

Экспериментальное исследование получения многослойных композиционных материалов в условиях СВС

О.К. Камынина^{1,}, С.Г. Вадченко², И.Д. Ковалев², Д.В. Прохоров¹*

¹*Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия*

²*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Россия*

**katynolya@gmail.com*

Аннотация. Слоистые композиционные материалы Ti/Hf-Ta/Ni/керамика получены из предварительно структурированных образцов с использованием металлических фольг (Ti, Hf, Ta, Ni) и реакционных лент (Ti + 0.65C), (Ti + 1.7B) и (5Ti + 3Si), полученных прокаткой из порошковых смесей, которые при горении формировали керамические слои. Микроструктура, элементный и химический состав многослойных композитов изучены методами СЭМ и РСА. Прочностные характеристики синтезированных материалов определяли по схеме трехточечного нагружения при температурах 25 °С и 1100 °С. В результате высокотемпературных реакций, протекающих в реакционных лентах, удалось соединить фольги титана, гафния и тантала. Анализ микроструктуры синтезированных образцов показал, что соединение в режиме горения между металлическими фольгами и реакционными лентами, прокатанными из порошковых смесей, обеспечивается за счет реакционной диффузии, взаимной пропитки и химических реакций, протекающих в реакционных лентах и на поверхности металлических фольг. Введение в состав структурированных образцов фольг тантала повышает прочность композиционных материалов (до 275 МПа при 25 °С, до 72 МПа при 1100 °С).

1. Введение

Сочетание свойств металла (пластичность, термостойкость, высокая теплопроводность и др.) и керамики (твердость, коррозионная стойкость, жаропрочность, низкая теплопроводность и т.д.) обеспечивают металлокерамическим материалам использование в различных отраслях промышленности: авиакосмической, машиностроении, энергетике и т.д. Однако, различие физических свойств керамики и металла осложняют эффективность процесса соединения, который сохранял бы в материале прочность и гибкость. Можно выделить два основных фактора, которые влияют на надежность соединения: несоответствие коэффициентов теплового расширения (КТР) и образование нежелательных промежуточных слоев [1]. Поэтому, несмотря на большое количество работ, в которых исследуются процессы и изучаются механизмы формирования соединений различных материалов, задача, по-прежнему, актуальна.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – эффективный метод получения перспективных материалов и нанесения покрытий. Высокие температуры реакции, относительная простота оборудования, большой спектр веществ, которые могут быть использованы в реакциях, делают синтез горением (СВС) привлекательным способом для соединения множества материалов, по сравнению с традиционными [2–6].

В данной работе исследуется формирование соединений фольг тугоплавких металлов (титан, гафний, тантал) с керамическими слоями, образующимися в результате горения реакционных лент, прокатанных из порошковых смесей (титан-бор, титан-углерод, титан-кремний). Введение гафния в состав композиционных материалов и покрытий значительно улучшает их прочностные свойства [7, 8].

Цель данного исследования – получить материал на основе Ti-Hf-Ta в режиме горения, предварительно структурировав его в виде сэндвича из металлических фольг и реакционных лент. Выбор слоев структурированного материала основывался на результатах предыдущих исследований с учетом температур плавления металлических фольг, температур горения реакционных лент и коэффициентов термического расширения (Таблица 1) [9, 10]. Кроме этого, в работах [11, 12] показано, что ленты толщиной 100–300 мкм, полученные прокаткой порошковой смеси титана с бором, способны гореть с большим выделением тепла и высокой

скоростью. Никель в данной работе был выбран как металл, обеспечивающий наличие жидкой фазы для лучшего соединения слоев, так как имеет более низкую температуру плавления и с учетом формирования слоя на основе металлокерамики (TiB₂-Ni) [13].

