

Процессы окисления композиционного материала на основе
карбосилицида титана

Ю.К. Майорова, Ю.А. Ложкина, А.А. Сметкин
Пермский национальный исследовательский политехнический
университет, г. Пермь, Россия

Аннотация: Слоистые тройные карбиды и нитриды проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Целью работы является изучение высокотемпературного окисления экспериментальных образцов на основе карбосилицида титана в температурном интервале 600 ...800 °С. По результатам экспериментальных данных можно сделать вывод, что наилучшей жаростойкостью из всех представленных обладают образцы с химическим составом $3Ti+1,25SiC+0,75C$, для которых наблюдалась наименьшая глубина проникновения коррозии и изменение массы. Также было замечено, что процесс окисления на начальном этапе носит линейный характер, далее зависимость становится степенной.

Ключевые слова: МАХ-фаза, карбосилицид титана, высокотемпературное окисление, жаростойкость.

Введение

Слоистые тройные карбиды и нитриды *d*- и *p*-элементов (МАХ-фазы) проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Такие материалы обладают малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С и выше. Наиболее изученным и перспективным среди соединений данного класса является карбосилицид титана Ti_3SiC_2 [11, 6, 7, 4, 1, 9].

Благодаря особенностям строения кристаллической решетки, Ti_3SiC_2 характеризуется уникальным сочетанием физико-химико-механических свойств: высокой температурой разложения, низкой плотностью, высокими значениями модулей упругости и сдвига, одновременно не очень высокой твердостью. Тепло- и электропроводность выше, чем у титана. Однако, не смотря на уникальность полезных в практическом отношении свойств, Ti_3SiC_2 до настоящего времени не нашел широкого применения в материаловедении [10].

Методики эксперимента и исследований

В качестве исходных материалов использованы образцы механосинтезированного и консолидированного при различных условиях карбосилицида титана:

- образец №1 $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+\text{C}$ получен механосинтезом в планетарной мельнице САНД в течение 2 часов с последующим горячим прессованием при $T = 1450\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 ч. под давлением 15 МПа;
- образец №2 $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$ получен механосинтезом в планетарной мельнице САНД в течение 2 часов с последующим плазменным искровым спеканием при $T=1300\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 ч. Под давлением 30 МПа;
- образец №3 $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+0,75\text{C}$ получен механосинтезом в планетарной мельнице САНД в течение 2 часов с последующим горячим прессованием при $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$;
- образец №4 $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+0,75\text{C}$ получен механосинтезом в планетарной мельнице САНД в течение 2 часов с последующим плазменным искровым спеканием при $T=1400\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 30 мин. под давлением 30 МПа.

Экспериментальные образцы предоставлены Научным центром порошкового материаловедения ПНИПУ. Механосинтез композиционных порошков вышеуказанных композиций выполнен на планетарной мельнице САНД, консолидация порошков – на экспериментальной установке горячего прессования УГП-2 или на установке плазменно-искрового спекания SPS-100b. Подробно методики получения экспериментальных образцов представлены в работах [2, 5, 8].

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов был выполнен на спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония).

Высокотемпературное (600 и 800 °С) циклическое окисление образцов проводили в лабораторной муфельной электропечи сопротивления СНОЛ 1,6.2,5,1/11. Окисление проводилось согласно ГОСТ 6130-71 [3].

Количественную оценку жаростойкости определяли глубиной проникновения коррозии, выраженной в миллиметрах за данный период времени (глубинный показатель).

Глубину проникновения коррозии за заданное время по методу увеличения массы образца ($h_{ув}$) в миллиметрах вычисляли по формуле:

$$h_{ув} = \frac{C\Delta g_{\tau}}{\rho \cdot 100}, \quad (1)$$

где C – коэффициент соответствия увеличения массы образца - уменьшению его массы; Δg_{τ} – увеличение массы образца за заданное время, $\text{мг}/\text{см}^2$; ρ – плотность материала, $\text{г}/\text{см}^3$.

Кинетику окисления считали по формуле:

$$q^2 = K_p \cdot \tau, \quad (2)$$

где K_p – константа скорости параболического окисления; τ – время; q – величина окисляемости, равная отношению прироста массы образца к его площади.

Высокотемпературное (600 и 800 °С) циклическое окисление образцов, при отсутствии значительного убывания их массы (очевидного осыпания окисной плёнки) проводили в течение 10 ч. Длительность каждого цикла изотермического окисления образцов составляла 1, 2, 3, 4 ч. Образцы, взвешенные при помощи аналитических весов ВЛА 200, помещали в керамические тигли до проведения процесса их высокотемпературного окисления. После каждого изотермического цикла извлекали тигли из печи, охлаждали на воздухе и взвешивали как тигли с образцами, так и окисленные образцы.

