

Формирование пористого карбосилицида титана с использованием растворимого порообразователя

А.А. Сметкин, Ю.К. Майорова, Ю.А. Ложкина

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
г. Пермь, Россия*

МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с уникальным сочетанием свойств – малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, стойкостью в жидких агрессивных средах и к высокотемпературному окислению. Наиболее изученным и перспективным среди соединений данного класса является карбосилицид титана Ti_3SiC_2 . Целью данной работы является получение пористых образцов на основе карбосилицида титана, приготовление шлифов и изучение микроструктуры полученных образцов. В работе были получены пористые образцы с использованием растворимого порообразователя – кристаллов NaCl, различной пористости – 20, 40 и 60 %. Подготовлены шлифы методом вакуумной заливки эпоксидной смолы, проведён металлографический анализ микроструктуры, в ходе которого был оценён размер пор.

Ключевые слова: МАХ-фаза, карбосилицид титана, пористость, микроструктура, порообразователь

Введение

МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрии $M_{n+1}AX_n$ ($n=1,2,3\dots$), где М – переходный d-металл; А – р-элемент (например, Si, Ge, Al, S, Sn и др.); X- углерод или азот. МАХ-фазы имеют слоистую гексагональную структуру с пространственной группой с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [1]. Особое внимание на МАХ-фазы и, в частности, на Ti_3SiC_2 , было обращено после открытия, что силикокарбид титана является аномально мягким материалом в сравнении с TiC, а его твёрдость характеризуется сильной анизотропией [2-7].

В настоящее время интерес учёных привлекают пористые материалы на основе карбосилицида титана. Так, авторами работы [8] изучались образцы из карбосилицида титана, полученный по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Такой пористый материал в дальнейшем планируется применять для изготовления имплантатов. Известно, что для эффективной интеграции имплантата в живую ткань, его поверхность должна

быть биоинертной, иметь сквозную пористость и развитый микрорельеф. Использование технологии СВС и различных газовых сред позволит решить эти задачи. Авторы установили, что все полученные образцы состояли из двух фаз: карбосилицида титана Ti_3SiC_2 и карбида титана TiC . Поры образцов имели неопределённую форму с шероховатой губчатой поверхностью. Отличительной особенностью полученного материала являлась развитая поверхность. Пористость материала носила в основном открытый характер. Доля закрытой пористости не превышала 10%.

В работе [9] говорится о влиянии пористости карбосилицида титана на его механические свойства. Авторы проводили исследования с образцами различной пористости (полностью плотный образец, с пористостью 5, 18, 40 и 55 об. %). Все образцы были получены из порошков титана, карбида кремния и графита горячим изостатическим прессованием при температурах 1400-1600 °С в течение 8 ч.

Авторы работы [10] показали простой и бюджетный способ изготовления пористой структуры Ti_2AlC с регулируемой пористостью и размером пор. Это было достигнуто за счет использования кристаллов $NaCl$ в качестве порообразователя, которые растворили после холодного прессования. После растворения кристаллов соли образцы спекали при температуре 1400 °С. Были изготовлены пористые образцы с объемной долей пористости в диапазоне от 10 до 71 об % и различных размеров пор (42-83, 77-276, 167-545 мкм). Таким образом, авторами было установлено, что более высокая пористость может быть достигнута при использовании более мелкого размера порошка Ti_2AlC с той же объемной долей кристаллов $NaCl$. Модуль упругости, теплопроводность и прочность на сжатие снижаются с увеличением объемной доли пористости.

Целью данной работы является получение пористых образцов на основе карбосилицида титана, приготовление шлифов и изучение микроструктуры полученных образцов.

Методики эксперимента и исследований

Исходными материалами являются образцы на основе карбосилицида титана с различной пористостью – 20, 40, 60%. Для изготовления образцов использовался порошок карбосилицида титана (средний размер частиц – 24 мкм) и кристаллы поваренной соли $NaCl$ высшего помола (гранулометрический состав: до 1,2 мм включительно не менее 85,0 %, свыше 2,5 мм не более 3,0 %).

