УДК 544.01:621.762:546.02

# ВЛИЯНИЕ ГАЗИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПРИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СИНТЕЗЕ МАХ-ФАЗ В СИСТЕМЕ Ti-C-Al

© 2014 А.Ф. Федотов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.А. Ермошкин, Д.М. Давыдов

# Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 19.09.2014

Экспериментально исследованы закономерности фазообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (CBC) МАХ-фазы состава  $\mathrm{Ti}_3\mathrm{AlC}_2$  в системе Ti-C-Al. Максимальное количество фазы  $\mathrm{Ti}_3\mathrm{AlC}_2$  образуется при сжигании исходной смеси порошков 3Ti + 2Al + 2C. Ввод в эту смесь углеродсодержащих газифицирующих добавок подавляет процесс образования МАХ-фаз. Для получения в рассматриваемой системе пористой МАХ-фазы необходимо использовать газифицирующие вещества, которые не содержат углерод. Наилучший результат по содержанию в продуктах синтеза МАХ-фазы состава  $\mathrm{Ti}_3\mathrm{AlC}_2$  обеспечивается при использовании в качестве газифицирующей добавки гидрида титана  $\mathrm{TiH}_2$ .

ющей добавки гидрида титана TiH<sub>2</sub>. *Ключевые слова*: MAX-фаза Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, газифицирующие добавки, гидрид титана.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Алюмокерамические композиты приобретают все большую роль как конструкционные и функциональные материалы для автомобильной и аэрокосмической техники [1,2]. По структуре и расположению компонентов различают три вида композитов: матричные с изолированными включениями, каркасные с взаимопроникающими компонентами и функционально организованные градиентные структуры, в частности, слоистые [3]. В настоящей статье рассматриваются каркасные композиты. Известны два основных способа получения каркасных композитов: спекание порошков и пропитка пористых каркасов металлическим расплавом. Каждый способ имеет свои преимущества и недостатки. При получении алюмокерамических композитов чаще используют жидкофазные технологии и, соответственно, пропитку пористых каркасов расплавом алюминия.

Пористые каркасы могут быть получены высокотемпературным спеканием инертных порошков или с использованием процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Последний вариант получил название СВС-спекание [4]. В основе СВС лежат реакции экзотермического взаимодействия химических элементов или соединений, протекающие в режиме горения. Процесс синтеза целевого продукта идет за счет тепла химических реакций и не требует внешней энергии для нагрева. Свойства каркасных алюмокерамических композитов зависят от содержания алюминиевой фазы, которое при получении композита пропиткой соответствует пористости каркаса. В зависимости от состава шихты, примесного газовыделения и введения газифицирующих добавок пористость каркасов из продуктов СВС изменяется в широких пределах: от 10 до 90 % [4].

Наряду с содержанием алюминиевой фазы свойства композитов зависят и от состава керамического каркаса. Наиболее распространенные керамические тугоплавкие соединения (карбиды, бориды, оксиды) вследствие своей хрупкости имеют низкую прочность. В современном материаловедении особое внимание привлекает новый вид тугоплавких соединений – МАХ-фазы [5, 6]. Под МАХ-фазой понимается тройное соединение, отвечающее формуле  $M_{n+1}AX_n$  с гексагональной плотной упаковкой, где М – переходный металл, А – элемент А-подгруппы таблицы Менделеева, Х – углерод или азот. В МАХ-фазах сочетаются лучшие свойства металлов и керамики. Как металлы, они электро- и теплопроводны, легко обрабатываются резанием при комнатной

Федотов Александр Федорович, доктор технических наук, профессор кафедры "Механика". E-mail: a.fedotov50@mail.ru Амосов Александр Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой "Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы". E-mail: mvm@samgtu.ru

Латухин Евгений Иванович, кандидат технических наук, доцент кафедры "Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы". E-mail: evgelat@yandex.ru Ермошкин Андрей Александрович, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры "Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы". E-mail: ermandr@ya.ru

Давыдов Денис Михайлович, аспирант кафедры "Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы". E-mail: davidovd77@mail.ru.

