель не так существенен в сравнении с энергозатратами всего процесса Эру-Холла, однако в мировом масштабе это огромные потери. Общая картина энергозатрат при использовании метода Эру-Холла приведена в таблице 1. Во-вторых, эксплуатация угольных анодов неизбежно связана с постоянной их заменой вследствие значительного расхода, вызванного окислением и деградацией материала. Если, согласно реакции (1), потребление угольного анода должно составлять 0,33 кг на 1 кг алюминия, в действительности же реальный расход находится на уровне 0,5 кг на один килограмм чистого продукта. Есть все основания полагать, что в случае с инертным анодом такой фактор, как расход анода, или исчезнет, или снизится до незначительных величин. Еще одним важным фактором, возникающим при эксплуатации угольного анода, является необходимость использования чистого кокса с малой зольностью, который бы обеспечивал получение чистого алюминия на катоде без примесей. Зола в коксе является крайне нежелательной примесью, влияет на выход шлака и прочность кокса, и ее содержание должно быть минимальным.

Таблица 1. Энергетические показатели при процессах Эру-Холла

Расход энергии, кВт*ч/кг Al		Современная технология	Совершенствованные технологии		↔	Альтернативные технологии ¹		
		Электролизер Эру-Холла, МПР = 4,5 см, η = 95 %	Смачиваемый катод, МПР = 2,0 см	Инертный анод и смачиваемый катод, МПР = 2,0 см	Многополярный электролизер с инертными анодами и смачиваемыми катодами	КТ	ЭХ	ЭИЖ
Получение сырья	Al ₂ O ₃	7,59	7,59	7,59	7,59	7,59	-	-
	AlCl ₃	-	-	-	-	-	8,14	8,14
	Аноды	0,61	0,61	0,75	0,75	-	0,75	?
Получение алюминия		14,43	11,38	13,11	11	9,07	7,91	10
Всего		22,63	19,58	21,45	19,34	16,66	16,80	18,14

¹КТ – карботермическая технология; ЭХ – электролиз хлоридов; ЭИЖ – электролиз ионных жидкостей.

Известно, что разрушение кусков кокса происходит по его зольным включениям. Считается, что каждый процент увеличения золы в коксе снижает производительность печи от 1,0 до 1,8 % (при содержании золы в коксе, соответственно, от 10 до 13 %) и увеличивает расход кокса от 1,2 до 2,0 % [16]. Учитывая вышеприведенный обзор существующих проблем, не сложно догадаться, что поиски альтернативных способов получения алюминия ведутся с момента изобретения метода Эру-Холла. Эти поиски разделены по двум генеральным направлениям: альтернативные методу Эру-Холла способы экстрагирования [17], или совершенствование существующего отработанного метода новыми материалами [4] или конструкцией [19]. В настоящей работе нас интересуют новые материалы, с помощью которых станет возможным улучшить ключевые показатели процесса Эру-Холла, и далее в обзоре пойдет речь о современном состоянии разработок в данной области. Будут рассмотрены требования, предъявляемые к анодам при их работе в электролизной ванне, материалы, на основе которых ведутся поиски по замене угольных, а также результаты испытаний.

1.2 Требования, предъявляемые к нерасходуемым анодам, критерии выбора материалов

Нерасходуемые аноды в общем случае должны обладать свойствами, восполняющими недостатки существующих угольных анодов. Собираемый

список физико-химических требований к таким анодам должен выглядеть следующим образом [2]:

1. Инертность к расплаву Al_2O_3 , Na_3AlF_6 и чистому алюминию при температурах в интервале 950 – 970 °С. Инертность может быть полной или частичной (менее 1 см в год);
2. Устойчивость к кислороду, выделяющемуся на аноде;
3. Термостойкость при температурах до 970 °С, выдерживающая многократное термоциклирование;
4. Высокая электропроводность;
5. Сопротивление воздействию атомарного F, Na;
6. Отсутствие явления осыпания в криолит, не загрязнение анодом чистого продукта;
7. Механическая прочность;
8. Технологичность и масштабируемость производства.

Создание мало расходуемых инертных анодов, стойких к воздействию криолит-глиноземных расплавов, развивается по нескольким направлениям классов материалов [19, 20, 21, 22]:

- металлы;
- керамика;
- керметы;
- покрытия.

Существует целый ряд технологических критериев, по которым определяется пригодность того или иного материала в качестве кандидата на роль инертного анода, при этом его инертность может носить очень условный характер: не взаимодействуя, к примеру, с криолит-глиноземным расплавом и кислородом, такой материал может с легкостью фторироваться или восстанавливаться. В таком случае деградация имеет не менее тяжелые последствия, и все их нужно учитывать при выборе материала [20]. В нижеследующем списке представлены основные критерии, по которым должен проверяться каждый потенциальный материал на

роль инертного анода [12]. Список представлен в виде существующих проблем и возможных путей их решения:

1. Высокотемпературное окисление – жаростойкость анода должна быть стабильной при температурах вплоть до 1000 °С.

2. Фторирование – отсутствие взаимодействия анода с криолитом, а также фторидами типа AlF_3 , CaF_2 .

3. Восстановление растворенным алюминием – анодные материалы в виде оксидов должны быть более стабильны, чем глинозем (энергия Гиббса образования оксида должна быть меньше, чем глинозема).

4. Растворение в криолите и выделение на аноде – ЭДС пары катод - ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$) - анод должен быть выше, чем ЭДС реакции электролиза $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + 3/2 \text{O}_2$, которая имеет значение 2,20 В при 1000 °С.

5. Коррозия анода, покрытого реакционным слоем – важно полное покрытие поверхности металлического анода оксидным слоем для исключения его коррозии в электролите и даже прямого растворения.

6. Отслаивание реакционного слоя – оксидный слой, полностью покрывающий металлический анод, может отслаиваться и падать в криолит, тем самым открывая анодную поверхность для воздействия электролита. Зачастую причиной этих процессов является несовпадение материалов металла и оксида.

7. Разрушение реакционного слоя на границе расплава воздух - электролит происходит активнее, чем внутри расплава. Для защиты иногда применяют глиноземный шлак.

8. Образование летучих фторидов на реакционном слое – может происходить из-за высокой упругости пара между металлом оксида и электролитом и приводить к косвенному потреблению анода в результате осаждения испарившегося из электролита фторида металла.

9. Образование восстанавливаемого алюминием или натрием продукта на реакционном слое – может происходить из-за менее стабильного фторида (нитрида) металла по сравнению с фторидом (нитридом) алюминия и приводить к

восстановлению солей металла растворенным алюминием и образованию солей алюминия;

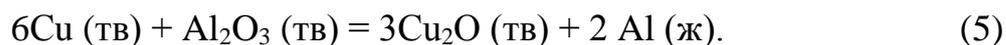
10. Низкая проводимость реакционного тока – не должна быть ниже некоторого порогового значения.

Далее будут представлены основные примеры разработок по классам материалов, в каждой из которых была сделана попытка преодолеть некоторые, а зачастую и все сразу описанные выше проблемы, связанные с деградацией анодов в процессе работы электролизной ванны. Несомненно, при оценке таких критериев, как и предлагаемых учеными решений, необходимо учитывать условия, в которых работает ванна: точный состав электролита с учетом возможных добавок, плотность тока, максимальную температуру в ванне, поляризацию и многие другие.

1.3 Металлические аноды

Существует немногочисленный ряд исследований, в которых рассматривается возможность использования в качестве анодов металлических образцов как в чистом виде, так и в виде сплавов. В чистом виде, очевидно, возможно рассматривать в качестве кандидатов исключительно благородные металлы платиновой группы. В классической работе А.Л. Беляева [23] было показано, что на платиновом аноде возможно образование кислорода в качестве продукта при нулевом выделении фтора из криолит-глиноземного расплава. В работах зарубежных авторов [24] обнаружена следующая картина. В криолитовом расплаве, содержащем Al_2O_3 , анод оставался инертным, однако с течением времени из-за разряда ионов фтора концентрация глинозема падала, что приводило к быстрому окислению анода. В других работах по исследованию платиновых анодов отмечалось, что их коррозия в насыщенном криолит-глиноземном расплаве не проявляется при достаточно низких плотностях тока (до 5 A/cm^2), с увеличением значения начинает проявляться анодное растворение платины в расплаве [25]. Что касается неблагородных металлов, то здесь вся надежда ученых была сконцентрирована на образующейся в процессе электролиза оксидной пленке,

которую Садовэй предложил называть *реакционной зоной* [26]. Медь, никель, хром и серебро были испытаны в расплаве $K_3AlF_6 - Na_3AlF_6$ при температуре 935 °С [27], однако выяснилось, что эти металлы нестабильны в криолитовом расплаве из-за осыпания оксидных слоев в ванну при достаточно больших плотностях тока, что делает невозможным их использование в качестве инертных. Аналогичные результаты получались при испытаниях железоникелевых сплавов [28, 29] и алюминиевых бронз [30]. Возвращаясь к медным анодам и к работе [21], можно найти подтверждение того, что поведение металлического анода в расплаве с высокой концентрацией глинозема существенно отличается от такового с низкой. При малой активности ионов кислорода, которая дополняется низкой концентрацией глинозема, медь окисляется по уравнениям:



В уравнении (4) стандартная ЭДС равна -1,968 В, для (5) это значение составляет -1,796 В (при температурах 950 – 980 °С). В таком случае анод может подвергаться коррозии из-за неполного образования CuO. Также, образующийся при этом пассивирующий слой меди отслаивается от медного анода при длительном электролизе [31], что в совокупности с растворенными оксидами меди приводит к значительному загрязнению алюминия.

Не достигли успехов авторы и в испытаниях материалов на основе тугоплавких соединений, таких как TiB_2 , BN, TiC, ZrB_2 , MoSi и TiCr. [32, 33]. Несмотря на то, что карбиды, бориды и нитриды в общем случае имеют проводимости, схожие с проводимостями металлов, оказалось, что в процессе электролиза их удельное электросопротивление возрастает, при этом начинается сильный процесс коррозии [34].

1.4 Покрытия

Идея использования анодов в виде заготовок из металла, сплава или неметалла, в дальнейшем покрытого слоем с «недостающими» характеристиками, разрабатывалась преимущественно американскими учеными по заказу

энергетического департамента США [31]. В качестве наиболее перспективных кандидатов рассматривались образцы из меди, стали и графита, которые должны были покрываться слоем, инертным по отношению к атомарному кислороду, выделяющемуся на аноде при электролизе методом Эру-Холла. Покрытия предполагалось наносить плазменным методом по причине его высокой производительности и достаточной толщины. Однако в процессе испытаний таких образцов выявилось несколько принципиальных проблем, одной из которых стала пористость покрытия, позволяющая при высоких температурах с высокой скоростью внедряться электролиту в тело анода и окислять его изнутри. Также не получилось обойти и высокое механическое напряжение, образующееся при попытках напылить более толстое покрытие. Нанесение комплексных оксидных слоев также не привело к какому-либо успеху.

Отдельно можно выделить работы компании Eltech, инженеры которой предложили использовать ионы церия непосредственно в криолитовой ванне, которые при определенных условиях за счет анодной реакции способны наноситься на тело анода в виде оксида церия и тем самым создавать для него защитное покрытие [57, 59]. Необходимым условием инертности при таком подходе, и как следствие размерной стабильности, является сохранение постоянного количества церия в расплаве, тем самым достигается динамическое равновесие между молекулами оксида на поверхности анода и соответствующими ионами в расплаве. Таким образом, многие анодные «болванки», которые раньше не удовлетворяли условиям нерастворимости и коррозионностойкости, с применением технологии растворения в расплаве ионов церия получили шанс вновь занять свое место в ряду потенциальных кандидатов на роль инертных анодов. Фирма Eltech запатентовала эту разработку, после чего та получила торговую марку CeroxTM [58, 60]. В своих работах Вокер [59, 61] провел испытания анодного выделения оксида церия из криолитового расплава на подложку из SnO₂. В результате проведения экспериментов было показано образование сине-серого слоя на поверхности оксида олова, и после исследования состава было подтверждено, что он состоит преимущественно из церия и кислорода, а также

присутствует малое содержание фтора и некоторых других элементов. Что важно, рентгенофазовый анализ не показал наличия в поверхностном слое натрия и алюминия. В этих же работах было показано, что толщина такого покрытия определяется плотностью тока и концентрацией церия в ванне, причем наблюдается следующая зависимость: с увеличением концентрации CeO_2 толщина образующегося покрытия существенно увеличивается, особенно в интервале увеличения от 0,5 до 1,0 %, при дальнейшем увеличении концентрации прирост толщины уменьшается. С увеличением плотности тока наблюдается обратная зависимость – толщина покрытия уменьшается, однако эффект выражен слабее. Таким образом, на основании приведенных работ можно сделать вывод, что более однородное и более плотное покрытие получается при концентрации CeO_2 до 1 % и плотностях тока, не превышающих $2,0 \text{ A/cm}^2$ [59]. Согласно косвенному анализу, основанному на измерении содержания олова в электролите и алюминии, защита из CeO_2 наилучшим образом защищает анод из SnO_2 при плотностях тока менее 1 А. Так, при $I=0,8 \text{ A/cm}^2$ без церия в электролите содержание олова в алюминии составило 0,52 %, а при 1,5 % CeO_2 содержание олова снизилось до 0,03 %, что свидетельствует об уменьшении коррозии анода с увеличением содержания CeO_2 . То же было найдено и при изучении влияния увеличения концентрации церия на коррозионную защиту при более высоких плотностях тока. Как и в предыдущем примере, с увеличением содержания церия коррозия SnO_2 уменьшалась, так как при таких концентрациях CeO_2 перестает выделяться в порах основы (как при 0,5 % CeO_2), а значит, по предположениям авторов, снижается фактор перенапряжения и как следствие уменьшается коррозия.

Слой CeO_2 способен довольно значительно снизить коррозионное разрушение анода типа SnO_2 , и при некоторых режимах увеличить чистоту алюминия. В то же время, в этих же работах отмечается, что несмотря на уменьшение количества переходящих примесей в алюминий, в нем наблюдалось существенное содержание церия, приблизительно 2 % в чистом продукте, что безусловно потребует рафинирования алюминия и возвращение извлеченного церия обратно в расплав [61]. Также отмечается, что увеличение толщины

оксидного слоя неизбежно увеличивает импеданс ванны, так как омическое сопротивление CeO_2 выше, чем SnO_2 , что означает повышенный расход энергии.

1.5 Оксидные аноды

Оксидные аноды по типу своего происхождения с самого начала работ в этой области привлекали специалистов по своей структуре, ведь теоретически они не должны корродировать в процессе работы ванны и могут выступать в качестве инертных к атомарному кислороду. В настоящее время практически все исследованные оксидные материалы отбракованы по другой, не менее важной причине – растворение в расплавленном криолите, что в конечном итоге переводит их из разряда инертных в расходимые [2]. Также, как следствие такого растворения, происходит неизбежное загрязнение растворенным анодом полученного на катоде алюминия. Также авторами сообщается о взаимодействии расплавленного криолита и расплавленного алюминия с оксидами металла с образованием оксифторидных и алюминатных соединений, при этом вполне вероятен механический износ анода вследствие попадания криолита и кислорода внутрь [12]. Если учесть значительно более высокое значение удельного электросопротивления по сравнению с металлами, можно понять почему первоначальный оптимизм ученых в работах по этому направлению постепенно растворился.

В работах Белова с сотрудниками [35], а также Деёнга [36] были проведены исследования и анализ растворимостей различных оксидов в расплавах Na_3AlF_6 и $\text{Na}_3\text{F}_6 - 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$, однако измерения проводились при фиксированных значениях температур и составов криолит-глиноземных расплавов, что не дает полной картины растворимостей во всем диапазоне режимов и условий работы ванны. В [2] Гротгейм также приводит данные по растворимостям большинства потенциальных оксидов в жидких криолит-глиноземных расплавах при 1000°C , из которых следует, что такие соединения как SnO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO и NiO обладают наименьшей растворимостью, что подтверждается работами Беляева и Студенцова [27]. В то же время, при исследовании полученного при таких анодах чистого

алюминия было обнаружено содержание в нем до 1,5 % катионных примесей оксида, из чего Беляевым сделан вывод о ферритах ($\text{SnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) как более перспективных кандидатах ввиду их лучшей коррозионностойкости и электропроводности по сравнению с чистыми оксидами. В то же время полностью устранить главную проблему таких анодов – растворение – адекватным способом так и не удалось. Аналогичная картина наблюдалась и при исследованиях другого оксидного кандидата на роль анода – допированного оксида олова [12], после применения которого в чистом алюминии также было обнаружено значительное количество олова [37]. К тому же, в работе [38] говорится о неприемлемо низкой коррозионностойкости анодов на основе оксида олова при малых концентрациях глинозема и высоких плотностях тока, из чего можно сделать вывод, что они не годятся для промышленного применения. В работах [39,40] были приложены значительные усилия по нивелированию коррозии SnO_2 , которая наблюдалась даже в случаях, если процент растворенного алюминия не превышал нескольких десятых процента. Таким образом, оксидные материалы в любом случае обнаруживают растворение в криолит-глиноземном расплаве, как следствие деградируют и загрязняют готовый продукт. Для промышленных стандартов допустимо, чтобы значение деградации (по причине коррозии или растворения) составляло не более 3 см в год [41]. Отдельно можно выделить работы Де Нора с сотрудниками [42], в которых проводилось спекание Y_2O_3 с соединениями, создающими на поверхности этого оксида зону электронной проводимости. В данных работах заявляется о получении размерно-стабильных анодных материалов, пригодных для использования при процессах электролиза алюминия и магния из расплавленных солей. Как утверждают авторы, такие соединения сочетают электропроводность на уровне графита, $T_{\text{пл}} > T_{\text{Na}_3\text{AlF}_6 \text{ ж.}}$, а анодная деградация находится на уровне 0,02-0,1 г/см² после 2000 ч работы в ванне. Закономерно предположить, что материал с таким замечательным набором характеристик не нашел промышленного применения из-за дороговизны и сложности производства.

1.6 Керметные аноды

Керметные материалы на сегодняшний день являются наиболее перспективным классом для их использования в качестве анодных при электролизе алюминия. Являясь гибридом между металлами и керамикой, ученые справедливо ожидают получить хорошую электропроводность и механические свойства от первых и не менее достойную жаростойкость от вторых [43]. Не менее желаемым свойством является также и нерастворимость керметов в криолит-глиноземном расплаве [44].

В работах [44, 46-48] проводится всестороннее изучение керметного анода, одобренного фирмой Alcoa состава 70 % $\text{NiF}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ и 30 % Ni_{Me} . Необходимо отметить, что здесь керамическая составляющая имела низкую растворимость в криолите, при этом металлическая фаза безусловно повышала электропроводность и механические свойства анода, а также стойкость к термоударам. Примечателен и тот факт, что произведенный на таких электродах алюминий содержал незначительное количество примесей (0,1 % вес Ni и 0,5 % вес Fe), однако при прекращении питания ячейки глиноземом наблюдалось ускорение корроирования анода и внедрения в него электролита, что отражалось и на увеличенном содержании Ni и Al в произведенном алюминии. При анализе анодов в пилотной ванне в течение 21 суток при силе тока 2500 А была выявлена зональность деградированной поверхности анода. Места, из которых был растворен металл анода, выделялись повышенной пористостью, а поры были заполнены застывшим электролитом. Как отмечают авторы, причиной этого является коррозия и растворение никеля, содержащегося в аноде, место которого и замещает электролит, заполняющий трещины и поры.

В работе [47] была сделана попытка испытать еще раз чистые металлы и сплавы на предмет их применимости в качестве анодов, однако кроме платины ни один из металлов не смог продемонстрировать достаточную инертность при работе ванны, после чего было решено использовать медь и медноникелевые сплавы в качестве металлической фазы в кермете для анода. Как было показано, пассивационный слой, образующийся при медноникелевом сплаве начинает

отслаиваться, если металл представляет из себя отдельную фазу, однако этого не происходит в случае, если металл интегрирован в керамическую матрицу [45]. В продолжение этих работ Рей создал новый кермет, в котором вместо никеля была использована монель Cu-Ni [49]. По заявлениям автора кермет на основе монели не корродирует и не растворяется в криолите из-за наличия пассивного слоя, который не отслаивается.

В [31, 46] были проведены испытания керамических материалов 83-85 % $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ и 5-17 % Cu_{Me} , длительностью 30 часов. Результаты испытаний также показали, что пассивный слой не отслаивается и тем самым препятствует коррозии меди, а чистый алюминий содержит примесей в пределах норм, допускаемых инженерами фирмы Alcoa (не более 0,5 % от общей массы выплавки). В частности, во время проведения данного эксперимента на модельной установке был получен алюминий с 0,03-0,07 % Ni, 0,26-0,34 % Fe и 0,05-0,12 % Cu. В работах [50,51], выпущенных сотрудниками Pacific Northwest Laboratory, показано развитие керметных электродов, содержащих медь и феррит никеля. Была взята серия таких анодов, которые прошли лабораторные испытания в ванне Эру-Холла, максимально приближенной к промышленной, в течение 113 часов, после чего сделан микроструктурный химический анализ образцов. Исследования показали, что аноды сильно пострадали от коррозии, о чем свидетельствовал на 6 мм уменьшившийся диаметр, а на всей поверхности анода образовалось кольцо оксидов. Приведено заключение, согласно которому находящийся в медно-никелевой матрице никель активно корродирует, что свидетельствует о его селективном окислении. В [52] авторы подтверждают, что аноды, содержащие феррит никеля, имеют критически низкое сопротивление коррозии при малых содержаниях глинозема в ванне и высоких плотностях тока, что соответствует, однако, промышленным условиям получения алюминия.

В серии работ той же лаборатории [53, 54, 55, 56] оценено влияние поверхностного слоя, или пленок, на общий импеданс системы, выдвинуты предположения о характере взаимодействия такого анода с окружающими его в ванне соединениями, выдвинуты предположения о природе образования пленок и

их дальнейшего поведения в процессе работы ванны. На примере керметных анодов $\text{NiO-NiFe}_3\text{O}_4\text{-Cu}$ было показано образование характерной пассивационной пленки при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$, защитные свойства которой находились на максимальном уровне. При меньших плотностях тока образование пленки происходило с разрывами, и через короткое время в этих местах начинала корродировать металлическая фаза. При плотностях тока больше чем $0,5 \text{ A/cm}^2$ пассивационный слой получается слишком толстым, а сопротивление слишком высоким для такой плотности тока, что приводит к разрушению пленки и осыпанию ее в криолит, а металлическая фаза начинает сильно корродировать. Также было сделано предположение, что на толщину и качество пленки влияет концентрация глинозема в ванне, который, вероятно, участвует в образовании пассивированного слоя и чем больше глинозема в ванне, тем более толстый слой образуется на аноде. В качестве заключения приводится тезис, что полное сопротивление пленки является динамическим и зависит от времени работы ванны.

При проведении дополнительных лабораторных испытаний той же системы $\text{NiO-NiFe}_3\text{O}_4\text{-Cu}$ была выдвинута гипотеза о различной природе процессов коррозии металлической фазы и выделения кислорода на аноде. Сравнивая кинетическое поведение обоих процессов, было показано, что процесс корродирования возникает при небольших анодных потенциалах с преобладанием диффузионного контроля. При выходе анода на рабочий потенциал более $2,2 \text{ В}$ преобладающим становится активационный контроль. При таком режиме происходит увеличение шероховатости поверхности с повышением силы тока из-за протекания этой реакции преимущественно на поверхности анода. Таким образом, отсюда вытекает вывод об исключительно важной роли влияния морфологических характеристик на импеданс электрода, и в первую очередь он зависит от шероховатости и пористости поверхности. По результатам микроструктурного анализа можно показать, что образуется две реакционные зоны, о чем говорят авторы в [4]. Первая, названная *анодным реакционным слоем*, представляет собой керметный материал на анодной поверхности, где реакционная фаза является защитной, так как по мере формирования замедляет растворение

оксидной фазы, а также сдерживает доступ электролита к металлической фазе. В этой части реакционной зоны находятся продукты реакции, выделяющиеся из расплава на анодную поверхность. Вторая часть реакционной зоны, называемая *слоем реакции с электролитом*, представляет из себя застывший электролит, который имеет достаточно хорошую адгезию с поверхностью анода и с анодным реакционным слоем.

Таким образом, суммируя представленные выше работы, можно подвести итог по данному разделу литературного обзора. Поиск материалов в качестве замены несущим по сей день службу угольным анодам ведется с момента изобретения процесса Эру-Холла, и основными классами, в чью сторону обращены взоры ученых, являются металлы, оксиды, керметы и покрытия на их основе. При этом металлические аноды, несмотря на превосходную электропроводность, являются, пожалуй, наименее перспективными кандидатами из-за их нестабильности по отношению к кислороду, производимому на аноде, а также из-за высокоскоростной деградации окислившихся слоев, которые отслаиваясь осыпаются в криолит и растворяются в нем. Безусловно, таких недостатков лишены благородные металлы, такие как платина и золото, однако применять столь дорогостоящие материалы в масштабах промышленного производства не представляется возможным. Керамика в значительной степени лишена присущих металлам недостатков, однако все керамические оксиды имеют определенную растворимость в расплавленном криолите, а также значительно более низкую электропроводность. Существенно повысить электропроводность возможно путем применения керметных анодов, в некоторой степени совмещающих свойства металлов и керамики, однако такие материалы все еще сохраняют недостаточную жаростойкость при температурах работы электролизной ванны (950 - 970 °C). В значительной степени и эту проблемы могли бы решить многочисленные материалы с нанесенными на них покрытиями, в том числе и капсулированные градиентные композиционные материалы. Проблема заключается в том, что работа по поиску оптимального состава интерметаллида и оксида, оптимального соотношения оксидной и металлической фаз в перемешанном слое, оптимального

состава внешнего напыленного слоя и т.д. требует значительных временных и материальных ресурсов, не говоря уже о высокой потенциальной себестоимости изготовления таких материалов для нужд промышленного производства.

1.7 Самораспространяющийся синтез как новый метод получения композитных анодных материалов

Обращаясь к опыту инженеров из компании Moltech, исследователей международного центра по самораспространяющемуся синтезу и исследователям университета в Цинциннати, можно обратить внимание на разработки, связанные с группой металлических анодов, которые обладают высокой проводимостью и при этом сохраняют достойную коррозионностойкость. Как заявляют авторы, анодные материалы этой группы довольно успешно прошли тестовые лабораторные испытания, продемонстрировали инертность к криолитовым расплавам в ваннах с силой тока 10 кА. Такие анодные образцы получили торговую марку Novanor™, однако информации об их промышленном применении на данный момент не опубликовано. Тем не менее, идея получения инертных анодов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в настоящее время является одной из приоритетных среди прочих потенциальных методик, и на это имеется ряд веских причин. В работах [62-66] описываются преимущества синтеза материалов методом СВС, и в первую очередь это связано с возможностью получения интерметаллидов, инженерных керамик и композитов. Синтез материалов методом СВС предполагает использование экзотермической реакции в качестве источника тепла, без использования внешнего нагрева как, например, при спекании. Такой подход позволяет получать материал более высокой чистоты, чем при печном методе, так как летучие загрязняющие вещества и примеси мгновенно устраняются с прохождением волны горения через образец. Другим неоспоримым преимуществом метода является возможность мгновенного формообразования готового изделия в силу характера процесса СВС, что, безусловно, открывает новые горизонты в технологической карте процесса производства анодов для алюминиевого производства. Наиболее вдохновляющим достижением в развитии

метода самораспространяющегося синтеза с точки зрения применения его в производстве инертных анодов стала возможность получения интерметаллидных и квази-керметных материалов, содержащих МАХ-фазу – тройное соединение, обладающее рядом уникальных свойств и которое при определенном подходе, сможет стать лидирующим кандидатом на роль заменителя существующих угольных анодов.

1.8 МАХ-фаза: сплав металлических и керамических свойств

Прежде чем перейти к интересующим нас свойствам тройных соединений, необходимо кратко описать, что же представляет из себя материал, которому посвящена данная работа, и почему выбрана именно такая система. Тройные системы класса $Mn+1AX_n$ с гексагональной плотной упаковкой, где M – переходный металл, A – элемент подгруппы «А» таблицы Менделеева, X — углерод или азот, представляют собой материалы, которые совмещают свойства металлов и керамики. В данной работе наиболее важно то, что такие материалы совмещают в себе хорошую электрическую и тепловую проводимость, восприимчивость к механической обработке, и в то же время превосходные показатели тепло- и жаростойкости. Такое удачное сочетание механических и физико-химических свойств, в первую очередь, присуще соединениям на основе $Ti-Al-C$, $Ti-Al-N$ и $Ti-Si-C$, целевыми фазами при синтезе которых являются Ti_2AlC (Ti_3AlC_2), Ti_2AlN , и Ti_3SiC_2 соответственно. К примеру, в [68] на системе $Ti-Si-C$ была показана возможность получения фазы Ti_3SiC_2 методом PDS с чистотой целевого продукта 98,6 % об. Заготовка вплоть до 1100 °C не проявляла каких-либо признаков пластической деформации при четырехточечном нагружении, и лишь после 1200 °C начало проявляться хрупкое разрушение образца. В то же время, при процессе электролиза алюминия с химической точки зрения более подходящим кандидатом может оказаться система $Ti-Al-C$, как более инертная к криолит-глиноземному расплаву.

1.9 Некоторые свойства тройных соединений на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C

1.9.1 Высокотемпературная проводимость

В контексте потенциального применения изделий на основе МАХ-фаз в качестве анодов в электролизных ваннах следует начать их рассмотрение с главного физического свойства – электропроводности. Дело в том, что в случае несоответствия необходимым допускам значений по электросопротивлению потенциальные анодные материалы не могут быть приняты к дальнейшему рассмотрению в качестве серьезных кандидатов на роль заменителей угольных анодов. В таком случае представляется весьма серьезным вопрос детального изучения поведения электросопротивления таких материалов в зависимости от температуры, атмосферы, состава ванны, в которой они работают, внешних факторов и прочего. В общем случае МАХ-фазы являются очень хорошими проводниками электричества [72-74]. Однако, в контексте нашего потенциального применения, важно понимать закономерности изменения электросопротивления МАХ-фаз при различных температурах. В работе [67] авторами было измерено электросопротивление образцов на основе системы Ti-Al-C, полученных методом ГИП (горячего изостатического прессования) в среде аргона, при комнатной температуре и при повышенной. Результаты показали, что электросопротивление с повышением температуры от 300 К до 480 К увеличивается линейно, без резких скачков, что характерно для металлических проводников, рисунок 2.

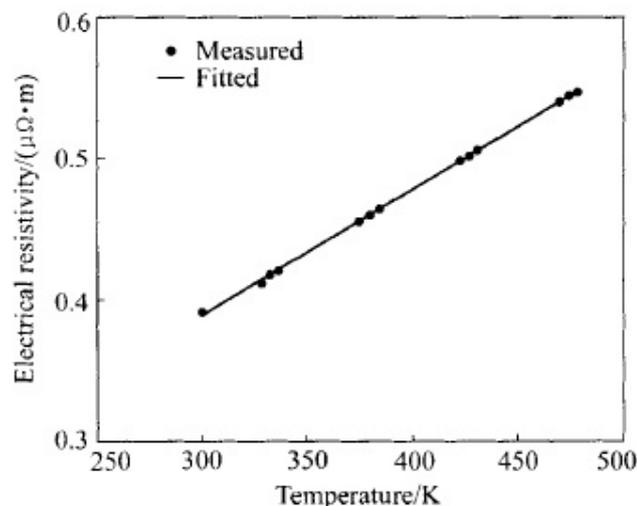


Рисунок 2 – Электросопротивление Ti_2AlC в интервале температур от 300 до 500 К

Из рисунка видно, что при комнатной температуре электросопротивление образца составило $0,39 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$, с увеличением этого значения до $0,55 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ при $207 \text{ }^\circ\text{C}$, что позволяет говорить об очень перспективных результатах проводимости такого материала при комнатных температурах, однако все еще не дает представления при более высоких. В [69, 70] М. Барзум в своих работах провел серию экспериментов по измерению электрических свойств систем на основе МАХ-фаз. В частности, для МАХ-фазы $Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$ было проведено измерение удельного электросопротивления четырехточечным методом при повышении температуры от комнатной до $567 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлена линейная зависимость ρ от T , причем температурную зависимость можно представить в стандартном виде типа:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - 300)] \quad (6)$$

где ρ_0 – сопротивление при $25 \text{ }^\circ\text{C}$;

α – температурный коэффициент расширения.

Результаты измерений удельных электросопротивлений, на которых видны сопоставления с другими МАХ-фазами, а также с чистым титаном, представлены на рисунке 3.

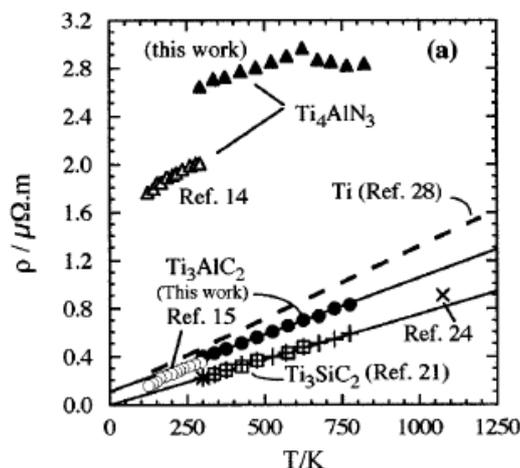


Рисунок 3 – Электросопротивление Ti_3AlC_2 в интервале температур от 300 до 800 К в сопоставлении с другими МАХ-фазами и титаном

Как видно из приведенного сопоставления, фаза Ti_3AlC_2 имеет сопротивление практически на порядок ниже Ti_4AlN_3 ($0,39 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ против $2,6 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ при комнатной температуре). С постепенным увеличением температуры до 850 К соотношение сохраняется, несмотря на характерный излом при 620 К и некоторое понижение за ним у Ti_4AlN_3 , что, вероятно, связано с изменением характера проводимости. Дело в том, что выше обозначенной температуры данная система испытывает увеличенный вклад в проводимость свободных электронов, что подтверждается измерениями термоэлектрической ЭДС для указанной системы. Также из рисунка 3 очевидно, что остаточная проводимость (т.е. проводимость при $T = 0 \text{ К}$) определено выше, чем для двух других систем. Таковую разницу, несмотря на абсолютное подобие структур всех трех представленных систем, можно объяснить наличием рассеянных дырок, образованных вакансиями азота при образовании фазы $Ti_4AlN_{2,9}$, в то время как у двух других систем количество дефектов такого типа значительно меньше. Фаза Ti_3SiC_2 обладает наилучшей проводимостью как при комнатных температурах ($0,23 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$), так и с увеличением до 850 К, что объясняется наличием в этой системе высокой концентрации носителей заряда, большей, чем в системе Ti_3AlC_2 . Для систем Ti_3AlC_2 , Nb_2AlC и $(Ti,Nb)_2AlC$ были проведены измерения сопротивления при

температурах от 4,2 до 300 К, с целью изучения механизма проводимости, результат которых представлен на рисунке 4.

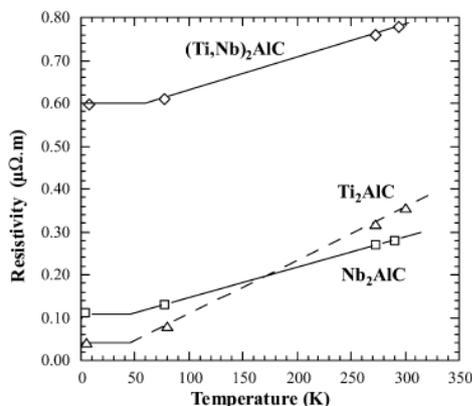


Рисунок 4 – Температурная зависимость электросопротивления в интервале температур от 4,2 до 300 К

На данном графике приведены зависимости, аппроксимированные по методу наименьших квадратов. Здесь необходимо отметить, что приведенная выше линейная зависимость электросопротивления применима для $T > 70$ К. Все измерения в данных сериях проводились четырехточечным методом, при помощи платиновых контактов. Суммируя экспериментальные данные по сопротивлению некоторых МАХ-фаз при комнатных температурах, а также посчитанные на их основе коэффициенты электросопротивления, можно привести таблицу 2.