Для образцов готовили шихту из порошка Ti_3SiC_2 и кристаллов $NaCl$ смешиванием в течение 30 мин. Образцы прессовали в виде таблеток со следующими размерами: $d = 20$ мм, $h = 7$ мм.

Навески вычисляли по формуле:

$$Q = r * V * \left(1 - \frac{\Pi}{100}\right) * K1 * K2 ,$$

где r – плотность компактного материала, V – объем прессовки, Π – фактическая пористость спеченного изделия, K_1 – потери при прессовании (1,005-1,01), K_2 – потери при спекании (1,01-1,03).

Массу соли рассчитывали в зависимости от желаемой пористости образцов – 20, 40 и 60%.

Холодное прессование образцов осуществлялось при давлении 8 т/см². Затем консолидированные образцы обмерялись, взвешивались и помещались в ёмкость с водой на трое суток для растворения кристаллов соли. После этого образцы также были взвешены. Далее пористые образцы сушились при комнатной температуре, а затем спекались в вакуумной печи при 1300 °С в течение 1 ч.

Затем готовились шлифы методом вакуумной заливки эпоксидной смолы. Поверхность шлифов изучали на металлографическом оптическом микроскопе Axiovert.40MAT при увеличениях 50-1000 крат.

Результаты и их обсуждение

После спекания образцов проводили рентгенофазовый анализ. Анализ фазового состава указывает на присутствие титаната натрия помимо фаз карбосилицида титана.

Результаты металлографического анализа представлены на рисунке 4 (а, б, в).