температуре, противостоят распространению трещин, не чувствительны к термическому удару, пластичны при высоких температурах. Как керамика, они имеют низкую плотность, обладают высокими значениями характеристик упругости, характеризуются высокой жаростойкостью и жаропрочностью.

В настоящее время исследованы закономерности структурообразования при получении пористых СВС-материалов на основе двухкомпонентных тугоплавких карбидов, боридов, оксидов и интерметаллидов [4]. Для этих соединений не выявлено влияние применяемых газифицирующих добавок на процесс фазообразования: фазовый состав продуктов синтеза с добавками или без них один и тот же. Фазообразование при СВС тройных соединений, в том числе и МАХ-фаз, намного сложнее, чем при синтезе двойных соединений. При незначительном изменении состава исходной СВС-шихты может быть получен только целевой продукт или целевой продукт и примесные фазы, или только иные фазы. Газифицирующие добавки мало, но изменяют состав СВС-шихты, и в зависимости от состава добавок могут быть получены те или иные продукты синтеза. Наиболее распространен и нашел практическое применение СВ-синтез МАХ-фаз в системах Ti-C-Al (карбоалюминиды титана Ti<sub>2</sub>AlC и Ti<sub>2</sub>AlC<sub>2</sub>) и Ti-C-Si (карбосилицид титанаTi<sub>2</sub>SiC<sub>2</sub>) [7-13]. Цель настоящей работы – исследование влияния газифицирующих добавок на фазовый состав продуктов горения при СВ-синтезе МАХфаз в системе Ti-C-Al.

# 2. МАТЕРИАЛЫ ИМЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В СВС-технологии исходный сырьевой материал представляет собой экзотермическую смесь порошковых компонентов в насыпном или спрессованном состоянии. При составлении экзотермических шихт использовали порошки следующих марок: титан марки ПТС; углерод технический марки П804Т (сажа) и алюминий марки ПА-4. Для удаления влаги исходные порошки подвергали сушке в сушильных шкафах при температуре 60 ÷ 70 °С. Время сушки металлических порошков составляло 18 часов; сажи – 24 часа. Дозировку компонентов шихты осуществляли с точностью 0,1 г. Приготовление экзотермической шихты массой 0,2 кг заданного состава производили в шаровой мельнице объемом 1 л при соотношении масс шаров и шихты 3:1. Время смешивания составляло 4 часа.

Из порошковых смесей односторонним прессованием формовали шихтовые заготовки в форме цилиндра диаметром 23 мм, высотой 11,2  $\pm\,$  0,3 мм

и массой 10 г. Относительная пористость шихтовых заготовок составляла примерно  $\Pi_0 = 0,4$ . Прессование шихтовых заготовок производили без применения пластификаторов. Удовлетворительная прессуемость и прочность брикетов из СВСсмесей обеспечивалась за счет присутствия сажи. Синтез выполняли в засыпке из просушенного речного песка на глубине 20...25 мм. Инициирование реакции осуществляли локальным нагревом шихтовых заготовок вольфрамовой электрической спиралью. На каждом экспериментальном варианте проводили не менее трех опытов.

Фазовый состав продуктов горения определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров проводили на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA (Thermo Scientific) с использованием Cuизлучения при непрерывном сканировании в интервале углов  $2\theta$  от 5 до  $80^{\circ}$  со скоростью 2 град/мин. Полученные спектры обрабатывали с помощью пакета прикладных программ WinXRD. Качественный фазовый анализ осуществляли сравнением набора экспериментальных межплоскостных расстояний *d*/*n* со штрих-рентгенограммами базы данных Международного центра дифракционных данных ICDD PDF2. Относительную концентрацию фаз Ti<sub>2</sub>AlC<sub>2</sub> и TiC определяли через отношение интенсивностей отражений плоскости (002) при  $2\theta = 9.5^{\circ}$  для MAXфазы состава Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> и плоскости (111) при 2 $\theta$  = 36,1° для карбида титана [7]. Согласно дифрактограммам именно эти два пика не перекрываются пиками остальных фаз, образующихся при СВС в системе Ti-C-Al.