Таблица 2. Значения электрических свойств некоторых МАХ-фаз

Основная фаза	ρ_0 , мкОм*м	α , K^{-1}
Ti ₂ AlC	0,36	0,0035
Ti ₃ AlC ₂	0,39	0,00245
Ti ₃ SiC ₂	0,23	0,00328
Ti ₄ AlN ₃	2,64	0,00034
Nb ₂ AlC	0,29	0,0024
(Ti,Nb) ₂ AlC	0,78	0,001

Следует учитывать, что измерения проводились в среде аргона на образцах, приготовленных по методу ГИП, а также то, что готовые образцы содержали до 5

% примесных фаз, например, Al_2O_3 или Ti_3P . Авторами отмечается, что хорошая проводимость системы Nb_2AlC не противоречит идее о преобладающей роли замещения переходного металла M , что влечет за собой образование значительного количества точечных дефектов, повышающих проводимость материала, а также подтверждает предположительную стехиометрию данной системы – $\text{Nb}_{2.00}\text{Al}_{0.91}\text{C}_{0.89}$. В то же время, намного более высокое сопротивление системы $(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{AlC}$ обусловлено эффектом рассеяния твердого раствора, который препятствует движению свободных электронов. В работе [70] было проведено измерение удельного электросопротивления MAX-фазы Ti_2AlC в условиях приложения давления вплоть до 6 ГПа. Следует отметить, что, как и в выше описанных работах, в данной работе подавался постоянный ток порядка миллиампер. В частности, в данной работе на насыпные образцы, расположенные в капсуле диаметром 1 мм и длиной 5 мм, подавался постоянный ток величиной 24.3 мА через медные провода диаметром 0.01 мм, и далее по четырехточечному методу фиксировалось изменение напряжения с приложением давления. Измерения проводились как при нагружении, так и при разгрузке образцов, результат которых представлен на рисунке 5.

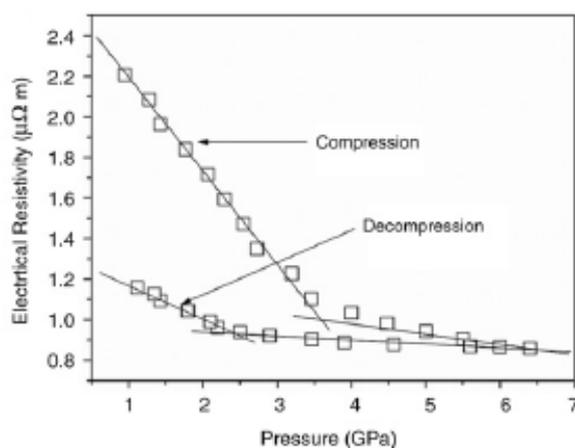


Рисунок 5 – Удельное электросопротивление в зависимости от давления

Как можно видеть из представленного рисунка, наблюдается интересный эффект гистерезиса проводимости образца после снятия нагружения. Скорее всего, такой эффект связан с внешними эффектами консолидации порошка и уплотнением микротрещин при нагружении. Здесь стоит подчеркнуть, что никаких

резких фазовых превращений не происходит ни при нагружении образцов, ни при снятии нагрузки, при этом сопротивление незначительно и линейно меняется с увеличением давления (что мы наблюдали и при измерении температурной зависимости электросопротивления), что указывает нам на металлический характер проводимости МАХ-фазы Ti_2AlC , а также на главенствующую роль переходного металла в процессе транспортировки электронов.

Говоря о природе проводимости интересующей нас МАХ-фазы, хотелось бы отметить ее некоторое отличие от других тройных соединений данного класса. Как правило, вклад фононов в общее значение электросопротивления для МАХ-фаз незначительный, несмотря на тот факт, что они являются упруго-жесткими твердыми телами и имеют относительно высокую температуру Дебая [76, 77]. Подавляется этот вклад по двум причинам. Во-первых, из-за наличия небольших концентраций точечных дефектов, которые являются потенциальными фононными рассеивателями проводимости [78, 79]. По этой причине, к примеру, фаза $Ti_4AlN_{2,9}$ является значительно худшим проводником фононов, чем Ti_2AlC . Второй причиной, более характерной именно для МАХ-фаз, является наличие элемента А подгруппы, который, имея относительно более слабую связь в решетке, чем другие элементы, выступает в роли осциллятора, рассеивающего фононное излучение больше других элементов [80, 81]. Эта гипотеза может объяснить почему, например, вклад фононов в общую проводимость фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2SnC достаточно мал. В то же время, в работе [75] показано, что фаза Ti_2AlC является исключением из общего ряда и при комнатной температуре приблизительно 50 % тепловой проводимости обеспечивается за счет фононов.

В работе [82] проведен анализ механизмов проводимостей и их соотношений в тройных соединениях рассматриваемого класса. Были рассчитаны параметры переноса зарядов при комнатной температуре, а также константы Холла для некоторых МАХ-фаз и карбида титана в различных стехиометриях, результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Значения параметров переноса зарядов и констант Холла при комнатных температурах

	$R \times 10^{11}$ m^3/C	σ_{300} $(M\Omega \cdot m)^{-1}$	$\mu_p \times 10^5$ $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	$\mu_n \times 10^5$ $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	$p \cdot 10^{28}$ (m^{-3})	$n \cdot 10^{28}$ (m^{-3})
Ti_3SiC_2	± 0	4.5	$6 \cdot (10^{**})$	$6 \cdot (10^{**})$	24(14)	24(14)
$Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$	7 ± 1	2.75 ± 0.2	19 ± 0.3		9 ± 1	
$Ti_4AlN_{2.9}$	3.5 ± 1	0.23 ± 0.5	0.8 ± 0.3		18 ± 5	
$TiC_{0.928}$	-155	0.57		89.6		0.4
$TiC_{0.939}$	-150	0.613		92		0.42
$TiC_{0.969}$	-166	0.735		122		0.38
$TiC_{>0.969}$	-150	1.05		158		0.4
$TiC_{0.95}$	-261	0.645		168		0.24
$TiC_{0.92}$	-167	0.58		97		0.37

*Рассчитано, используя данные для $Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$; ** - для $Ti_4AlN_{2.9}$ [69]

Как отмечают авторы, рассматриваемым системам присущ смешанный режим проводимостей n и p типа. Как следует из таблицы 3, фаза Ti_3SiC_2 имеет наибольшую проводимость из представленных из-за наличия проводников n и p типа, которых наибольшее количество, несмотря на то, что подвижность дырок и электронов для этой фазы меньше, чем аналогичный показатель для $Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$, что наиболее вероятно связано с увеличенным рассеиванием электронов атомами кремния, по сравнению с алюминием. Несмотря на это, фаза $Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$ обладает меньшей проводимостью по причине значительно меньшего количества носителей заряда, чем в фазе Ti_3SiC_2 , что подкрепляется теоретическими расчетами [83] и экспериментальными данными [84], через сопоставление максимумов и минимумов энергий Ферми для этих систем. Наконец, из таблицы 3 видно, что фаза $Ti_4AlN_{2.9}$ обладает наименьшей проводимостью, причем не по причине низкого количества носителей заряда, а по причине крайне низкой их подвижности. Наиболее вероятно это связано с рассеивающим эффектом вакансий, которых в

соответствии с [85] в этой фазе значительное количество. Например, в работе [86], достоверно показано влияние таких вакансий, образованных в нестехиометрических соединениях переходных металлов с углеродом или азотом, которые являются потенциальными рассеивателями электронов, что также подтверждается данными проводимости для TiC_x , представленными в таблице 3.

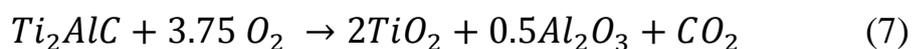
Таким образом, подводя промежуточный итог анализа электрических свойств тройных соединений на основе системы Ti-Al-C, проведенного на основе литературных данных, можно сделать следующие выводы. Во-первых, МАХ-фаза обладает четко выраженной металлической электропроводностью с линейной зависимостью электросопротивления как от температуры, так и от давления, при этом при комнатной температуре демонстрируя значения электросопротивления на уровне 0.30-0.40 мкОм*м, что является очень хорошим показателем по меркам соединений данного класса. Во-вторых, с повышением температуры (как и давления) электросопротивление растет незначительно, по крайней мере в диапазоне от 300 до 800 К, при этом фазовых превращений не наблюдается. В-третьих, симбатная зависимость электросопротивления от температуры и давления подтверждает тот факт, что ключевую роль в переносе электронов и плотности состояний играет *d*-связь переходного металла [87]. Это заключение также дает нам строгое доказательство, что только атомы замещения в переходном металле приводят к существенным изменениям в электросопротивлении [69, 88], в то время как они же в атомах А или Х практически не влияют на проводимость материала. Тем не менее, эти данные были достигнуты на образцах, полученных методом горячего прессования или ГИП, используя очень небольшие токи, а температуры измерения не доходили до значений, интересных в контексте применения данных тройных соединений в процессах электролиза.

1.9.2 Высокотемпературное окисление

Другим важнейшим свойством материалов на основе МАХ-фаз, по которым будет определяться их пригодность для процессов электролиза, является жаростойкость при температурах 950 – 1000 °С в условиях агрессивных сред

криолитового расплава. Здесь необходимо отметить, что конкуренция свойств электропроводности и жаростойкости с самого начала изучения данной проблемы является камнем преткновения для ученых во всем мире. Многие металлические сплавы, обладая замечательно низким электросопротивлением, в том числе и при высоких температурах, начинают корродировать и разрушаться в криолите с очень высокой скоростью, зачастую не проработав и 20 часов [30]. У широкой плеяды керамических материалов обратная проблема – стойкость к окислению при недопустимо низкой электропроводности [36]. И здесь на первый план выходит замечательное свойство МАХ-фаз, которые сочетают в себе хорошую электропроводность с прекрасной жаростойкостью, что не может не заинтересовать в контексте их потенциального применения. Более того, из всех известных на данный момент и изученных тройных соединений типа $M_{n+1}AX_n$, наибольшим сопротивлением окислению на воздухе в температурном интервале 900-1400 °С обладают системы Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 и Cr_2AlC , что еще больше убеждает нас в правильности выбора именно системы Ti-Al-C в данной работе [93].

Ранними работами в области окисления МАХ-фаз на основе системы Ti-Al-C являются исследования Барзума с соавторами [89, 94]. Здесь впервые, на образцах Ti_2AlC и $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ была исследована окисляемость на воздухе при 1100 °С в течение 4 часов. После чего был проведен рентгенофазовый анализ образцов, представленный на рисунке 6. Главные пики соответствуют TiO_2 и Al_2O_3 , при этом алюминид титана авторами не был обнаружен. Наиболее вероятной реакцией для Ti_2AlC является:



Исходя из этой реакции авторы полагают, что кислород и углерод диффундируют через реакционный слой и окисляются, хотя точная природа формирования на данном этапе еще не ясна.

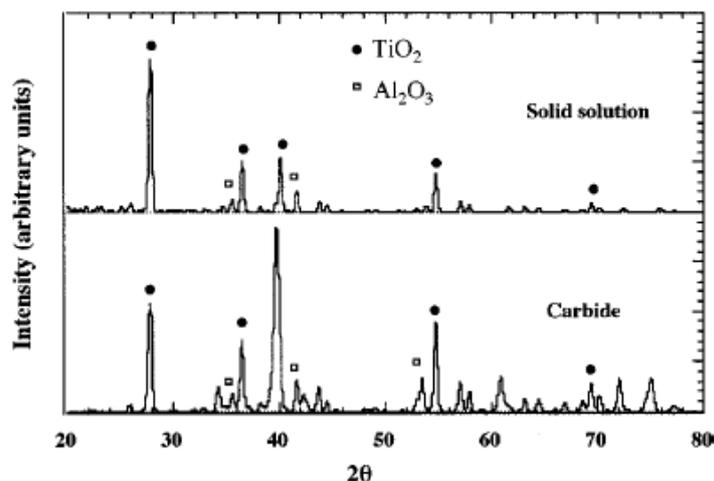


Рисунок 6 – РФА поверхности образцов, полученных методом ГИП и выдержанных при $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе при $t = 64$ часа

Авторы приводят результаты СЭМ окисленного слоя образца системы $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, выдержанного при температуре $1040\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 16 часов, который можно считать модельным и показательным для понимания общей структуры образования оксидных слоев на поверхности образцов МАХ-фаз при окислении на воздухе, рисунок 7.

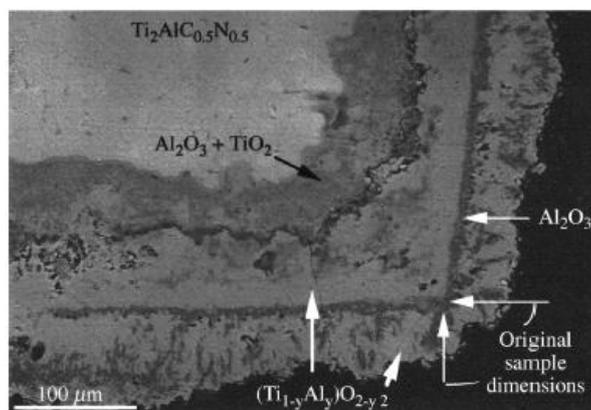


Рисунок 7 – РФА поверхности образцов, полученных методом ГИП и выдержанных при $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе при $t = 64$ часа

На рисунке отчетливо виден контур темного скопления Al_2O_3 , обозначающий исходные границы окисленного образца. Всего можно выделить четыре слоя: внешний TiO_2 с незначительными включениями оксида алюминия; тонкий слой Al_2O_3 сформированный по контуру исходной границы; слой TiO_2 с незначительным количеством растворенных ионов Al^{3+} ; внутренний слой, образованный смесью

Al_2O_3 и $(\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y)\text{O}_{2-y/2}$, но с более мелкой фракцией, чем внешний. В этом же цикле работ докладывалось о первичном образовании твердого раствора рутила при высокотемпературной выдержке в течение 20 часов с оценочной стехиометрией $(\text{Ti}_{1-0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_{2-0.025}$, показанном на рисунке 8 а. Здесь же рисунок 8 б иллюстрирует дальнейшее расслоение оксидных слоев TiO_2 и Al_2O_3 при более длительной выдержке с промежуточными пористыми слоями между ними; 8 с демонстрирует образование сплошного, плотного, толщиной ~ 21 мкм слоя Al_2O_3 при выдержке в течение 2873 часов.

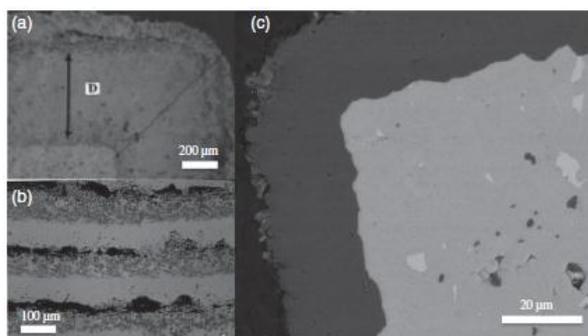


Рисунок 8 – Окисление МАХ-фазы системы Ti-Al-C после различных времен выдержки при температуре 1200 °C

Авторы в работе [104] при паровом окислении Ti_2AlC при $T = 1400$ °C на начальной стадии обнаружили в верхнем слое вытянутые изолированные зерна Al_2TiO_5 , однако по мере выдержки под этим слоем фиксировали увеличивающийся в толщине слой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, под которым формировался обогащенный титаном и обедненный алюминием внутренний слой, указывающий на частичное окисление алюминия до глинозема.

При изучении окисляемости МАХ-фаз одним из спорных моментов является закон, по которому происходит высокотемпературное окисление. Этот вопрос является особенно важным, поскольку в случае параболического закона длительная жаропрочность не будет удовлетворять требуемым характеристикам, в то время как при более медленной кинетике следует ожидать устойчивого значения жаростойкости на протяжении всего срока службы электрода. Значительно меньше споров в литературе вызывает роль двух основных оксидных пленок, формирующихся при процессах окисления МАХ-фаз – глинозема и рутила. Авторы

сходятся во мнении, что благоприятным является образование оксидной пленки Al_2O_3 , которая способствует длительной жаростойкости МАХ-материала, в то время как при образовании TiO_2 материал быстро корродирует. Что же касается кинетики окисления, то здесь не все так однозначно.

В пионерской работе [89, 94] авторами было показано, что скорость окисления и ее степень нелинейности для фазы Ti_2AlC изменяются с увеличением температуры, экспериментальное подтверждение чего приведено на рисунке 9. Здесь необходимо отметить, что измерения проводились через зависимость толщина окисленного слоя – время.

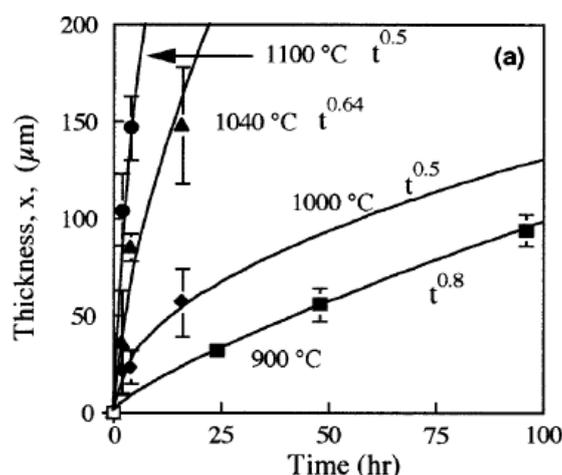


Рисунок 9 – Показатель степени окисления фазы Ti_2AlC в зависимости от температуры

Как видно из представленной зависимости, при 900 °C показатель степени находится между параболической и линейной зависимостями, в то время как с увеличением температуры до 1000 – 1100 °C окисление происходит по параболическому закону. Авторами в работе [90] была сделана попытка оценить кинетику окисления фазы Ti_2AlC путем количественного измерения привеса оксида на образце. Было показано, что в результате окисления образуется твердый раствор рутила, при дальнейшей выдержке приводящий к формированию оксидных слоев TiO_2 и Al_2O_3 . На рисунке 10 представлены зависимости привеса массы на образцах в интервале температур 1000 – 1300 °C от времени, из которых можно убедиться, что в данном эксперименте окисление протекало по кубическому

закону, поскольку только в координатах $(\Delta W/A)^3(10^{-6}\text{kg}^3/\text{m}^6)$ – время зависимость приобретает форму прямой.

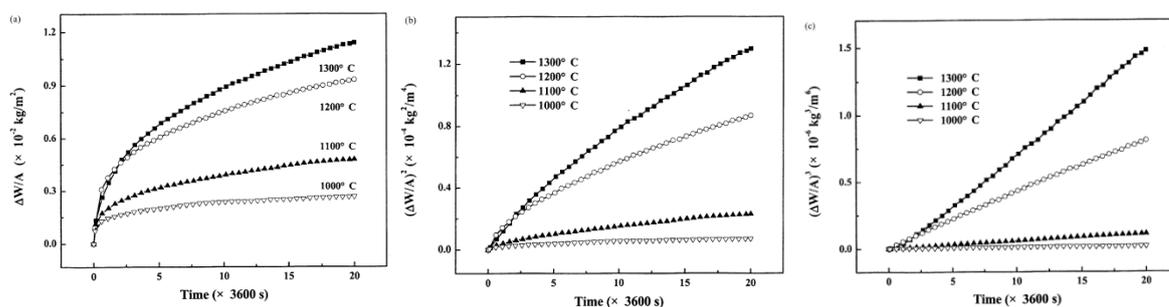


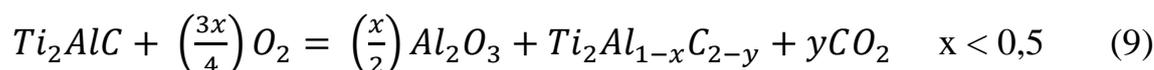
Рисунок 10 – Окисление МАХ-фазы системы Ti-Al-C при различных временах выдержки

В этой работе авторы приходят к выводу, что кинетику окисления можно описать законом вида:

$$\left(\frac{\Delta w}{A}\right)^3 = k_c t \quad (8)$$

где Δw – прирост массы образца, A – площадь, подвергшаяся окислению, t – время и k_c константа окисления.

Таким образом, окисление по кубическому закону авторы описывают приближенной формулой окисления вида:



Предполагается, что углерод диффундирует сквозь слой Al_2O_3 и окисляется, при этом сам оксид алюминия в реакционном слое остается практически чистым. Интересно, что эти же авторы в более поздней своей работе публикуют данные, согласно которым окисление протекает по параболическому закону [95]. Между различными авторами также не наблюдается согласия. В работе [91] был экспериментально получен параболический закон окисления для системы Ti_2AlC при нагреве до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. В [92, 93] было доложено о кубическом окислении как при изотермическом нагреве, так и при термоциклировании при $1000, 1200$ и $1400\text{ }^\circ\text{C}$, причем во второй работе окисление проводили как воздухом, так и паром. В [96] опять говорится о параболической кинетике при нагреве до 1400

°С, а спустя год в [97] снова докладывается о кубической степени при 1200 °С. В работе [105] в условиях длительного (120 часов) высокотемпературного (до 1300 °С) окисления на воздухе и на 100% пару авторы уверенно заявляют о кубическом окислении, причем скорость образования окалина отличается незначительно в случае с паром.

Существует коммерческая версия фазы Ti_2AlC фирмы Сандвик, которая их продает под торговой маркой Maxthal 211TM в виде порошков, получаемых методом высокотемпературного синтеза. В работе [108] были исследованы такие порошки на окисление при температурах от 200 до 1000 °С. Следует сказать, что рентгенофазовый анализ исходных порошков показал, что это смесь фаз Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , TiC и $Ti_{1.2}Al_{0.8}$, причем, как отмечают авторы, морфология полученных порошков отличается от привычной им сферической, а их поверхность шероховатая и местами слоистая и неровная. Тем не менее, при 1000 °С порошок был полностью окислен до рутила и корунда, причем вплоть до 800 °С был зафиксирован выход оксида углерода в виде CO и CO_2 . Энергия активации окисления порошка, что закономерно, оказалась меньше, чем для случая массивных образцов, и составила 1,2 eV, что связано с более высоким соотношением площади поверхности к объему.

В отношении окисления фазы Ti_3AlC_2 в литературе расхождений чуть меньше. В работах [98, 99] докладывается о параболических законах высокотемпературного окисления в интервале температур 1000 – 1300 °С. В то же время в работе [100], где образцы были получены горячим прессованием, авторами указывается на непостоянство как кинетики окисления, так и коррозионностойкости образцов, по отношению к которой так и не выявлено зависимости ни от температуры, ни от времени выдержки, ни от размера зерна. Этот тезис отчасти подтверждают авторы в [104], у которых на начальных этапах окисление подчиняется квази-параболическому закону, затем, после 18 часов при 1400 °С, трансформируется в линейный и остается таковым вплоть до 24 часов при 1500 °С. В литературе отмечается, что образующийся слой Al_2O_3 высокостабилен при температурах вплоть до ~ 1500 К на воздухе. Также в ряде работ описана

следующая зависимость. В случае, когда под тонким слоем TiO_2 расположен толстый слой Al_2O_3 , жаростойкость образца весьма высока, если же оксидный слой состоит из толстого слоя TiO_2 /тонкого слоя Al_2O_3 , или тройных композиций типа $TiO_2/Al_2O_3/(TiO_2+Al_2O_3)$, сопротивление высокотемпературной коррозии начинает сильно снижаться [93].

Что касается механизмов окисления, то здесь также мнения авторов разнятся. В вышеописанной работе [100] авторы приводят следующую схему, согласно которой до переходной стадии окисления происходит диффузия кислорода во внутрь образца с одновременной диффузией алюминия на поверхность, после переходной стадии окисления наблюдается все та же диффузия кислорода с одновременной диффузией титана на поверхность. Барзум с коллегами в экспериментальной работе [89], которая согласуется с теоретической [94], предполагают, что процесс окисления в интервале температур 800 – 1100 °С происходит по следующей схеме. Через формирующийся на поверхности твердый раствор на основе рутила происходит диффузия кислорода внутрь образца с параллельной диффузией ионов Al и Ti во внешнюю часть, таким образом увеличивая толщину оксидного слоя. В работе [101] подчеркивается, что поскольку кинетика роста TiO_2 значительно выше по сравнению с Al_2O_3 , зерна рутила вырастают значительно более крупными. В работах [90, 102-103] говорится, что с увеличением времени окисления парциальное давление кислорода в интерфейсе между Ti_2AlC и оксидным слоем падает, что приводит к замедлению роста TiO_2 , поскольку энергия образования Al_2O_3 ниже от TiO_2 с термодинамической точки зрения, при этом рост пленки Al_2O_3 продолжается. В [104] указывается на внешнюю диффузию титана и углерода через границы зерен $\alpha-Al_2O_3$ в течение равновесного окисления, которая приводит к сегрегации TiO_2 по границам зерен $\alpha-Al_2O_3$, а также к образованию газообразных CO и CO_2 . Здесь необходимо снова упомянуть работу [90], в которой также говорится об окислении углерода при высоких температурах, что приводит к известной потере массы в результате выхода газообразных оксидов. Этот фактор необходимо учитывать при вычислении кинетики окисления весовым методом, поскольку в изменение массы вклад вносит

не только образующаяся оксидная пленка Al_2O_3 или TiO_2 , но также и выделяющиеся оксиды углерода.

1.9.3 Взаимодействие с агрессивными средами

Электролизная ванна содержит значительное количество соединений помимо выделяющегося на аноде кислорода, таких как глинозем Al_2O_3 , криолит $\text{Na}_3(\text{AlF})_6$, фториды, и еще около двух десятков соединений. В этом контексте представляет интерес химическая стабильность МАХ-фаз на основе системы Ti-Al-S при взаимодействии с различными соединениями, однако данный вопрос отражен в литературе крайне слабо.

Натрий, который производится на границе электролит – катод при восстановлении ионов Na^+ , является одной из агрессивных компонент процесса электролиза. В работе [110] авторами впервые исследовалось воздействие чистого натрия на образцы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 при температурах 550 и 750 °C в течение 168 часов. В результате исследований установлено, что фаза Ti_2AlC , а также границы ее зерен не подверглись какому-либо воздействию натрия при обоих температурах и не прореагировали с ним. В то же время, зерна фазы Ti_3AlC_2 , как и их границы, подверглись изменению в результате воздействия расплавленного Na, в частности атомы Al диффундировали к границам зерен и выходили в расплавленный натрий. При этом микротвердость фазы Ti_3AlC_2 на поверхности образца, изначально более высокая чем у Ti_2AlC , после эксперимента уменьшилась на ~ 20 % и оказалась ниже, чем оставшаяся неизменной микротвердость фазы Ti_2AlC .

В работе [106] было проведено облучение SPS образцов Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 ионами ксенона 7 MeV Xe^{26+} на специальном терминале мощностью 320 кВ с ионным источником циклотронного резонанса при комнатной температуре и при 600 °C. При облучении при комнатной температуре фаза Ti_3AlC_2 показала лучшее сопротивление облучению, чем фаза Ti_3SiC_2 , при этом после облучения при 600 °C обе МАХ-фазы продемонстрировали лучшую окалиностойкость по сравнению с комнатной температурой, включая эффект увеличения микротвердости. В работе [107] было проведено исследование коммерческой версии Ti_2AlC (MAXthal 211)TM

в условиях, приближенных к работе турбины. Образцы подвергались воздействию реактивного топлива на специальной установке при скорости потока 25 м/с, при давлении 6 бар, при температуре 1100°, 1200° и 1300 °С, в условиях 10 % водяного пара. Результаты привеса окалины $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ под тонким слоем рутила в течение 50 часов показали, что окисление протекает по кубической кинетике. Авторы заключают, что при температурах вплоть до 1300 °С Ti_2AlC обладает устойчивой стойкостью к потоку горячего газа, а кинетика окисления ниже, чем при экспозиции в лабораторной печи [101]. В работе [111] изучалось воздействие эвтектики свинец-висмут, содержащей от 10^{-6} до 10^{-8} % вес O_2 , на МАХ-фазу Ti_2AlC , при 550°, 650° и 700 °С с временем экспозиции до 10 000 часов. Авторы отмечают, что на коррозионностойкость коренным образом влияет поведение вторичных фаз, которые обуславливают либо значительную коррозию, либо растворение жидкого металла в межзеренном пространстве МАХ-фазы. При 550 °С и 10^{-6} вес. % O_2 на поверхности образуется TiO_2 с включениями PbBi , однако, при 650° и 700 °С в оксидной пленке этих включений уже не наблюдалось, зато появились пики Al_2O_3 . Отмечается также, что при температурах ниже 650 °С скорость роста оксидной пленки значительно ниже, чем выше этой температуры. Также, авторы советуют производить предварительное окисление, которое должно исключить образование PbBi в рутиле, а также стараться использовать чистый Ti_2AlC без вторичных фаз, в которых активность Al более высока. При потоке, содержащем 10^{-8} вес. % O_2 образования защитного оксидного слоя не наблюдалось по причине малой концентрации кислорода, зато при 650° и 700 °С происходило растворение рутила из-за высокой активности Al во вторичных фазах (алюминиды титана и нестехиометрические тройные соединения Ti-Al-C). Можно отметить, что общая коррозионностойкость Ti_2AlC в данной работе оказалась выше, чем Ti_3SiC_2 .

Проведенный обзор литературных данных по тематике окисления МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 подтверждает, что ключевую роль в обеспечении их высокой жаростойкости играет пленка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, формирующаяся на поверхности образцов. При этом нежелательным образованием является пленка рутила TiO_2 , резко снижающая сопротивление высокотемпературному окислению. Отличительной

особенностью этих фаз является их прекрасная адгезия с собственным оксидным слоем, значение которой выше большинства других соединений, что является результатом крайне близких коэффициентов термического расширения и плотностей Ti_2AlC и Al_2O_3 . Это свойство справедливо вплоть до температуры 1400 °С, выше которой постепенно начинают появляться трещины в оксидном слое в результате образования фазы Al_2TiO_5 . Замечательная адгезия окалины с основной фазой подтверждается и в работе [91], где был проведен эксперимент по термоциклированию образцов фазы Ti_2AlC при температуре до 1200 °С в течение 10 циклов. Результаты показали, что ни на одном из циклов не было зафиксировано потери массы, что объясняется очень близкими термическими коэффициентами фазы 211 и окалины, которые соответствуют значению $8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, в результате чего практически не возникает термических напряжений между оксидным слоем и подложкой.

Желательной кинетикой окисления является кубический закон (или более медленный), при котором можно говорить об успешном практическом применении данных материалов. В случае же параболического закона сопротивление окислению недостаточно при температурах 1000 – 1400 °С. Согласно литературным источникам, на данный момент все же не сложилось единого мнения среди авторов, по какому же закону наверняка происходит формирование корунда, некоторые авторы говорят о кинетике окисления как о функции от температуры, что подтверждается экспериментальными данными.

1.10 Экструзия изделий, содержащих МАХ-фазу на основе системы Ti-Al-C

Следует сразу отметить, что работ, посвященных экструзии изделий, содержащих достаточное количество МАХ-фаз на основе системы Ti-Al-C (как, впрочем, и других систем) литературный обзор не выявил. Как правило, тройные соединения как в порошках, так и компактные изделия, получают различными вариациями печного синтеза, предполагающего длительную выдержку при температуре 1350 – 1450 °С. В работе [113] был показан положительный эффект

экструзии на снижение пористости интерметаллида Ni_3Al , которая осуществлялась сразу после реакционного синтеза. В работах [114 - 116] на никель-алюминиевых системах был показан положительный эффект горячей экструзии через уплотнение материала без огрубления микроструктуры и увеличения размера зерен. В работе [117] авторами был экструдирован материал $\text{NiAl-TiC-Al}_2\text{O}_3$ после СВС, в результате чего по границам зерен NiAl были обнаружены частицы Ti_2AlC с гексагональной структурой размером около 100 нм, однако процентного содержания этой фазы авторами не указывается. Здесь же отмечается, что экструзия материала сразу после процесса СВС оказывает очевидное положительное влияние на микроструктуру и механические свойства образцов, вызывая взаимную сегрегацию частиц TiC и Ti_2AlC , что объясняется деформационными воздействиями на еще не остывший материал. Следует также отметить, что авторы в данной статье не приводят данные о параметрах экструдатов, полученных в результате СВС-экструзии, известно только, что экструзия производилась через матрицу диаметром 6 мм. Неясно, были ли это компактные изделия заданной формы или же материал в виде спека. В работе [118] этой же группой авторов была сделана попытка экструдировать компактный длинномерный образец через матрицу диаметром 6 мм после синтеза методом СВС шихтовой заготовки, состоящей из исходных порошков NiO , Al , Ni , W . Результат экструзии представлен на рисунке 11.

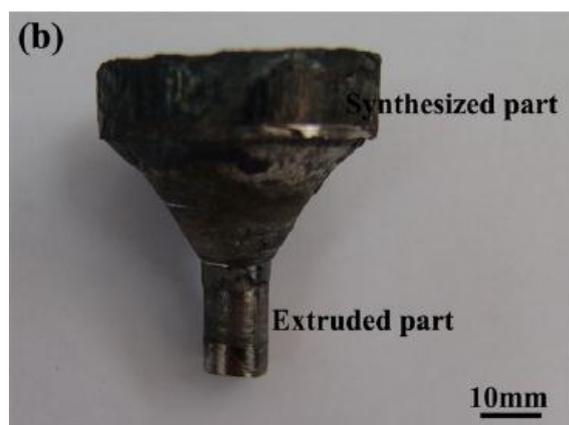


Рисунок 11 – Экструдат диаметром 6 мм

Как видно из приведенного снимка, длина экструдированной части не превышает 15 мм при максимальном диаметре 6 мм, при очевидно значительно большей части прессового остатка. Экструдированный образец представляет собой композит с микроструктурой, состоящей из Ni_3Al и Al_2O_3 .

Авторами отмечается, что в результате приложения деформирующей нагрузки при экструзии образцов в их микроструктуре значительно более высокая концентрация дислокаций и двойников, чем при СВС без экструзии, что подтверждается, в первую очередь, наличием субзерен по границам Ni_3Al , а также различными видами микроанализа. В результате испытаний показано, что экструдированный образец обладает в среднем на 20 % более высоким показателем микротвердости (метод Виккерса), чем образец, полученный без экструзии. Повышение микротвердости приписывается авторами и более мелкому размеру зерна в приповерхностной части экструдата, которое способствует не только увеличению микротвердости, но также и значительному улучшению пластичности при растяжении исследуемых образцов. Наконец, помимо общего улучшения механических свойств экструдированного образца, авторы отмечают их более высокую плотность и более равномерное распределение фазы Al_2O_3 в матрице Ni_3Al .

Таким образом, подводя окончательный вывод по литературным данным из первой части настоящего литературного обзора, очевидно заключить, что проблема создания «чистых» электродов для процесса электролиза алюминия является проблемой давней, но в то же время актуальной и экономически значимой. Решение этой проблемы с материаловедческой и технологической точек зрения позволит за короткий промежуток времени создать современное алюминиевое производство с нулевыми выбросами по части электролизной ванны и с минимальными ее остановками в связи с более редкой необходимостью переоснастки. В этом вопросе, вполне вероятно, сможет помочь достичь высоких результатов относительно новый класс тройных соединений, называемый МАХ-фазами, о чем говорится во второй, материаловедческой части литературного обзора, посвященной свойствам фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 . Ученые из разных стран

показали, что материалы на их основе обладают прекрасной жаростойкостью, высокотемпературной проводимостью, легкостью и прочностью, способны относительно легко обрабатываться, т.е. потенциально соответствуют одному из возможных применений – работе в качестве анодов в электролизной ванне.

В то же время, необходимо отметить, что подавляющее большинство исследований таких тройных соединений проводились на материалах, полученных методами порошковой металлургии – печным синтезом, горячим изостатическим прессованием и другими, пригодными для лабораторных исследований, но неподходящими в масштабах крупного промышленного производства по причине своей энергозатратности и дороговизны оборудования. Для успешного применения таких материалов необходимо разработать новый, простой и легко масштабируемый метод получения больших объемов изделий на основе системы Ti-Al-C. Именно поэтому нашим выбором в решении данного вопроса стал метод СВС-экструзии, позволяющий за десятки секунд получать готовое изделие заданной формы на основе МАХ-фазы, не прибегая к энергозатратным и длительным методам печного синтеза, а лишь используя экзотерическую реакцию твердопламенного горения исходных компонентов – титана, алюминия и углерода.

Метод СВС-экструзии относительно новый, и до сегодняшнего момента разработаны технологические основы лишь для получения мелкогабаритных изделий, имеющих диаметр несколько миллиметров. Для успешного же промышленного применения важна масштабируемость данной технологии, благодаря которой станет возможным экструдировать электроды, пригодные для составления из них батарей в электролизных ваннах. Как отмечено в заключительной, технологической части литературного обзора, на данный момент не найдено успешных результатов экструзии длинномерных изделий достаточно большого диаметра и длины из материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C методом СВС. Дело в том, что при переходе от малых габаритов к большим мы неизбежно сталкиваемся с иными закономерностями горения и формуемости, иными технологическими параметрами, чем при экструзии готовых изделий малых габаритов. На разработку научных подходов, определение закономерностей

процесса СВС-экструзии готовых изделий большого диаметра на основе системы Ti-Al-C, поиск технологических подходов и исследование свойств длинномерных изделий, получаемых этим методом, и направлена настоящая работа.