Таблица 1. Температура плавления металлических фольг (T_{mp}), адиабатическая температура горения реакционных лент (T_{ad}), коэффициенты термического расширения

Состав	T_{mp} , °C	T_{ad} , °C	α , 10^{-6} deg^{-1}
Ti	1670	–	8.6
Hf	2246	–	5.9
Ta	3017	–	6.5
Ni	1453	–	13
Ti + 1.7B	–	3180	7.4
Ti + 0.65C	–	2380	9.6
5Ti + 3Si	–	2130	12.5

2. Методика

В работе использовали коммерческий порошок Ti (ПТС-1 средний размер частиц 40 мкм и чистотой 99%), сажу (P804T), аморфный бор (чистотой 99.4%), кремний ($d < 10$ мкм, 99.4% чистоты) и фольги металлов Ti (BT-0, толщина 180 мкм), Hf (ГФИ-1, 100 мкм), Ta (ТВЧ, толщина 100 мкм) и Ni (НП2М толщина 100 мкм).

Реакционные ленты толщиной 290 мкм (Ti-C, Ti-Si) и 230 мкм (Ti-B) получали методом холодной прокатки на вальцах из порошковых смесей Ti+0.65C, 5Ti+3Si и Ti+1.7B [11, 12]. Для удаления влаги и летучих примесей ленты отжигали в вакуумной печи (10^{-2} Па), при температуре 700 °C в течение 2-х часов.

Таблица 2. Послойный состав структурированных образцов в виде сэндвича

	Состав 1	Состав 2	Состав 3
L1	Ti + 1.7B (230 μm)	Ti + 1.7B (230 μm)	Ti + 1.7B (230 μm)
L2	Ti + 1.7B (230 μm)	Ti + 1.7B (230 μm)	Ti + 1.7B (230 μm)
L3	Ti (50 μm)	Ti (180 μm)	Ti (180 μm)
L4	Ni (50 μm)	Ti (180 μm)	Ta (100 μm)
L5	Hf (100 μm)	Ta (100 μm)	Ni (100 μm)
L6	Ti + 0.65C (290 μm)	Ni (100 μm)	Hf (100 μm)
L7	Ni (50 μm)	Hf (100 μm)	Ti + 1.7B (230 μm)
L8	Ti + 1.7B (230 μm)	Ti + 1.7B (230 μm)	Ti + 1.7B (230 μm)
L9	Ti + 1.7B (230 μm)	Ti + 1.7B (230 μm)	Ni (100 μm)
L10	Hf (100 μm)	Ni (100 μm)	5Ti + 3Si (290 μm)
L11	Ni (50 μm)	Ti + 0.65C (290 μm)	Hf (100 μm)
L12	Ti (50 μm)	Hf (100 μm)	Ni (100 μm)
L13	Ti + 1.7B (230 μm)	Ni (100 μm)	Ti (50 μm)
L14	Ti + 1.7B (230 μm)	Ti (50 μm)	Ti (180 μm)
L15	–	Ti (180 μm)	Ti + 1.7B (230 μm)
L16	–	Ti + 1.7B (230 μm)	Ti + 1.7B (230 μm)
L17	–	Ti + 1.7B (230 μm)	–

Исходные образцы, размером 45×17 формировали чередованием металлических фольг и керамических лент (Таблица 2). В зависимости от количества слоев и толщины фольг высота образца варьировалась в пределах 2–3.5 мм.

Синтез проводили в реакционной камере в среде аргона при атмосферном давлении. К образцу, помещенным между нагревательными пластинами, прикладывалась нагрузка ~ от 1.6 до 3.66 МПа [14]. Образцы предварительно нагревались со скоростью 60 град/мин до температуры 220–250 °C, не достигая температуры самовоспламенения. При достижении заданного значения нагреватели отключали. Реакция инициировалась раскаленной вольфрамовой спиралью с торца образца (рис.1).

Контроль температуры осуществлялся тремя термопарами WR5/WR20, сигнал с которых через аналого-цифровой преобразователь L-780 (L-Card, Россия, Москва) записывали на компьютер с частотой 1 кГц. Для оценки скорости распространения волны горения термопары T1, T2 и T3 располагались на одной плоскости между реакционными лентами Ti+1.7В и нагревательной пластиной. Скорость горения определяли как отношение расстояния между термопарами к промежутку времени между их показаниями. Термопары служили в основном для определения скорости горения, показания температуры при используемом методе их расположения, как правило, занижены.