# 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В системе Ti-C-Al могут быть получены две МАХ-фазы составов Ti<sub>2</sub>AlC и Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. С точки зрения свойств материала каркаса важной характеристикой является температура плавления или распада МАХ-фаз. Распад тройного карбида Ti<sub>2</sub>AlC начинается при температуре 1500 °C и он превращается в тройной карбид Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> по реакции [6]:

 $2\text{Ti}_{2}\text{AlC} = \text{Ti}_{3}\text{AlC}_{2} + \text{TiAl}_{1-x} + x \text{ Al (ra3).}$  (1)

Температура плавления МАХ-фазы состава  $Ti_3AlC_2$  составляет не менее 2100 °С [8]. Соединение  $Ti_3AlC_2$  превосходит  $Ti_2AlC$  не только по термостабильности, но имеет более высокие модули упругости и твердость [9]. Поэтому в дальнейшем рассматривается синтез МАХ-фазы состава  $Ti_3AlC_2$ .

Основная проблема при получении МАХ-фаз заключается в присутствии в конечных продуктах синтеза примесных фаз, которые негативно влияют на свойства материала. Для системы Ti-C-Al это карбид титана TiC и интерметаллиды Al<sub>3</sub>Ti, TiAl и Ti<sub>3</sub>Al. Главными причинами фазовой неоднородности при синтезе MAX-фаз являются многостадийность процессов высокотемпературного гетерогенного взаимодействия компонентов порошковой смеси. При этом происходят локальные нарушения стехиометрического состава, связанные с частичным испарением алюминия при высоких температурах [10]. В этой связи сначала были выполнены экспериментальные исследования влияния состава исходной шихты на закономерности фазообразования в системе Ti-C-Al.

Составу МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  соответствует стехиометрический состав реакционной смеси 3Ti+Al+2C. С целью компенсации потерь при испарении алюминия в шихте стехиометрического состава по содержанию титана и углерода увеличивали содержание алюминия. Составы исследованных композиций и фазовый состав соответствующих продуктов СВС приведены в табл. 1.

При стехиометрическом составе шихты продукты СВС состоят из МАХ-фазы состава Ті<sub>з</sub>АІС<sub>2</sub> и карбида титана ТіС. Увеличение содержания алюминия относительно стехиометрического состава шихты на  $\Delta x_{Al} = 13,8\%$  (масс.) приводит к появлению третьей фазы – интерметаллида Al<sub>3</sub>Ti. При дальнейшем увеличении избыточного содержания алюминия до  $\Delta x_{A1}$  = 27,7% и 41,5% продукты СВС наряду с фазами Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, TiC и Al<sub>3</sub>Ti содержат непрореагировавший свободный алюминий. Свободный алюминий резко снижает сопротивление деформации композита при нормальных и особенно высоких температурах. Поэтому среди рассмотренных композиций предпочтение следует отдать системе 3Ti+2Al+2C. Продукты CBC этой системы характеризуются более высоким содержанием МАХфазы состава Ті<sub>2</sub>AlC<sub>2</sub> относительно карбида титана ТіС (табл. 1). Соответственно исследования влияния газифицирующих добавок на закономерности процесса фазообразования выполняли с использованием шихты состава 3Ti+2Al+2C, который был принят за базовый состав.

Примерно такие же результаты получены в проведенных ранее исследованиях по CB-синте-

зу МАХ-фазы состава  $Ti_3AlC_2$ . В работе [11] исследован фазовый состав продуктов СВС системы Ti-C-Al при варьировании молярного соотношения реагентов С/Тi и содержании алюминия  $x_{Al}$  равном 30 и 50% (масс.). Образование МАХ-фазы состава  $Ti_3AlC_2$  происходит при С/ Ti = 0,6 и 0,7 и массовом содержании алюминия 30%. В молях это соответствует составам 3,33Ti+2,9Al+2C и 2,86Ti+2,2Al+2C. Кроме МАХфазы продукты CBC содержат карбид титана TiC, интерметаллид Al<sub>3</sub>Ti и свободный алюминий.