Глава 2. Материалы, оборудование и методики исследований

2.1 Характеристика объектов исследования, выбор состава материала инертного анода на основе Ti-Al-C

В качестве материалов для приготовления исходных шихтовых заготовок использовались порошки промышленного производства, подобранные в таком стехиометрическом соотношении, чтобы при их синтезе образовывались соединения на основе МАХ-фазы: Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 . В таблице 4 приведены характеристики исходных порошков.

Таблица 4. Характеристика исходных порошков

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества не менее, % масс.	Размер частиц основной фракции менее, мкм
Ti (титан)	ПТМ	ТУ-14-1-3086-80	99,1	45
C (сажа)	ПМ-15ТС	ОСТ-38-1531-73	99,1	1
Al (алюминий)	АСД-4	ТУ 48-5-226-87	99,5	5

Ниже приведены стехиометрические соотношения, на основе которых готовилась исходная шихта для проведения всех дальнейших экспериментов. По немногочисленным результатам исследований других авторов, приведенных в литературном обзоре, а также на основании предварительной серии собственных экспериментов показано, что использование в различных долях исходных компонент титана, алюминия и углерода приводит к получению в конечном синтезированном материале МАХ-фазы состава Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , карбида титана TiC , интерметаллидов в различных стехиометрических соотношениях Ti_xAl_y и др. Изменяя процентное содержание исходных компонент смеси возможно регулировать количественный состав фаз в конечном продукте, при этом его качественный состав может как сохраняться, так и изменяться. На основании

мольных соотношений исходных компонент, приведенных в таблице 5, проводился поиск оптимального состава смеси для дальнейшего проведения всех представленных в данной работе экспериментов.

Таблица 5 – Исходный состав шихты исследуемых образцов

Мольные соотношения, Ti-Al-C	Содержание, % масс.	Мольные соотношения, Ti-Al-C	Содержание, % масс.
2:1,5:1	65:27:8	3:1,25:1	76:18:6
3:2:1	69:26:6	2:2:1	59:33:7
3:1:2	74:14:12	3:2,5:2	61:29:10
3:2,3:2	63:27:10	3:1,8:1	70:24:6
3:2:2	65:24:11	3:1,6:1	72:22:6

2.2 Оборудование

Для проведения экспериментов по СВС-экструзии и получения электродов было использовано следующее оборудование:

- шкаф сушильный СНОЛ -3,5;
- печь СНОЛ – 1.6.2,5.1/9-ИЗ;
- печь СНОЛ 12/16;
- установка шаровых мельниц, шаровые мельницы (барабаны);
- блок управления установки СВС-экструзии;
- весы технические CAS MWP-300, точность 0,1г;
- пресс гидравлический мод. ПК/2732, 160 тс;
- пресс гидравлический мод. РУЕ 10S1М, 15 тс;
- точильно-шлифовальный станок мод. 832А.

Помимо перечисленного выше оборудования, неотъемлемой частью каждого эксперимента являлись наборы кварцевых и стальных трубок, выполняющих роль направляющих калибров, цилиндрические заглушки (медные, алюминиевые), формующие матрицы с различными углами конической распушки, а также специально изготовленные пресс-формы различных диаметров. Описание данных компонентов будет приведено в следующих пунктах данной главы.

2.3 Методика проведения экспериментов по СВС-экструзии

Технологическая схема проведения экспериментов по получению электродов методом СВС-экструзии представлена на рисунке 12.



Рисунок 12 – Технологическая схема СВС-экструзии

2.3.1 Вспомогательные технологические работы

Подготовка к проведению работ по СВС-экструзии ведется в двух параллельных направлениях, одним из которых являются т.н. вспомогательные технологические работы, включающие: подготовку технологической пресс-оснастки для проведения предварительного прессования шихтовых заготовок, подготовку пресс-форм для проведения СВС-экструзии, изготовление расходных частей: матриц, заглушек, вставок, систем поджига и других.

Порошки титана, алюминия и сажи просушивались в сушильном шкафу для устранения влаги. Сушку проводили при температуре 60-80 оС в течение 6-8 часов. Высота слоя порошка составляла 4-5 см. Просушенные порошки дозировались на весах CAS MWP-300, обеспечивающих точность взвешивания не ниже 0,1 %, в соответствии с выбранными составами. Смешение шихты осуществлялось в шаровых мельницах, общий вид установки для которых представлен на рисунке 13, при соотношении массы шихты и массы шаров 1:3,5.



Рисунок 13 – Установка для шаровых мельниц

В шаровых мельницах использовались цилиндры диаметром от 8 до 30 мм из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, которые загружались в смесительный барабан, показанный на рисунке 14. Цилиндры загружались в шаровую мельницу вместе с шихтой согласно пропорции, приведенной в таблице 8. Смешивание производили при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение 24 часов. Скорость вращения барабана равнялась 0,56...0,65 об./мин.



Рисунок 14 – Смесительные барабаны

Выгрузку шихты с целью отсева шаров проводили в корзину из сетки № 2,5, которая устанавливалась на контейнер. Далее порошки помещались в сушильный шкаф для удаления остатка влаги и просушивались в течение 2 – 4 часов.

Таблица 8. Пропорции загрузки цилиндров.

Диаметр цилиндра, мм	% масс.
8	20...30
10	40...50
30	20...30

Порошок после смешения должен быть однороден по всему объему, без видимых, не промешанных исходных порошков титана, алюминия и сажи, рисунок 15.

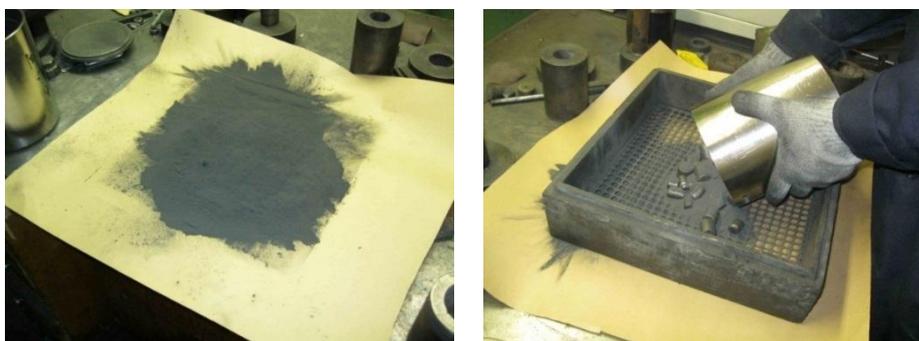


Рисунок 15 – Смешанный порошок

2.3.2 Прессование шихтовых заготовок

Прессование порошковых шихтовых заготовок производили на гидравлическом прессе PUE 10S1M, в специальных пресс-формах, с диаметром загрузочной камеры 25 и 30 мм. В собранную пресс-форму помещалась предварительно смешанная и просушенная шихта массой 50 и 70 г в зависимости от состава и диаметра используемой загрузочной камеры. Далее устанавливался шток и собранную конструкцию помещали под плунжер пресса. На блоке автоматического управления пресса выставлялись технологические параметры: давление прессования, время выдержки под давлением. После завершения процесса, плунжер пресса возвращался в исходное положение, спрессованная заготовка извлекалась из пресс-формы. Заготовка при визуальном осмотре не должна иметь трещин, расслоений, непропрессованных участков. Далее спрессованные заготовки изолировались по боковым поверхностям

прямоугольным полотном асбестовой ткани толщиной 2,5 мм, закреплялись нитками и помещались в сушильный шкаф или печь до проведения СВС-экструзии, рисунок 16.



Рисунок 16 – Спрессованные шихтовые заготовки

2.4 Методика проведения динамической рентгенографии

Регистрация изменения фазового состава материала в процессе горения проводилась методом времяразрешающей рентгеновской дифракции TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction). Суть метода заключается в получении последовательности рентгенограмм с минимальной временной экспозицией в процессе распространения волны горения по образцу [134]. В работе использовалась установка на базе аппарата ДРОН со стандартной рентгеновской трубкой мощностью 2,5 кВт и быстродействующим линейным детектором со временем экспозиции единичной рентгенограммы от 100 мс, общая схема которой представлена на рисунке 17.

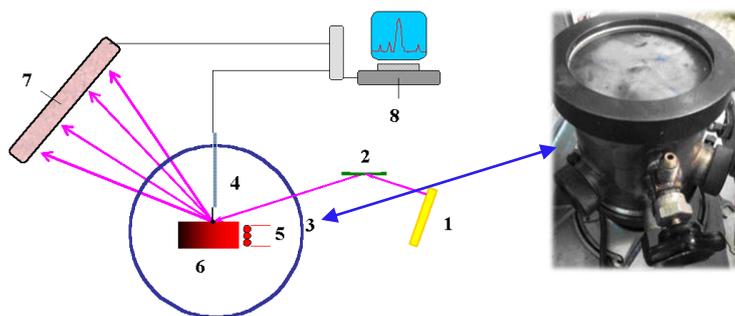


Рисунок 17 – Общая схема установки время-разрешающей рентгенографии: 1 – рентгеновская трубка, 2 – монохроматор, 3 – реакционная ячейка, 4 – термопара, 5 – устройство поджига, 6 – образец, 7 – однокоординатный детектор, 8 – компьютер

Исследования проводились на монохроматизированном медном излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), в качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Применялась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга-Брентано. Образец помещался в герметичную камеру, установленную на гониометре и оснащенную спиралью поджига. Коллимированный пучок направлялся на поверхность образца в его центральной части под углом $\sim 20^\circ$ и освещал площадку сечением $2 \times 10 \text{ мм}^2$. Угловым интервал съемки был выбран в пределах $28^\circ - 63^\circ$ по шкале 2θ , что обеспечивало регистрацию дифракционных линий исходных и образующихся фаз. Экспозиция единичной рентгенограммы составляла 1 секунду, а их количество в серии – 64. Регистрация температуры осуществлялась термопарой ВР 5/20, которая находилась в контакте с поверхностью образца. Сигналы от термопары через АЦП записывались с частотой 250 Гц и синхронизировались с моментом начала регистрации дифракционной картины процесса. Для получения статистически достоверных данных проводили по 5 экспериментов для каждого состава смеси в среде гелия при избыточном давлении 2 атм., и на воздухе.

Фазовый состав продуктов синтеза после охлаждения определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М на излучении Cu с монохроматором на вторичном пучке. Съемка велась в режиме пошагового

сканирования в интервале углов $2\theta = 20 \div 80^\circ$ с шагом съемки $0,02^\circ$ и экспозицией 2 секунды. Исследования микроструктуры проводились на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP, Carl Zeiss.

Исходными компонентами в работе служили порошки Ti, Al и C, которые смешивали в молярном соотношении Ti : Al : C как 2 : 1,5 : 1 и 3 : 2 : 1 на воздухе. Исходный состав используемых материалов представлен в таблице 9. Соотношение компонентов смеси выбиралось с избыточным количеством Ti и Al, близким к составу МАХ-фазы Ti_2AlC . Из полученных смесей прессовали образцы прямоугольного сечения 30 x 10 x 12 мм с относительной плотностью 0,65. Перед проведением экспериментов образцы сушились при температуре 150 °С для удаления влаги.

Таблица 9. Исходный состав используемых материалов

Наименование системы, моль	масс. %		
	Ti	Al	C
2Ti-1,5Al-C	64,6	27,3	8,1
3Ti-2Al-C	68,6	25,7	5,7
3Ti-2,3Al-2C	62,6	27	10,4

2.5 Методика определения скорости и температуры горения

Для определения кинетических параметров процесса СВС шихтовых заготовок была использована модельная установка «ТЕСТ», которая представляет собой металлическую платформу, на которой установлены: блок инициирования с токоотводами 1; цилиндрическая камера 2, с размерами, аналогичным размерам контейнера установки для СВС-экструзии; крепления термодарных выводов 4 и подвижные крепления керамических соломок с термопарами 5, изображенные на рисунке 18.



Рисунок 18 – Внешний вид установки «ТЕСТ»

Установка, представленная на рисунке 18 моделирует условия, в которых находится исследуемый образец при синтезе в экструзионной пресс-форме, такие как геометрические размеры таблетки и экструзионной пресс-формы, среду, в которой происходит процесс СВС-экструзии, а также условия теплообмена. Для проведения экспериментов были спрессованы шихтовые заготовки массой 70 г и диаметром 30 мм, которые обертывались асбестовой тканью толщиной 2,5 мм, после чего в таблетках высверливались отверстия на глубину 12 мм и на расстоянии 20 мм друг от друга, в которые помещались вольфрам-рениевые термопары ВР5-ВР20 диаметром 200 мкм. Сигнал с термопар выходит на 10 канальное устройство опроса термопар и терморезисторов АЦП QMBOX 1-40-50, затем поступает на ЭВМ, где программа выдает результаты в виде графиков.

2.6 СВС-экструзия

На рисунке 19 показана схема и общие виды установки для проведения СВС-экструзии.

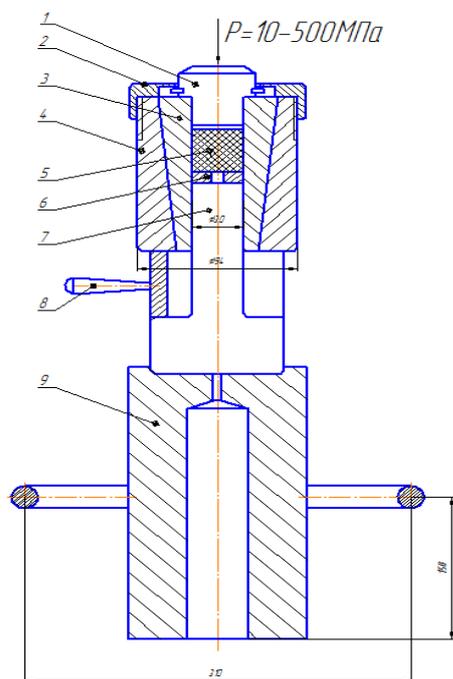


Рисунок 19 – Пресс-форма для СВС-экструзии

a – общая схема пресс-формы; *б* – пресс-форма в разборе; *в* – пресс-форма в сборе

Вначале необходимо подготовить и собрать пресс-форму в соответствии с рисунком 19 *a*. Шток пресс-формы 7 устанавливают на цилиндрическую подставку 9 со сквозным отверстием. На основание штока устанавливают упор 8, затем шток отделяют от пресс-формы 3,4, которая фиксируется крышкой 2. Внутри контейнера устанавливают матрицу 6, вслед за которой помещается теплоизолированная заготовка 5. Сверху пресс-форму закрывают крышкой с инициирующим устройством (система поджига) 1, которую поворачивают относительно оси для смыкания с контейнером при помощи штифтов. Затем убирают упор, в результате чего инициирующая спираль касается шихтовой заготовки. Собранный пресс-форму устанавливают под плунжер пресса, вилку цепи инициирующей спирали вставляют в розетку, расположенную на прессе. Включают вытяжную вентиляцию, закрывают защитные двери на прессе. На манометре пресса выставляют давление прессования. При помощи дроссельного вентиля задают скорость перемещения

плунжера пресса. На блоке автоматического управления выставляют времена инициирования, задержки и прессования, напряжение инициирования. Процесс СВС-экструзии начинается автоматически после нажатия кнопки «пуск» на блоке автоматического управления и заканчивается после возвращения ползуна пресса в исходное положение. По окончании процесса пресс-форму разбирают, извлекают экструдированный материал с пресс-остатком.

2.7 Методики исследования СВС-электродов

2.7.1 Рентгеноструктурный анализ

Метод рентгеноструктурного анализа (РСА) основан на том, что порошковая рентгенограмма каждой фазы характеризуется своим набором $dhkl$ и $Ihkl$. Рентгенограмма многофазного образца представляет собой наложение рентгенограмм отдельных фаз. На основе полученных дифракционных данных можно определить фазовый состав.

РСА фазового и химического состава проводился на дифрактометре ДРОН-3. Специальную кювету с напыленным на нее порошком исследуемого вещества помещали в дифрактометр. В аппарате ДРОН–3 используется монохроматическое излучение, источником которого является медная рентгеновская трубка. Фокусирующий графитовый монохроматор служит для монохроматизации дифрагированного рентгеновского излучения. Монохроматический рентгеновский луч, соответствующий медному излучению с длиной волны $\lambda = 1,54178$ нм направлялся на образец. Отраженные дифракционные лучи попадали в рентгеновский детектор, соединенный с самописцем. Съемка проводилась в интервале углов $2\Theta = 15 \div 115$. Были сняты общие дифрактограммы с исходных и деформированных образцов с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучения при $U = 40$ кВ, $I = 30$ мА, времени экспозиции 3 секунды, шаге сканирования $\Delta\theta = 0,1^\circ$ и щелях: Соллера – $2'30''$, вертикальной щели 2/1, горизонтальной щели 2 и вертикальной щели 0,25/2.

2.7.2 Методика подготовки микрошлифов

Приготовление металлографических шлифов состояло из следующих операций:

1. Шлифование. Шлифовку проводили вручную на металлографической шлифовальной бумаге различной зернистости с постепенным переходом от более грубого к более мелкому абразиву. При переходе к последующему номеру бумаги со шлифа тщательно удаляли наждачную пыль, а направление шлифовки меняли на 90° , благодаря чему добивались устранения рисок от предыдущей более грубой бумаги.

2. Полирование. Полировка осуществлялась на алмазных пастах, нанесенных на фильтровальную бумагу, с постепенным уменьшением её зернистости. При переходе к последующему номеру пасты со шлифа тщательно удаляли остатки пасты, а направление шлифовки меняли на 90° . После полирования шлиф промывали спиртом и сушили прикладыванием к фильтровальной бумаге.

3. Травление. Травление проводилось водным раствором концентрированных плавиковой (HF) и азотной (HNO₃) кислот. Соотношение компонентов травителя составляло 1:1:1. Время травления – 5 секунд, после чего образцы промывались проточной водой.

2.7.3 Исследование микроструктуры

Из всех известных методов локального анализа наиболее широкое распространение применительно к самым различным объектам исследования получил рентгеноспектральный электронный микроанализ, который проводится при помощи растрового электронного микроскопа. Такой микроскоп представляет собой универсальный прибор для исследования микроструктуры на микронном и субмикронном уровнях. Как правило, электронный микроскоп комбинируют с энергодисперсионным микроанализатором, позволяющим проводить локальный химический анализ объекта исследования. Он имеет широкий диапазон увеличений, высокую разрешающую способность и большую глубину резкости. Также позволяет с достаточно высокой точностью получать количественные

данные о составе объектов размером до 10 – 12 см³, сопоставлять результаты анализа с микроструктурой, при этом не разрушая образец.

Сущность растрового электронного микроскопа состоит в том, что изображение формируется в результате взаимодействия с поверхностью объекта сфокусированного пучка электронов. Для растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа имеют значение эмиссия вторичных электронов, ионизация внутренних электронных оболочек и тормозное рентгеновское излучение.

Интенсивность потока вторичных электронов зависит от расположения поверхности образца относительно направления регистрации электронов. Следовательно, при создании изображения сигналом вторичных электронов можно изучать топографию поверхности объекта. Характеристическое рентгеновское излучение имеет длину волны, строго определенную для каждого элемента, поэтому по спектральному составу и интенсивности отдельных линий характеристического излучения можно проводить качественный и количественный анализ.

Рентгеноспектральный микроанализ проводился на сканирующем (растровом) электронном микроскопе LEO-1450 в комбинации с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy (EDS system). Микроструктуру образцов наблюдали в режиме «comp». Обрато рассеянные электроны регистрируются двумя полупроводниковыми детекторами, расположенными непосредственно над образцом. В режиме «comp» происходит суммирование сигналов двух детекторов, что позволяет свести к минимуму влияние рельефа на растровое изображение, в результате чего суммарный сигнал зависит, главным образом, от изменения среднего атомного номера, то есть от состава исследуемой области.

Структурные изменения изучались путем съемки в характеристическом излучении, так и путем оптической микрофотографии при увеличении до $\times 20000$. Формирование изображения получали при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ и величине тока 10...12 А.

2.7.4 Измерение микротвердости

Микротвердость определяли при помощи прибора ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450-76. В качестве индентора применялась алмазная пирамида с квадратным основанием и углом при вершине 136° , которая вдавливалась под нагрузкой 100 г и выдерживалась в течение 10 с. После вдавливания индентора измерялась длина диагонали отпечатка, а число твердости приводилось как результат от деления приложенной нагрузки на поверхность приложенного отпечатка. Общая схема прибора ПМТ-3 с описанием основных узлов приведена на рисунке 20.

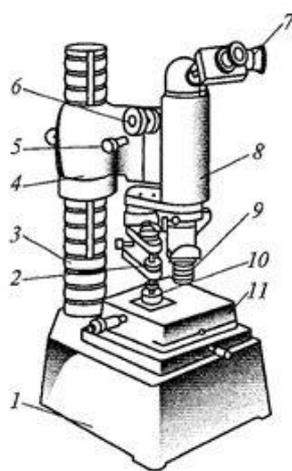


Рисунок 20 – Общая схема микротвердомера ПМТ-3:

1 – станина, 2 – механизм нагружения, 3 – стойка, 4 – неподвижная втулка, 5 – механизм микроподачи, 6 – механизм макроподачи, 7 – окулярный микрометр, 8 – тубус, 9 – объектив, 10 – предмет, 11 – столик

На основании измеренных длин диагоналей полученных отпечатков значения микротвердости рассчитывали по следующей формуле:

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{1.854 \cdot P}{d^2}, \quad (10)$$

где P – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н (кгс); S – условная площадь боковой поверхности полученного отпечатка, мм^2 ; d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм.

2.8 Методики испытаний СВС-электродов

2.8.1 Испытания на жаростойкость

Испытания на жаростойкость были проведены согласно по ГОСТ 9.312-89. Образцы размещали в специальных керамических тиглях, не препятствующих проникновению газовой среды и обеспечивающих сохранение осыпавшихся окислов. Тигель с образцами размещали в печи на керамических подставках. Перед испытаниями тигли были прокалены до постоянной массы. Количественные характеристики жаростойкости материалов определяли весовым методом на аналитических весах по увеличению массы исследуемых образцов. Сущность метода заключается в определении толщины слоя исследуемого материала, подвергшегося коррозии в процессе испытания, по увеличению массы образца. Образцы взвешивались на весах с точностью 10^{-6} г через 1, 2, 5, 10, 16 часах отжига при температуре 950 °С.

Удельный прирост массы образцов (q) – увеличение массы окисленного образца за рассматриваемый интервал времени, отнесенное к единице площади окисленной поверхности, рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{m_k - m_0}{S}, \quad (11)$$

где m_0 – масса образца до испытания, m_k – масса образца после испытаний, S – площадь окисляемой поверхности.

Истинную скорость прироста массы образцов (V_q) – значение первой производной по времени от удельной потери массы окисленного образца, рассчитывали по формуле:

$$V_q = \frac{dq}{dt} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt}, \quad (12)$$

где dt – время окисления образцов, dm – изменение массы образцов за исследуемый промежуток времени.

Истинную скорость проникновения коррозии в образец (V_h) – значение первой производной по времени от глубины равномерной коррозии окисленного образца, рассчитывали по формуле:

$$V_h = \frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dq}{dt} = \frac{1}{\rho \cdot S} \cdot \frac{dm}{dt}, \quad (13)$$

где ρ – плотность окисляемого образца, dh – толщина окисленного слоя.

2.8.2 Испытания на термостойкость

При испытании на термоудар образец помещали в нагретую до 950°C муфельную печь, выдерживали образец при этой температуре в течение 30 мин, извлекали образец из печи и выдерживали при температуре 25°C в течение 30 мин. После трехкратного повторения описанной процедуры проводили анализ изменений структуры на предмет появления трещин и расслоений.

2.8.3 Измерение удельного электросопротивления

Измерение удельного электрического сопротивления полученных образцов проводили четырехточечным методом, схема которого представлена на рисунке 21. На образце закрепляли в 4 местах контакты. Через 2 контакта (1, 4) возбуждали электрический ток I_{14} , на двух других (2,3) контактах измеряли разность потенциалов U_{23} . По измеренным значениям разности потенциалов между точками 2 и 3 и тока, протекающего через точки 1 и 4, определяли сопротивление, далее по следующей формуле пересчитывали удельное электросопротивление:

$$R = \Omega \frac{l}{S} \rightarrow \Omega = \frac{R \cdot S}{l} \quad (14)$$

где R – измеренное сопротивление, S – площадь сечения образца, l – расстояние между точками 2 и 3.

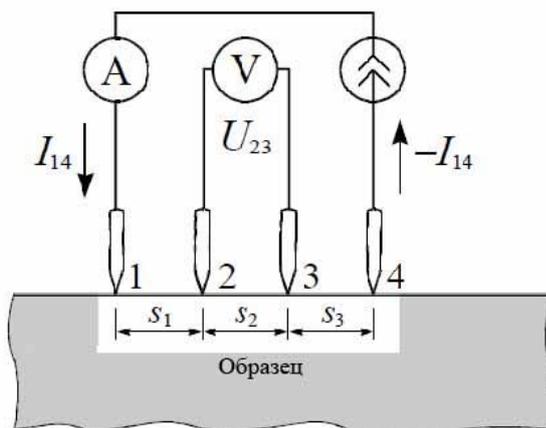


Рисунок 21 – Схема проведения эксперимента

На рисунке 22 представлен общий вид образца при измерении удельного электросопротивления. Для уточнения полученных значений эксперименты проводили при различной силе тока в 3 и 6 А.

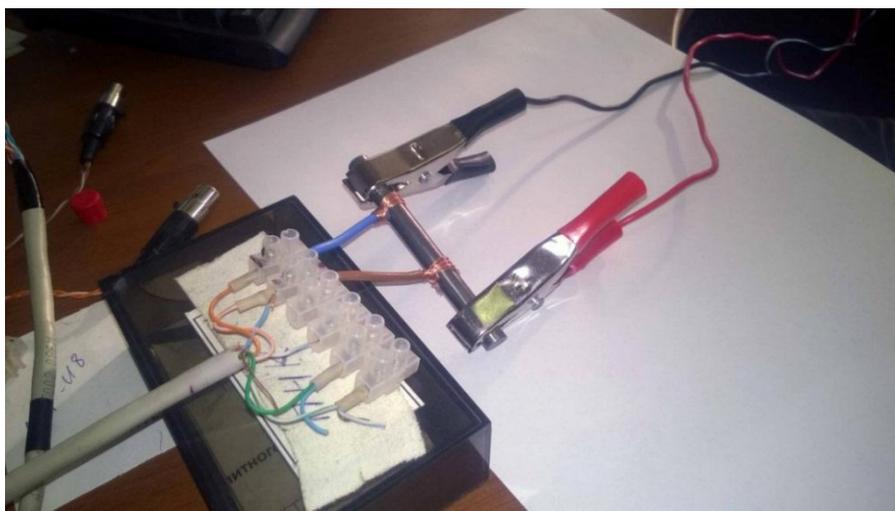


Рисунок 22 – Образец при испытании

Глава 3. Изучение фазообразования материала состава Ti-Al-C при СВС методом времязрешающей рентгеновской дифракции

Проведенные исследования в работах [67, 119, 120] показали, что в составе конечного продукта так или иначе присутствуют карбидные (TiC_x) и интерметаллидные (Ti_xAl_y) фазы. Невозможно однозначно сказать, положительную или отрицательную роль играет наличие карбидной фазы в составе конечного продукта – все зависит от области применения готового изделия. В случае работы такого изделия при повышенных механических нагрузках, наличие зерен карбида титана в интерметаллидной матрице значительно повышает его износостойкость через увеличение микротвердости, которое может быть увеличено в несколько раз при процентном содержании TiC 30-35 %. Если же говорить о высокотемпературном применении, то наличие карбидной фазы приводит к растрескиванию изделий из полученного материала, особенно при циклических термических нагрузках, что ведет к снижению эксплуатационных характеристик изделия. В связи с этим, в контексте цели данной работы перед нами стоит задача получить материалы на основе МАХ-фазы Ti-Al-C без примеси карбида титана, или же с минимальным его количеством. Для решения этой задачи требуется понимание механизма синтеза, на основе которого станет возможным определить требуемые условия проведения СВС-экструзии материала. Для этого было предложено исследование фазообразования «в режиме реального времени», а именно метод динамической рентгенографии, который производит съемку рентгенограмм с минимальной временной экспозицией при горении порошковых смесей в различных средах.

Составы, которые использовались в данном эксперименте, подбирались таким образом, чтобы конечный продукт был максимально близким к составу МАХ-фазы Ti_2AlC . Дифракционная картина горения смеси $2Ti-1,5Al-C$ представлена на рисунке 23. Последовательность рентгенограмм отображена в виде двумерного поля в координатах угол – время, а интенсивность линии

пропорциональна степени черноты поля (или цветовой гамме). Слева показаны отдельные сечения, представляющие собой единичные рентгенограммы, полученные с экспозицией 1 секунда, в характерные моменты времени. На общее дифракционное поле наложена синхронно записанная термограмма процесса.

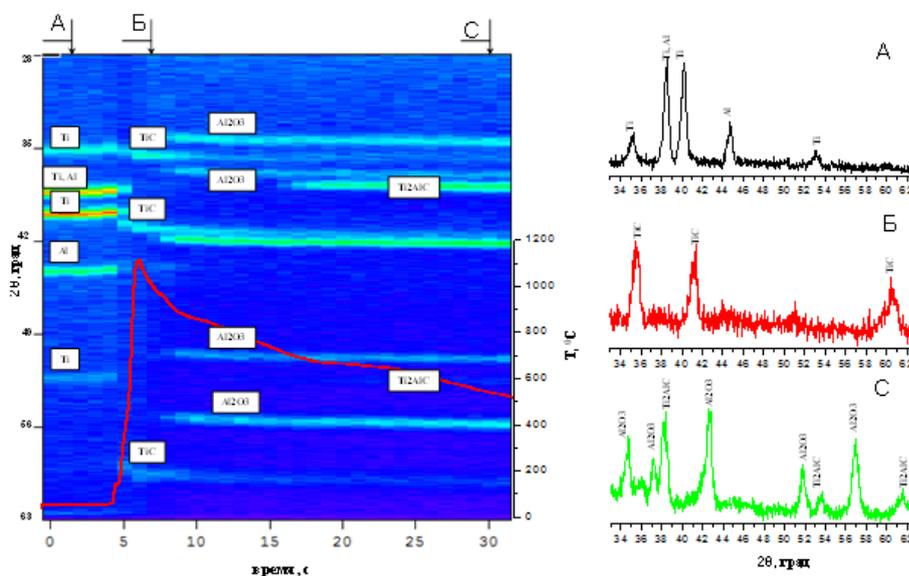


Рисунок 23 – Дифракционная картина и термограмма горения смеси 2Ti-1,5Al-C на воздухе

Полученные данные показывают, что процесс фазообразования при горении смеси является стадийным. При приближении волны горения к области регистрации дифракционной картины наблюдается смещение положения линий исходных Ti и Al в сторону меньших углов, обусловленное тепловым расширением решетки. В момент прохождения фронта горения через зону регистрации (5 секунда съемки) на термограмме фиксируется скачок температуры и одновременно происходит резкое падение интенсивности линий исходных реагентов. На 6 секунде съемки линии Ti и Al исчезают с дифракционного поля, что свидетельствует о плавлении исходных компонентов и начале взаимодействия. После исчезновения линий Ti и Al наблюдается возникновение линий TiC. Следовательно, тепловыделение и распространение фронта горения обусловлено взаимодействием титана и углерода. Можно предположить, что в этот период карбид титана, находящийся в кристаллическом состоянии, окружен рентгеноаморфным расплавом Ti-Al. Максимальная измеренная температура

составила 1100°C , что существенно ниже адиабатической температуры взаимодействия титана с углеродом, составляющей более 3000°C . Такое несоответствие обусловлено экспериментальными условиями измерения температуры: спай термопары находится в контакте с поверхностью образца и не отражает реальную температуру, позволяя лишь качественно характеризовать тепловыделение при прохождении волны горения и последующее остывание материала. Через 1-2 секунды после прохождения фронта горения на дифракционном поле появляются линии Al_2O_3 , что связано проведением синтеза на воздухе. В момент появления фазы Al_2O_3 на термограмме наблюдается излом, подтверждающий прохождение экзотермической реакции окисления алюминия.

В период с 6 по 15 секунду съемки на дифракционном поле наблюдаются только линии фаз TiC и Al_2O_3 , находящихся в кристаллическом состоянии. Причем интенсивность линий карбида титана постепенно уменьшается, указывая на уменьшение его содержания. Необходимо подчеркнуть, что в этот период дифракционная картина отражает процессы в материале после прохождения волны горения при остывании образца. На 16 секунде возникают линии, угловое положение которых отвечает МАХ-фазе Ti_2AlC . На термограмме наблюдается температурная полка, связанная с кристаллизацией из расплава фазы Ti_2AlC . Принимая во внимание уменьшение интенсивности линий TiC после прохождения фронта горения, можно предположить, что образовавшиеся в волне горения кристаллы карбида титана растворяются в расплаве Ti-Al . Расплав насыщается углеродом и при остывании происходит выделение тройной фазы – Ti_2AlC .

Подобный результат был получен при исследовании фазообразования при горении смесей Ti-Si-C [121]. Было показано, что за фронтом горения происходит растворение первоначально образовавшегося карбида в расплаве Ti-Si с последующей кристаллизацией соединения Ti_3SiC_2 .

Таким образом, при горении смеси 2Ti-1,5Al-C формирование конечного продукта происходит стадийно. На первом этапе доминирующей является реакция синтеза карбида титана, обеспечивающая основное тепловыделение и распространение фронта горения. Временной интервал образования TiC не

превышает 1 секунду, в результате чего формируются кристаллы TiC, окруженные расплавом Ti-Al. За фронтом горения в течение приблизительно 10 секунд происходит растворение карбида титана в окружающем расплаве с последующей кристаллизацией тройной фазы – Ti₂AlC.

Рентгенофазовый анализ синтезированного продукта после охлаждения показал, что материал является преимущественно двухфазным: Ti₂AlC (~80-85% масс.) и TiAl (~15-20% масс.), а содержание TiC составило менее 2% масс. Фаза Al₂O₃ обнаружена только на поверхности образца в виде пленки. Дифракционная картина горения смеси 3Ti-2Al-C на воздухе, представленная на рисунке 24, аналогична горению смеси состава 2Ti-1,5Al-C.

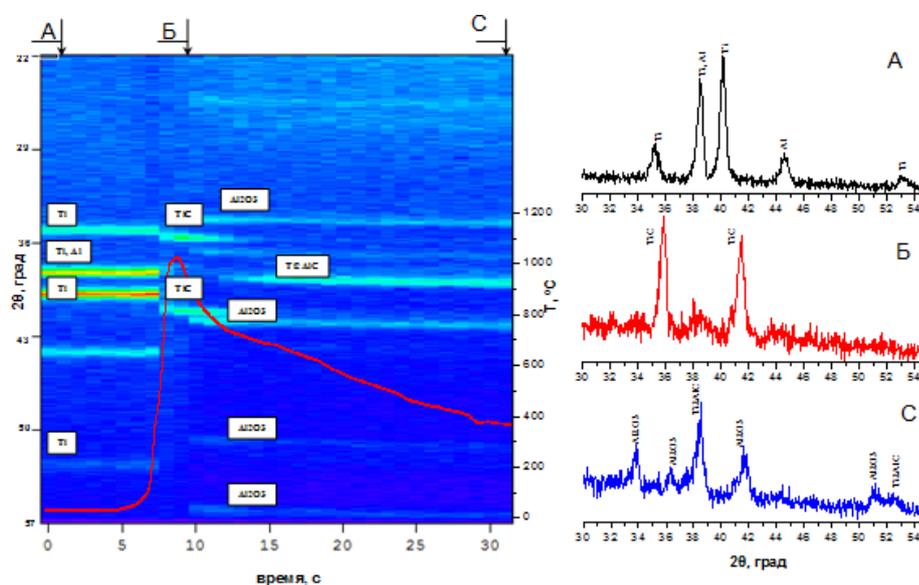


Рисунок 24 – Дифракционная картина и термограмма горения смеси 3Ti-2Al-C на воздухе

Реакцией, ответственной за распространение фронта горения, является реакция образования карбида титана. Однако, в отличие от предыдущей смеси, кристаллизация MAX фазы Ti₂AlC после прохождения фронта горения происходит несколько быстрее. Образующийся материал также является двухфазным, с содержанием Ti₂AlC более 80% масс.