Анализ микроструктуры полученных композиционных материалов проводили методом сканирующей электронной микроскопии с системой энергодисперсионного анализа. Термомеханические свойства образцов определяли по схеме трехточечного нагружения на модернизированной универсальной испытательной машине Instron-1195 при комнатной температуре и температуре 1100 °С в атмосфере аргона.

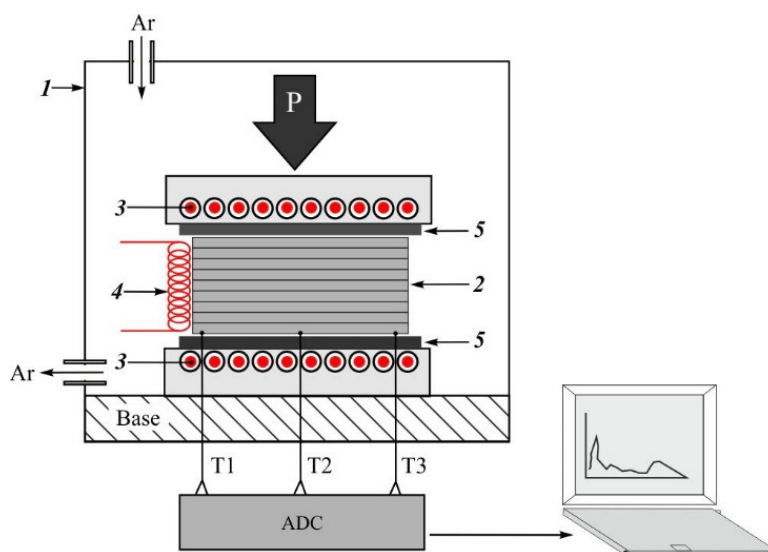


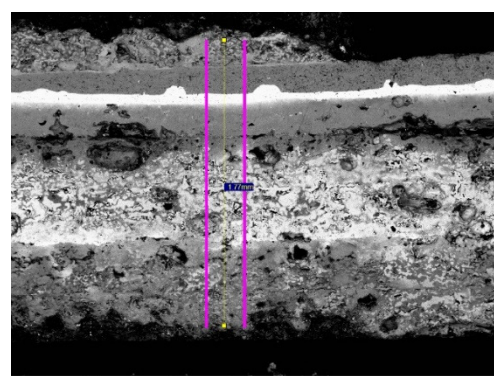
Рис.1. Схема эксперимента. 1 – реакционная камера, 2 – образец, 3 – нагревательные пластины, 4 – спираль, 5 – пластина из графита, T1, T2, T3 – термопары.

3. Результаты

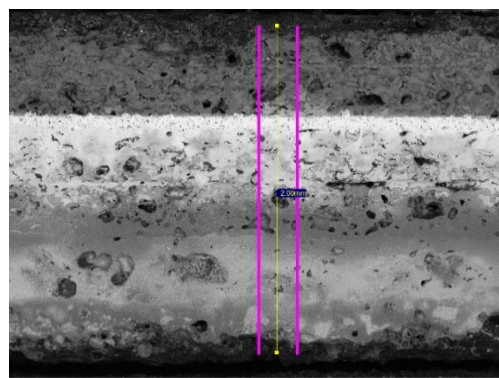
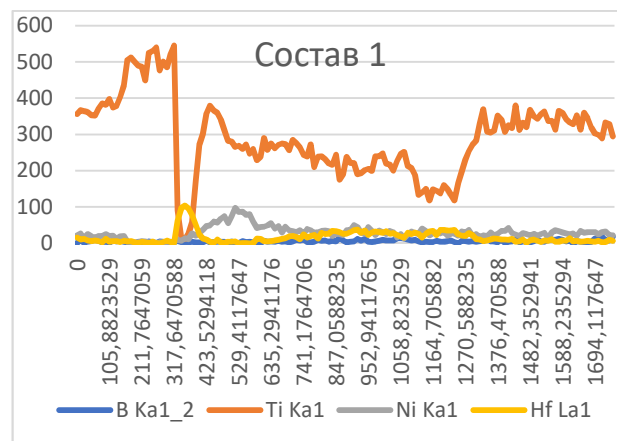
В результате проведенных экспериментов получены легкие тонкие композиционные материалы.