Методом динамической рентгенографии с использованием синхротронного излучения были исследованы фазовые превращения в CBC-системе 2Ti+Al+C [12]. Установлено, что продукты синтеза содержат MAX-фазы составов Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> и Ti<sub>2</sub>AlC, а также нестехиометрический карбид титана TiC<sub>x</sub> с  $x \sim 0,5...0,7$ . Аналогичный результат по фазовому составу продуктов синтеза в системе 2Ti+Al+C получен в работе [10].

Закономерности фазообразования при СВС в различных по составу системах Ti-C-Al исследованы в работе [7]. Синтез осуществляли в вакууме при остаточном давлении 2,33 Па. Результаты РФА продуктов синтеза приведены в табл. 2. Из полученных результатов следует, что максимальная относительная концентрация MAX-фазы  $Ti_3AlC_2$  образуется в продуктах CBC системы 2Ti + 2Al + C (табл. 2). При этом кроме MAX-фазы и карбида титана продукты синтеза содержат интерметаллид Al<sub>2</sub>Ti.

Для шихты стехиометрического состава 3Ti+Al+2C фазовые составы продуктов CBC, полученных в наших экспериментах и в работе [7], отличаются друг от друга. В отличие от результатов работы [7] в наших экспериментах продукты горения рассматриваемой СВС-системы не содержат свободный алюминий. Это различие следует связать с условиями проведения синтеза. Наши эксперименты выполнялись в нормальных условиях при атмосферном давлении. В этом случае процесс СВС сопровождается интенсивным выделением адсорбированных газов и растворенного в титане водорода, т.е. примесным газовыделением [4]. В результате примесного газовыделения пары алюминия, образующиеся при его локальном испарении или по

Состав СВС- шихты (моль)	Избыток алюминия в шихте $\Delta x_{Al}$ , % (масс.)	Фазовый состав продуктов СВС	Относительная концентрация фаз Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> и TiC
3Ti+Al+2C	0	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , TiC	0,65
3Ti+2Al+2C	13,8	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , TiC, Al <sub>3</sub> Ti	0,77
3Ti+3Al+2C	27,7	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , TiC, Al <sub>3</sub> Ti, Al	0,61
3Ti+4Al+2C	41,5	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , TiC, Al <sub>3</sub> Ti, Al	0,82

Таблица 1. Результаты РФА продуктов СВС в системе Ti-C-Al

Состав СВС-шихты (моль)	Фазовый состав продуктов СВС	Относительная концентрация фаз Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> и TiC
Ti + Al + C	TiC, Al	0
1,5Ti + Al + C	$Ti_3AlC_2$ , TiC, Al	$\sim 0$
2Ti + Al + C	$Ti_3AIC_2$ , $TiC$ , $Ti_2AIC$	1,005
2Ti + 1,5Al + C	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , TiC, Al <sub>3</sub> Ti	1,308
2Ti + 2Al + C	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> , TiC, Al <sub>3</sub> Ti	3,249
3Ti + Al + 2C	$Ti_3AlC_2$ , $TiC$ , $Al$	0,14

Таблица 2. Результаты РФА продуктов СВС в системе Ti-C-Al [3]

реакции (1), уносятся из зоны реакции и продуктов синтеза. При вакуумировании содержание в шихте адсорбированных и растворенных газов уменьшается примесное газовыделение незначительно или отсутствует. Поэтому пары алюминия остаются в продуктах CBC и после конденсации образуют отдельную фазу.

Примесное газовыделение оказывает прямое влияние на пористость продуктов синтеза. Конечная пористость материала  $\Pi_{\kappa}$ , полученного в результате CBC, связана с начальной пористостью шихты  $\Pi_{0}$  следующим образом [4]:

$$\Pi_{\kappa} = \Pi_0 + (1 - \Pi_0) \cdot \Delta + \delta, \qquad (2)$$

где  $\Delta$  – относительное изменение объема конденсированной фазы вследствие химических реакций CBC;  $\delta$  – относительное изменение объема шихтовой заготовки после синтеза. Изменение объема конденсированной фазы  $\Delta$  рассчитывается по зависимости:

$$\Delta = 1 - \frac{d_R}{d_P},\tag{3}$$

где  $d_R$  – плотность смеси реагентов (шихты);  $d_p$  – плотность продуктов синтеза. Эти плотности для многокомпонентных материалов вычисляются по правилу механической смеси.