Дифракционные картины горения смесей 3Ti-2Al-C и 2Ti-1,5Al-C в среде гелия существенно отличаются от картины, полученной при горении на воздухе, рисунок 26. В данном случае не наблюдается формирования линий TiC. Точнее, можно с уверенностью сказать, что период их существования не превышает одной

секунды. В момент прохождения фронта горения через зону регистрации (12 секунда съемки) на термограмме фиксируется скачок температуры и происходит резкое падение интенсивности линий исходных реагентов Ti и Al до уровня фона. На 13 секунде съемки при максимальной температуре наблюдается возникновение линий фазы Ti_2AlC . В период с 13 по 19 секунду съемки на дифракционном поле наблюдаются только линии фазы Ti_2AlC , находящейся в кристаллическом состоянии. Температура в этот период начинает уменьшаться, и дифракционная картина отражает процессы, протекающие после прохождения волны горения. Начиная с 25 секунды съемки, возникают линии, угловое положение которых отвечает фазе интерметаллида $TiAl$.

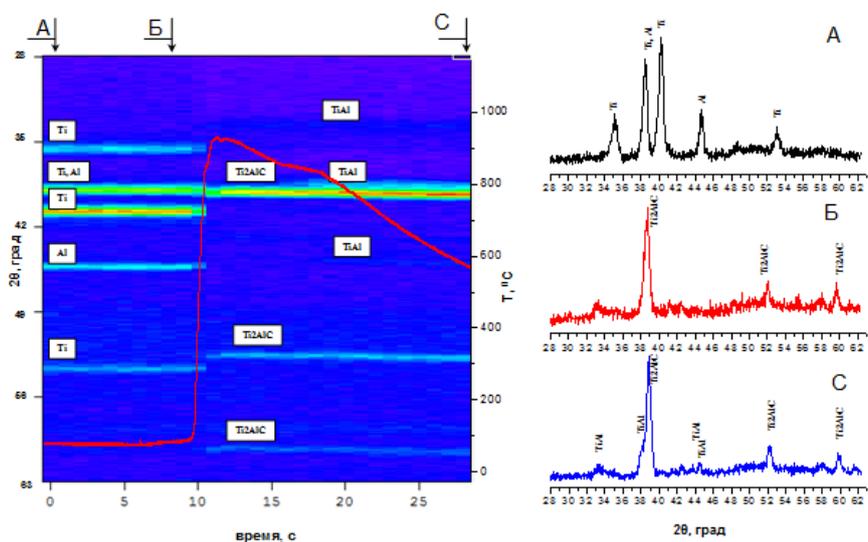


Рисунок 25 – Дифракционная картина и термограмма горения смеси 3Ti-2Al-C в гелии

Как видно из рисунка 25, на термограмме наблюдается характерный излом, свидетельствующий о процессе кристаллизации расплава. Возникновение дифракционных линий $TiAl$ с симбатным уменьшением скорости охлаждения свидетельствует о кристаллизации расплава $Ti-Al$. В результате на дифракционном поле, начиная с 20 секунды, присутствуют линии фаз Ti_2AlC и $TiAl$. РФА синтезированного продукта после охлаждения подтвердил, что материал является двухфазным: Ti_2AlC (~80-85% масс.) и $TiAl$ (~15-20% масс.) без заметного содержания фазы TiC , рисунок 26.

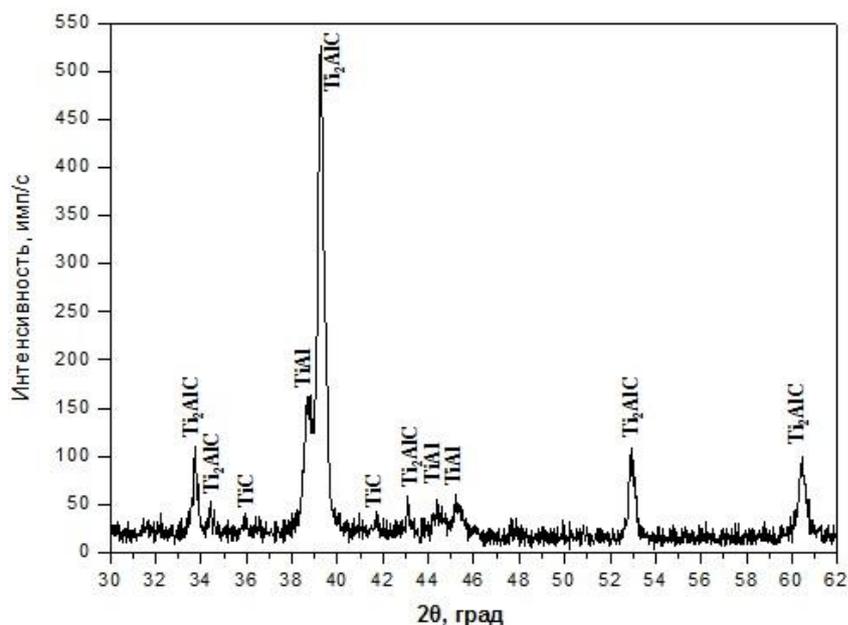
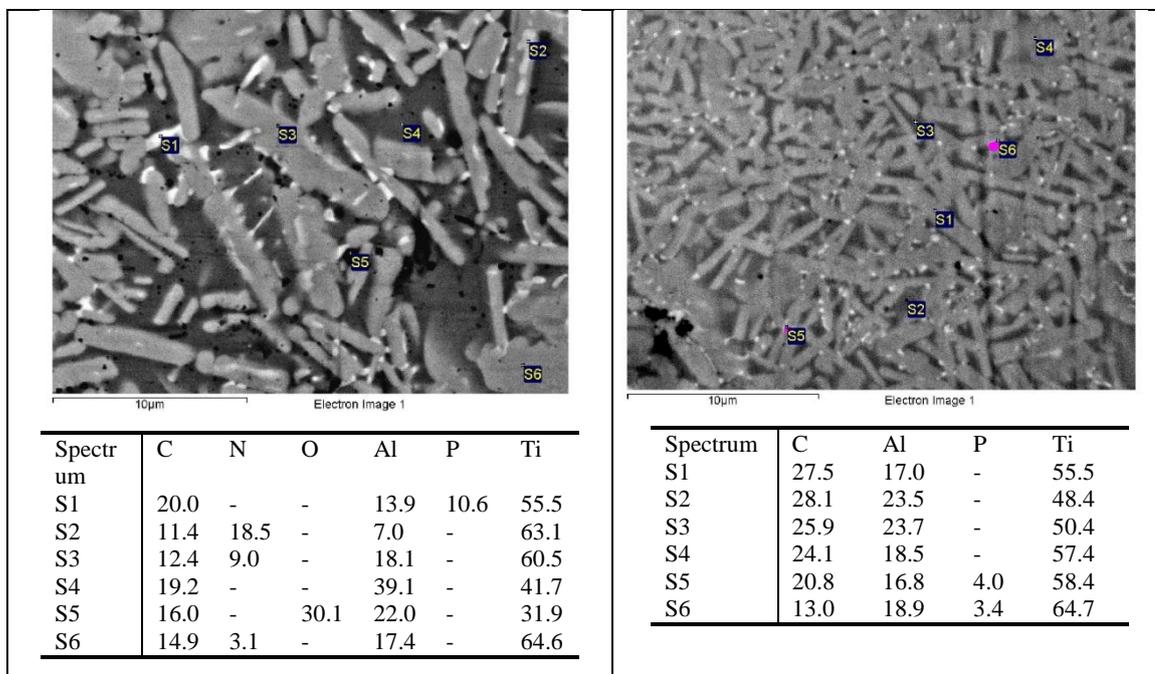


Рисунок 26 – Рентгенограмма материала после горения смеси 3Ti-2Al-C в гелии

Оксидных фаз на поверхности образца не обнаружено – горение проходило в среде гелия. Необходимо отметить, что дифракционные картины горения смесей 3Ti-2Al-C и 2Ti-1,5Al-C в среде гелия не отличаются друг от друга. В обоих случаях не наблюдается появления линий промежуточной фазы TiC. Первой фазой, возникающей на дифракционном поле, является фаза Ti_2AlC . Можно предположить, что отсутствие линий TiC связано с изменением условий охлаждения поверхности образца. Действительно, известно, что теплопроводность гелия более чем в 6 раз превышает теплопроводность воздуха. Временное разрешение, используемое в эксперименте, составляло 1 секунду, что не позволило идентифицировать процессы фазообразования, протекающие за более короткое время. Таким образом, период существования TiC, составляющий 5 – 10 секунд для смесей, горящих на воздухе в условиях медленного теплоотвода, существенно уменьшается при проведении процесса в среде с большей теплопроводностью и не превышает 1 секунды. Результаты СЭМ подтверждают данные РФА и показывают, что независимо от среды синтеза и состава исходных смесей, материал преимущественно является двухфазным, как показано на рисунке 27. В структуре присутствуют зерна характерной вытянутой формы, типичной для МАХ-фаз, окружённые матрицей. Энергодисперсионный анализ подтвердил, что по своему

составу они соответствуют фазе Ti_2AlC , а состав матрицы близок к составу интерметаллида $TiAl$. Карбид титана присутствует в виде округлых зерен, однако его содержание незначительно.



a

б

Рисунок 27 – Микроструктура материала, синтезированного из смеси $3Ti-2Al-C$: *a* – на воздухе, *б* – в гелии

В микроструктуре материала при синтезе на воздухе по всему объему наблюдается оксид алюминия в виде округлых включений, которых практически нет при синтезе в гелии. Рентгеноспектральный анализ также обнаружил включения фосфора, который скорее всего является примесью исходных порошков.

Микротвердость синтезированных материалов составила 4 – 4.5 Гпа, что соответствует микротвердости МАХ-фазы. Обращает на себя внимание различие в дисперсности пластинчатых зерен Ti_2AlC , связанное с условиями теплоотвода. При более медленном остывании в среде воздуха зерна МАХ-фазы вырастают до размеров более 8-15 мкм в длину и 2-5 мкм в ширину. В гелии дисперсность Ti_2AlC выше – длина зерен не превышает 8 мкм, а ширина 1 мкм.

При синтезе на воздухе системы $3\text{Ti}-2,3\text{Al}-2\text{C}$ на второй секунде после прохождения волны горения были зарегистрированы пики TiC , TiAl_3 и небольшое количество TiN . Также наблюдалось значительное образование окисной пленки Al_2O_3 на поверхности материала толщиной не менее 50 мкм, которая препятствовала регистрации МАХ-фазы, рисунок 28.

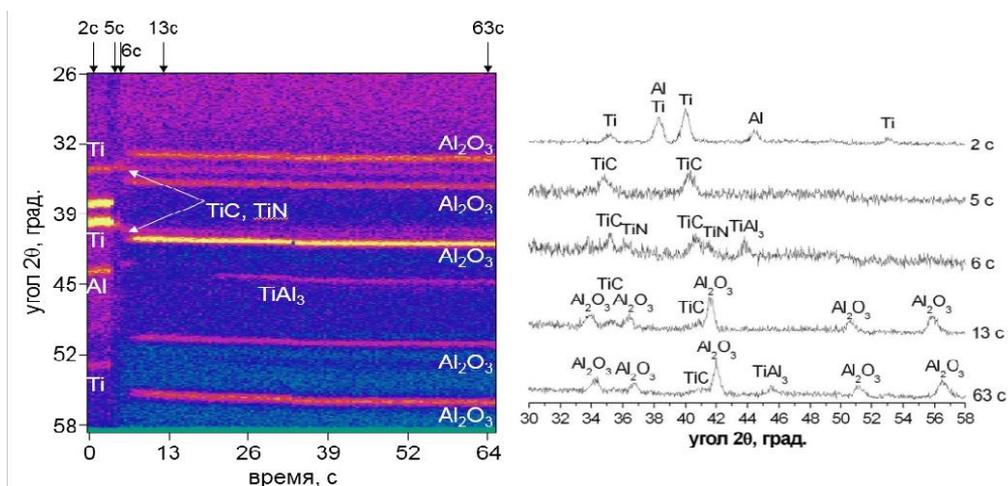


Рисунок 28 – Дифракционная картина и термограмма горения смеси $3\text{Ti}-2,3\text{Al}-2\text{C}$ на воздухе

При синтезе в вакууме наличие карбидов TiC регистрировалось на уровне фона, а весь $\text{Ti}-\text{Al}$ пошел на образование МАХ-фазы Ti_2AlC из расплава, рисунок 29.

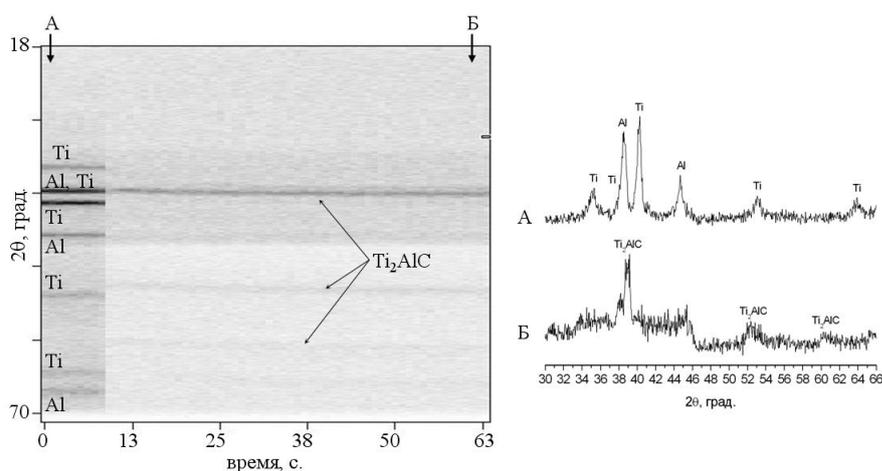


Рисунок 29 – Дифракционная картина и термограмма горения смеси $3\text{Ti}-2,3\text{Al}-2\text{C}$ в вакууме

Для последнего случая был проведен энергодисперсионный анализ конечного продукта в различных точках, результаты которого представлены на рисунке 30.

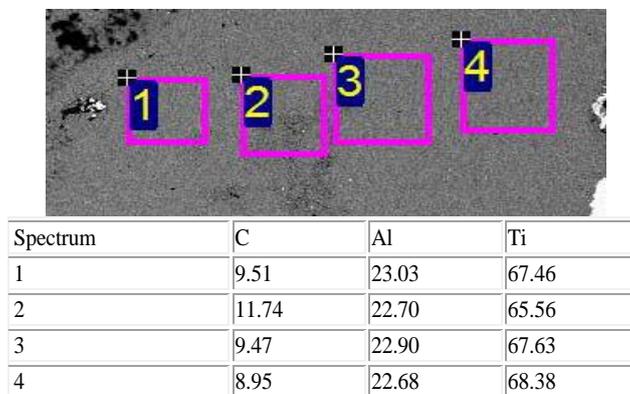


Рисунок 30 – Энергодисперсионный анализ конечного продукта на основе системы 3Ti-2,3Al-2C при СВС в вакууме

Выводы из главы 3:

- Методом СВС получен материал на основе МАХ-фазы Ti_2AlC . Установлено, что формирование материала при горении смесей 2Ti-1,5Al-C, 3Ti-2Al-C и 3Ti-2,3Al-2C на воздухе в условиях низкого теплоотвода происходит стадийно. На первом этапе доминирующей является реакция синтеза карбида титана, обеспечивающая основное тепловыделение и распространение фронта горения. В результате формируются зерна TiC, окружённые расплавом Ti-Al.
- На втором этапе за фронтом горения происходит растворение карбида титана в окружающем расплаве с последующей кристаллизацией тройной фазы – Ti_2AlC либо Ti_3AlC_2 . Конечный продукт представляет собой композит на основе МАХ-фазы, содержащий до 20% масс TiAl. Содержание TiC не превышает 2% масс. Показано, что тип формирующейся МАХ-фазы зависит от начального соотношения алюминия и углерода в шихте, с увеличением углерода в шихте вероятность образования Ti_3AlC_2 увеличивается.
- Фазообразование в инертной среде гелия с теплопроводностью в 6 раз более высокой, чем на воздухе, происходит без формирования промежуточных фаз TiC и

TiAl, что связано с изменением условий охлаждения образца. Период существования TiC, составляющий 5 – 10 секунд для смесей, синтезируемых на воздухе, существенно уменьшается в гелии и не превышает интервала съемки – 1 секунды. Первой фазой, возникающей на дифракционном поле, является Ti₂AlC. Дисперсность МАХ-фазы Ti₂AlC, полученной в среде гелия, в 2 – 2,5 раза выше, чем при синтезе на воздухе.

- Для обеспечения более полного протекания реакции между образованным карбидом и жидкой фазой алюминида титана необходимо использовать исходную шихту с увеличенным содержанием доли титана и с уменьшенным содержанием углерода и алюминия.

Глава 4. Фундаментальные аспекты разработки процесса получения компактных длинномерных образцов системы Ti-Al-C большого диаметра (8-10 мм) на основе МАХ-фазы

Как показано в работах [119, 120, 122], с точки зрения микроструктуры конечного продукта благоприятной является схема, при которой помимо процесса СВС происходит приложение деформирующих нагрузок на материал. Существуют различные схемы приложения давления на синтезированный, обладающий пластичностью материал: равноканальное угловое прессование, одноосное сжатие, компактирование, и другие. Одной из наиболее эффективных схем интенсивного пластического деформирования материалов является экструзия синтезированного материала через формующую матрицу под давлением. При использовании такой схемы сдвигового пластического деформирования были получены из исходного состава 3Ti-1Al-2C компактные и однородные по структуре длинномерные стержни, содержащие более 95% МАХ-фазы [123]. Более того, именно при такой схеме реализуется главный принцип и основное преимущество всего процесса СВС-экструзии – получение готового изделия в одну технологическую стадию за сверхкороткое время, при котором, в то же время, успевают пройти все необходимые процессы фазо- и структурообразования, дающие конечному изделию набор необходимых свойств.

Важнейшей задачей, которую необходимо было реализовать в ходе данной работы и результаты которой представлены ниже, состояла в получении в одну технологическую стадию изделий большой длины и большого диаметра, представляющих значительный интерес с прикладной точки зрения. В работе [122] были получены компактные образцы с длиной, не превышающей 15 мм, в работе [123] были экструдированы длинномерные изделия диаметром 3 мм. Таким образом, в данном контексте, изделиями большого диаметра можно назвать образцы длиной более 100 мм и диаметром 10 мм. До сегодняшнего дня нет известных работ, в которых была бы реализована задача получения методом СВС-

экструзии крупногабаритных изделий, содержащих МАХ-фазу. Приведенные в данной работе результаты экспериментальных исследований являются новыми, до сих пор не реализованными другими авторами в России и за рубежом, при безусловном наличии ряда работ по системе Ti – Al – C, в которых сделаны попытки приблизиться к искомому результату.

В то же время, реализация результатов СВС-экструзии крупногабаритных изделий на основе МАХ-фазы была бы невозможной без изучения фундаментальных аспектов процесса СВС-экструзии, таких как кинетические характеристики горения смесей, их реологические характеристики, закономерности формуемости материала после СВС, моделирование процессов экструзии. По этим соображениям четвертая глава посвящена вышеуказанным вопросам, ответы на которые в значительной степени способствовали успешному выполнению задачи по СВС-экструзии искомых изделий, во многом облегчая ее и уменьшая интервалы поисков оптимальных технологических режимов, и первым шагом на данном пути стало моделирование процессов синтеза и экструзии с использованием экспериментальных данных, которые заносились в модель с целью правильного определения начальных и граничных условий.

4.1 Математическое моделирование процесса СВС-экструзии МАХ-материалов на основе системы Ti-Al-C

Целью математического моделирования СВС-экструзии является прогноз влияния технологических и тепловых параметров на длину экструдированных стержней и их качество. Известно, что при определенных параметрах методом СВС-экструзии можно получить образцы большого диаметра (стержни) лучшего качества и большей длины.

Ранее были разработаны математические модели тепловых режимов процесса СВС-экструзии [124-128]. Эти модели позволяют исследовать температурные поля в материале образца, находящемся в цилиндрической пресс-форме, теплоизоляторе и экструдированном стержне в зависимости от различных технологических параметров процесса (температуры горения, времени задержки,

скорости плунжера прессы, температуры подогрева различных зон оборудования и т.п.). Для этого численно исследуется система дифференциальных уравнений для теплоизолятора (асбеста):

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = a_1 \nabla^2 T_1 = a_1 \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_1}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \right), \quad (15)$$

а также для материала образца, находящегося в пресс-форме и экструдированном стержне:

$$c \left(\frac{\partial(\rho T_2)}{\partial t} + f(\rho, z) \frac{\partial T_2}{\partial z} \right) = \lambda_2(\rho) \nabla^2 T_2. \quad (16)$$

В результате численного решения двумерной тепловой задачи с двумя подвижными границами и соответствующими граничными условиями находилось температурное поле $T = T(r, z, t)$, являющееся функцией двух координат r и z и времени t (относительно угловой координаты ϕ существует симметрия) в образце, теплоизоляторе, выдавливаемой (экструдированной) части материала и прогнозировалась длина изделия (L). Дифференциальные уравнения, начальные и граничные условия приводились к безразмерному виду, и решались методом конечных разностей [129], используя метод прогонки в однослойных областях и метод сквозной прогонки в двухслойных областях [130].

Когда часть материала, находящаяся в профилирующей матрице и расположенная непосредственно над ее отверстием, теряла «живучесть», т.е. способность к пластическому деформированию, и закупоривала выходное отверстие, выдавливание прекращалось. Полученная длина – ордината нижней границы образца – и являлась искомой длиной изделия. В результате численного исследования выдаются графики полей температур в образце, теплоизоляторе и экструдированном стержне, а также его длина.

В настоящей работе на модельном составе из материала на основе $3\text{Ti} - 2\text{Al} - \text{C}$ при использовании математического моделирования тепловых режимов СВС-экструзии проводилось изучение и анализ температурных полей и зависимостей экструдированной части образца (длины и полноты выдавливания) от условий теплоизоляции образца, его подогрева до различной температуры и подогрева

профилирующей матрицы и калибра. Исследовалось влияние этих зависимостей на такие характеристики изделий, как длина (L) и распределение температур по радиусу и длине.

Отметим, что обычно зависимость теплопроводности и теплоемкости от температуры для неорганических соединений принимается линейной [131]: $\lambda = \lambda_0 (1 + \alpha T^*)$, $c = c_0 (1 + \beta T^*)$, где λ_0 , c_0 – коэффициенты пропорциональности, α и β – температурные коэффициенты, T^* – характерная температура. Зависимость коэффициента теплопроводности от плотности, изменяющейся во времени, учитывается по степенному закону [132]: $\lambda(\rho) = \lambda_1 \rho^k$ где k – эмпирический параметр, λ_0 – коэффициент теплопроводности в начальный момент времени, ρ – относительная плотность материала.

В расчетах использовались следующие данные для состава Ti (68,6% масс.) + Al (25,7% масс.) + C (5,7% масс.): давление на плунжере пресса $P = 10^8$ Па, плотность несжимаемой основы материала $\rho_1 = 4 \times 10^3$ кг/м³, теплоемкость $c = 854$ Дж/кг К, коэффициент теплопроводности состава $\lambda_0 = 13 - 16.7$ Вт/(м*К), начальная высота заготовки $H_0 = 30 \times 10^{-3} - 50 \times 10^{-3}$ м, диаметр заготовки $d_1 = 27 \times 10^{-3}$ м, угол конуса матрицы $2\alpha = 180^\circ$, температура горения $T_c = 2273$ К, температура формования $T_{ж} = 1337$ К – 1470 К ($(0.7 - 0.9)T_{melt}$ – температуры плавления связки $T_{melt} = 1600$ К), скорость плунжера пресса $U_n = 20 \times 10^{-3} - 60 \times 10^{-3}$ м/с, скорость горения состава $U_c = 10 \times 10^{-3}$ м/с, диаметр отверстия профилирующей матрицы $d_3 = 8 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-3}$ м, с соответствующими значениями диаметра калибра, толщина асбеста $\delta = 0 - 3 \times 10^{-3}$ м.

На рисунке 31 показано распределение температур в образце на стадии выдавливания в камере и экструдированном стержне. При подогреве образца и оборудования до 300 градусов длина экструдированного стержня (L) увеличивается от 49 мм (рисунок 31, а) до 86 мм (рисунок 31, б). Если же при этом увеличить еще и скорость плунжера пресса от 20 мм/с до 60 мм/с до длина возрастает до 98 мм (рисунок 31, в). Толщина теплоизоляции (асбеста) образца и отверстия матрицы (δ) составляла 1,5 мм.

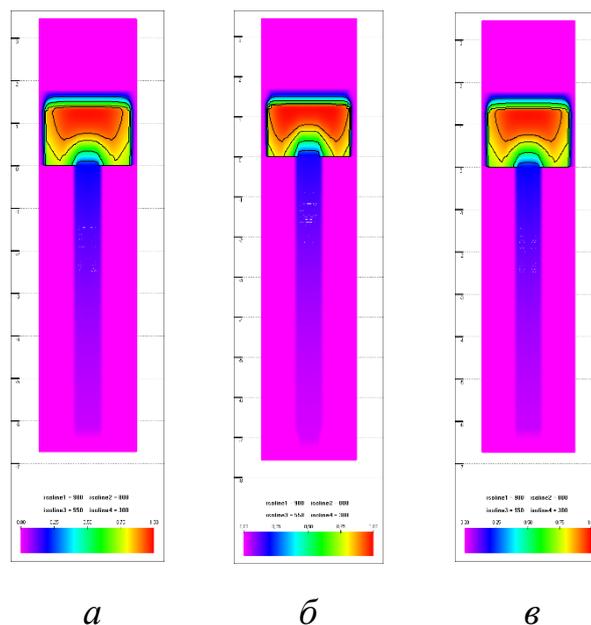


Рисунок 31 – Распределение температур в образце при толщине теплоизоляции 1,5 мм: *а* – без подогрева; *б* – подогрев до 300 °С; *в* – увеличение скорости плунжера до 60 мм/с

На рисунке 32 показано, что увеличение толщины асбеста от 1.5 мм (рисунок 32, *а*) до 3 мм (рисунок 32, *б*) при благоприятных условиях подогрева оборудования увеличивает длину до 141 мм, а если опять же увеличить скорость плунжера, то длина возрастет до 159 мм. Образец получается с более однородным распределением плотности по длине и радиусу стержня. Дальнейшее моделирование показывает, что даже без предварительного подогрева увеличение толщины теплоизоляции шихтовой заготовки с 1.5 мм (рисунок 31, *а*) до 3 мм приводит к увеличению длины стержня с 49 до 86 мм, однако в данном случае закономерно наблюдается сильный градиент тепловых полей из-за разности температур таблетки и прессовой оснастки, рисунок 33, *а*. Если же наоборот, подогреть заготовку и оборудование до 300 оС, без использования более толстой теплоизоляции, согласно моделированию, мы также получим образец длиной 86 мм (рисунок 33, *б*).

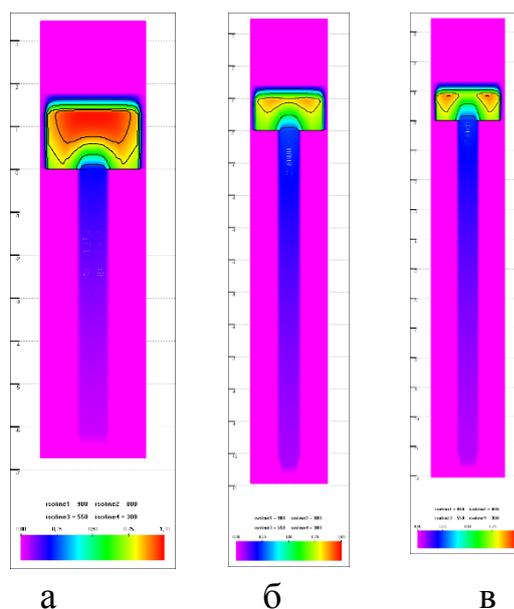


Рисунок 32 – Распределение температур в образце при толщине теплоизоляции 3 мм: *а* – без подогрева; *б* – подогрев до 300 °С; *в* – увеличение скорости плунжера до 60 мм/с

Как видно, при одинаковом результате длины выдавленной части распределение температур по образцу в случае с подогревом более равномерное, чем при более толстой теплоизоляции (рисунок 33, *а*, *б*), а значит поверхность электрода при прочих равных станет менее дефектной и неравномерной по длине образца.

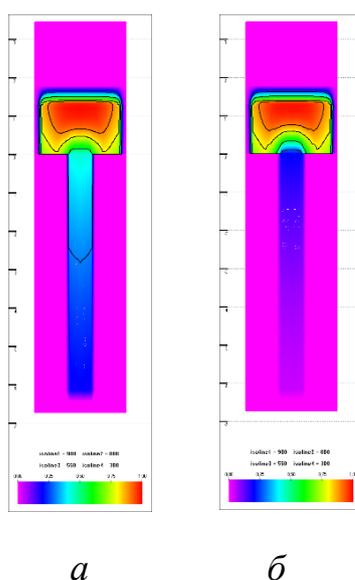


Рисунок 33 – Распределение температур в образце при различных толщинах теплоизоляции: *а* – 3 мм, без подогрева; *б* – 1,5 мм, подогрев до 300 °С

Таким образом, в результате проведения предшествующего СВС-экструзии математического моделирования для случая электродов большого диаметра (8 и 10 мм) можно сделать следующие выводы в виде прогнозов и рекомендаций. Теплотери как в процессе СВС, так и при экструзии оказывают существенное влияние на уменьшение длины выдавленной части, причем в большей степени от конвективного теплообмена при контакте с прессовой оснасткой. Помимо более толстой теплоизоляции и предварительного подогрева пресс-форм и заготовок, эффективным решением является увеличение скорости перемещения плунжера пресса, в результате чего большая часть материала успевает выдавиться в пределах своего интервала живучести. Однако, здесь имеется некоторый экстремум, при превышении которого материал не будет успевать формироваться и станет выпадать из калибра в виде отдельных, плохо скомпактированных частей синтезированного материала. Для нашей модельной системы $3\text{Ti} - 2\text{Al} - \text{C}$ значение экстремума оптимальной скорости плунжера находится в районе 10 мм/сек. То же можно сказать и про оптимальную температуру предварительного нагрева шихтовой заготовки, которая не может превышать некоторого значения, после которого есть риск начала инициации процесса СВС непосредственно в муфельной печи (более $500\text{ }^\circ\text{C}$). Также необходимо учитывать, что равномерную и бездефектную по длине образца поверхность более вероятно получить используя предварительный нагрев прессовой оснастки и таблетки, чем более толстую теплоизоляцию шихтовой заготовки.

4.2 Изучение термодинамических и кинетических характеристик процесса горения материалов на основе Ti-Al-C в реальных условиях проведения СВС-экструзии

Для определения экзотермичности реакций СВС, оценки необходимого времени задержки и скорости перемещения плунжера пресса экспериментально были исследованы кинетические характеристики горения смесей составов $2\text{Ti} - 1,5\text{Al} - 1\text{C}$, $3\text{Ti} - 2\text{Al} - 1\text{C}$, $3\text{Ti} - 1\text{Al} - 2\text{C}$, $3\text{Ti} - 2,3\text{Al} - 2\text{C}$. Для этого была использована модельная установка, полностью имитирующая камеру для СВС-экструзии, в

которую загружались таблетки массой 70 г, диаметром 30 мм и высотой 46 мм. Для оценки температуры горения смесей к таблеткам присоединялись термопары ВР 5/20: для составов 3Ti-1Al-2C и 3Ti-2,3Al-2C по двухконтактной схеме, для 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C – по трехконтактной. В качестве теплоизоляции таблеток использовался асбест толщиной 1,5 мм. Для каждой из систем проводилось по пять экспериментов, и далее высчитывали средние значения всех измеренных температур и скоростей горения. На рисунке 34 представлены наиболее характерные виды термограмм измеренных температур для каждой из серии экспериментов, соответствующие итоговой средней температуре горения.

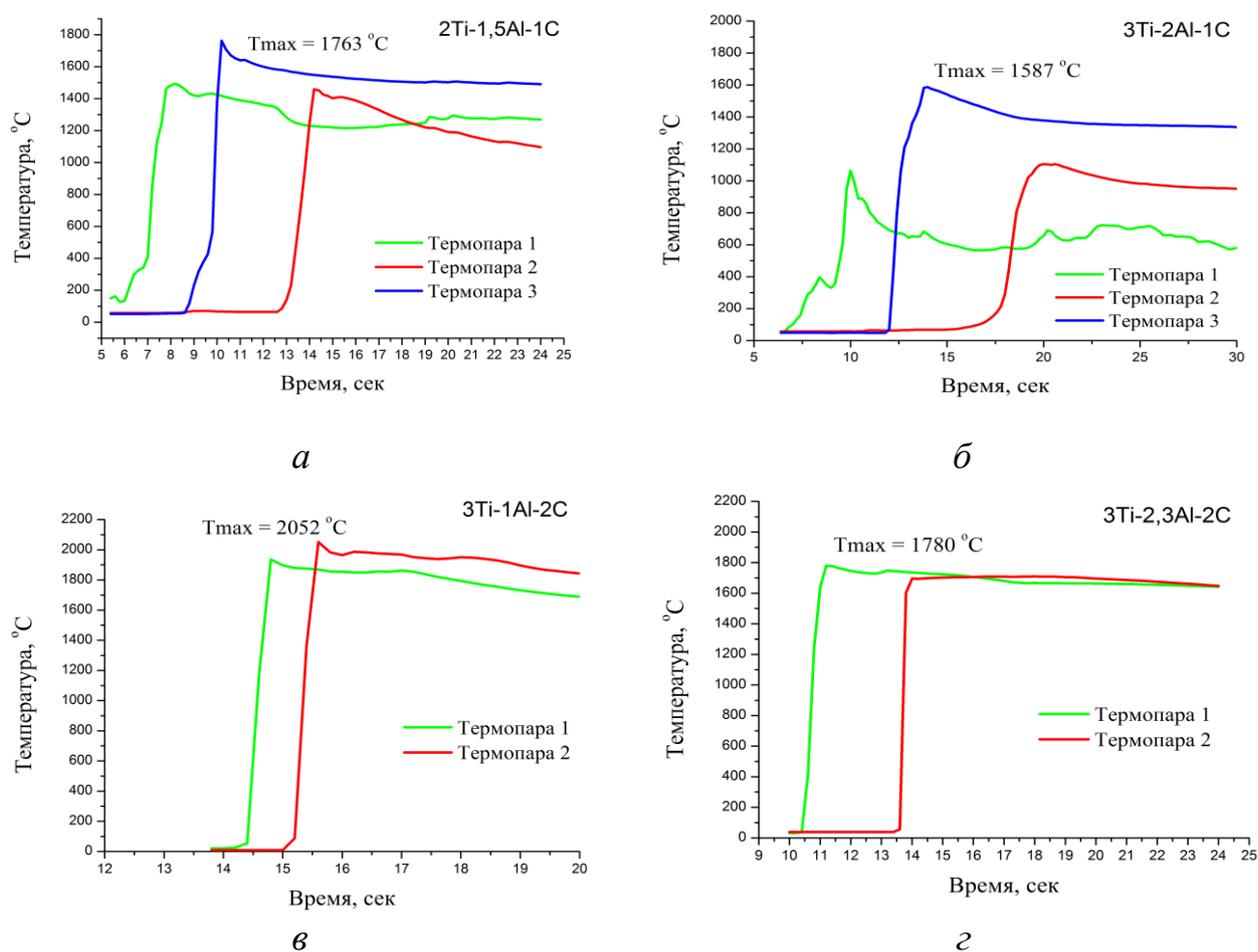


Рисунок 34 – Термограммы измеренных температур горения при СВС на модельной установке ТЕСТ для различных систем Ti-Al-C

По трехточечному методу термопарных измерений были проведены эксперименты для систем, задействованных в изучении фазообразования материала. Для системы 2Ti-1,5Al-1C максимальная средняя температура внутри

таблетки составила ~ 1750 °С, для 3Ti-2Al-1C – 1600 °С, рисунок 34 а, б соответственно. Несмотря на достаточное количество титана, температура горения системы 3Ti-2Al-1C практически на 200 °С меньше, чем в первом случае, что, по-видимому, связано со значительно меньшим количеством свободного углерода в шихтовой заготовке. Как видно из представленных термограмм, наибольшей экзотермичностью обладает система 3Ti-1Al-2C, представленная на рисунке 34 в, для которой среднее значение измеренной температуры составило ~ 2050 °С. Такие данные подтверждают тот факт, что с увеличением доли титана растет температура горения и, как следствие, скорость горения систем на основе МАХ-фаз, что говорит о преобладающей роли взаимодействия титана и углерода с точки зрения тепловыделения на начальном этапе реакции фазообразования. Если же в данной базовой системе с целью увеличения пластичности и полноты выдавливания увеличить количество алюминия до соотношения 3Ti-2,3Al-1C, то максимально зарегистрированная температура горения уменьшится до значений 1750-1780 °С, рисунок 34 г что согласуется с термодинамическими расчетами.