Результаты и их обсуждения

Рентгенофлуоресцентный анализ исходных экспериментальных образцов показал небольшие отличия в зависимости от среды проведения анализа (в вакууме измерения более точны). Основной химический состав образца: титан и кремний, в небольших количествах обнаружилось железо (скорее всего - это отколовшиеся частицы от мелющих тел после механосинтеза), также в составе есть кальций, медь, никель; при анализе в вакууме обнаружился алюминий (0,375 масс.%). Данные анализа для образца №1 $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+\text{C}$ (мол.%) представлены в табл.1.

Таблица 1

Химический состав образца №1

Элемент	Результат, масс. %	
	Воздух	Вакуум
Ti	87,04	86,70
Si	11,62	11,69
Fe	1,01	1,00
Ca	0,20	0,12
Cu	0,09	0,07
Ni	0,04	0,04
Al	-	0,38

С целью обобщения результатов исследований и выявления характера окисления исследуемых образцов построены графические зависимости кинетики окисления и глубины проникновения коррозии от продолжительности испытаний (рис.1-4).

Образец №1 после испытаний при 600 °С практически не изменился внешне. С увеличением времени выдержки масса его росла. Образец №2 сильно окислился. На его поверхности образовались оксиды титана бело-жёлтого цвета, масса со временем увеличивалась, но во время взвешивания образец сильно осыпался. Образец №3 в процессе испытаний плавно прибавлял в массу, внешний вид практически не менялся. Образец №4 также равномерно прибавлял в массу. Таким образом, поведение образца №2 характеризуется наиболее активными процессами окисления, поскольку на начальном этапе

испытаний на поверхности образца очень быстро сформировалась рыхлая оксидная пленка.

Далее проводились высокотемпературные испытания при 800 °С для образцов №№3 и 4, так как у них наблюдали минимальное приращение массы в процессе окисления при 600 °С, а значит их жаростойкость выше, чем у образцов №№1, 2.

Ниже построены кривые зависимости константы скорости параболического окисления от времени (рис. 1, 2).

При определении зависимости глубины проникновения от продолжительности выдержки, учитываемая плотность образцов соответствовала 4,5 г/см³ (рис. 3, 4).

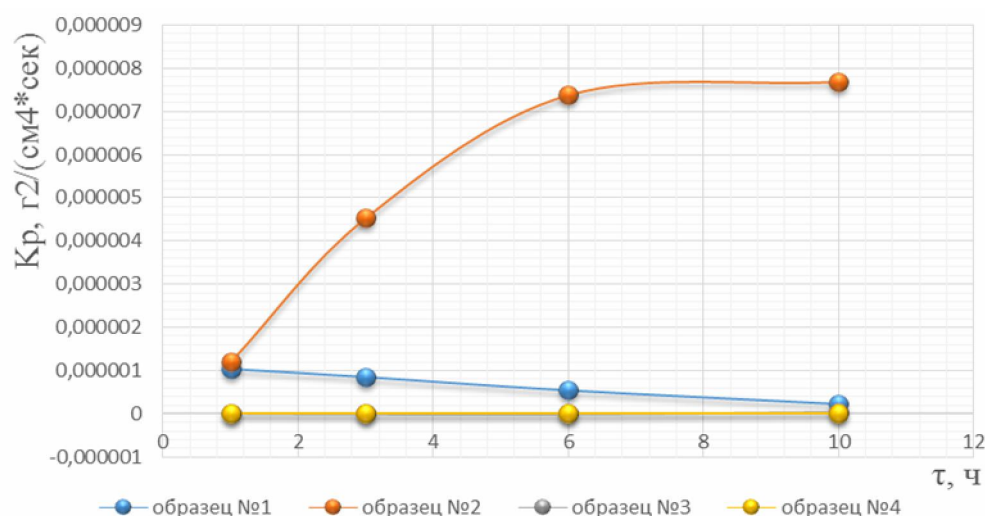


Рисунок 1 – График зависимости кинетики окисления от времени (температурная выдержка при 600 °С)