Изменение объема заготовки  $\delta$  определяется по формуле:

$$\delta = \frac{V_{\kappa} - V_0}{V_0} \,. \tag{4}$$

Начальный объем шихтовой заготовки  $V_0$  и конечный объем синтезированной заготовки  $V_{\kappa}$  находят экспериментально путем измерения характерных размеров рассматриваемых объектов. Изменение объема  $\delta$  при CBC определяется двумя конкурирующими процессами: разрыхлением вследствие газовыделения и усадкой вследствие спекания. Процесс усадки особенно интенсифицируется при образовании жидкой фазы в продуктах CBC.

Оценим пористость продуктов CBC системы 3Ti+2Al+2C, синтезируемых без газифицирующих добавок. Допустим, что примесные фазы не образуются и продукты синтеза состоят только из MAX-фазы состава  $Ti_{3}AlC_{2}$ . Плотность шихты состава 3Ti+2Al+2C составляет  $d_{R} = 3,35$  г/см<sup>3</sup>;

плотность карбоалюминида титана Ti<sub>2</sub>AlC<sub>2</sub> равна  $d_p = 4,2$  г/см<sup>3</sup> [9]. Согласно зависимости (3) изменение объема конденсированной фазы вследствие химических реакций СВС составляет  $\Delta = 0,2$ . Начальный объем цилиндрической шихтовой заготовки при диаметре 23 мм и начальной высоте 11,2 мм равен  $V_0 = 4,65$  см<sup>3</sup>. Наши эксперименты показали, что диаметр синтезированной заготовки практически не изменился, а высота уменьшилась с  $h_0 = 11,2$  мм до  $h_{\kappa} = 10$  мм. В итоге конечный объем заготовки также уменьшился и стал равен  $V_{\rm k}$  = 4,15 см<sup>3</sup>. Относительное изменение объема заготовки, рассчитанное по формуле (4) составляет  $\delta = -0,11$ . Конечная пористость продуктов синтеза согласно (2) будет равна  $\Pi_{\rm r} = 0,41$  и по сравнению с пористостью шихтовой заготовки П<sub>0</sub> = 0,4 практически не изменилась. Таким образом, при СВС в песчаной оболочке в системе 3Ti + 2Al + 2С происходит незначительное разрыхление продуктов горения. Для получения высокопористых продуктов синтеза необходимо использовать газифицирующие добавки.

Для получения пористых СВС-материалов применяют различные органические и неорганические газифицирующие добавки [4]. Исследованные нами варианты газифицирующих веществ и фазовый состав соответствующих продуктов синтеза для базового состава шихты 3Ti + 2Al + 2C приведены в табл. 3. Органическими добавками являются канифоль, карбамид и крахмал, остальные вещества – неорганические добавки. Для всех вариантов содержание газифицирующих добавок составляло 3% (масс.).

Результаты РФА показывают, что введение в шихту 3Ti + 2Al + 2C органических газифицирующих добавок кардинально изменяет фазовый состав продуктов CBC. Если без данных добавок продукты синтеза состоят из MAX-фазы состава Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, карбида титана TiC и интерметаллида Al<sub>3</sub>Ti (табл. 1), то с добавками – из карбида титана TiC, интерметаллида Al<sub>3</sub>Ti и свободного Al (табл. 3). Аналогичный результат наблюдается при добавке пищевой соды NaHCO<sub>2</sub>, в состав которой входит углерод.

Возможен следующий механизм образования фаз при CBC в системе 3Ti + 2Al + 2C с участием углеродсодержащих веществ. Синтез MAX-фаз в системе Ti-C-Al происходит при условии, что

Газифицирующие добавки		Фазовый состав	Относительная
название	Химическая формула	продуктов СВС	Тi <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> и TiC
Канифоль	$C_{20}H_{30}O_5$	TiC, Al <sub>3</sub> Ti, Al	0
Карбам ид	$(NH_4)_2CO$	TiC, Al <sub>3</sub> Ti, Al	0
Крахмал	$C_{6}H_{10}O_{5}$	TiC, Al <sub>3</sub> Ti, Al	0
Бура	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$Ti_3AlC_2$ , TiC	0,27
Гидрид титана	TiH <sub>2</sub>	$Ti_3AlC_2$ , TiC	1,53
Сода пищевая	NaHCO <sub>3</sub>	TiC, Al <sub>3</sub> Ti, Al	0