По результатам проведения данной серии экспериментов, используя данные о расстоянии между термопарами и времени прохождения фронта волны горения были определены скорости горения для каждой из вышеприведенных систем, сводный результат которых представлен в таблице 10.

Таблица 10. Температуры и скорости горения некоторых систем на основе системы Ti-Al-C

Ti-Al-C	$T_{гор}$, °С	$V_{гор}$, мм/сек
2-1,5-1	1763	7,2
3-2-1	1587	4,1
3-1-2	1994	6,7
3-2,3-2	1735	4,8

Отдельно, для верификации полученных результатов и для наглядного представления температурных и кинетических зависимостей от процентного

содержания титана были проведены эксперименты по измерению температур и скоростей горения для смесей базовой системы 3Ti-1Al-2C: 3Ti-1Al-2C, 3Ti-1,5Al-2C, 3Ti-2,3Al-2C, результирующий график представлен на рисунке 35.

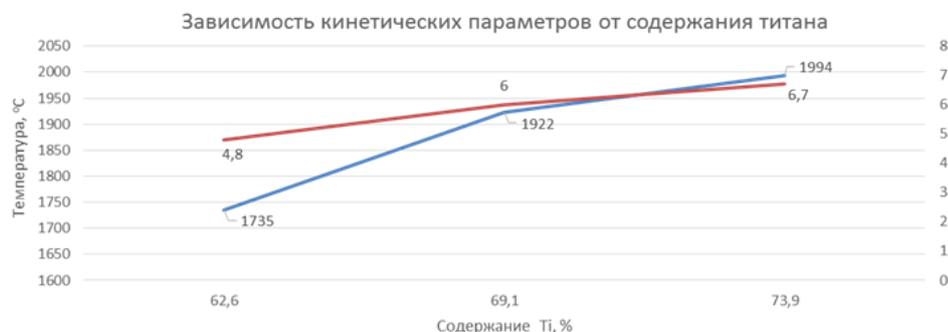


Рисунок 35 – График зависимостей температур и скоростей горения систем на основе 3Ti-1Al-2C от процентного содержания титана

Как наглядно видно из рисунка, чем выше содержание титана, тем выше кинетические и термодинамические параметры. Однако, не следует забывать, что при критическом уменьшении количества алюминия в смеси пластичность материала может значительно снизиться, и с определенного значения перестать экструдироваться через формующую матрицу вовсе. В таблице 11 представлены результаты данной серии экспериментов.

Таблица 11. Характеристики горения базовой системы 3Ti-1Al-2C в зависимости от содержания титана

Ti-Al-C	Ti, масс %	T _{гор.} , °C	V _{гор.} , мм/сек
3-2,3-2	62,6	1735	4,8
3-1,5-2	69,1	1763	6,3
3-1-2	73,9	1994	6,7

Стоит отметить, значения скоростей и температур из данной серии хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в предыдущей серии, представленной в таблице 10 для тех систем, которые совпадают по стехиометрическому составу.

4.3 Изучение формруемости систем Ti – Al – C

Для успешного проведения экспериментов по СВС-экструзии длинномерных образцов необходимо было провести оценки формруемости и времени живучести синтезированных образцов представленных выше систем на основе метода свободного СВС-сжатия. Данный подход позволяет предварительно определить оптимальные интервалы времен задержки для каждой из систем, оптимальные давления прессования, а также оценить ширину интервалов времен живучести с целью успешного попадания в них при проведении процесса СВС-экструзии. Основным критерием, по которому определяется формруемость материала, является степень деформации, которая рассчитывается по формуле:

$$\Psi = (S_k - S_n) / S_k \quad (17)$$

- где S_k – площадь горизонтального сечения деформированного СВС-материала;
- S_n – площадь горизонтального сечения исходной шихтовой заготовки.

Общая схема метода свободного СВС-сжатия представлена на рисунке 36:

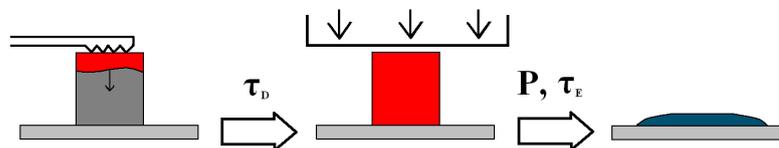


Рисунок 36 – Общая схема свободного СВС-сжатия

Пластичный после прохождения волны горения материал подвергался одноосному сжатию под плунжером прессы усилием 7,5 МПа на стальной подложке из стали 3 толщиной 3 мм. В эксперименте использовались шихтовые заготовки равной высоты и диаметра ($d = 30$ мм, $l = 30$ мм), поскольку такие геометрические параметры являются наиболее благоприятными с точки зрения степени деформации материала при использовании данного метода и предоставляют наиболее релевантные результаты эксперимента [112].

На рисунке 37 представлены результаты проведения экспериментов по методу свободного СВС-сжатия для систем на основе МАХ-фазы составов 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-2C, которые были выбраны как

перспективные стехиометрические соотношения по результатам термодинамических и кинетических исследований.

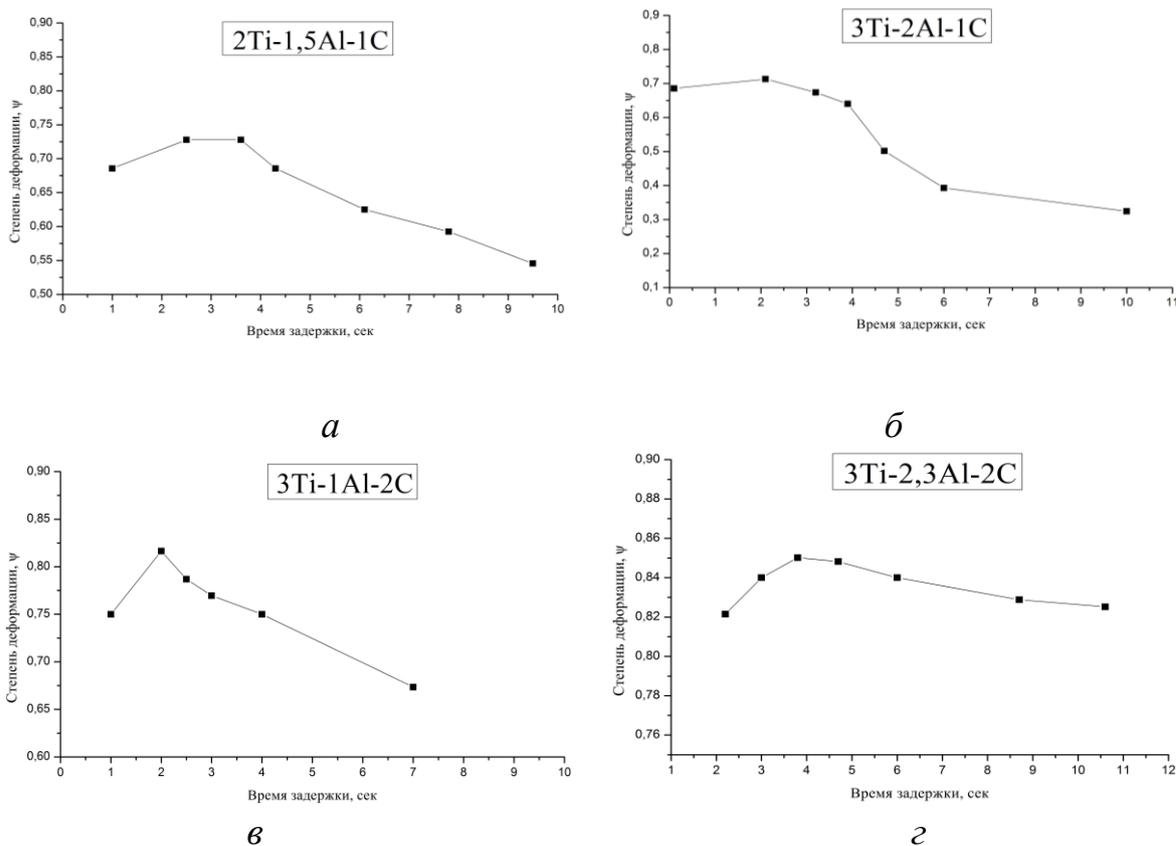


Рисунок 37 – Результаты оценки времен живучести методом свободного СВС-сжатия

Как следует из приведенных диаграмм, формуемость, т.е. мера формоизменения синтезированного образца носит экстремальный характер в зависимости от времени задержки, что напрямую связано с макропластическим течением синтезированного СВС-методом материала. Из экспериментальных данных видно, что наибольшая эффективная пластичность достигается через несколько секунд после прохождения волны горения, однако для различных стехиометрических соотношений значение этого времени различно. Например, для системы 3Ti-2,3Al-2C время достижения максимальной пластичности составляет 2,5 секунды, после которых в течение еще 2,5 секунд живучесть материала держится на плато. В течение последующих 6 секунд происходит резкое остывание материала из-за теплоотвода, уменьшение макропластичности и, как следствие,

резкое снижение формуемости синтезированного образца, рисунок 37, а. В то же время, в системе 3Ti-1Al-2C, в которой содержание алюминия критически низко по сравнению с другими смесями, плато максимальной живучести практически отсутствует, вырождаясь в экстремум, который к тому же достигается крайне быстро (менее 2 секунд) из-за высокой экзотермичности смеси, рисунок 37, в. Такое поведение формуемости данной системы можно объяснить тем, что за макропластичное течение материала при синтезе в большей мере отвечает алюминий, выступая в роли агента скольжения при пластической деформации в момент приложения нагрузки.

Выводы из главы 4:

- На основе существующих математических моделей тепловых режимов СВС-процессов были исследованы температурные поля в материале образца, находящегося в цилиндрической пресс-форме в теплоизоляторе, а также в экструдированном стержне в зависимости от различных технологических параметров процесса (времени задержки, скорости перемещения плунжера пресса, температуры подогрева различных зон оборудования, толщины теплоизоляции и др.). В результате моделирования даны рекомендации по определению области оптимальных значений технологических параметров, при которых полнота выдавливания изделий максимальна, а распределение температуры и плотности по объему материала однородно, что является существенным фактором на пути к получению бездефектных однородных электродов методом СВС-экструзии.
- Исследовано влияние соотношения исходных компонент шихты на такие характеристики СВС-экструзии, как скорость и температура горения. Установлено, что с увеличением доли титана растет температура горения и, как следствие, скорость горения систем на основе МАХ-фаз, что говорит о преобладающей роли взаимодействия титана и углерода с точки зрения тепловыделения на начальном этапе реакции фазообразования. Измерены скорости и температуры горения на модельной установке для систем 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-2C в реальных условиях протекания процесса СВС-экструзии.

- Для вышеприведенных систем экспериментально определены закономерности формуемости материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-S методом свободного СВС-сжатия. С целью оптимизации технологического процесса получения длинномерных изделий большой длины ($l > 100$ мм) и большого диаметра ($d = 8-10$ мм) найдены интервалы времени живучести, установлено время задержки после синтеза, через которое материал обладает максимальной способностью к пластическому деформированию. Такой фундаментальный подход значительно облегчает задачу экспериментального определения технологических параметров при экспериментах по СВС-экструзии.

Глава 5. Разработка технологического процесса СВС-экструзии объемных длинномерных изделий большого диаметра на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C, изучение свойств полученных изделий

Ранее в работах [135, 136, 137] были разработаны основные конструктивные параметры прессовой оснастки для получения компактных длинномерных изделий небольшого диаметра из тугоплавких труднодеформируемых неорганических материалов. Экструзионная пресс-форма в общем случае состоит из следующих основных элементов: контейнера, пуансона, матрицы, крышки и иницирующего устройства. Двухслойный контейнер пресс-формы выполнен разборным, внутренняя часть которого состоит из трех секций, обеспечивающих удобство извлечения экструдированного изделия без внешнего воздействия на него. Материалом для разборных секций выбрана сталь 40ХН, из нее же сделан и полый шток, наружная часть выполнена из стали 45. Контейнер скрепляется при помощи навинтной гайки, имеющей пазы для фиксации верхней крышки, что сделано для лучшей механической прочности и стойкости к термоударам по сравнению с монолитной конструкцией. Кроме того, такая конструкция позволяет отводить выделяющиеся при горении примесные газы в зазоры между секциями по всей высоте образца.

5.1 Определение основных групп технологических параметров процесса СВС-экструзии изделий большого диаметра на основе МАХ-фазы

Для определения конструктивных параметров технологической оснастки при проведении СВС-экструзии были проведены первые эксперименты на диаметре выходного отверстия матрицы 4 и 5 мм. Образцы экструдировались при массе исходной заготовки 30 г, температура составляла 25°C. Однако, образцы были получены с большими дефектами на поверхности, с утолщением к заходной части образца и сечением в виде овала. При использовании матрицы высотой 20 мм и углом 120° явно выражена дефектность поверхности. При использовании угла 180°

матрицы дефектность несколько сокращается, однако сужение к заходной части остается, как показано на рисунке 38.



Рисунок 38 – Экструдированный образец с высотой матрицы $h = 20$ мм, углом 120° , в отсутствие внешнего подогрева

Увеличение высоты матрицы до 30 мм с соответствующим увеличением длины формующего пояса не привело к устранению утолщения к заходной части и дефектности поверхности, поэтому последующие эксперименты проводили с использованием направляющего калибра и кварцевой трубки диаметром больше диаметра выходного отверстия матрицы с целью удаления сужения заходной части [140]. Применение калибра сократило дефектность поверхности, сужение также сократилось, однако появилось искривление. Также был применен нагрев исходной таблетки до 100°C с целью увеличения экзотермичности реакции исходных компонент, однако такой нагрев незначительно повлиял на макроструктуру образцов, дефектность поверхности осталась на прежнем уровне.

Стоит отметить, что использование калибра больше диаметра выходного отверстия матрицы приводит к искривлению экструдированного стержня. Это происходит из-за того, что при выходе материала из отверстия матрицы он движется в направлении стенки калибра (кварцевой трубки), упирается в нее и под действием давления плунжера пресса начинает движение в обратном направлении, в результате образуется искривление, как показано на рисунке 39.

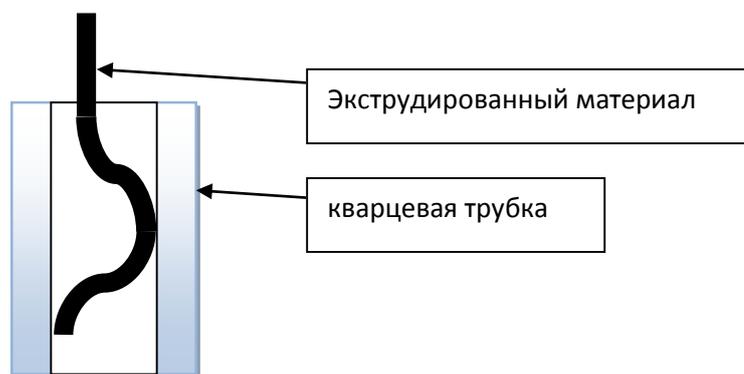


Рисунок 39 – Схема движения экструдированного материала

При использовании кварцевых трубок диаметром, равным диаметру отверстия матрицы, удалось добиться отсутствия искривления и уменьшения дефектов на поверхности, при этом угол конусной части равнялся 180° , высота 15 мм. При СВС-экструзии материалов состава $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$ через формующую матрицу диаметром 5 мм, угле конусной части 180° и высоте 15 мм, удалось получить стержни до 130 мм без дефектов с гладкой поверхностью, рисунок 40.



Рисунок 40 – Фото экструдированных образцов состава $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$ с высотой матрицы $h = 15$ мм, углом 180° , в отсутствие внешнего подогрева

Как видно из рисунка, при использовании калибра с диаметром, равным диаметру выходного отверстия, искривление экструдированного стержня значительно уменьшилось, а выходное отверстие матрицы с прямым углом на выходе позволило получить образцы длиной более 100 мм без видимых дефектов.

Однако, в ходе проведения первых экспериментов по экструзии материала через матрицу с $d = 10$ мм из шихтовых заготовок массой 70 г были выявлены конструктивные недостатки приведенной выше пресс-формы. Под воздействием давления материал, из которого были изготовлены пуансоны дал трещины, в результате чего штоки пуансонов либо отламывались, либо искривлялись, что приводило к невозможности их дальнейшей эксплуатации. На рисунке 41 представлены фотографии сломанных пуансонов.



Рисунок 41 – Фотографии сломанных пуансонов

Были предложены рекомендации по конструкторскому исполнению пуансона, в результате которых его прочность на изгиб увеличилась. В нижней части штока, прилегающей к основанию, сделано утолщение, снижающее механическое напряжение материала. Такое решение, представленное на рисунке 42, позволило в дальнейшем при выдавливании синтезированного материала избежать поломок пуансона. Верхняя крышка также изготовлена из стали 40ХН, имеет штифты для смыкания с контейнером.

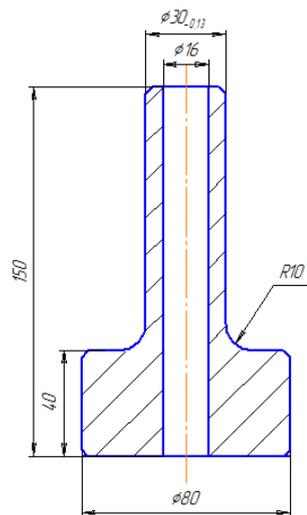


Рисунок 42 – Схема и общий вид модернизированного штока

Конфигурация используемых матриц, предложенная для реализации процесса СВС-экструзии, изображена на рисунке 43. Переменными параметрами являются угол конической части матрицы, диаметр выходного сечения и высота калибрующего пояска. Были изготовлены матрицы с различными геометрическими параметрами и из различных материалов (сталь 40ХН, сталь 3, сталь 40 и сталь 45) для определения оптимальных режимов процесса экструзии, которые позволили бы добиться наилучшей воспроизводимости получения изделий данным методом.

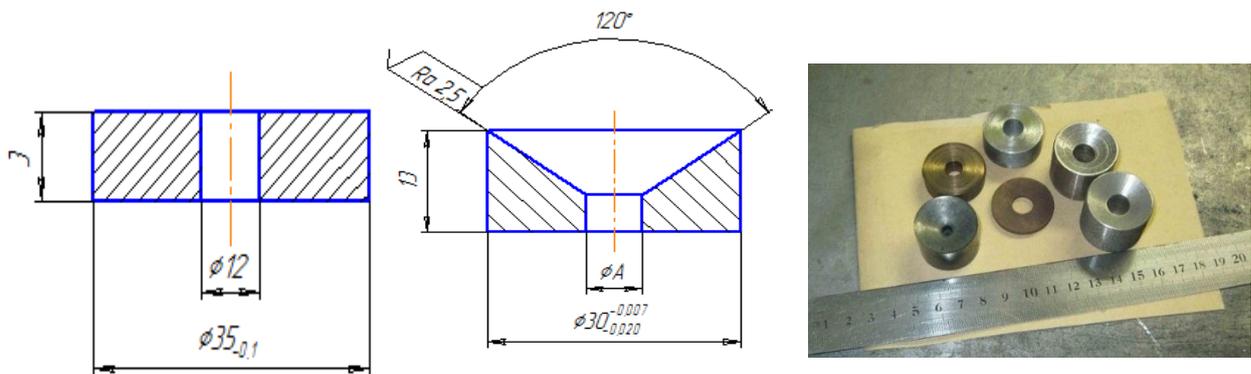


Рисунок 43 – Матрицы, используемые при СВС-экструзии

Также, в экструзионной пресс-форме использовались направляющие калибры, которые помещались в шток, рисунок 44.



Рисунок 44 – Направляющий калибр, кварцевая трубка

Внутренняя часть калибра представляет собой трубку из кварцевого стекла диаметром 12 и 14 мм, которая должна исключать схватывание выдавливаемого материала со стенками калибра, а также выступать в роли дополнительного теплоизолятора.

Ранее в работах [138, 139] было установлено, что процесс СВС-экструзии зависит от многих технологических параметров, среди которых выделяются: время задержки, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса, геометрия матрицы. Опираясь на эти данные, была начата серия экспериментов по отработке технологических режимов СВС-экструзии изделий большого диаметра на основе Ti-Al-C различных составов, в результате чего были выбраны ориентировочные области их оптимальных значений. Первые эксперименты по получению методом СВС-экструзии образцов с размерами \varnothing 8-10 мм x 100 мм проводились на системе 3Ti-1Al-2C, из которой ранее были получены и испытаны длинномерные образцы малых диаметров \varnothing 3-4 мм и длиной до 400 мм [123]. Именно на основе этой системы ожидался максимальный выход продукта целевой фазы Ti_2AlC . Образцы имели некоторые искривления и дефекты, поэтому важной задачей на первом этапе данной части работы стало выявление конструктивных недостатков используемой пресс-формы и определение оптимальных режимных параметров процесса СВС-экструзии с целью их устранения, а также подготовка чертежей новой пресс-оснастки для обеспечения полного и качественного выхода продукта. Состав исходной смеси приведен в таблице 12.

Таблица 12. Состав исходной смеси порошков первой серии экспериментов, % масс.

Ti	Al	C
73	15	12

Одним из важнейших технологических режимных факторов является время задержки прессования τ_3 - интервал между иницированием горения и началом приложения давления. Физический смысл этой характеристики - время выхода реологических свойств материала на оптимальный уровень для сдвигового деформирования при уплотнении и выдавливании. Зависимость длины экструдированных стержней от времени задержки носит характерный экстремальный характер, что было подтверждено первой серией экспериментов на модельной системе 3Ti-1Al-2C, представленной на рисунке 45.

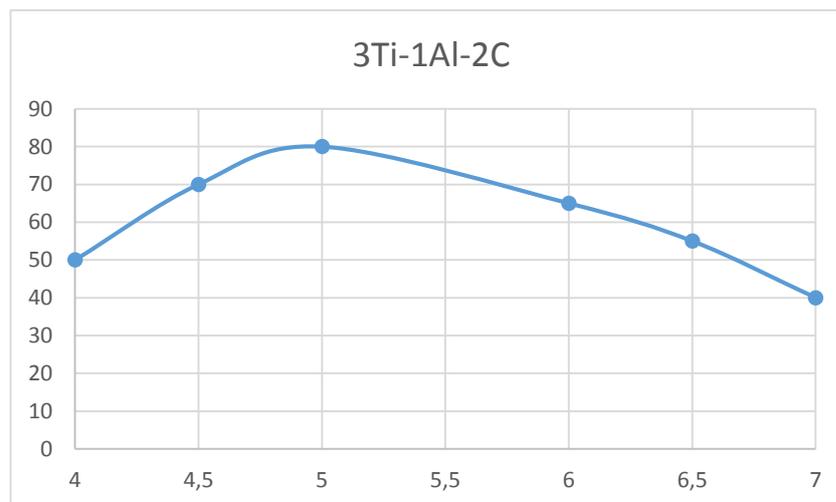


Рисунок 45 – Зависимость длины экструдированных стержней L от времени задержки τ_3

Установлено, что оптимальным временем задержки для данной системы является $\tau_3 = 4,5 - 5,5$ с, при которых длина экструдированных стержней достигает 80 мм. При малых временах задержки ($\tau_3 < 4,5$ с) синтезированный материал не успевает консолидироваться и выдавливается в виде порошка твердой основы и непрореагировавших исходных компонентов. При $\tau_3 > 5,5$ с полнота выдавливания (длина экструдированных стержней) снижается, поскольку синтезированный

материал остывает, и экструзия проходит вне пластичного состояния, что означает выход из зоны времени живучести материала. Безусловно, время задержки в этом эксперименте (и далее) носит несколько условный характер, ведь для шихтовых заготовок разной массы и высоты одно и то же оптимальное время задержки будет иметь различные значения. Предполагается, что нам известно время прохождения волны горения через таблетку определенной массы, плотности и высоты, поэтому время задержки включает и эту составляющую. Таким образом, полученные времена задержки как технологические параметры имеют отношение к конкретным геометрическим параметрам шихтовых заготовок, однако при необходимости, зная время горения таблетки, его нетрудно вычислить для любых других шихтовых заготовок.

Другим существенным фактором, влияющим на полноту выхода конечного продукта, является скорость выдавливания. Для определения оптимального значения этого параметра было взято $\tau_3 = 5$ с, остальные параметры фиксировались для чистоты эксперимента. При малых величинах скорости (менее 50 мм/с) материал успевает остыть в пресс-форме, и величина выдавленной части не превышает 45 мм, как показано на рисунке 46. В данном случае более половины синтезированного материала по массе остается в пресс-остатке. С увеличением скорости плунжера растет полнота выдавливания материала и, как следствие, длина экструдированных стержней. Уже при превышении скорости в 100 мм/с нарушается нормальный режим экструзии и продукт выдавливается в виде отдельных, плохо скомпактированных кусков или порошка, т.е. материалу не хватает времени для консолидирования. Таким образом при скорости перемещения плунжера пресса 100 мм/с удалось получить стержни длиной 90 мм.

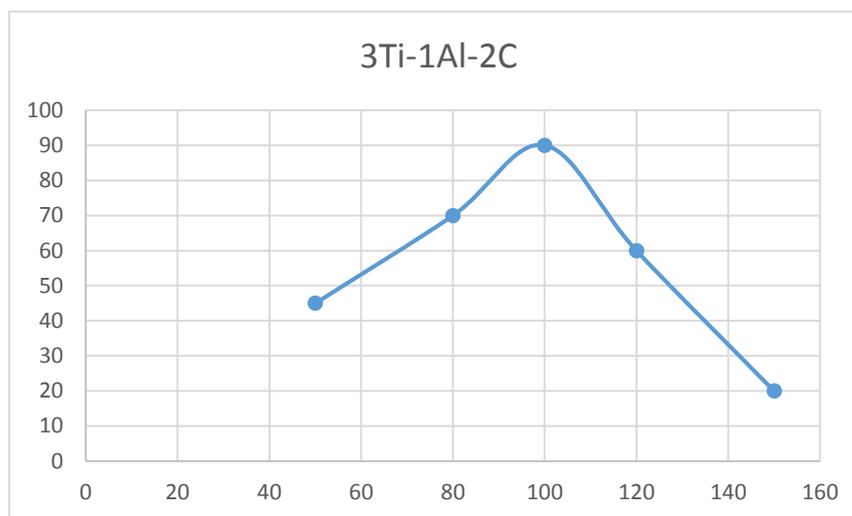


Рисунок 46 – Зависимость длины экструдированных стержней L от скорости перемещения плунжера пресса

Значение скорости перемещения плунжера, равное 100 мм/с было установлено как оптимальное в большинстве последующих экспериментов, поскольку чем выше это значение, тем менее при прочих равных будет выражен теплоотвод от шихтовой заготовки к пресс-форме, что благоприятно скажется как на времени живучести синтезированного материала, так и на дисперсности и однородности микроструктуры готового изделия, и величина эта ограничена в росте исключительно началом уменьшения длины экструдированных стержней.

Давление прессования также влияет на процесс СВС-экструзии, который интенсифицируется при росте давления, что играет положительную роль из-за непрерывного остывания материала и его стремления к выходу из предела живучести. Ограничивая давление сверху, мы прерываем процесс на разных стадиях. Факт насыщения зависимости длины экструдированного материала от давления прессования при неполном выдавливании можно объяснить потерей живучести материала в пресс-остатке. Таким образом при давлениях плунжера пресса более 10 МПа длина экструдированных стержней не изменяется. Отметим важный факт, что для осуществления экструдирования необходимы достаточно низкие давления, что представлено экспериментальной зависимостью, приведенной на рисунке 47.

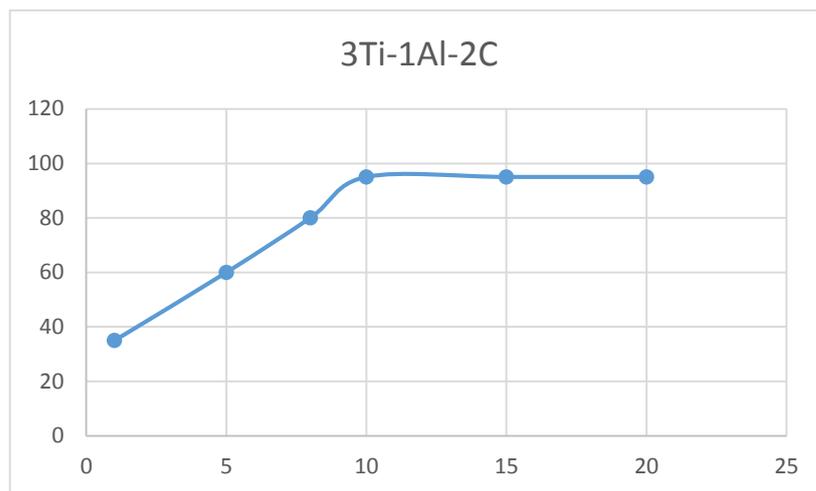


Рисунок 47 – Зависимость длины экструдированных стержней от давления прессования

На рисунке 48 приведена фотография полученных стержней на основе МАХ-фазы состава $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$ диаметром 10 мм, которые были получены при различных сериях экспериментов. Тем не менее, в каждой из серий использовался сложносоставной калибр, состоящий из стальной и кварцевой трубок, предварительный нагрев пресс-формы и шихтовых заготовок до $300\text{ }^\circ\text{C}$, а также набор специальных заглушек из асбестовой бумаги, меди и алюминия.



Рисунок 48 – СВС-электроды состава $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$

Таким образом, варьируя технологическими и конструктивными параметрами СВС-экструзии, изучая их влияние на длину и качество экструдированных стержней, были установлены оптимальные параметры: время задержки, давление прессования, скорость перемещения плунжера прессы, угол

конусной части матрицы, длина формующего пояса матрицы для следующих составов: 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-2Al-2C, 3Ti-1,25Al-1C, 2Ti-2Al-C, 3Ti-2,5Al-2C, 3Ti-1,8Al-1C, 3Ti-1,6Al-1C. Эти параметры не приведены в силу их конфиденциальности (согласно договору № 9110R233 от 29 апреля 2014 г. с ООО «Русал ИТЦ»). На рисунке 49 представлен образец состава 3Ti-1Al-2C диаметром 10 мм и длиной более 100 мм.



Рисунок 49 – Общий вид экструдированного образца состава 3Ti-1Al-2C, d=10 мм

На рисунке 50 приведены некоторые фотографии полученных стержней из различных составов диаметром 8 и 10 мм.



Рисунок 50 – Общий вид экструдированных образцов различных составов

5.2 Изучение микро- и макроструктуры экструдированных стержней большого диаметра различных стехиометрических составов

Следующим этапом в данной части работы стало исследование экструдированных стержней по таким физико-химическим параметрам, как фазовый состав, микро- и макроструктура, плотность и пористость стержней. Для этих целей были отобраны образцы экструдатов, которые показали наилучшие характеристики формуемости и температуры горения и которые, как следствие, наиболее восприимчивы к воздействию интенсивной пластической информации, что и подтвердили проведенные эксперименты по СВС-экструзии. Такими образцами стали электроды на основе стехиометрических соотношений 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-2Al-1C. Для всех составов проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов, определена доля МАХ-фазы в готовом продукте, исследована дисперсность зерен основной и примесной фаз на сканирующем электронном микроскопе, установлены значения гидростатической и теоретической плотностей, закрытой пористости и микротвердости.

В первую очередь были измерены физические характеристики экструдированных стержней для системы 2Ti-1,5Al-1C, которые приведены в таблице 13.

Таблица 13. Измеренные физические характеристики системы 2Ti-1,5Al-1C

Гидростатическая плотность, г/см ³	Теоретическая плотность, г/см ³	Закрытая пористость, %	Удельное электросопротивление при комнатной температуре
4,2-4,3	4,4	5-7	18-19 мкОм*см

Был изучен фазовый состав экструдированных стержней диаметрами 5, 8 и 10 мм. На основе рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что диаметр стержней влияет на фазовый состав полученных СВС-электродов, что происходит вследствие различной скорости охлаждения экструдата после процесса синтеза при нахождении его в прессовой оснастке, т.е., оказывает влияние масштабный фактор. Так, как видно из рисунка 51, для стержней диаметром 5 мм характерный фазовый

состав представляет собой наличие МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , алюминида титана $TiAl_3$ и карбида титана TiC , при этом пики фазы Ti_2AlC находятся на уровне фона.

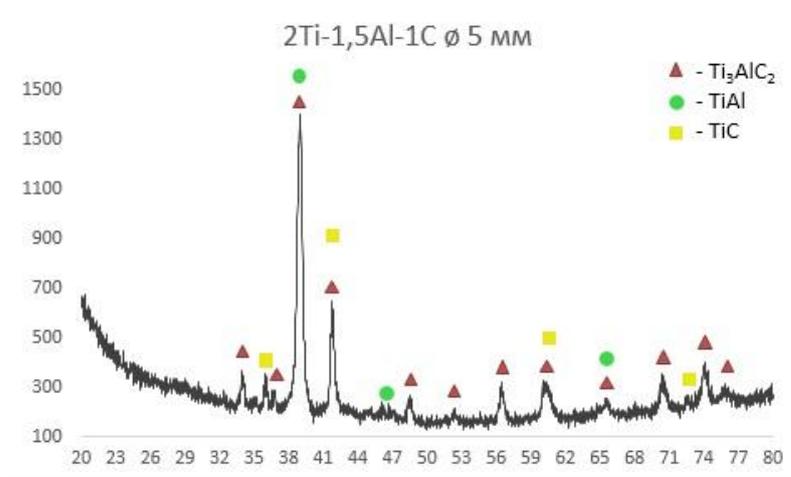


Рисунок 51 – РФА экструдированного стержня 2Ti-1,5Al-1C, диаметр 5 мм

Для диаметра 8 мм также были обнаружены фазы Ti_3AlC_2 , $TiAl_3$ и TiC со следами Ti_2AlC , однако при этом интенсивность пиков карбида титана оказалась значительно меньше и находилась на уровне фона, как показано на рисунке 52.

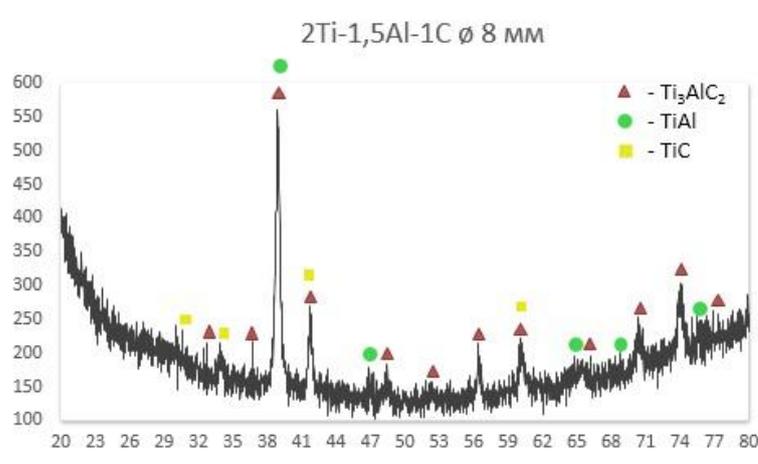


Рисунок 52 – РФА экструдированного стержня 2Ti-1,5Al-1C, диаметр 8 мм

При увеличении диаметра формирующей матрицы до 10 мм наблюдалась следующая картина фазового состава экструдированных образцов. Поскольку температура образования МАХ-фазы составляет 1300-1500 °С, увеличение времени нахождения экструдированного материала в этом температурном интервале в большей степени способствует образованию МАХ-фазы. При больших

габаритах экструдированных стержней теплопровод менее выражен, чем для стержней меньшего диаметра, что и обеспечивает более полное образование МАХ-фазы. Таким образом с целью снижения карбидных включений, характерных для данного класса соединений, необходимо увеличивать габариты экструдированных стержней. В данном случае в экструдированном стержне были обнаружены фазы Ti_3AlC_2 , $TiAl_3$ и следы Ti_2AlC , при этом карбид титана не обнаружен, рисунок 53.

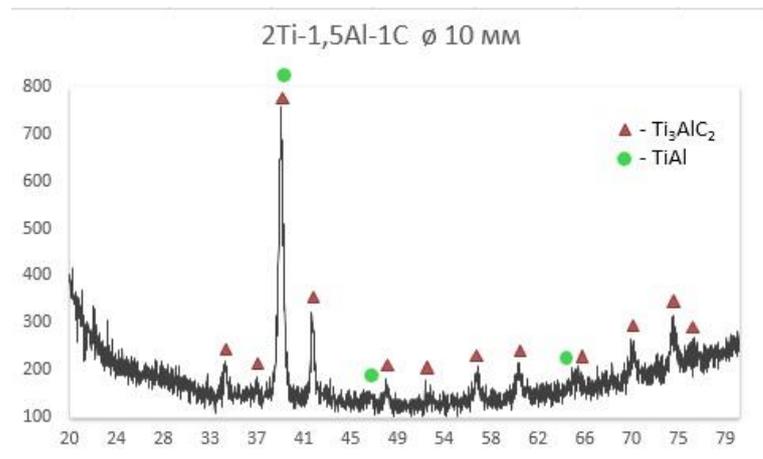


Рисунок 53 – РФА экструдированного стержня 2Ti-1,5Al-1C, диаметр 10 мм

Ниже, в таблице 14, представлен сводный результат по количеству структурных составляющих в экструдированных образцах различных диаметров стехиометрического состава 2Ti-1,5Al-1C.