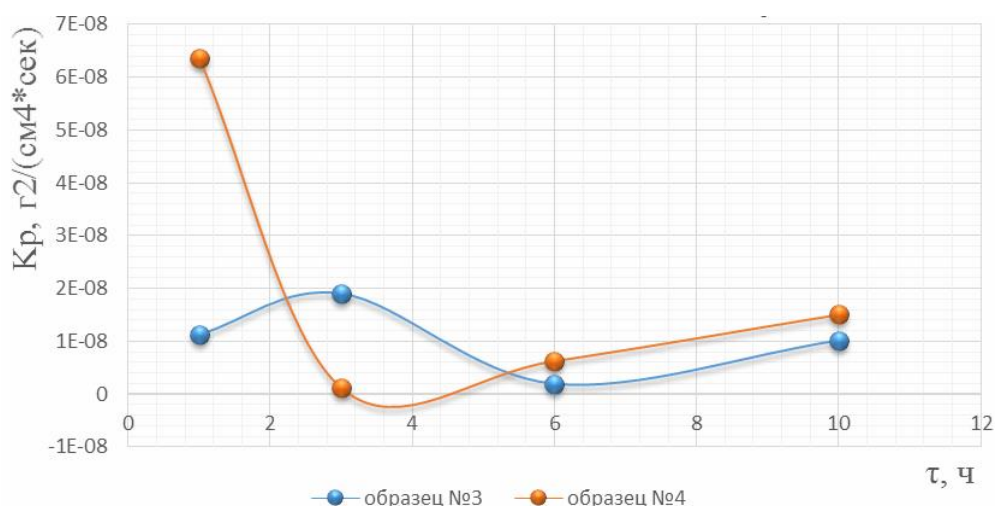


Рисунок 2 – График зависимости кинетики окисления от времени (температурная выдержка при 800 °С)

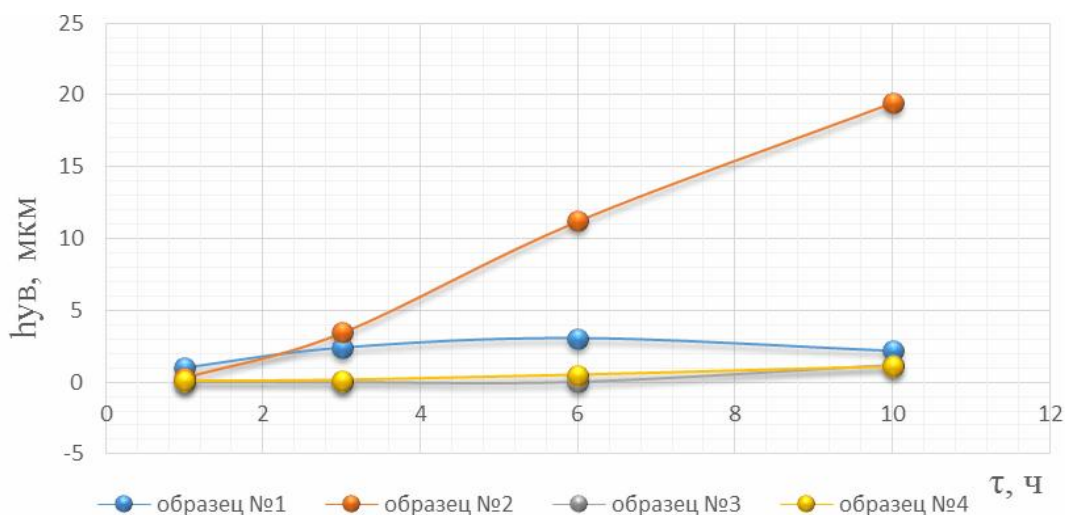


Рисунок 3 – График зависимости глубины проникновения коррозии от времени (температурная выдержка при 600 °C)

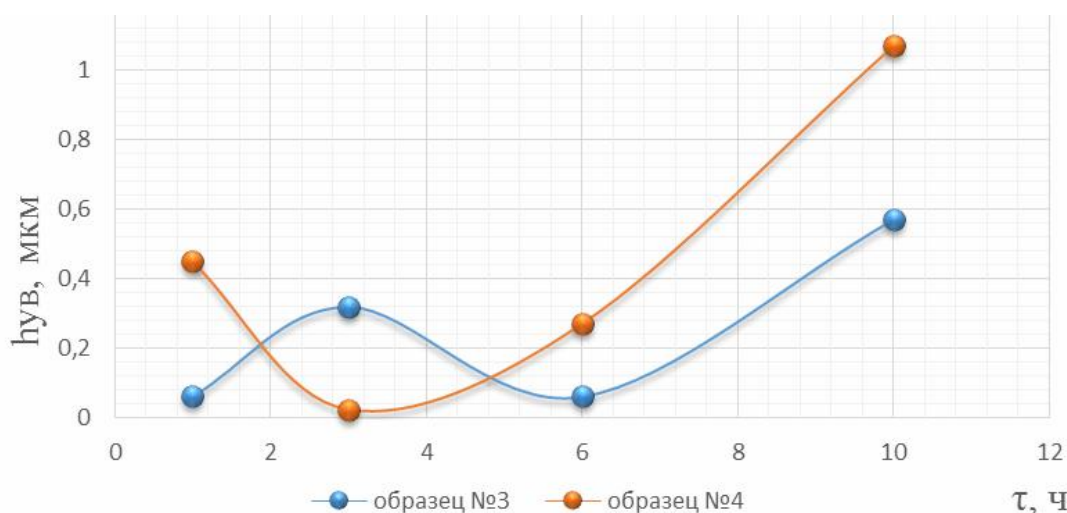


Рисунок 4 – График зависимости глубины проникновения коррозии от времени (температурная выдержка при 800 °C)