Анализ данных термопар показал, что скорость нагрева образца во фронте волны горения достигает 116000 град/с. Скорость распространения волны горения по образцу варьируется от 45 до 75 мм/с в зависимости от состава образцов и приложенного давления. С увеличением приложенного давления с 1.87 МПа (состав 1) до 2.79 МПа (состав 2) скорость горения возрастает с 45 до 75 мм/с, при этом с увеличением приложенного давления до 3.66 МПа (состав 3) средняя скорость распространения волны горения составляет всего 70 мм/с. Это может быть объяснено использованием реакционных лент (Ti-Si), которые характеризуются меньшей скоростью горения по сравнению с реакционными лентами системы Ti-C [10].

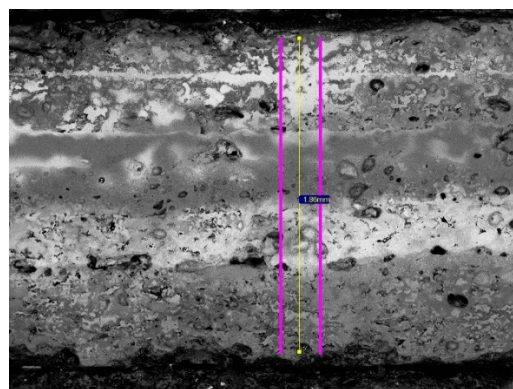
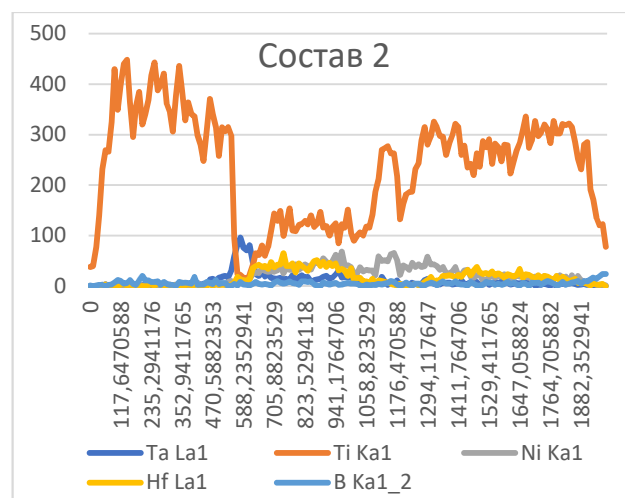
Анализ микроструктуры синтезированных материалов показал, что во всех исследованных составах во время высокотемпературного синтеза происходит соединение металлических фольг со слоями керамики, формирующейся при горении реакционных лент. Прочность соединения обеспечивается химическими реакциями и диффузионными процессами, протекающими во время синтеза (Рис.2).



а)



б)



в)

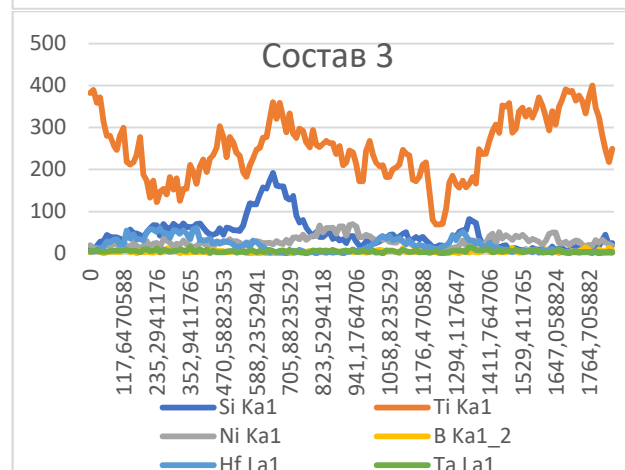


Рис.2. Микроструктура синтезированных образцов: а – состав 1; б – состав 2; в – состав 3.

При этом введение танталовой фольги в состав образцов повышает прочностные свойства материалов (Таблица 3) [15]. Использование реакционной ленты на основе Ti-Si (состав 3) приводит к понижению прочностных характеристик материала при комнатной температуре, однако сохраняют прочность при высоких температурах (Таблица 3). Это может быть объяснено формированием силицидов тантала и гафния, которые значительно улучшают свойства материалов при высоких температурах [7].