Таблица 14. Содержание TiC в зависимости от диаметра изделия для системы 2Ti-1,5Al-1C

d, мм	% фаз		
	Ti_3AlC_2/Ti_2AlC	TiC	$TiAl_3$
5	83/-	8	9
8	69/7	6	18
10	89/1	-	10

Все полученные образцы имеют характерную структуру для материалов на основе МАХ-фазы: пластинчатые вытянутые зерна Ti_3AlC_2 распределены в матрице алюминид титана $TiAl_3$. В случае стержней меньших диаметров, в данном случае это 5 и 8 мм, можно встретить округлые зерна карбида титана, количество которых, впрочем, невелико и не превышает нескольких процентов по массе, что отчетливо видно на СЭМ изображении образца диаметром 8 мм, которое снято со шлифа средней части экструдата. Энергодисперсионный анализ подтверждает наличие фазы карбида титана, что отражено в спектре 2, представленном на рисунке 54.

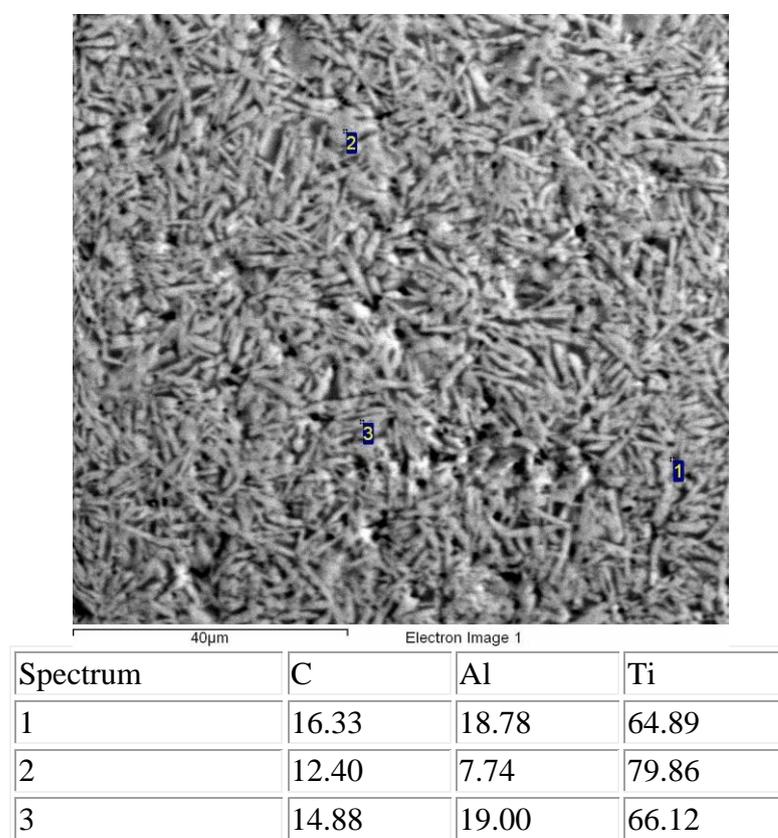


Рисунок 54 – СЭМ экструдированного образца 2Ti-1,5Al-1C и его рентгеноспектральный анализ, диаметр 8 мм

В характеристическом изображении элементов на рисунке 55 видно, что темные области соответствуют алюминию, и при сопоставлении с результатами РФА можно утверждать, что это алюминид титана. Также наблюдается четкая граница раздела между Ti_3AlC_2 и $TiAl_3$.

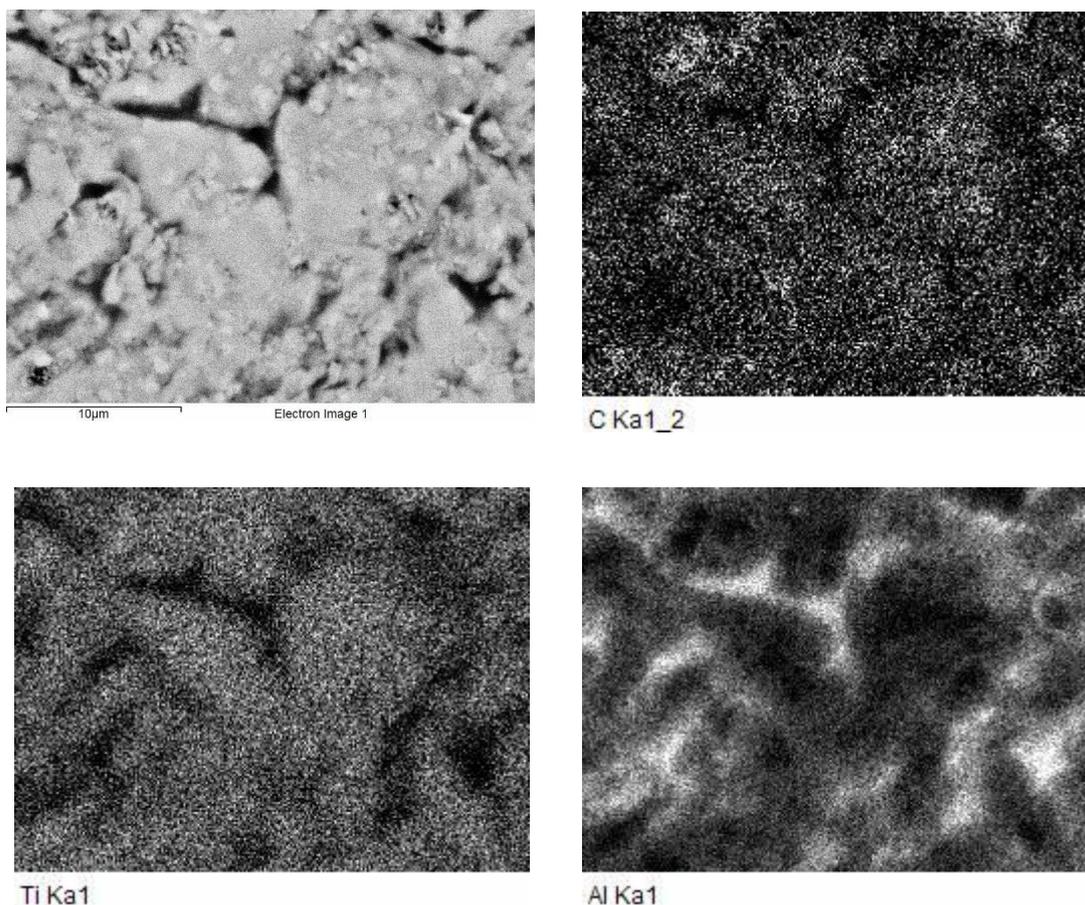


Рисунок 55 – СЭМ экструдированного образца 2Ti-1,5Al-1C и изображение элементов в характеристическом виде, диаметр 8 мм

Были изучены микроструктуры экструдированных стержней в центральной и периферийной частях. Микроструктуры в обоих из них практически схожи: пластинчатые зерна МАХ-фазы расположены в матрице алюминиды титана. Можно отметить некоторое укрупнение размера зерен в центральной части стержня, не более чем на 10%, что объясняется более медленным остыванием этой части образца после синтеза. Также отчетливо видно из представленного сравнения, что в обоих случаях доля алюминиды титана не превышает нескольких процентов от общего объема структурных составляющих, что позволяет заявлять о достаточном количестве МАХ-фазы даже при диаметре формующей матрицы 8 мм, и что не маловажно, можно утверждать о равномерном распределении структурных составляющих по сечению экструдированного образца, рисунок 56.

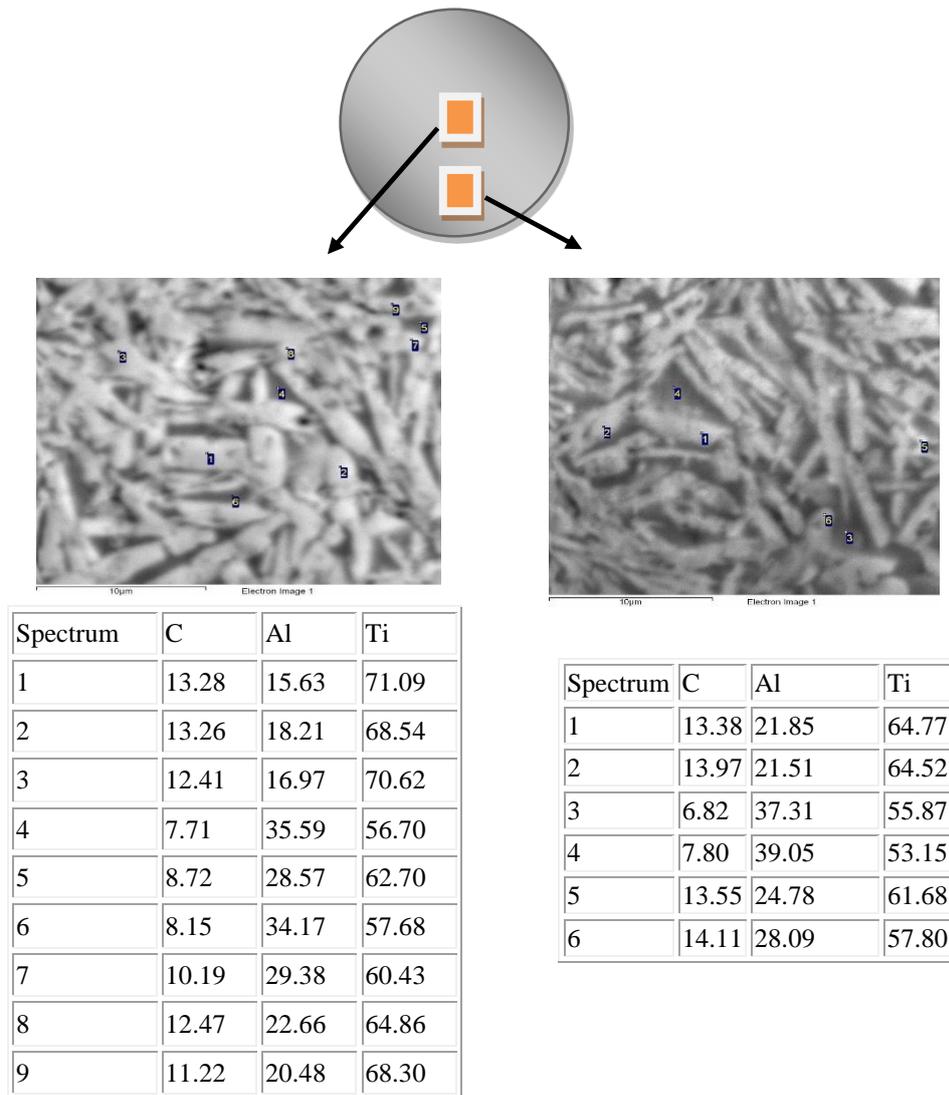


Рисунок 56 – СЭМ образца 2Ti-1,5Al-1C и рентгеноспектральный анализ образца, диаметр 8 мм

Как видно из СЭМ изображений для стержней диаметром 10 мм, карбидные зерна на них не обнаружены, что соответствует результатам РФА. Здесь структура синтезированного материала отображается практически однофазной, что говорит о невозможности наведения четкого контраста. Это связано с тем, что интерметаллидная фаза и МАХ-фаза имеют схожие характеристики плотности и дисперсности, таким образом между ними затруднительно обнаружить различия на готовом изображении, рисунок 57.

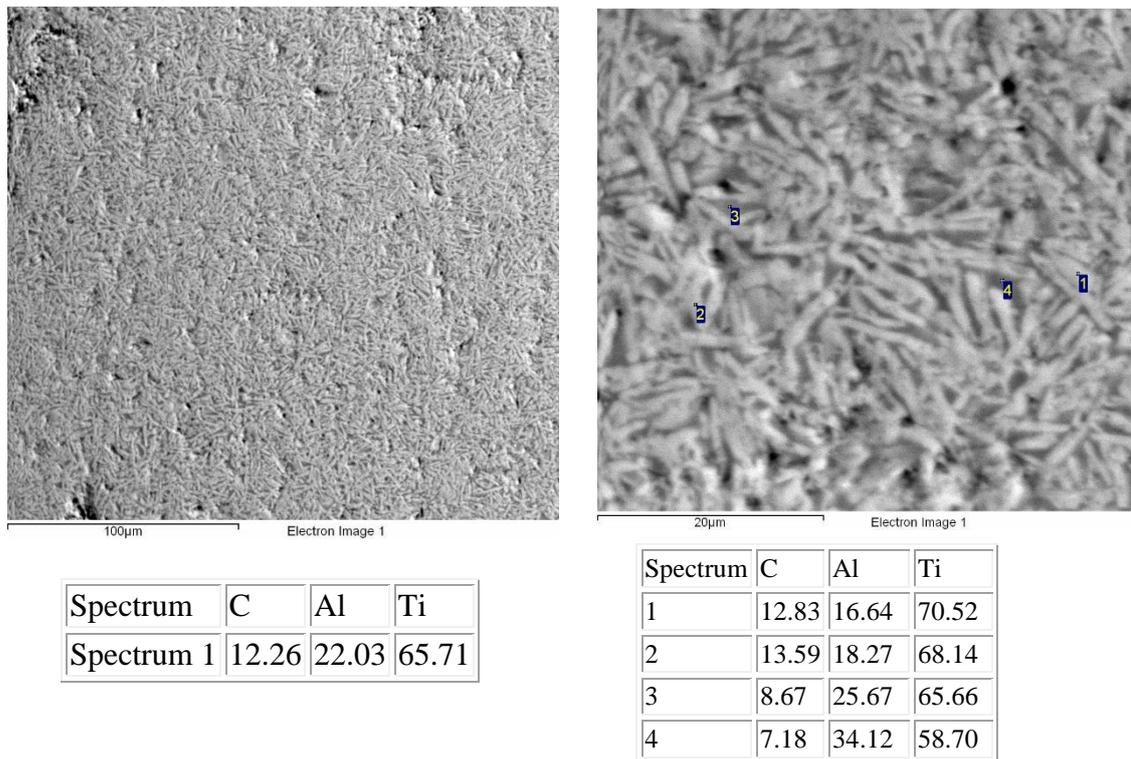


Рисунок 57 – СЭМ образца состава 2Ti-1,5Al-1C и рентгеноспектральный анализ, диаметр 10 мм

Результаты измерения микротвердости образцов различных диаметров при нагрузке 50 г методом Виккерса по сечению (5 замеров) приведены в таблице. Для материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C без посторонних примесей, особенно твердых зерен карбида титана, микротвердость составляет 400 - 450 кг/мм². Из таблицы 15 видно, что полученные материалы практически не содержат карбидных примесей. Также отметим, что разброс измеренных значений микротвердости составляет не более 5 – 14 %, что говорит о равномерно распределенных составляющих в синтезируемых материалах после СВС-экструзии.

Таблица 15. Микротвердость МАХ-фазы в экструдированных образцах различных диаметров состава 2Ti-1,5Al-1C

Образец	Hv, кг/мм ²
состав 2Ti-1,5Al-1C, диаметр 5 мм	462, 487, 475, 460, 482
состав 2Ti-1,5Al-1C, диаметр 8 мм	447, 412, 432, 417, 423
состав 2Ti-1,5Al-1C, диаметр 10 мм	396, 328, 380, 396, 380

При сравнении образцов, полученных методом СВС-экструзии и СВС-прессованием установлено, что процессы фазо- и структурообразования отличаются [141]. Образцы состава 2Ti-1,5Al-1C, полученные методом СВС-прессования состоят из преимущественно из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 (~89 масс. %), карбидных включений TiC (~7 масс. %) и интерметаллида $TiAl_3$ (~4 масс. %). При СВС-экструзии, за счет интенсивного высокотемпературного деформирования, растворение карбидных зерен в матрице алюминида титана происходит более полно, в результате чего материал получается без карбидных включений.

Далее были измерены физические характеристики системы 3Ti-2Al-1C, которая, по результатам предварительных кинетических исследований, оказалась наименее экзотермичной из ряда рассматриваемых систем. Результаты приведены в таблице 16.

Таблица 16. Измеренные физические характеристики системы 3Ti-2Al-1C

Гидростатическая плотность, г/см ³	Теоретическая плотность, г/см ³	Закрытая пористость, %	Удельное электросопротивление при комнатной температуре
4,2-4,3	4,4	5-7	40-42 мкОм*см

На рисунке 58 представлена рентгенограмма экструдированного образца состава 3Ti-2Al-1C диаметром 10 мм.

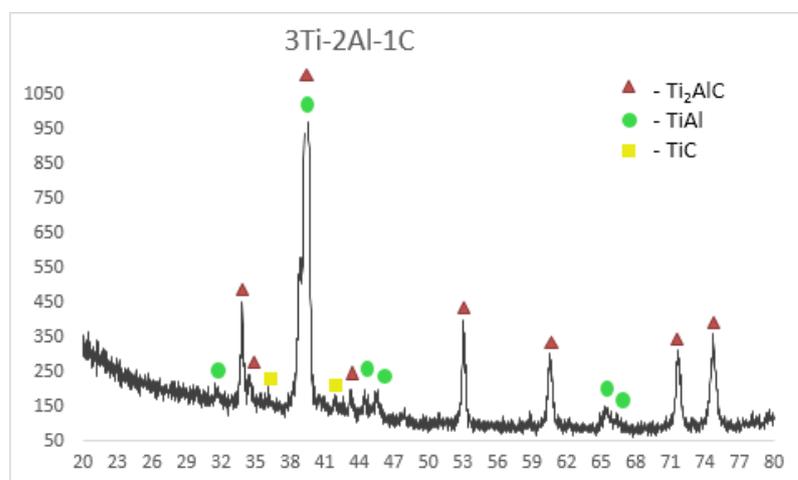


Рисунок 58 – РФА экструдированного стержня 3Ti-2Al-1C

Результаты РФА показали, что материал состоит из основной МАХ-фазы Ti_2AlC со следами Ti_3AlC_2 и незначительным количеством (3-5%) интерметаллида $TiAl$, карбидные включения находятся на уровне фона.

Для изучения влияния количества исходных компонент на фазовый состав экструдированных стержней были проведены эксперименты со следующими составами, содержание алюминия в которых последовательно уменьшалось, в то время как содержание титана и сажи увеличивалось, в результате чего увеличивалась экзотермичность систем. Процентное соотношение массового состава исходных компонент для данной серии экспериментов представлено в таблице 17.

Таблица 17. Процентное содержание алюминия в шихтовых заготовках базовой системы $3Ti-2Al-1C$

Состав	Ti, % масс.	Al, % масс.	C, % масс.
$3Ti-2Al-1C$	68,6	25,7	5,7
$3Ti-1,8Al-1C$	70,4	23,8	5,8
$3Ti-1,6Al-1C$	72,2	21,7	6,1

На основе проведенного РФА установлено, что с уменьшением доли алюминия в исходной шихте, количество МАХ-фазы T_2AlC падает, при этом за счет увеличения титана и сажи увеличивается доля МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Для случаев $3Ti-1,8Al-1C$ и $3Ti-1,6Al-1C$ карбидные зерна не встречаются даже на уровне фона. Доля интерметаллида снижается, однако при этом появляется интерметаллид со стехиометрией Ti_3Al_2 . Важно отметить, что для состава $3Ti-1,6Al-1C$ в синтезированном материале образовалась МАХ-фаза Ti_3AlC с кубической решеткой, которая на данный момент практически не изучена. Ранее такая фаза в экструдированных стержнях не была обнаружена. Также для данной системы обнаружен непрореагировавший титан в количестве 6%, как показано в таблице 18.

Таблица 18. Фазовый состав некоторых систем на основе 3Ti-2Al-1C, % масс.

Состав	Ti ₂ AlC	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ AlC	TiAl	Ti ₃ Al ₂	Ti	TiC
3Ti-2Al-1C	82	-	-	16	-	-	2
3Ti-1,8Al-1C	74	10	-	16	-	-	-
3Ti-1,6Al-1C	65	9	9	4	7	6	-

Ниже, на рисунках 59, 60 представлены результаты рентгенофазового анализа для экструдированных образцов систем 3Ti-1,8Al-1C и 3Ti-1,6Al-1C.

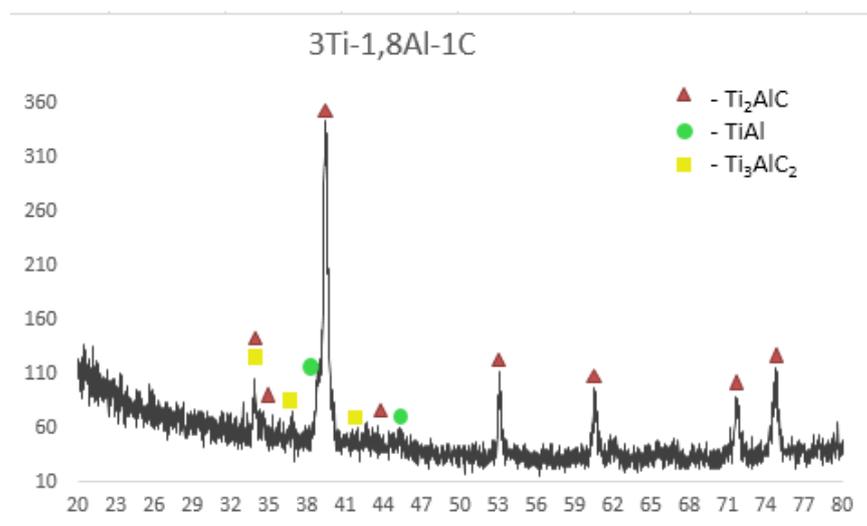


Рисунок 59 – РФА экструдированного стержня 3Ti-1,8Al-1C

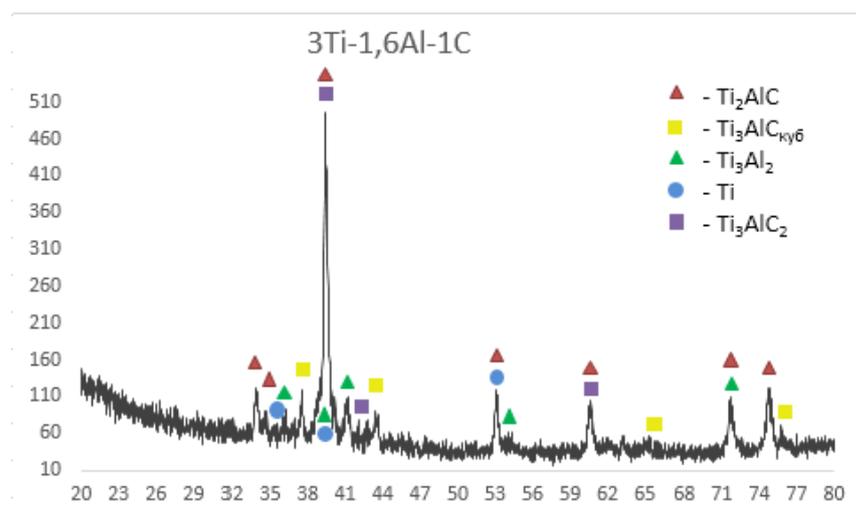


Рисунок 60 – РФА экструдированного стержня 3Ti-1,6Al-1C

Результаты СЭМ полученных образцов состава 3Ti-2Al-1C показывают, что материал состоит практически из однофазного продукта, т.к. невозможно навести четкий контраст. Это связано с тем, что интерметаллидная фаза и МАХ-фаза имеют

схожие характеристики и на СЭМ изображении большой разницы между ними не видно. Как и для случая с образцами на основе системы $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$, здесь наблюдаются характерные пластинчатые, вытянутые в сторону теплоотвода зерна МАХ-фазы. Отличие в том, что для состава $3\text{Ti}-2\text{Al}-1\text{C}$ в результате синтеза образуется МАХ-фаза Ti_2AlC с незначительным содержанием Ti_3AlC_2 , что можно объяснить меньшим содержанием углерода в исходной шихте. Зерна карбида титана также не обнаружены, как показано на рисунке 61.

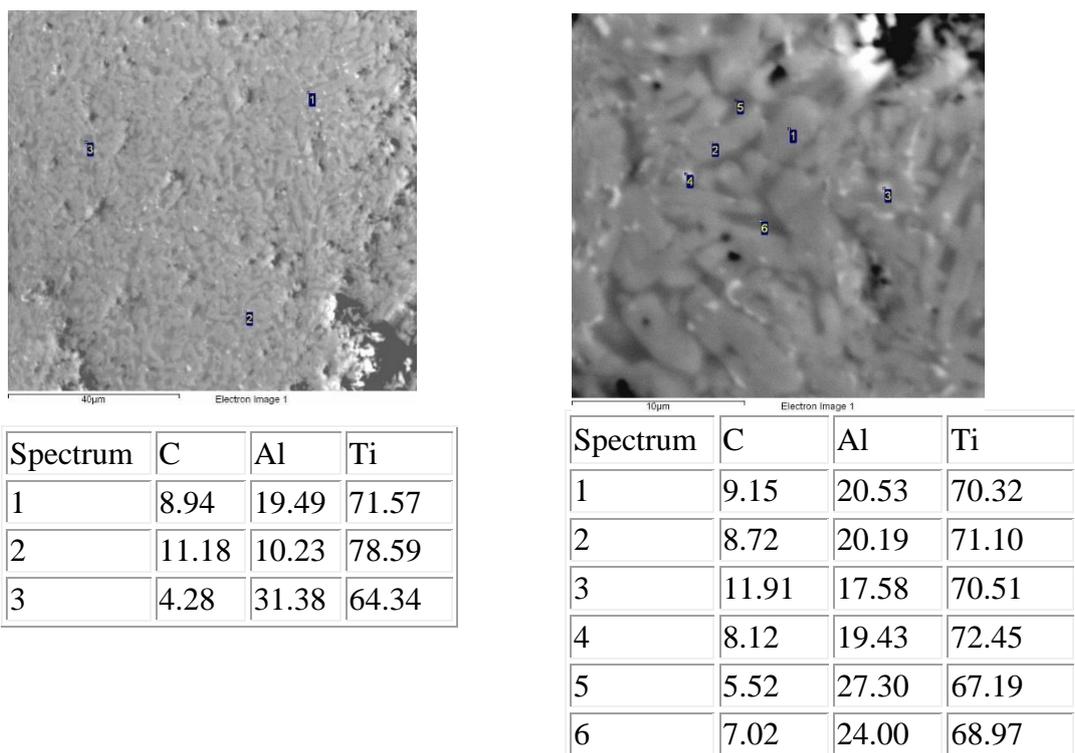


Рисунок 61 – СЭМ и рентгеноспектральный анализ экструдированного образца состава $3\text{Ti}-2\text{Al}-1\text{C}$

Результаты измерения микротвердости образцов различных диаметров при нагрузке 50 г методом Виккерса по сечению (5 замеров) приведены в таблице 19. Из таблицы видно, что полученные материалы имеют значения микротвердости, характерные для МАХ-материалов, которые не содержат карбидных примесей. Также отметим, что разброс измеренных значений микротвердости составляет не более 12 %, что говорит о достаточно равномерном распределении структурных составляющих во всех синтезируемых изделиях, получаемых методом СВС-экструзии при диаметрах 8 и 10 мм.

Таблица 19. Микротвердость МАХ-фазы в экструдированном образце состава 3Ti-2Al-1C

Образец	Hv, кг/мм ²
состав 3Ti-2Al-1C	412, 447, 466, 447, 412

Далее были исследованы экструдированные образцы состава 3Ti-2,3Al-2C, которые продемонстрировали наиболее высокую степень формуемости благодаря высокому содержанию в них алюминия. Также, предварительно были измерены физические характеристики электродов данного состава, которые приведены в таблице 20.

Таблица 20. Измеренные физические характеристики системы 3Ti-2,3Al-2C

Гидростатическая плотность, г/см ³	Теоретическая плотность, г/см ³	Закрытая пористость, %	Удельное электросопротивление при комнатной температуре
3,7-3,9	4,4	11-16	6,4-6,7 мкОм*см

Рентгенофазовый анализ образцов установил, что полученный СВС-электрод состоит из трех фаз: Ti₃AlC₂, TiC и TiAl₃, как показано на рисунке 62. Их количественный состав которых приведен в таблице 21.

Таблица 21. Количественный состав фаз системы 3Ti-2,3Al-2C (% масс.)

Ti ₃ AlC ₂	TiC	TiAl ₃
45-47	40-51	3-4

По результатам микроструктурного анализа было установлено, что распределение составляющих фаз равномерное по всему сечению образца, как показано на рисунке 63. Наблюдаются округлые зерна карбида титана, расположенные в матрице из МАХ-фазы Ti₃AlC₂. Из примесей наблюдается незначительное количество примесей фосфора (0,2-0,4 весовых процента), остальные примеси не обнаружены.

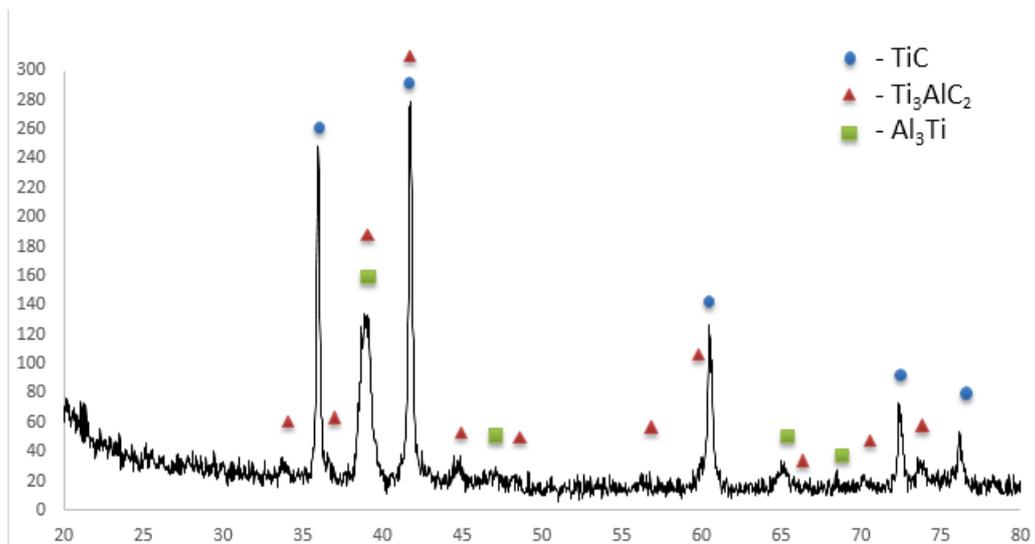
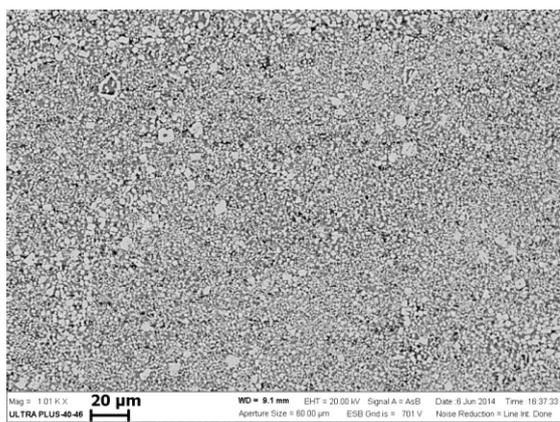


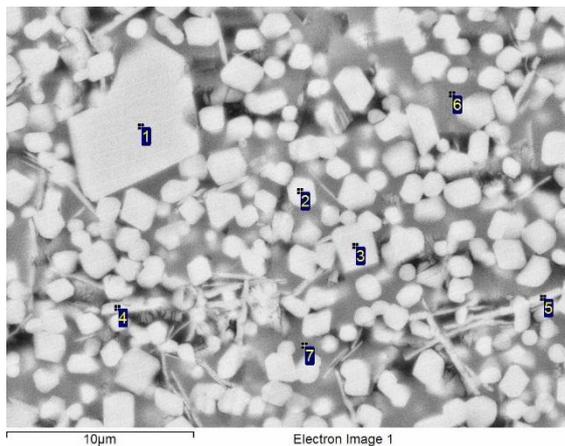
Рисунок 62 – Рентгенофазовый анализ экструдированного образца системы
3Ti-2,3Al-2C



Spectrum	C	Al	Ti	Total
1	18.88	24.34	56.78	100.00

Рисунок 63 – СЭМ экструдированного образца 3Ti-2,3Al-2C и элементный анализ
по площади

При более сильном увеличении изображения на растровом электронном микроскопе, а также при помощи элементного анализа в точке, можно более подробно определить соотношение и вид фаз. На рисунке 64 позиции 1, 2, 3 представляют из себя характерный вид зерен карбида титана с размерами 1-7 мкм, позиции 4, 5 – характерный вид МАХ-фазы Ti_3AlC_2 – пластинчатые вытянутые зерна, длиной 1-10 мкм, шириной 0,5-2 мкм. На позициях 6, 7 – МАХ-фаза Ti_xAlC_y нестехиометрического состава.



Spectrum	C	Al	Ti	Total
1	25.76	0.69	73.56	100.00
2	28.50	13.07	58.43	100.00
3	28.61	6.06	65.33	100.00
4	26.17	19.78	54.05	100.00
5	24.29	22.00	53.72	100.00
6	20.39	38.94	40.67	100.00
7	23.60	32.39	44.01	100.00

Рисунок 64 – СЭМ образца и элементный анализ в точке

На рисунке 65 представлено распределение элементов в характерном рентгеновском излучении.

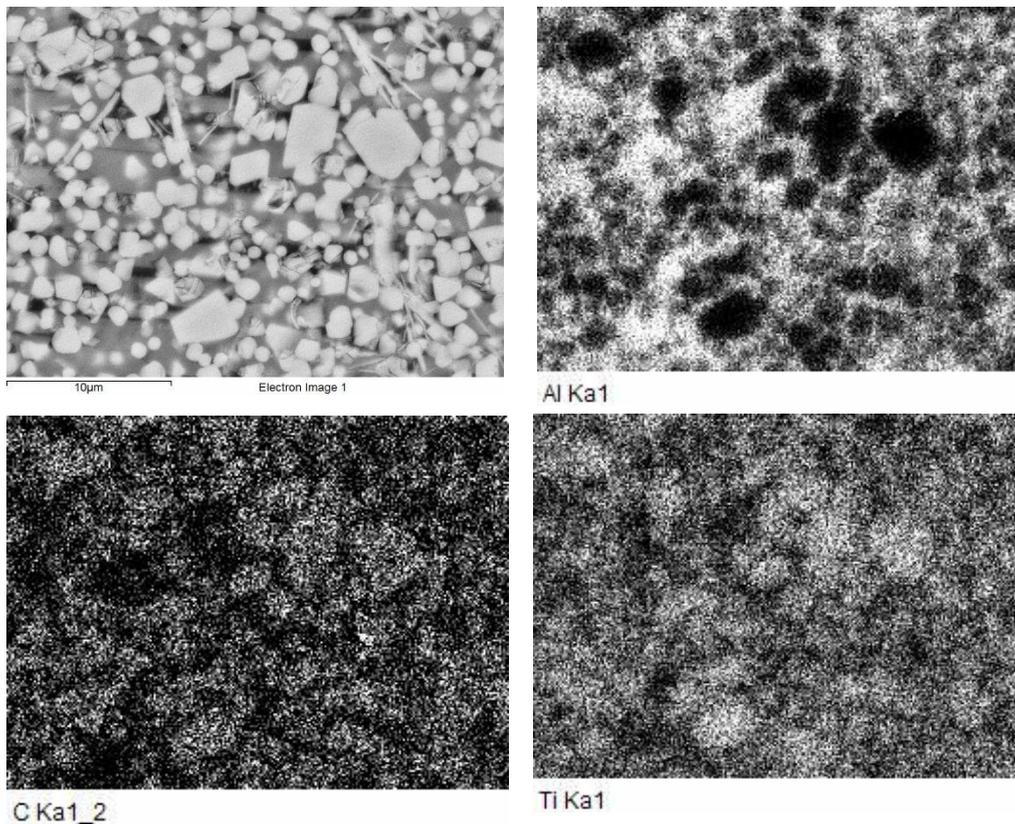


Рисунок 65 – СЭМ в характерном рентгеновском излучении

Наконец, был проведен микроструктурный анализ образцов состава 3Ti-1Al-2C, физические характеристики которых приведены в таблице 22.