Таким образом, определена количественная оценка жаростойкости. После выдержки 10 ч при 600 °C для образца №1 наибольшая глубина проникновения коррозии составила 3,06 мкм; образца №2 – 19,47 мкм; образца №3 – 1,18 мкм; образца №4 – 1,08 мкм. Из полученных данных видно, что наиболее жаростойкими оказались образцы №№3,4 – они и были выбраны для следующего этапа высокотемпературных испытаний. После выдержки 10 ч при 800 °C для образца №3 наибольшая глубина проникновения коррозии составила 0,57 мкм; образца №4 – 1,07 мкм.

Вычислена константа скорости параболического окисления. После выдержки 10 ч. при 600 °C для образца №1 величина кинетики окисления составила $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$, образца №2 – $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$, образца №3 – $3,1 \cdot 10^{-8} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$, образца №4 – $2,34 \cdot 10^{-8} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$. После выдержки 10 ч. при 800 °C для образца №3 величина кинетики окисления составила $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{сек}$, образца №4 $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$.

Установлено, что наилучшей жаростойкостью из всех представленных обладают образцы №№3, 4, для которых наблюдалась наименьшая глубина проникновения коррозии и изменение массы. Это может быть связано с составом образцов, методами их консолидации, плотности, пористости и т.д. При построении графических зависимостей для образцов, было замечено, что процесс окисления на начальном этапе носит линейный характер, далее на графике наблюдается перелом, и зависимость становится степенной.

ВЫВОДЫ

Наилучшей жаростойкостью на воздухе в температурном интервале 600 ...800 °С из всех исследованных образцов композиционных материалов на основе карбосилицида титана обладают образцы $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+0,75\text{C}$, для которых наблюдалась наименьшая глубина проникновения коррозии и изменение массы.

Процесс окисления на начальном этапе носит линейный характер, далее на графике наблюдается перелом, и зависимость становится степенной.

Библиографический список

1. Barsoum M. The $M_{n+1}AX_n$ phases: a new class of solids // Prog. SolidSt. Chem. – 2000. - №28. - P. 201-281.
2. Анциферов В.Н., Каченюк М.Н., Сметкин А.А. Закономерности уплотнения и фазообразования в системе Ti-SiC-C при плазменно-искровом спекании// Новые огнеупоры. №4, 2015. С.16-19.
3. ГОСТ 6130-71 Металлы. Методы определения жаростойкости. - Введ. 1971.02.12. - М.: Изд-во стандартов, 2001. - 16 с.
4. Каблов Е.Н. Перспективные материалы для двигателей нового поколения // Восьмой Международный салон «Двигатели-2004»: Тезисы докладов научно-технического конгресса по авиадвигателестроению. Симпозиум «Новые материалы и технологические процессы для перспективных ГТД», 12-15 апреля 2004 г. - Москва, 2004. - С. 2-3.
5. Каченюк М.Н. Структура и физико-механические характеристики композиционных материалов на основе Ti_3SiC_2 //Конструкции из композиционных материалов. -2006. - № 4. С. 89-95.
6. Медведева Н.И., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида Ti_3SiC_2 // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52. - №4. - С. 806-822.
7. Надуткин А.В. Исследование свойств материалов на основе Ti_3SiC_2 // Ежегодник Института химии Коми НЦ УрО РАН: 2006. – Сыктывкар, 2007. – С. 74 – 77
8. Патент 237216706 РФ, МПК В22F3/14, С22С1/05, С22С29/00. Способ получения композиционного материала на основе карбосилицида титана/Анциферов В.Н., Сметкин А.А., Каченюк М.Н.; заявл. 2007-11-06; опубл. 10.11.2009.

9. Родионов И.В., Анников В.В. Исследование и разработка металлоксидных биосовместимых покрытий для медицинского применения // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: Материалы международной научно-практической конф. 4 – 7 октября 2010 г. – Томск, 2010. - С. 137 – 143.
10. Сергеев В.В., Галицкий Н.В и др. Metallургия титана. М.: Metallургия, 1971. – 320 с.
11. Фирстов С.А., Печковский Э.П., Горбань В.Ф. Прочность и пластичность спеченных материалов на основе карбосилицида титана Ti_3SiC_2 // Успехи физ. мет. - 2006. – Т.7. - С. 243 – 281.)