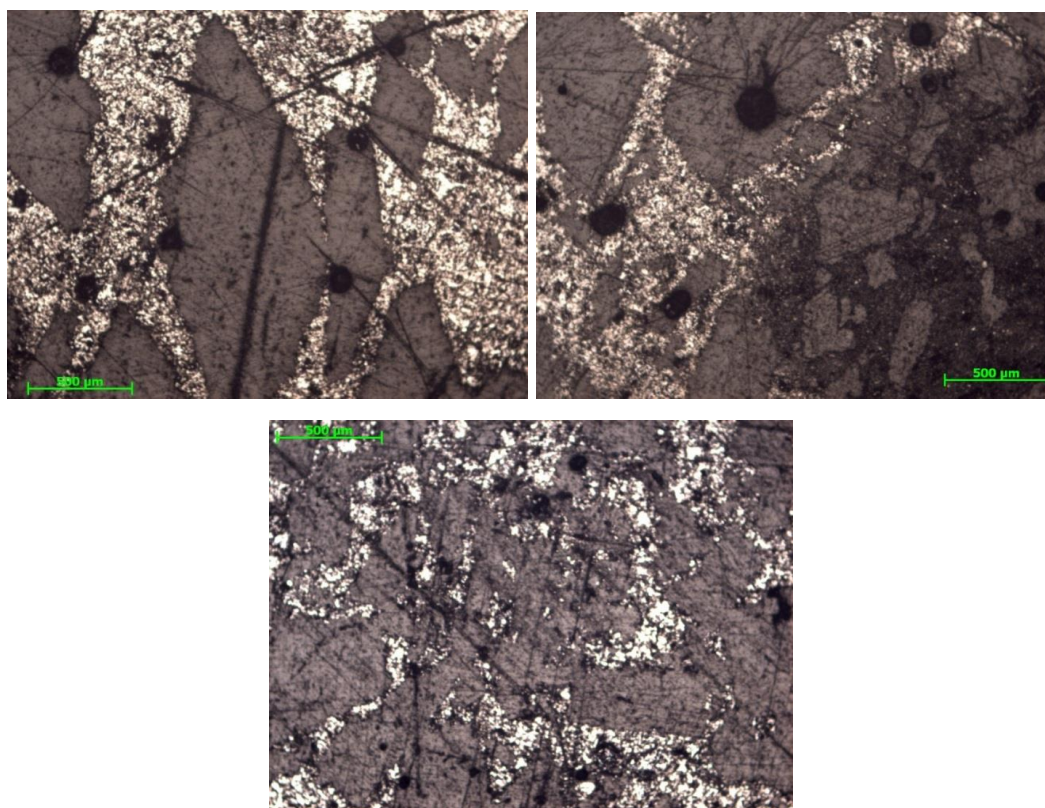


Рисунок 4 – Микроструктура образцов с пористостью 20% (а), 40% (б), 60% (в)

По изображениям микроструктуры видно слоистую структуру карбосилицида титана. Также можно примерно оценить размеры пор для образцов с различной пористостью (табл. 1). С увеличением пористости поры укрупняются.

Таблица 1

Размеры пор экспериментальных образцов

Пористость образца, %	Размеры пор, мкм
20	140-800
40	170-1000
60	350-1300

Была измерена микротвёрдость композитного каркаса экспериментальных образцов, результаты измерений показаны в табл. 2. Измерение проводилось при нагрузках 50 и 100 г.

Таблица 2

Результаты измерения микротвёрдости пористых образцов

Образец с пористостью, %	Микротвёрдость <HV>, МПа	
	HV ₅₀	HV ₁₀₀
20	676	1345
40	731	1553
60	1735	-

Самые высокие значения микротвёрдости при нагрузке 50 г наблюдаются у образца с пористостью 60%, самые низкие – у образца с пористостью 20%, аналогичные результаты получились и при нагрузке 100 г.

Выводы

Получены образцы карбосилицида титана с пористостью 20, 40 и 60 %. с использованием растворимого порообразователя – кристаллов NaCl. Для образцов пористостью 20% размеры пор варьируются от 140 до 800 мкм, 40% - от 170 до 1000 мкм, 60% - 350-1300 мкм. Микротвердость каркаса пористых образцов соответствует диапазону 676-1735 МПа при нагрузке 50 г.

Библиографический список

1. Barsoum M. The Mn+1AXn phases: a new class of solids // Prog. SolidSt. Chem. – 2000. - №28. - P. 201-281
2. Mechanical damping in porous Ti3SiC2 /M. Fraczkiewicz, A.G. Zhou, M.W. Barsoum // ActaMaterialia. – 2006. - №54. – P. 5261-5270.
3. Processing and characterization of porous Ti2AlC with controlled porosity and pore size / Liangfa Hu, Rogelio Benitez, SandipBasu, Ibrahim Karaman, MiladinRadovic // ActaMaterialia. – 2012. - №60. – P. 6266-6277.

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. Латухин Е.И., Марков Ю.М., Рябов А.М. Структура пористого карбосилицида титана // Перспективное развитие науки, техники и технологий: Доклады 3-й Международной научно-практической конф. 17-18 октября 2013 г. – Том 2. - Курск, 2013. – С. 248-251.
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. Лилиенберг Т., Хьортстам О., Вольпони С. Нанотехнология: от малых размеров к большим возможностям // АББРевю. – 2003. - №2. – С. 49-53.
8. Надуткин А.В., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Голдин Б.А. Керамические материалы на основе Ti_3SiC_2 // Керамика и композиционные материалы: Доклады VI Всероссийской научной конф. 25-28 июня 2007 г. – Сыктывкар, 2007. - С. 49-52.
9. Надуткин А.В., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Окисление на воздухе материалов на основе Ti_3SiC_2 // Керамика и композиционные материалы: Доклады VI Всероссийской научной конф. 25-28 июня 2007 г. – Сыктывкар, 2007. - С. 53-56.
10. Новые композиционные и керамические материалы: учеб. пособие / В.А. Жилияев, М.Н. Каченюк, В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова – Пермь: ПНИПУ, 2010. – 114с.