Таблица 22. Измеренные физические характеристики системы 3Ti-1Al-2C

Плотность, г/см ³	Теоретическая плотность, г/см ³	Закрытая пористость, %	Удельное электросопротивление при комнатной температуре
4-4,15	4,28	3-7	< 50 мкОм*см

Рентгенофазовый анализ показал, что полученный СВС-электрод состоит лишь из двух фаз: Ti_3AlC_2 и TiC , рисунок 66. Интерметаллидная фаза $TiAl_3$ встречается на рентгенограмме на уровне фона.

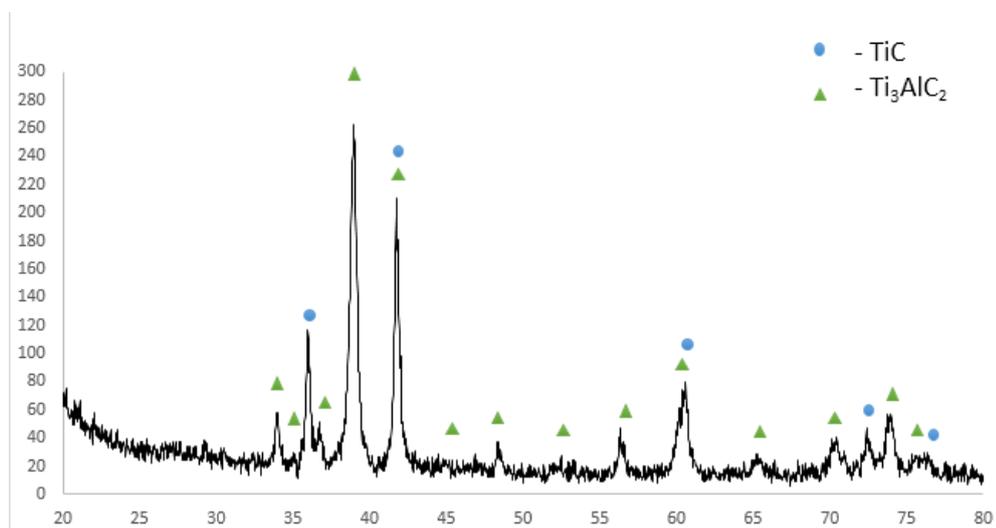


Рисунок 66 – Рентгенофазовый анализ экструдированного образца системы 3Ti-1Al-2C

Количественный состав структурных составляющих приведен в таблице 23.

Таблица 23. Количественный состав фаз системы 3Ti-1Al-2C (% , масс.).

Ti_3AlC_2	TiC	$TiAl_3$
80-90	10-20	-

Результаты СЭМ показали, что распределение составляющих фаз равномерное по всему сечению образца, как показано на рисунке 67. В основном наблюдаются пластинчатые зерна МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , местами встречаются

карбидные зерна. Из примесей наблюдается незначительное количество примесей фосфора (0,2 - 0,4 весовых процента). Остальные примеси не обнаружены.

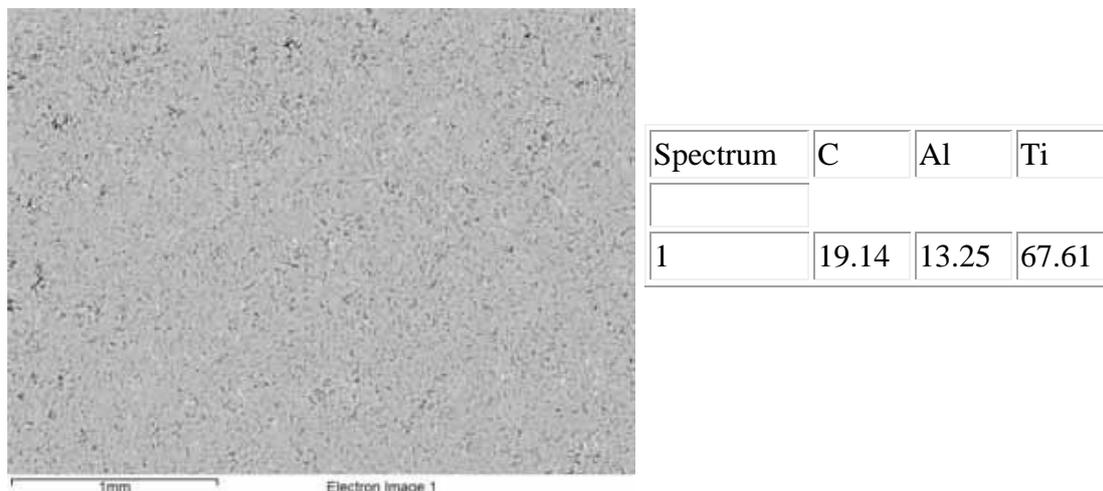


Рисунок 67 – СЭМ образца и элементный анализ в точке

Ниже, на рисунке 68 представлено укрупненное изображение СЭМ образца и элементный анализ в точке. На данном рисунке позиции 1, 2, 3, 4 представляют из себя характерный вид МАХ-фазы Ti_3AlC_2 – пластинчатые вытянутые зерна, длиной 1-10 мкм, шириной 0,5-2 мкм. Позиция 5 – встречающаяся примесь фосфора. Позиция 6 – МАХ-фаза Ti_xAlC_y – соединение нестехиометрического состава.

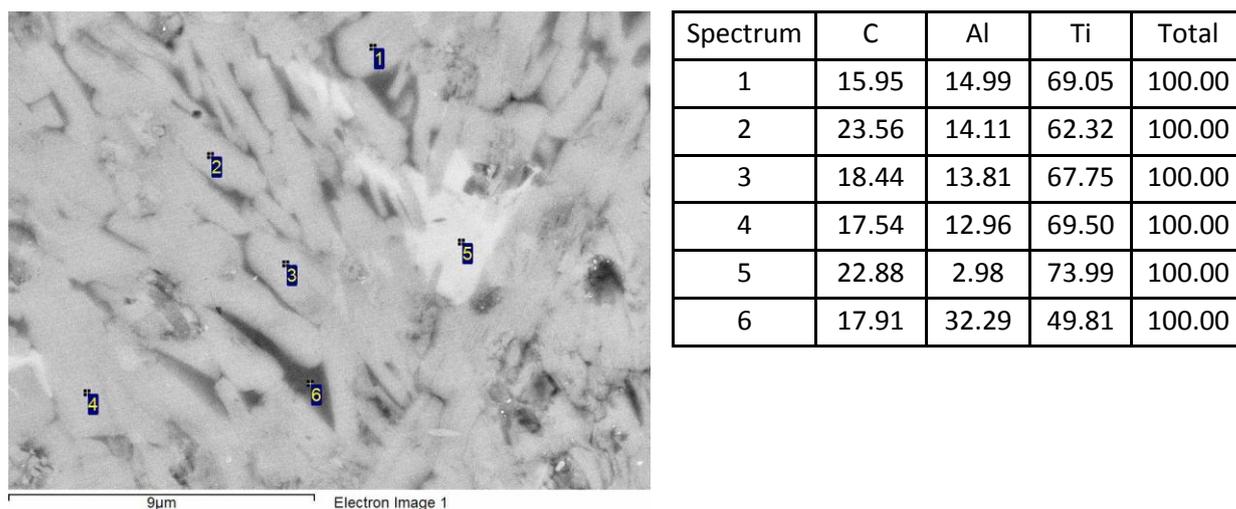


Рисунок 68 – СЭМ образца и элементный анализ в точке

5.3 Особенности физико-механических и электрохимических свойств изделий на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, полученных методом СВС-экструзии

Из литературного обзора известно, что материалы на основе МАХ-фазы обладают повышенными значениями жаростойкости, в том числе и в окислительных атмосферах, поэтому в первую очередь были проведены испытания на жаростойкость по ГОСТ 21910-76. Для этого были выбраны образцы следующих составов: 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C, 3Ti-1Al-2C и 3Ti-2,3Al-2C, значения жаростойкости которых определяли после их выдержки в печи при постоянной температуре 900°C, в окислительной атмосфере воздуха, в течение 2, 4, 9 и 16 часов. Также, для сравнения, по данной методике была определена жаростойкость образцов из никелевого жаропрочного сплава ЭП 741НП.

На рисунке 69 приведены зависимости удельного прироста массы испытуемых образцов от времени выдержки в печи.

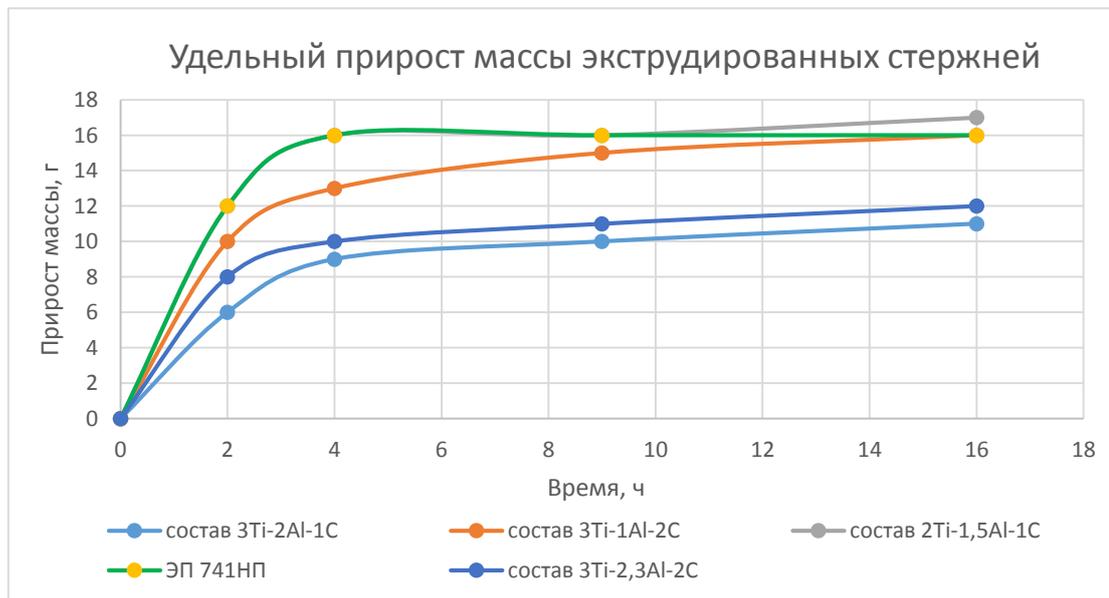


Рисунок 69 – Прирост массы испытуемых образцов

На данном рисунке видно, что во всех случаях наблюдается характерная зависимость для окисления жаропрочных сплавов во времени. В первые часы окисления наблюдается наибольший прирост массы за счет образования на

поверхности окисных пленок, которые в дальнейшем препятствуют проникновению кислорода внутрь образцов. Такая зависимость наблюдается в основном при первых двух часах окисления образцов.

Для установления жаростойкости образцов были посчитаны удельные скорости их окисления как удельные значения прироста массы, приведенные по времени выдержки. На рисунке 70 представлены зависимости истинных скоростей прироста массы окисляемых образцов (V_q) от времени испытаний. Из приведенных рисунков видно, что скорость окисления образцов после 4 часов окисления выходит на плато, вследствие образования на поверхности окисной пленки. Полученные скорости окисления образцов из материалов на основе МАХ-фазы находятся на уровне никелевого жаропрочного сплава ЭП 741НП, а для составов 3Ti-2,3Al-2C и 3Ti-2Al-1C эти значения ниже в 1,5 - 1,7 раза и составляют 0,6 г/м²·ч.

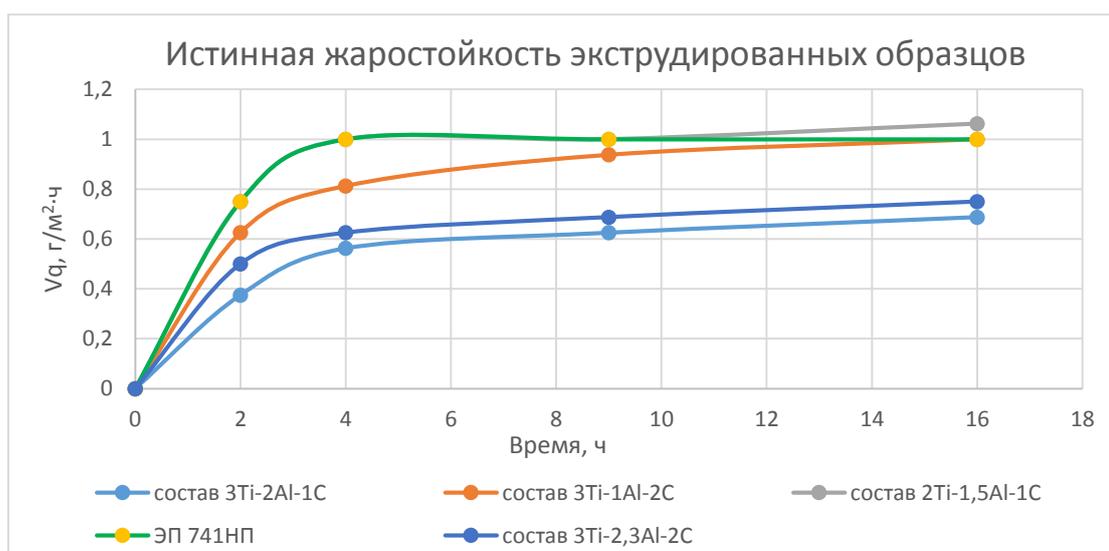


Рисунок 70 – Истинная скорость прироста массы окисляемых образцов

Дополнительно была измерена жаростойкость образцов составов 3Ti-2,3Al-2C и 3Ti-1Al-2C, которую определяли после выдержки образцов в печи при постоянной температуре 950°С в окислительной атмосфере воздуха в течении 10 часов. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 23.

Таблица 23. Результаты исследований на жаростойкость образцов при 950°C.

Состав	q , г/м ²	V_q , г/м ² •ч
3Ti-2,3Al-2C	11,4	1,14
3Ti-1Al-2C	64,09	6,41

Проведенные исследования показывают, что характер окисления полученных материалов на основе 3Ti-2,3Al-2C и 3Ti-1Al-2C аналогичен окислению жаропрочных сплавов. Окисление происходит с прибылью массы за счет образования на поверхности окисных пленок, которые в дальнейшем препятствуют проникновению кислорода внутрь образцов. Скорость окисления полученных СВС-электродов, которые предварительно шлифовались, составила 1,14 г/м²•ч при 10 ч окисления. Предполагаем, что дальнейшее окисление данных образцов не приведет к резкому возрастанию массы образца, и следовательно, при пересчете (с учетом времени окисления) скорость окисления снизится. К примеру, для промышленных жаростойких сплавов на никелевой основе скорость окисления при температуре 900°C составляет 0,51-0,68 г/м²•ч при 100 ч окисления. Было установлено, что интенсивное окисление происходит в местах дефектов. Для снижения скорости окисления необходимо в дальнейшем снизить дефектность поверхности путем шлифования и полирования поверхностей окисляемых образцов.

В качестве примера, на рисунке 71 представлены фото образца состава 3Ti-2,3Al-2C до испытаний, а на рисунке 72 фото образца этого же состава после испытаний.



Рисунок 71 – Фото образца 3Ti-2,3Al-2C до испытаний



Рисунок 72 – Фото образца 3Ti-2,3Al-2C после испытаний

Испытания на термостойкость, проведенные методом термоциклирования с выдержкой образцов при 950 °С в течение 30 мин и последующим охлаждением до 25 °С установили, что все образцы выдержали трехкратное термоциклирование - трещины и расслоения не были обнаружены, поверхность образца по всей длине сохранила геометрические характеристики. На рисунке 73 приведены фото до и после испытаний образцов состава 3Ti-2,3Al-2C.



Рисунок 73 – Фото образцов состава 3Ti-2,3Al-2C до и после испытаний

Были проведены измерения зависимости электросопротивления образцов 3Ti-2Al-1C, 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2,3Al-2C от температуры нагрева. Образцы помещались в печь, которую нагревали до 900 °С с шагом 15 град/мин. Результаты измерения сопротивления образцов при нагреве представлены на рисунке 74. Как видно из экспериментальных графиков, удельное электросопротивление для системы 3Ti-2,3Al-1C при комнатной температуре составляет 5-6 мкОм*см, в случае других систем это же значение не превышает 40 мкОм*см. С увеличением

температуры до 900 °С электросопротивление образцов увеличивается до 18-20 мкОм*см для системы 3Ti-2,3Al-2C и до 130-155 мкОм*см для систем 2Ti-1,5Al-1C и 3Ti-2Al-1C, что может быть связано с низким содержанием зерен TiC в последних двух образцах.

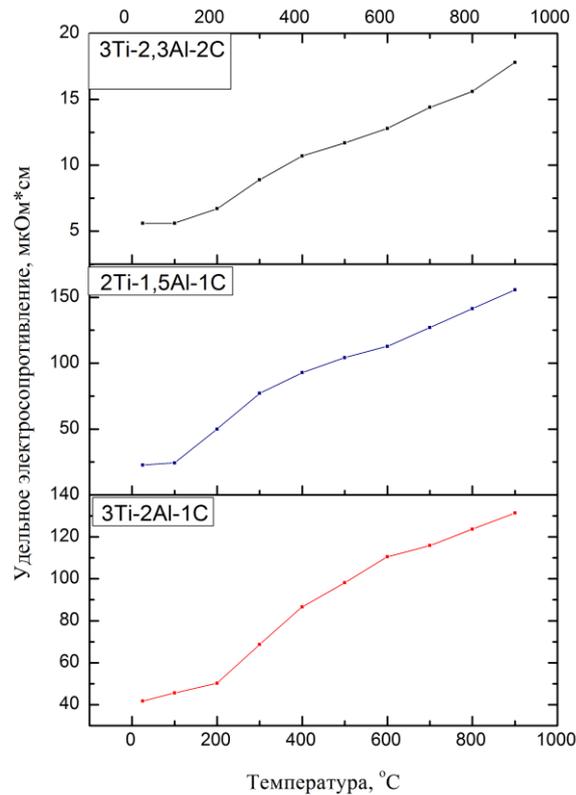


Рисунок 74 – Зависимость удельного электросопротивления от температуры нагрева образцов

Учитывая высокую электропроводность полученных стержней, а также проведенные ранее работы по нанесению защитных покрытий методом электроискрового легирования [141], были проведены исследования по возможности их использования в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электродуговой наплавки, результаты которых представлены в заключительной, шестой главе.

Выводы из главы 5:

- Разработаны технологические приемы, которые позволили получить длинномерные изделия на основе МАХ-фазы диаметром до 10 мм. Определены оптимальные технологические параметры получения длинномерных изделий большого диаметра (8 и 10 мм) и длиной более 100 мм методом СВС-экструзии: время задержки, давление прессования, скорость перемещения плунжера прессы, температура предварительного нагрева, время выдержки под давлением. Изучено влияние состава исходной смеси на качество получаемых образцов. Экспериментально показано, что методом СВС-экструзии возможно получить компактные длинномерные изделия на основе МАХ-фазы систем 2Ti-1,5Al-1C, 3Ti-2Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-2Al-2C, 3Ti-1,25Al-1C, 2Ti-2Al-1C, 3Ti-2,5Al-2C, 3Ti-1,8Al-1C, 3Ti-1,6Al-1C без дефектной поверхности.
- Установлено, что условия теплообмена при СВС-экструзии стержней влияют на фазовый состав получаемых СВС-электродов. В частности, увеличивая габариты экструдированных стержней возможно уменьшать количество карбидных включений в готовом продукте, которые характерны для данного класса соединений, и одновременно увеличивать количество МАХ-фазы. Методом РФА показано, что с уменьшением доли алюминия в исходной шихте количество МАХ-фазы T_2AlC падает, при этом за счет увеличения титана и сажи увеличивается доля МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Для случаев 3Ti-1,8Al-1C и 3Ti-1,6Al-1C карбидные зерна не встречаются даже на уровне фона. В случае с 3Ti-1,6Al-1C образовалась МАХ-фаза Ti_3AlC с кубической решеткой. СЭМ центральной и периферийной частей образца для каждой из систем показывает равномерное распределение структурных составляющих по сечению образца, что говорит о макро- и микрооднородности получаемых стержней.
- Проведенные исследования на жаростойкость опытных образцов показали, что характер окисления аналогичен окислению жаропрочных сплавов. Окисление происходит с прибылью массы за счет образования на поверхности окисных пленок, которые в дальнейшем препятствуют проникновению кислорода внутрь

образцов. Полученные скорости окисления образцов при температуре 900°C из материалов на основе МАХ-фазы находятся на уровне никелевого жаропрочного сплава ЭП 741НП, а для составов 3Ti-2,3Al-2C и 3Ti-2Al-1C ниже в 1,5-1,7 раза и составляют 0,6 г/м²•ч. При окислении образцов при 950°C скорость окисления для состава 3Ti-2,3Al-2C при 10 часах выдержки оказалась минимальной и составила 1,14 г/м²•ч. Также показано отсутствие трещин, макропор, каверн, расслоений и других дефектов после испытаний на термоудар (трехкратного термоциклирования) при скачке температур от 900°C до 25°C.

- Проведено измерение удельного электросопротивления образцов для систем 3Ti-2Al-1C, 2Ti-1,5Al-1C и 3Ti-2,3Al-2C. Определено, что удельное электросопротивление образцов на основе системы 3Ti-2,3Al-2C при комнатной температуре не превышает 5-6 мкОм*см, а с увеличением температуры до 900 °C возрастает лишь до 18 мкОм*см. Для систем 2Ti-1,5Al-1C и 3Ti-2Al-1C значение удельного электросопротивления при 900°C составляет 130 - 155 мкОм*см, что может быть связано с низким содержанием в них зерен TiC.

Глава 6. Практическое применение синтезированных изделий на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C

По итогам представленной работы были проведены предварительные электрохимические испытания серии экструдированных компактных длинномерных образцов диаметром 8-10 мм и длиной 50-100 мм на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, которые выполнялись на предприятии ООО «Русал ИТЦ». Результаты проведенных испытаний показали перспективность экструдированных образцов по основным эксплуатационным характеристикам, в первую очередь по жаростойкости и электросопротивлению. Такие данные позволяют заявлять об обоснованной перспективной возможности использования полученных электродов на основе МАХ-фазы в качестве нерасходуемых анодов при процессах электролиза алюминия, которые будут обладать нулевой эмиссией вредных веществ в атмосферу при работе электролизера.

Также было проведено апробирование и обоснование использования разработанных СВС-электродных материалов на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C в качестве наплавочных с целью нанесения защитных покрытий на металлическую поверхность методом электродуговой наплавки в среде аргона. На сегодняшний день создание дисперсно-упрочняемого наплавленного слоя с высокой температурно-деформационной стойкостью до 950-1100°C проводят электродами марок ОЗШ-6, ОЗШ-8 [142]. При этом химический состав и структура наплавленного металла отличаются, и зачастую весьма существенно, от состава и структуры свариваемых материалов. В такой ситуации материал и состав электрода выбирают не по начальному материалу электрода, а исходя из конечного обеспечения им наивысших эксплуатационных характеристик сварных соединений, таких как механические свойства, коррозионная стойкость, жаростойкость, жаропрочность, стойкость металла шва к образованию трещин, а также исходя из требуемого комплекса сварочно-технологических свойств [143]. В работе [144] представлены предварительные наработки по использованию

металлокерамических электродных материалов на основе МАХ-фазы в качестве наплавочных, где показано, что результирующие покрытия обладают весьма специфическими свойствами после процесса нанесения. В данной главе представлено дальнейшее развитие данной тематики, направленное на изучение влияния покрытий на основе МАХ-фаз состава Ti-Al-C на микроструктуру и свойства поверхностей. Необходимо отметить, что такие покрытия были впервые получены электродами большого диаметра (10 мм). Также было проведено изучение влияния энергетических параметров наплавки на качество и строение легированного слоя, изучены микроструктура и фазовый состав наплавленных слоев при различных режимах нанесения.

Электродуговая наплавка проводилась в защитной атмосфере аргона при токах 40, 50 и 80 А, СВС-электродами диаметром 10 мм, на подложку из стали 3 толщиной 3 мм. Материал используемых СВС-электродов состоял преимущественно из матрицы Ti_3AlC_2 дисперсно-упрочненной тугоплавкими частицами TiC, количественный состав которых приведен в таблице 24. Проведенные ранее испытания на жаростойкость данных материалов в окислительной атмосфере воздуха при $900^\circ C$ показали, что скорость их окисления составляет менее $0,6 \text{ г/м}^2\text{ч}$, при этом известно, что скорость коррозии для них не превышает 2 мм/год. Поскольку образцы жаропрочного сплава ЖС32У с защитными покрытиями, полученные из материалов на основе Ti-Al-C методом электроискрового легирования, успешно прошли испытания на длительную жаропрочность без разрушения при температуре $970^\circ C$ в течении 45 часов под нагрузкой 300 МПа, проведенные ранее положительные испытания дали основания для апробации материалов на основе Ti-Al-C в качестве электродов для электродуговой наплавки.

Таблица 24 - Состав СВС-электрода, %, масс.

Ti_3AlC_2	TiC
80-90	10-20

В данной части работы наплавление проводили электродным материалом на металлическую подложку, в один слой при одном проходе. При токе 40 А для плавления СВС-электрода требовалось длительное время, наплавка протекала дискретно. При повышении тока до 50 А СВС-электрод плавился интенсивнее, наплавка стабилизировалась. При дальнейшем увеличении тока до 80 А скорость наплавки увеличилась примерно в два раза, до 1 см²/сек. Качество поверхности наплавленных слоев при всех трех режимах практически не отличалось, не было замечено трещин, пор, кратеров, нагаров.

На рисунке 75 представлена характерная микроструктура наплавленного слоя при токе наплавки 40 А.

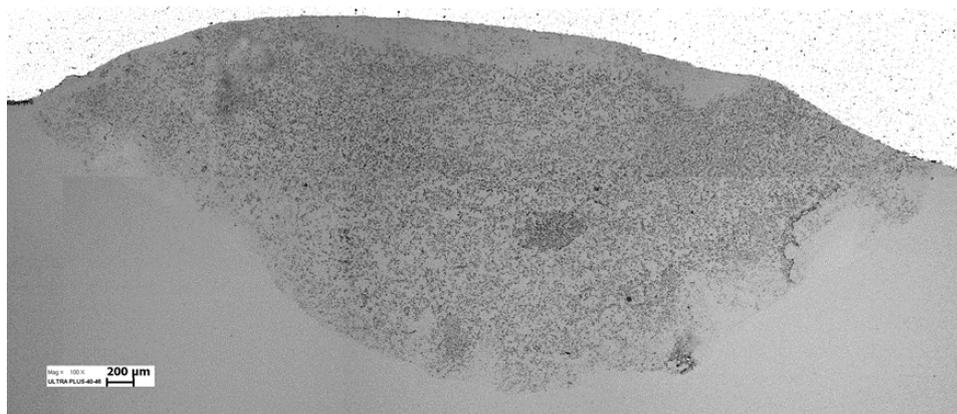
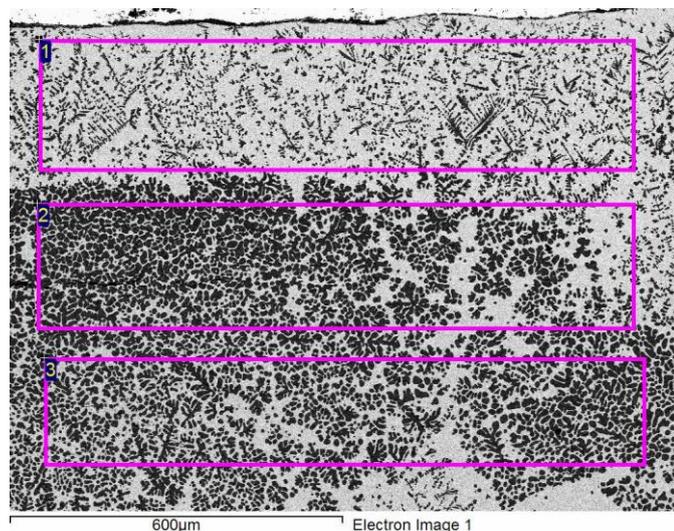


Рисунок 75 – Наплавленный слой при $I = 40 \text{ А}$

При наплавке при разных режимах происходит распад МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и при кристаллизации в сварной зоне образуется карбид титана, твердый расплав титана в железе и алюминид титана. С увеличением силы тока высота наплавленного слоя возрастает с 2,8 до 4 мм, ширина с 7 до 8,5 мм соответственно. Микроструктура наплавки при силе тока 40 А более равномерная. С увеличением силы тока равномерность распределения структурных составляющих ухудшается.

Наплавленные слои при различных режимных параметрах процесса имеют схожее строение и можно выделить три характерных участка в поперечном сечении. Первый участок – поверхность покрытия с толщиной от 150 до 200 мкм при $I = 40 \text{ А}$ и до 350 - 400 мкм при $I = 80 \text{ А}$. На поверхности микроструктура

наплавленного слоя существенно отличается от микроструктуры исходного электрода, представлена на рисунке 76.

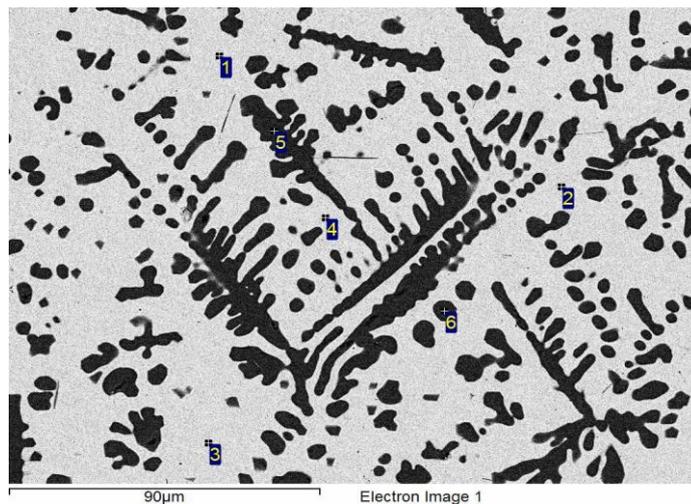


Spectrum	C	Al	Ti	Fe
1	10,3	3,9	24,8	61,0
2	16,1	3,0	46,3	34,6
3	15,1	3,7	44,2	37,0

Рисунок 76 – Характерный вид микроструктуры поверхности наплавленного слоя

Карбидные зерна при кристаллизации становятся вытянутыми, преимущественно по направлению отвода теплоты, столбчатыми дендритными зернами (спектры 5,6) с максимальными размерами до 100 мкм, как показано на рисунке 77. В этом случае, варьируя условиями теплоотвода, появляется возможность получения ориентированных структур, обладающих, как правило, анизотропией свойств.

Карбидные зерна расположены в матрице сложного состава, которая состоит из материала подложки - железа, а также железа и титана, которые по данным РФА образовали между собой твердый раствор $Fe_{0,64}Ti_{0,36}$, а также алюминид железа Fe_3Al .



Spectrum	C	Al	Ti	Fe
1	5,9	4,3	18,3	71,5
2	5,2	6,5	6,0	82,3
3	4,4	4,0	24,2	67,4
4	7,5	6,7	5,4	80,4
5	23,2	0,4	75,1	1,3
6	23,7	0,3	74,4	1,6

Рисунок 77 – Общий вид дендритных зерен карбида титана в верхней части наплавленного слоя

Также РФА подтверждает образование значительного количества зерен карбида титана, которые в данном контексте применения изделий играют положительную роль в качестве упрочняющей фазы, повышающей микротвердость и износостойкость ответственных поверхностей. Алуминид железа наблюдается преимущественно в верхней части покрытия и представляет собой пластинчатую структуру, способствующую скольжению поверхностей вдоль плоскостей их максимального износа при нагружении. Рентгенофазовый анализ верхней части нанесенного покрытия представлен на рисунке 78.

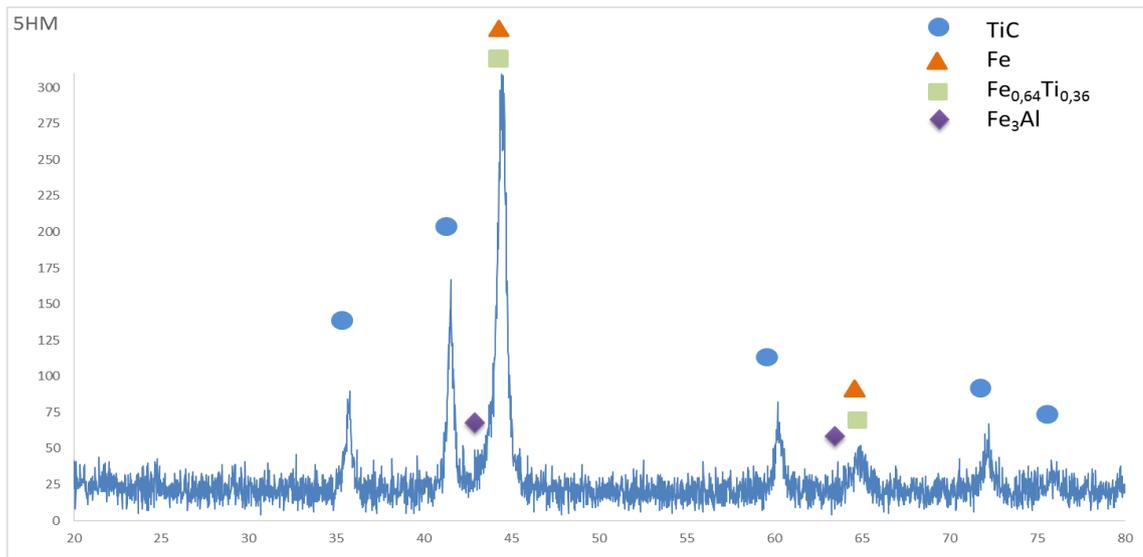


Рисунок 78 – РФА поверхности наплавочного слоя

На рисунке 79 представлена структура верхнего слоя после наплавки при большом увеличении, где черным цветом явно выделяется фаза Fe_3Al .

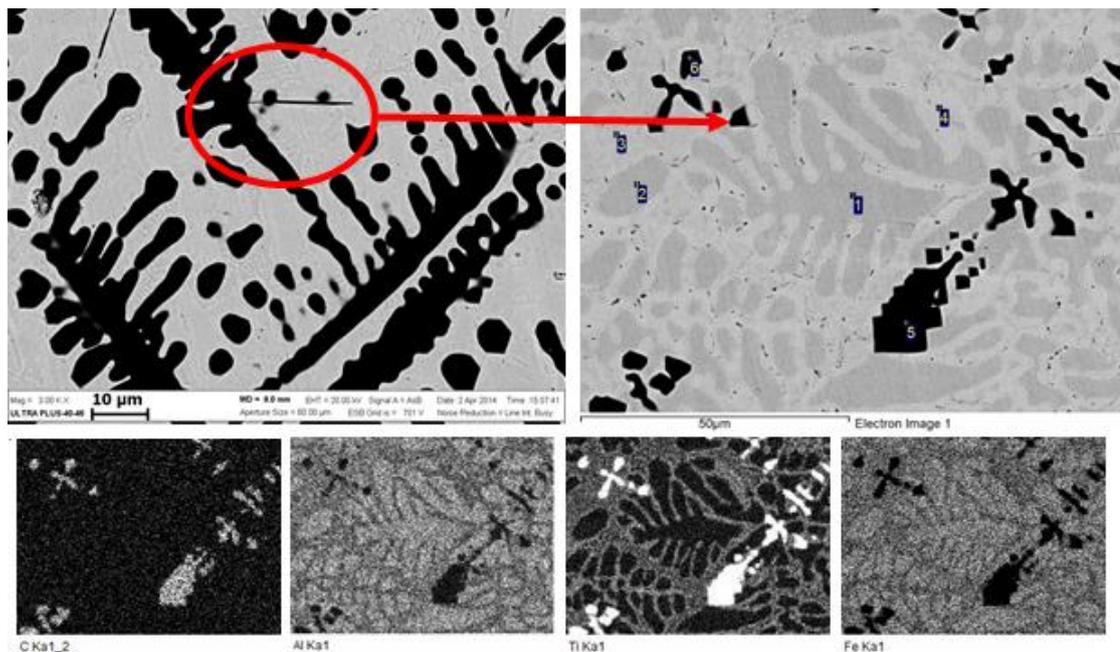


Рисунок 79 – СЭМ матрицы в характеристическом изображении элементов

Это соединение хорошо идентифицируется, учитывая элементный анализ в спектрах 1,2, представленный в таблице 25, и наложение изображений элементов Al и Fe. При этом содержание титана в этих областях не наблюдается, что также говорит о распаде исходной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Спектры 5,6 показывают карбидные зерна (на рисунке 79 более темные области). Это также подтверждает и

вид в характеристическом изображении элементов титана и углерода (наложение белых областей). Спектры 3,4 указывают на твердый раствор $Fe_{0,64}Ti_{0,36}$ (более светлые области).