Таблица 3. Прочностные характеристики синтезированных образцов

Состав	Прочность на изгиб, 25 °С, МПа	Прочность на изгиб, 1100 °С, МПа
состав 1	108	24
состав 2	275	71
состав 3	135	60.6

4. Заключение

В результате проведенных исследований методом СВС получены многослойные композиционные материалы на основе титана, гафния и тантала, характеризующиеся хорошими прочностными свойствами (до 275 МПа при 25 °С, до 72 МПа при 1100 °С). Высокотемпературные реакции, протекающие в лентах, прокатанных из порошковых смесей, позволяют соединить фольги тугоплавких металлов тантала и гафния. Анализ микроструктуры синтезированных образцов показал, что соединение в режиме горения между металлическими фольгами и реакционными лентами, прокатанными из порошковых смесей, обеспечивается за счет реакционной диффузии, взаимной пропитки и химических реакций, протекающих в реакционных лентах и на поверхности металлических фольг. Введение в состав структурированных образцов фольг тантала повышает прочность композиционных материалов, а использование реакционной ленты на основе Ti-Si позволяет достигать хороших прочностных характеристик при высоких температурах. Данные результаты представляют интерес для разработки конструкционных материалов, работающих в экстремальных условиях.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00594_а.

5. Литература

- [1] Wunderlich W., *Metals*, **4**, 410, 2014; doi: 10.3390/met4030410
- [2] Morsi K., *J. Mater. Sci.*, **47**, 2012; doi: 10.1007/S10853-011-5926-5
- [3] Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V., *Int. Mater. Rev.*, **62**, 203, 2017; doi: 10.1080/09506608.2016.1243291
- [4] Габбасов Р.М., Китлер В.Д., Прокофьев В.Г., Шульпеков А.М., *ФГВ*, **58**(2), 64, 2022; doi: 10.15372/FGV20220207
- [5] Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Nepapushev A.A., Rogachev S.A., Scheck Y.B., Mukasyan A.S., *Adv. Eng. Mater.*, **20**, 1701044, 2018; doi: 10.1002/adem.201701044
- [6] Fiedler T., Belova I.V., Broxtermann S., Murch G.E., *Comput. Mater. Sci.*, **53**, 251, 2012; doi: 10.1016/j.commatsci.2011.08.015
- [7] Li Sh., Xiao L., Liu S., Zhang Ya., Xu J., Zhou X., Zhao G., Cai Zh., Zhao X., *Jour. Europ. Ceram. Soc.*, **42**, 4866, 2022; doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.009
- [8] Bai X., Li Ye., Fang X., Zheng Q., Song Yan., Chong X., Feng J., Liu Q., Gao Y., *Jour. Alloys and Comp.*, **912**, 165244, 2022; doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165244
- [9] Kamynina O.K., Vadchenko S.G., Shkodich N.F., Kovalev I.D., *Metals*, **12**, 38, 2022; doi: 10.3390/met12010038
- [10] Kamynina O.K., Vadchenko S.G., and Shchukin A.S., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **27**(3), 192, 2018; doi: 10.3103/S1061386218030056
- [11] Vadchenko S.G., *Combust. Explos. Shock Waves*, **55**, 177, 2019; doi: 10.1134/S0010508219020060
- [12] Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **27**, 103, 2018; doi: 10.3103/S1061386218020164
- [13] Vadchenko S.G., Suvorov D.S., Kamynina O.K. and Mukhina N.I., *Combust. Explos. Shock Waves*, **57**(6), 672, 2021; doi: 10.1134/S0010508221060058

- [14] Huang L., Wang H.Y., Li Q., Yin S.Q., Jiang Q.C., *J. Alloys Comp.*, **457**, 286, 2008;
doi: 10.1016/j.jallcom.2007.03.054
- [15] Xiao P., Wang S., Li W., Yu Yi., Li H., *Jour. Americ. Ceram. Soc.*, **105**(6), 4291, 2022;
doi: 10.1111/jace.18337