Таблица 3. Результаты РФА продуктов СВС в системе 3Ti + 2Al + 2C с газифицирующими добавками

молярное соотношение углерода и титана меньше единицы. В рассматриваемой системе молярное соотношение C/Ti составляет C/Ti = 0,67. Это близко к верхней границе по содержанию углерода, при котором еще образуется МАХфаза [10]. При введении углеродсодержащих веществ содержание углерода незначительно, но увеличивается. Причем при разложении газифицирующих добавок в зоне реакции появляется атомарный углерод, реакционная активность которого существенно выше, чем у связанного в молекулы углерода. В результате вместо МАХфазы состава Ti<sub>2</sub>AlC<sub>2</sub> происходит образование карбида титана ТіС. Часть алюминия испаряется, другая часть совместно с оставшимся в избытке титаном образуют интерметаллид Al<sub>3</sub>Ti и третья часть алюминия остается в свободном химически несвязанном состоянии.

МАХ-фаза состава  $Ti_3AlC_2$  образуется при использовании в качестве газифицирующих веществ буры и гидрида титана, которые не содержат углерод. Причем добавка гидрида титана TiH<sub>2</sub> увеличивает относительное содержание фазы Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> в продуктах CBC по сравнению с базовым вариантом без газифицирующих веществ. Добавка буры, наоборот, приводит к уменьшению содержания MAX-фазы в продуктах синтеза системы 3Ti + 2Al + 2C. Таким образом, среди исследованных веществ лучший результат по содержанию MAX-фазы состава Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> в продуктах CBC системы 3Ti + 2Al + 2C обеспечивается при использовании в качестве газифицирующей добавки гидрида титана TiH<sub>2</sub>.

Отметим, что в работе [14] исследовано реакционное спекание пористого  $Ti_3AlC_2$  из порошков гидрида титана, алюминия и графита. Лучший результат (чистая MAX-фаза  $Ti_3AlC_2$ ) получен при вакуумном спекании в течение 3 часов при температуре 1300 °С смеси порошков состава 3TiH<sub>2</sub> + 1,2Al + 2C.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ проведенных экспериментальных исследований по синтезу MAX-фаз в системе Ti-C-Al показывает, что среди рассмотренных композиций наиболее высоким содержанием MAX- фазы состава Ті<sub>з</sub>AlC<sub>2</sub> относительно карбида титана ТіС характеризуются продукты СВС системы 3Ti+2Al+2C. Продукты синтеза этой системы состоят из МАХ-фазы состава Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, карбида титана ТіС и интерметаллида Al<sub>3</sub>Ti. Закономерности фазообразования при СВС трехкомпонентных МАХ-фаз в системе 3Ti+2Al+2C зависят от вида применяемых газифицирующих добавок. Использование углеродсодержащих газифицирующих добавок подавляет процесс образования MAX-фаз в системе 3Ti+2Al+2C. В этом случае продукты синтеза состоят из карбида титана, интерметаллида Al<sub>2</sub>Ti и свободного алюминия. Образование MAX-фазы состава Ti<sub>2</sub>AlC<sub>2</sub> происходит при использовании в качестве газифицирующих веществ буры NaHCO<sub>3</sub> и гидрида титана TiH<sub>2</sub>, которые не содержат углерод. Причем добавка буры уменьшает, а добавка гидрида титана увеличивает относительное содержание фазы Ti<sub>3</sub>AlC<sub>9</sub> в продуктах CBC по сравнению с базовым вариантом без газифицирующих веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 14-08-97066).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kainer Ed. K.U. Metal Matrix Composites: Custommade Materials for Automotive and Aerospace Engineering // Wiley-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim. 2006. 330 p.
- Adebisi A.A., Maleque M.A., Rahman M.M. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis // International Journal of Automotive and Mechanical Engineering. 2011. Vol. 4. P.471-480.
- Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. 384 с.
- Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.
- Barsoum M.W. The M<sub>N+1</sub>AX<sub>N</sub> phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates // Progress in Solid State Chemistry. 2000. Vol. 28. P. 201-281.
- Spencer C.B. Fiber-Reinforced Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>AlC MAX Phase Composites. A Thesis of Master of Science in Materials Science and Engineering. Drexel University. 2010.92 p.