Таблица 25. Элементный анализ в поверхностном слое

Spectrum	C	Al	Ti	Fe
1	3,0	10,7	9,5	76,8
2	12,9	9,2	8,3	69,6
3	1,5	9,5	15,9	73,1
4	1,9	7,2	23,6	67,3
5	20,3	0,3	77,9	1,5
6	20,9	0,6	74,0	4,5

Второй участок состоит из округлых карбидных зерен (спектры 3,4,5 в таблице 26) размерами менее 20 мкм, которые расположены в матрице железо-титан (спектры 1,2), рисунок 80. Особенностью этого участка является малое присутствие фазы алюминиды железа. Предположительно, обладая меньшей плотностью ($Ti_3Al - 4,05 \text{ г/см}^3$) по сравнению с карбидными зёрнами ($4,93 \text{ г/см}^3$) и твердым раствором титана в железе ($5,3-5,5 \text{ г/см}^3$) в наплавочной ванне при кристаллизации, алюминиды железа всплывает на поверхность покрытия.

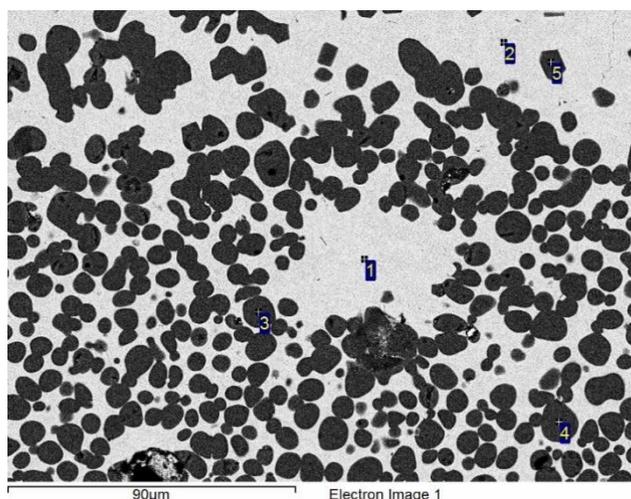
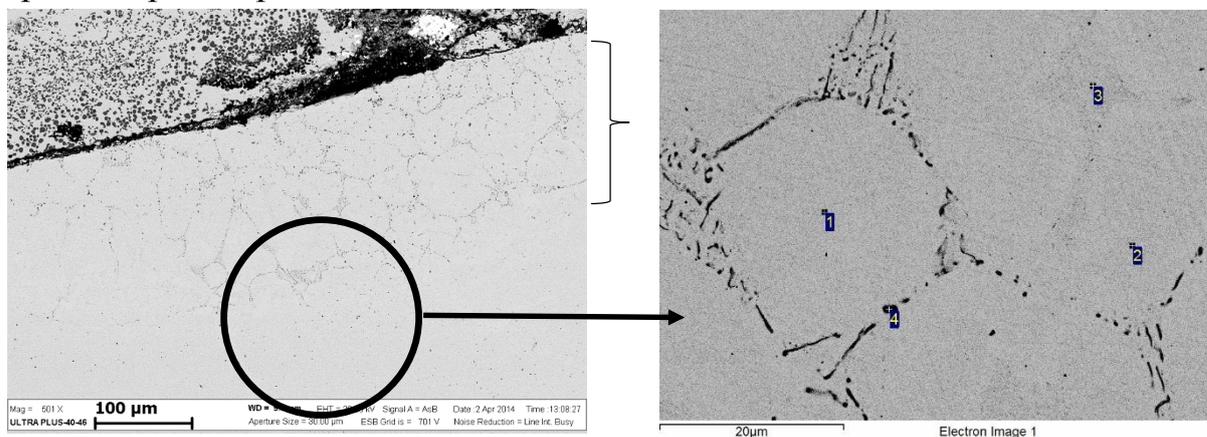


Рисунок 80 – Микроструктура второго участка (средней зоны) покрытия

Таблица 26. Элементный анализ в точке второго участка (средней зоны)

Spectrum	C	Al	Ti	Fe
1	6,6	4,9	22,9	65,6
2	4,7	4,8	22,8	67,7
3	22,9	0,3	76,3	0,5
4	23,1	0,4	76,0	0,5
5	22,3	0,3	76,2	1,2

Третий участок представляет собой диффузионную зону покрытия и подложки, которая представляет эвтектику карбида титана в матрице железа, рисунок 81. В прилегающем слое к подложке карбидные зерна имеют округлую форму величиной менее 10 мкм. Карбидные зерна (спектр 4) проникают в покрытие на глубину до 150-200 мкм, что повышает адгезионную прочность защитного покрытия при его работе.



Spectrum	C	Al	Ti	Fe
1	5,8	0,9	0,6	92,7
2	5,6	1,0	0,6	92,8
3	5,7	1,1	0,4	92,8
4	18,6	0,4	59,2	21,8

Рисунок 81 – Микроструктура диффузионного слоя и элементный анализ

Выводы из главы 6:

- Проведены предварительные испытания экструдированных изделий большого диаметра на основе МАХ-фазы, в результате которых была обоснована перспективность их использования в качестве инертных анодов для работы в электролизной ванне экстрагирования алюминия.
- Установлено, что при токах наплавки 40 - 80 А происходит распад МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и при кристаллизации в сварной зоне образуется карбид титана, твердый расплав титана в железе ($Fe_{0,64}Ti_{0,36}$) и алюминид титана. С увеличением силы тока высота наплавленного слоя возрастает с 2,8 до 4 мм, ширина с 7 до 8,5 мм соответственно.
- Установлено, что наплавленный слой состоит из трех характерных участков. В верхней части покрытия карбидные зерна при кристаллизации становятся столбчатыми дендритными, ориентированными по направлению отвода теплоты, с максимальными размерами до 100 мкм. Центральная часть состоит из округлых карбидных зерен размером менее 20 мкм, расположенных в матрице железо-титан. Размеры и морфология карбидных зерен в этой части наплавки и в исходном электроде подобны. В процессе нанесения покрытия происходит оплавление материала подложки и перемешивание его с электродным материалом, размер диффузионной зоны составляет 150-200 мкм.
- Характерной особенностью использования электродов из МАХ-фазы на основе Ti-Al-C является образование при наплавке в верхней части покрытия матрицы из твердого раствора алюминида железа, которая представляет собой пластинчатую структуру.
- Показана перспективная возможность использования полученных крупногабаритных стержней на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методом электродуговой наплавки.

Общие выводы

- Установлены закономерности и эволюция фазообразования материалов на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C в различных средах в режиме реального времени. Экспериментальным путем определены условия, при которых образование МАХ-фазы проходит по традиционному механизму с образованием промежуточных соединений, а также условия, при которых в конечном продукте присутствует лишь тройное соединение. Полученные результаты показали, как управлять фазовым составом конечного продукта при постоянном составе исходной шихты и каким образом возможно получение продукта, содержащего чистую МАХ-фазу.
- Исследованы фундаментальные аспекты процесса получения компактных длинномерных цилиндрических образцов большой длины (более 100 мм) и большого диаметра (8 и 10 мм). Используя тепловые математические модели процесса СВС-экструзии, были даны рекомендации по оптимальным технологическим режимам и подходам, при которых выход продукта максимален, а внешняя и внутренняя дефектность изделий отсутствует. Методом свободного СВС-сжатия определены характеристики формуемости синтезированных материалов в зависимости от времени задержки и состава. Измерены скорость и температура горения систем Ti-Al-C для различных стехиометрических соотношений.
- Определены оптимальные технологические параметры для получения длинномерных изделий большого диаметра (8 и 10 мм) методом СВС-экструзии: время задержки, давление прессования, скорость перемещения плунжера прессы, температура предварительного нагрева, время выдержки под давлением. Изучено влияние состава исходной смеси на качество получаемых образцов. Экспериментально показано, что методом СВС-экструзии возможно получить компактные длинномерные изделия на основе МАХ-фазы систем $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$, $3\text{Ti}-$

2Al-1C, 3Ti-1Al-2C, 3Ti-2,3Al-2C, 3Ti-2Al-2C, 3Ti-1,25Al-1C, 2Ti-2Al-1C, 3Ti-2,5Al-2C, 3Ti-1,8Al-1C, 3Ti-1,6Al-1C без дефектной поверхности.

- Методами рентгеноструктурного анализа, электронной сканирующей микроскопии, энергодисперсионного анализа установлено, что условия теплообмена при СВС-экструзии цилиндрических стержней через матрицу критическим образом влияют на фазовый состав получаемых СВС-электродов. Изменяя габариты шихтовых заготовок и, как следствие, экструдированных образцов, возможно уменьшать или увеличивать количество карбидных включений, тем самым управлять количеством содержания МАХ-фазы в готовом продукте. Показана возможность и условия образования редкой МАХ-фазы Ti_3AlC с кубической решеткой. Установлено равномерное распределение структурных составляющих по сечению образцов, что говорит о макро- и микрооднородности получаемых стержней.

- Проведены лабораторные испытания полученных изделий на стойкость к окислению при 900 °С в течение 16 часов, которые продемонстрировали жаростойкость выше, чем у никелевого жаропрочного сплава ЭП 741НП. Испытания на жаростойкость при 950°С в течение 10 часов показали, что стойкость к окислению образцов на основе МАХ-фазы находится на уровне нержавеющей стали. Испытания на термоциклирование показали отсутствие трещин, макропор, каверн, расслоений и других дефектов после завершения эксперимента. Измерение удельного электросопротивления показало, что для образцов различных составов его значение при комнатной температуре составляет от 5 до 40 мкОм*см, а с увеличением температуры до 900 °С и с течением времени возрастает до 18 - 155 мкОм*см соответственно.

- Полученные длинномерные изделия большого диаметра были апробированы в качестве электродов для нанесения защитных покрытий на металлическую поверхность методом электродуговой наплавки в среде аргона. Установлено, что наплавленный слой состоит из трех характерных участков, которые на границе с подложкой заканчиваются диффузионной зоной, обеспечивающей адгезию покрытия с защищаемой деталью. На основе проведенных исследований

наплавленного слоя можно сделать вывод о перспективности использования крупногабаритных электродов на основе МАХ-фазы, полученных методом СВС-экструзии, для нанесения защитных покрытий электродуговой наплавкой.

- Проведенные предварительные испытания экструдированных компактных изделий большого диаметра на основе МАХ-фазы позволяют говорить о перспективности их использования в качестве анодов при процессах электролиза алюминия, обладающих нулевой эмиссией вредных веществ в атмосферу.

Список литературы

1. Поляков П.В., Блинов В.А., Войнич А.Л., Симаков Д.А., Гусев А.О. Электролиз загущенных суспензий глинозема как способ совершенствования процесса Эру-Холла. Часть I. Эволюция технологии электролитического способа получения алюминия // Журнал Сибирского федерального университета. Инженерия и технологии. 2008. – № 2. – С. 135-154.
2. Grjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., Matlasovsky K. Aluminum electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult process, 2nd edition // Aluminum-Verlag, Dusseldorf. – P. 982.
3. Mantell C.L. Carbon and Graphite Handbook // Interscience. – 1968.
4. Чанг Х., Де Нора В., Секхар Дж. А. Материалы, используемые в производстве алюминия методом Эру-Холла; пер. с англ. П.В. Полякова. // Красноярск, КГУ. – 1998.
5. Grjotheim K., Welch B.J. Aluminium Smelter Technology – A Pure and Applied Approach // Aluminum-Verlag, Dusseldorf. – 1988.
6. Burkin A.R. (Ed). Production of Aluminum and Alumina // John Willey & Sons. – 1987.
7. Bowitz O., Eftestol T., Seluk R.A. Extractive Metallurgy of Aluminum / Ed. G. Gerad // Vol. 2, Aluminum. – NY, Interscience. – 1963. – P. 331.
8. Kazadi J.B. // Light Metal. – 1989, TMS-AIME. – pp. 603-612.
9. Dreyer C. // Light Metal 1989, TMS-AIME. – 1989. – pp. 595-602.
10. Houston G.J., Oye H.A. // Aluminum. – 1985. – Vol. 61 (4), pp. 251-254; Vol. 61 (5), pp. 346-349, Vol. 61 (6), pp. 426-428.
11. Belitskus D. // Light Metals. – 1980, TMS-AIME. – P. 411.
12. Billehaug K., Oye H.A. // Inert Anodes for Aluminum Electrolysis in Hall-Heroult Cell (I). – 1981 Aluminum, 57 – pp. 146-150.
13. Beck T.R. Production of aluminum with low temperature fluoride melts // Light Metals 1994. – pp. 417-423.

14. Low-Temperature Reduction of Alumina Using Fluorine-Containing Ionic Liquids. Industrial Technologies Program // The US Department of Energy. – 2006.
15. US Energy requirements for aluminum production. Historical perspective, theoretical limits and new opportunities // Prepared under Contract to BCS for the US Department of Energy. – 2003.
16. Баймаков Ю.В. Изучение стойкости анодов из окислов железа и меди при электролизе криолитоглиноземных расплавов / Ю.В. Баймаков, К.П. Потапов // Сборник научных трудов. Ленинградский индустриальный институт. – Вып. 1. – М.: Metallurgy, 1938. – С. 57-80.
17. Aluminum Industry Technology Roadmap // The US Department of Energy. – 2003.
18. Яблоков В.Г. Алюминиевый электролизер с верхним подводом тока к аноду / В.Г. Яблоков. – Описание изобретения к авторскому свидетельству №134025. – 1960. – с 2.
19. De Nora V. Non-Carbon Anodes for Aluminum Electrowinning // Aluminum Electrowinning. – pp. 377 – 387.
20. Sadoway D.R., A Materials Systems Approach to selection and Testing of Nonconsumable Anodes for the Hall Cell // Light metals 1990, ed. by C.M. Bickert, TMS. – 1990, pp. 403 – 407.
21. Windisch C.F., Marschman S.C. Electrochemical polarization studies on Cu and Cu-containing cermet anodes for the aluminum industry // Light metals. – 1987, Warrendale, USA, TMS-AIME. – pp. 351-355.
22. Gregg J.S., Frederick M.S., King H.L., Vaccaro A.J. Testing of Cerium Oxide Coated Cermet Anodes in a Laboratory Cell // Light Metals. – 1993, pp. 455- 464.
23. Беляев А.Л. Легкие металлы // 1938.
24. Cuthbertson J.W., Waddington // J. Trans, Faraday Soc. Vol. 745. – 1936.
25. Thonstad J. Anodic overvoltage on platinum in cryolite-alumina melts // Electrochimica Acta, 13. – 1968. – pp. 449-456.

26. Sadoway D.R. A materials systems approach to selection and testing of nonconsumable anodes for the Hall cell // *Light Metals*. – 1990, – pp. 403-407.
27. Беляев А.Л., Студенцов А.Е. Электролиз алюминия металлическими не расходующимися анодами // *Легкие металлы* 5(3). – 1936. – С. 15-24.
28. Beck T.R. Non-consumable metal anode for production of aluminum with low-temperature fluoride melts // *Light Metals*. – 1995. – pp. 355-360.
29. Sekhar J.A. Micropyretically synthesized porous nonconsumable anodes in the Ni-Al-Cu-Fe-X system // *Light Metals*. – 1997. – pp. 347-354.
30. J.N. Hryn, D.R. Sadoway Cell testing of metal anodes for aluminum electrolysis // *Light Metals*. – 1993. – pp. 475-483.
31. Baker F.W., DeYoung D.H., Ray S.P., Tarcy G.P. and Weyand D. Inert anodes for aluminum smelting // DOE/CS/40158-20.
32. Billehaug K., Oye H.A. Aluminum // Vol. 56. – 1980. – pp. 642-648, 713-717.
33. Kronenberg M.L. Gas depolarized graphite anodes for aluminum Electrowinning // *J. Electrochemical Tech.*, Vol. 116. – 1969. – pp. 1160-1164.
34. Стендер В.В., Трофименко // *Химическая технология*, 12(1969). – С. 41.
35. Белов С.Ф., Гладнева А.Ф., Чубар Ю.Д., Игумнов М.С. Известия Академии наук СССР // *Неорганические материалы*, 7(11), 1971.
36. Deyong D.H. Solubilities of Oxides for inert anodes in cryolite-based melts // *Light metals* 1986, TMS, pp. 299-307.
37. Adler H.P. // US Patent 4,057480, Nov. 8, 1977.
38. Xiao H., Hovland R., Rolseth S. and Thonstad J. On the corrosion and the behavior of inert anodes in aluminum electrolysis // *Light metals*, 1992, TMS, pp. 389-399.
39. Thonstad J. // *Can. J. Chem.* 43, 3429 (1965).
40. Alder H.P. // US Patent 3,960,678, 1976.
41. Wang H., Thonstad J. The behavior of inert anodes as a function of some operating parameters // *Light metals* 1988, TMS, pp. 283-289.
42. De Nora V., Spaziante V. P. M., Nidola A. // US Patent 4,098,669 (1978).
43. Windisch C. F., Huettig F. R. Fabrication of Advanced Design (Grooved)

Cermet Anodes / Inert Electrodes Program / Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC06-76RLO, 1993.

44. Baker F.W., Rolf R.L. Hall cell operation with inert anodes // Light metals 1986, TMS, pp. 275-286.

45. Deyoung D.H. Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts // Light metals 1986, TMS, pp. 299-307.

46. Ray S.P. Inert Anodes for hall cells // Light metals 1986, TMS, pp. 287-298.

47. Tarcy G.P. Corrosion and Passivation of cermet anodes in cryolite-based melts // Light metals 1986, TMS, pp. 309-320.

48. Weyand D. Manufacturing processes used for the production of inert anodes // Light metals 1986, TMS, pp. 321-339.

49. Ray S.P. Inert Electrode Formulations // US Patent 4,374,761, 1983.

50. Hart P.E., Brender B.B., Davis N.L. et. al. // Inert anode/cathode program, Fiscal year 1986 annual report, PNL-6247.

51. Strachan D.M., Koski O.H., Marchman S.C., Schilling C.H., Windisch C.F. // Fiscal year 1987 annual report for the inert electrodes program, P.N.L-6746, 1988.

52. Xiao H., Hovland R., Rolseth S., Thonstad J. On the corrosion and the behavior of inert anodes in aluminum electrolysis // Light Metals 1992, TMS, pp. 389-399.

53. Windish C.F., Stice N.D. Characterization of the reaction layer or film on PNL inert anodes // PNL-7326, 1990.

54. Windish C.F., Stice N.D. Final report on characterization of the film on inert anodes // PNL-7589, 1991.

55. Windish C.F., Stice N.D. Report on the source of the electrochemical impedance on cermet inert anodes // PNL-7624, 1991.

56. Windish C.F. An electrochemical impedance study on cermet anodes in alumina-saturated molten cryolite // J. Electrochemical Soc., Vol. 138, 1991, pp. 2027-2029.

57. Duruz J.J., De Nora V. The Dynamic Equilibrium of a self-forming anodes // Presented at the fall meeting of the electrochemical society, 1986.

58. Duruz J.J., Derivaz J.P., Debely P.E., Adorian I.L. Molten salt electrowinning method, anode and manufacture thereof // US Patent 4,614,569, 1986.
59. Walker J.K. Cesium oxide cermet anodes for aluminum Electrowinning // DE/ID/12655-1, Eltech research corporation, 1986.
60. De Nora V. From DSA to NCA, in performance of electrodes for industrial electrochemical processes // Proc. Conf., The electrochemical society, 1989, pp. 1-13.
61. Walker J.K., Kinkoph J., Saha C.K. The development cerium oxide coatings from cryolite melts. A self-forming anode for aluminum Electrowinning // J. Appl, Electrochem, 1989.
62. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U. // Material Science Reports, 3, 1989, pp. 277-365.
63. Merzhanov A.G. In combustion and Plasma Synthesis of high-temperature materials, edited by Munir Z.A. and Holt J.B. // VCH publish Inc., NY, 1990, 1-98.
64. Ho C.T., Sekhar J.A. In High temperature ordered intermetallic alloys IV, edited by Johnson L.A., Pope D.P. and Stiegler J.O. // MRS, Pittsburg, PA, 1991, 1057-1062.
65. Bhaduri H.P., Sekhar J.A. In processing and fabrication of advanced materials for high temperature application, edited by Ravi V.A. and Srivatsan T.S. // TMS, Warrendale, P.A., 1992.
66. Lakshmikantha M.G., Sekhar J.A. // J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77(1), 1994, pp. 202-210.
67. Wang, P., Mei, B., Hong, X., and Zhou, W., Synthesis of Ti_2AlC by hot pressing and its mechanical and electrical properties // Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007. 17: pp. 1001-1004.
68. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. Deformation and fracture behavior of ternary compound Ti_3SiC_2 at 25—1300 °C // J. Materials Letters. 2003. Vol. 57. pp. 1295-1299.
69. Barsoum M.W., Yoo H.-I., Polushina I.K., Rud V. Yu., Red Yu. V, EI-Raghy T., // Phys. Rev. B. 62 (2000) 10194.
70. Barsoum M.W., Salama I., EI-Raghy T., Golczewski J., Popter W.D., Wang H., Seifert H.J., Aldinger F. // Metall. Mater. Trans. A. 33 (2002) 2775.

71. Qin J., Wang Z., Fang L., Wang F., Lei L., Li Y., Wang J., Kou Z., He D. // *Solid State Com.*, Vol. 148 (2008), Issues 9-10, pp. 431-434.
72. Barsoum M.W., El-Raghy T., Rawn C.J., Porter W.D., Wang H., Payzant A., and Hubbard C. // *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, vol. 60, pp. 429-39.
73. Barsoum M.W., Rawn C.J., El-Raghy T., Procopio A., Porter W.D., Wang H., and Hubbard C. // *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, pp. 8407-14.
74. Barsoum M.W., El-Raghy T., Porter W.D., Wang H., Ho J.C., and Chakraborty S. // *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 88, p. 6316.
75. Barsoum M.W. // *Progr. Solid State Chem.*, 2000, vol. 28, pp. 201-81.
76. Ho J.C., Hamdeh H.H., Barsoum M.W., El-Raghy T. // *J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 86, pp. 3609-11.
77. Finkel P., Barsoum M.W., El-Raghy T. // *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, pp. 1701-03.
78. Williams W.S. // *Progr. Solid State Chem.*, 1971, vol. 6, p. 57.
79. Radosevich L.G., Williams W.S. // *Phys. Rev.*, 1969, vol. 188, p. 770.
80. Keppens V., Mandrus D., Sales B.C., Chakoumakos B.C., Dai P., Coldea R., Maple M.B., Gajewski D.A., Freeman E.J., Bennington S. // *Nature*, 1998, vol. 395, p. 876.
81. Sales B.C., Chakoumakos B.C., Mandrus D., Sharp J.W. // *J. Solid State Chem.*, 1999, vol. 146, p. 528.
82. Barsoum M.W. // *Progr. Solid State Chem.*, 2000, vol. 28, pp. 201-81.
83. Ivanovskii A., N.I. Medvedeva Electronic Structure of Hexagonal Ti_3AlC_2 and Ti_3AlN_2 // *Mendeleev Commun.*, 1999, P. 36.
84. Ho J.C., Hamdeh H.H., Barsoum M.W. El-Raghy T. Low Temperature Heat Capacities of $Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$, Ti_4AlN_3 и Ti_3SiC_2 // *J. Appl. Phys.*, 86, 3609-3611 (1999).
85. Rawn C.J., Barsoum M.W., El-Raghy T., Procopio A.T., Hoffman C.M., Hubbard C.R. Structure of Ti_4AlN_{3-x} : a layered Mn-1AX_n nitride // *Mater. Res. Bull.* 2000, vol. 35, pp. 1785-96.
86. Williams W.S. Transition-Metal Carbides, ed. by Reiss H. and McCaldin J.O. // *Progr. Solid State Chem.*, 6, 57, (1971).

87. Lofland S.E., Hettinger J.D., Harrell K., Finkel P., Gupta S., Barsoum M.W., Hug G. // *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 508.
88. Barsoum M.W., Golczewski J., Seifert H., Aldinger F. // *J. Alloys Compounds* 340 (2002) 173.
89. Barsoum M.W. Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n=1-3$ and $X=C, N$): II. Experimental results // *J. Electrochem. Soc.*, 2001. 148 (8).
90. Wang X.H. Zhou Y.C. High-Temperature Oxidation Behavior of Ti_2AlC in Air // *Oxidation of Metals*, 2003, 59(3/4): pp. 303-320.
91. Sundberg, M., Malmqvist, G., Magnusson, A., El-Raghy, T. Alumina forming high temperature silicides and carbides // *Ceramics International*, 2004(30): pp. 1899-1904.
92. Byeon, J.W., Liu, J., Hopkins, M., Fischer, W., Garimella, N., Park, K.B., Brady, M.P., Radovic, M., El-Raghy, T., and Sohn, Y.H. Microstructure and Residual Stress of Alumina Scale Formed on Ti_2AlC at High Temperature in Air // *Oxidation of Metals*, 2007(68): pp. 97-111.
93. Tallman D. J., Anasori B., Barsoum M. W. A Critical Review of the Oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in Air // *Mater. Res. Lett.*, 2013. Vol. 1, No. 3, pp. 115-125.
94. Barsoum M.W. Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n=1-3$ and $X=C, N$): I. Model // *J. Electrochem. Soc.*, 2001. 148 (8).
95. Wang X.H, Zhou Y.C. Layered machinable and electrically conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 ceramics: a review // *J. Mat. Sci. Tech.*, 2010; vol. 26 pp. 385-416.
96. Cui B., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Microstructural evolution during high-temperature oxidation of Ti_2AlC ceramics // *Act. Mater.* 2011 (59) pp. 4116–4125.
97. Yang H.J., Pei Y.T., Rao J.C., De Hosson J.T.M. Self-healing performance of Ti_2AlC ceramic // *J Mater Chem.* 2012, (22) pp. 8304–8313.
98. Wang X.H., Zhou Y.C. Oxidation behavior of Ti_3AlC_2 at 1000–1400°C in air // *Corros. Sci.* 2003, (45) pp. 891–907.
99. Qian X., He X.D., Li Y.B., Sun Y., Li H., Xu D.L. Cyclic oxidation of Ti_3AlC_2 at 1000–1300°C in air // *Corros Sci.* 2011, (53) pp. 290–295.

100. Lee D.B., Park S.W. High-temperature oxidation of Ti_3AlC_2 between 1173 and 1473K in air // *Mater. Sci. Eng. A*. 2006, pp. 147–154, 434.
101. Smialek J. Kinetic Aspects of Ti_2AlC MAX Phase Oxidation // *Oxidation of Metals*. 2015, (83) pp. 351-66.
102. Song G., Schnabel V., Kwakernaak C., Van der Zwaag S., Schneider J., Sloof W. High temperature oxidation behavior of Ti_2AlC ceramic at 1200 C // *High temperature*. 2014, (29).
103. Rahmel A., Spencer P.. Thermodynamic aspects of $TiAl$ and $TiSi_2$ oxidation: the Al-Ti-O and Si-Ti-O phase diagrams // *Oxidation of Metals*. 1991, (35) pp. 53-68.
104. Tang C., Steinbrück M., Große T., Bergfeldt H., Seifert J., Oxidation behavior of Ti_2AlC in the temperature range of 1400°C - 1600°C in steam // *Journal of Nuclear Materials* (2017), doi: 10.1016/j.jnucmat., 2017.
105. Basu S., Obando N., Gowdy A., Karaman I., Radovica M. Long-Term Oxidation of Ti_2AlC in Air and Water Vapor at 1000–1300°C Temperature Range // *J. Electrochem. Soc.* 2012, 159(2) pp. 90-96.
106. Huang Q., Liu R., Lei G., Huang H., Li J., He S., Li D., Yan L., Zhou J., Huang Q., Irradiation Resistance of MAX Phases Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 : Characterization and Comparison, *Journal of Nuclear Materials* (2015), doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.06.056.
107. Smialek J.L., Environmental resistance of a Ti_2AlC -type MAX phase in a high-pressure burner rig // *J. Eur. Ceram. Soc.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.038>.
108. Zhang Z., Lim S.H., Lai D., Tan S., Koh X., Chai J., Wang S., Jin H., Pan J., Probing the oxidation behavior of Ti_2AlC MAX phase powders between 200 and 1000 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017), 43-51.
109. Haftani M., Heydari M. S., Baharvandi H.R., Ehsani N. Studying the oxidation of Ti_2AlC MAX phase in atmosphere // A review, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (2016), doi: 10.1016/j.ijrmhm.2016.07.006.
110. Bentzel G.W., Ghidui M., Griggs J., Lang A., Barsoum M.W. On the Interactions of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 and Cr_2AlC with Pure Sodium at 550°C and 750°C // *Corrosion Science* doi: 10.1016/j.corsci.2016.05.045.

111. Heinzl A., Weisenburger A., Müller G. Long-term corrosion tests of Ti_3SiC_2 and Ti_2AlC in oxygen containing LBE at temperatures up to 700 °C // *Journal of Nuclear Materials* (2016), doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.10.007.

112. 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. Сычѳв // *Перспективные материалы – 2010. – № 2. – С. 81-86.*

113. Morsi K., McShane H., McLean M. Processing defects in hot extrusion reaction synthesis // *Mater. Sci. Eng. A* 2000, 290(1) pp. 39-45.

114. Sheng L.Y., Zhang W., Guo J.T., Wang Z.S., Ovcharenko V.E., Zhou L.Z., et al. Microstructure and mechanical properties of Ni_3Al fabricated by thermal explosion and hot extrusion // *Intermetallics*, 2009, 17(7) pp. 572-577.

115. Sheng L.Y., Xi T.F., Lai C., Guo J.T., Zheng Y.F. Effect of extrusion process on microstructure and mechanical properties of $Ni_3Al-B-Cr$ alloy during self-propagation high-temperature synthesis // *Trans Nonferrous Met. Soc.* 2012, 22(3) pp. 489-495.

116. Guo J.T, Sheng L.Y., Xie Y., Zhang Z.X., Ovcharenko V.E., Ye H.Q. Microstructure and mechanical properties of Ni_3Al and Ni_3Al-1B alloys fabricated by SHS/HE // *Intermetallics*, 2011, 19(2) pp. 137-142.

117. Sheng L.Y., Yang F., Guo T., Xi T.F., Ye H.Q. Investigation on $NiAl-TiC-Al_2O_3$ composite prepared by self-propagation high temperature synthesis with hot extrusion // *Composites: Part B*, 45 (2013) pp. 785-791.

118. Sheng L.Y., Yang F., Xi T.F., Guo J.T., Ye H.Q. Microstructure evolution and mechanical properties of Ni_3Al/Al_2O_3 composite during self-propagation high-temperature synthesis and hot extrusion // *Materials Science and Engineering A*, 555 (2012) pp. 131-138.

119. Hendaoui, A., Andasmas, M., Amara, A., Benaldjia, A., Langlois, P., Vrel, D. SHS of high-purity MAX compounds in the Ti–Al–C system // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, 2008, vol. 17, no. 2, pp. 129-136.

120. Yang C., Wang F., Ai T., Zhu J. Microstructure and mechanical properties of in situ TiAl/Ti₂AlC composites prepared by reactive hot pressing // *Ceramics Int.* 40 (2014), pp. 8165-8171.

121. Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti–Si–C system: a crystallochemical study // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, 2014, vol. 23, no. 4, pp. 217–221.

122. Зарипов Н.Г. Получение материалов на основе МАХ-фазы Ti₂AlC 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.

123. Бажин П.М. СВС-экструзия материалов на основе МАХ-фазы Ti-Al-C / Бажин П.М., Столин А.М. // *Доклады академии наук*, 2011, том 439, № 5, С. 630-632.

124. Stolin A.M., Stel'makh L.S. Mathematical Modeling of SHS compaction / Extrusion: An Autoreview // *J. SHS.* 2008. vol. 13(1). P. 53.

125. Parshin D.A., Stelmakh L.S., Stolin A.M. SHS Extrusion of Thick Rods: A Numerical Simulation // *J. SHS.* 2014. vol. 23(2). P. 74.

126. Столин А.М., Стельмах Л.С. Общие принципы математического моделирования СВС-технологий // *Вестник ТГТУ.* 2014. Т. 20. № 4. С. 684.

127. Parshin D. A., Stel'makh L. S., Stolin A.M. Mathematical Modeling of Solid-Phase Plunger Extrusion with Two-Stage Compression of Composite Materials // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2015. vol. 49 (3), P. 344.

128. Дворецкий С.И., Дворецкий Д.С., Стельмах Л.С., Столин А.М. Оптимизация аппаратурно-технологического оформления процессов высокотемпературного синтеза твердосплавных материалов с учетом неопределенности // *Цвет. мет.* – 2015 – № 4. С. 65.

129. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики (5-е изд.). – М.: Наука, 1977.

130. Власова Б.А., Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. Приближенные методы математической физики: Учеб. для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001.

131. Аметистов Е.В., Клименко А.В., Клименко В. В. Учебное пособие по курсу "Теория тепло- и массообмена": Теплопроводность. М.: МЭИ, 1988.
132. Дульнев Т.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. М.: Энергия, 1974.
134. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Ponomarev V.I., Khomeko I.O., Zanevskii Y.V., Chernenko S.P., Smykov L.P., Cheremukhina G.A. Dynamic X-RAY diffraction of phase formation during self-propagation high-temperature synthesis // Dokl. Akad. Nauk. 1992. vol. 328. P. 72.
135. Подлесов В.В. СВС-экструзия и ее применение для получения изделий из тугоплавких металлов. Диссертация к.т.н. Черноголовка, 1988.
136. Мержанов А.Г., Столин А.М., Подлесов В.В., Штейнберг А.С., Буцацкий Л.М., Шишкина Т.Н. Способ изготовления изделий из порошковых материалов. Авт. св. № 1144267, 1983.
137. Бажин П.М. СВС-экструзия многофункциональных электродных материалов для электроискрового легирования. Диссертация к.т.н. Черноголовка, 2009.
138. Столин А.М., Бажин П.М., Хайрулина Р.В. Использование процесса СВС-экструзии для получения композитной нанокерамики // Перспективные материалы. - №2.- 2012.- С.77-82.
139. Stolin A.M., Vrel D., Galyshev S.N., Hendaoui A., Bazhin P.M., Sytshev A.E. Hot Forging of MAX Compounds SHS-Produced in the Ti-Al-C System // Int. J. of Self-propagating High-temperature Synthesis. 2009. vol. 18(3), P. 194.
140. Podlesov V.V., Radugin A.V., Stolin A.M., Merzhanov A.G. Technological basis of SHS extrusion // Intern. Journ. of Self-Propagation High-Temperature Synthesis. 1992. vol.63(5), P. 525.
141. Галышев С.Н. Структурообразование и формуемость материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C, полученных в режиме горения и высокотемпературного деформирования. Диссертация к.т.н. Черноголовка, 2015.

142. Лужанский И.Б., Яровинский Х.Л. Совершенствование электродов ОЗШ-6 для наплавки тяжело нагруженной оснастки горячего деформирования // Сварочное производство. 1988. № 6. С. 19-20.

143. Новосадов В.С. Оценка работоспособности высокотемпературных стальных теплообменников, паянных многослойным композиционным припоем системы Cr—Ni—Mn // Сварочное производство. 2014. №10. С. 36-42.

144. Новиков А.С., Пайкин А.Г., Шулов В.А. Получение, свойства и перспективы применения МАХ-материалов на основе титана // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 11. С.24-34.

ПРИЛОЖЕНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО "РУСАЛ ИИП"



Д.Н. Макаров
2017г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы
Аверичева Олега Андреевича

В 2014 г. в рамках договора №9110R233 от «Разработка МАХ-материала на основе алюминия и технологии изготовления из него электродов» от 29.04.2014г. и в рамках выполнения диссертационной работы Аверичева А.О. «СВС-экструзия длинномерных изделий из материалов на основе МАХ-фазы в системе Ti-Al-C» были проведены исследования по определению возможности изготовления и измерению характеристик электродов из материалов на основе МАХ-фазы методом СВС-экструзии. Подготовлены опытные партии образцов этих материалов диаметром 8-10 мм и длиной 50-100 мм для электрохимических испытаний. По результатам испытаний образцов, изготовленных целиком из материалов на основе МАХ-фазы установлено, что наиболее перспективными являются материалы, в состав которых входит МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC . Таким образом, образцы на основе МАХ-материалов, имеющие фазовый состав Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC можно рассматривать в качестве перспективных материалов электродов для получения алюминия электролизом.

На основе полученных данных был выполнен договор №9110R398/856 от 28.08.2016г. на тему «Разработка композиционных материалов Ti-Al-C и Fe-Ti-V и СВС технологии изготовления из них электродов».

Директор проекта
«Электролизер с инертными анодами»

А.О. Гусев