- Combustion synthesis of ternary carbide Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> in Ti-Al-C system / Z. Ge, K. Chena, J. Guoa, H. Zhoua, J.M.F. Ferreira // Journal of the European Ceramic Society. 2003. Vol. 23. P. 567-574.
- Ермошкин А.А. СВС-прессование многокомпонентных катодов на основе систем Ti-C-Al и Ti-C-Al-Si для нанесения вакуумно-дуговых покрытий. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Самара, 2012. 18 с.
- Wang X.H., Zhou Y.C. Layered machinable and electrically conductive Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ceramics: a review // Journal of Materials Science & Technology. 2010. Vol. 26. Is. 5. P. 385-416.
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических материалов на основе M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> фаз в системе Ti-Cr-Al-C / *E.A. Левашов, Ю.С. Погожев, Д.В. Штанский, М.И. Петржик* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покры-

тия. 2008. № 3. С. 34-46.

- Morphology evolution of TiC<sub>x</sub> grains during SHS in an Al-Ti-C system / S. Jin, P. Shen, B. Zou, Q. Jiang // Crystal Growth & Design. 2009. V. 9. № 2. P. 646-649.
- Rogachev A.S., Gachon J.-C., Grigoryan H.E. et al. Phase evolution in the Ti-Al-B and Ti-Al-C systems during combustion synthesis: Time resolved study by synchrotron radiation diffraction analysis // Journal of Materials Science. 2005. V. 40. P. 2689-2691.
- Reaction sintering phenomena of self-propagating hightemperature synthesis-derived ceramic powders in the Ti-Si-C system / J. Lis, R. Pampuch, T. Rudnik, Z. Wegrzyn // Solid State Ionics. 1997. Vol: 101. Part 1. P. 59-65.
- Reactive synthesis for porous Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ceramics through TiH<sub>2</sub>, Al and graphite powders / *J. Yang, C. Liao, J. Wang, Y. Jang, Y. He* // Ceramics International. 2014. Vol. 40. P.6739-6745.

# THE INFLUENCE OF GASIFYING ADDITIVES ON PHASE COMPOSITION OF COMBUSTION PRODUCTS AT SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF MAX-PHASES IN Ti-C-AI SYSTEM

## © 2014 A.F. Fedotov, A.P. Amosov, H., Latukhin, A.A. Ermoshkin, D.M. Davydov

## Samara State Technical University

Regularities of phase formation during self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of MAX-phase of  $Ti_3AlC_2$  composition in Ti-C-Al system were experimentally investigated. Maximal quantity of  $Ti_3AlC_2$  phase was produced during the combustion of the initial mixture of powders of 3Ti + 2Al + 2C. Enter of gasifying carbon-containing additives in this mixture inhibits the formation of the MAX-phases. To obtain the porous MAX-phase in this system, it is necessary to use the gasifying additives, which do not contain carbon. The best result on the content of  $Ti_3AlC_2$  MAX-phase in the products of the synthesis was achieved using titanium hydride  $TiH_2$  as the gasifying additive.

Keywords: MAX-phase Ti<sub>3</sub>AlC<sub>9</sub>, self-propagating high-temperature synthesis, gasifying additives, titanium hydride.

Alexander Fedotov, Doctor of Technics, Professor at the Mechanics Department. E-mail: a.fedotov50@mail.ru

Alexander Amosov, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head at the Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials Department. E-mail: mvm@samgtu.ru

Evgeny Latukhin, Candidate of Science, Associated Professor at the Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials Department. E-mail: evgelat@yandex.ru

Denis Davydov, Graduate Student, at the Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials Department. E-mail: davidovd77@mail.ru

Andrey Ermoshkin, Graduate Student, Assistant Lecturer at the Metals Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials Department. E-mail: ermandr@ya.ru