

Получение материалов на основе карбида и карбосилицида титана с использованием титансодержащих сплавов для наполнения электропроводящих полимерных компаундов

А. М. Шульпеков, О. К. Лепакова, М. А. Дюкарев

Изучена возможность получения тугоплавких материалов в системах Ti – Ni – C, Fe – Ti – C, Ti – Ni – Si – C, Fe – Ti – Si – C методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием в качестве исходного реагента титановых сплавов (ПТ88Н12, 12 масс. % Ni), ферротитана ФТи 70 (75 масс.% Ti). Получены материалы, содержащие в качестве основной фазы карбид титана, а также композиционные материалы включающие карбид, силицид и карбосилицид титана. Установлено, что до 60 масс. % титана в исходной смеси титан – углерод может быть заменено на ферротитан. Порошок такого материала может быть использован в полимерных электропроводящих покрытиях вместо TiC без ухудшения характеристик. Использование титановых сплавов, в частности ПТ88Н12 и ферротитана позволяет получать композиционный материал содержащий карбид и силицид титана, который можно применять в качестве наполнителя электропроводящих полимерных компаундов с температурой эксплуатации до 300°C.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, тугоплавкие композиционные материалы, ферротитан, ферросилиций, сплавы титана, карбид титана, карбосилицид титана, полимерные электропроводящие компаунды.

Refractory materials were synthesized in the systems Ti – Ni – C, Fe – Ti – C, Ti – Ni – Si – C, Fe – Ti – Si – C by self-propagating high temperature synthesis. The precursors were titanium alloys (PT88N12, 12 wt.% Ni, ferrotitanium PTI 70 (75 wt.% Ti). Materials contain as the main phase of titanium carbide, as well as titanium silicide, and titanium silicocarbide. In the green mixture of titanium-carbon-60 wt.% titanium can be replaced by ferrotitanium without compromising the quality of the product synthesis. Materials used in conducting polymer coating instead of TiC with the operating temperature to 300°C.

Keywords: self-propagating high temperature synthesis, refractory composites, ferrotitanium, ferrosilicon, titanium alloys, titanium carbide, titanium silicocarbide, conductive polymer compounds.

Введение

Карбид и карбосилицид титана, как жаростойкие и жаропрочные материалы, перспективны для получения электропроводящих полимерных компаундов, используемых в высокотемпературных пленочных нагревательных элементах [1 – 4]. Благодаря особенностям строения кристаллической решетки, Ti_3SiC_2 характеризуется уникальным сочетанием физико-химико-механических свойств: высокой температурой разложения (2300 °C), низкой плотностью (4,5 г/см³), высокими значениями

модулей упругости (326 ГПа) и сдвига (135 ГПа), и одновременно не очень высокой (для карбидов) твердостью (4–7 ГПа). Кроме того, материал имеет достаточно высокую вязкость разрушения при комнатной температуре (7–12 МПа м^{1/2}), тепло- и электропроводность выше, чем у титана. Материал обрабатывается подобно графиту, малочувствителен к термическим ударам [5, 6].

Одним из сдерживающих факторов для широкого использования TiC и Ti_3SiC_2 в материаловедении является то, что в качестве исходного реагента используется дорогостоящий порошок титана.

Цель данной работы — разработка способа синтеза материалов на основе карбида и карбосилицида титана из титановых сплавов ПТ88Н12 (12 масс. % Ni) и ферротитана, мелкая фракция которого является отходом металлургических производств.

Экспериментальная часть

Для синтеза образцов использовали порошки: ферросилиций (ФС-75), ферротитан ФТи 70 (75 масс.% Ti), сажа (ПМ-15), титан (ПТХ-76), сплав ПТ88Н12 (12 масс. % Ni). Определение структуры активированных порошков и синтезированных образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновской установке Дрон 1 УМ (в $Co K_{\alpha}$ -излучении).

Порошки реагентов смешивали в требуемых пропорциях и тщательно перетирали в фарфоровой ступке до получения однородной смеси. Смесь подвергали холодному одностороннему прессованию в стальной пресс-форме при давлении $P=0,4-0,8$ кПа для получения образцов в форме цилиндра диаметром 15 или 20 мм и высотой 20 мм. Синтез проводили на воздухе и в реакторе постоянного давления в среде аргона.

Для получения компаунда порошок наполнителя смешивали с полимерным связующим в фарфоровой ступке в течение 5 – 7 минут. Полученный компаунд наносили на обезжиренную керамическую подложку (ВК 94-1), на которую предварительно были прикреплены металлические контакты на расстоянии 1 см друг от друга, методом полива. Компаунд выдерживали при температурах 25 – 350 °С, замеряя на каждом этапе сопротивление и оценивая внешний вид образца.

Измерение сопротивления образцов проводили при комнатной температуре с помощью омметра Ф-410 и измерителя L, C, R универсального Е7-11. Диапазон измеряемого сопротивления от 10^{-3} до 10^7 Ом. Измерение электрического сопротивления образцов проводили не менее 3-х раз, определяли среднюю величину и доверительный интервал, который не превышал 15 % от измеряемой величины.

Обсуждение результатов

Рентгенофазовый анализ порошка исходного сплава ПТ88Н12 показал наличие двух основных фаз: титана и интерметаллида состава Ti_2Ni (рис. 1а). После проведения СВС, где в качестве исходной смеси использовали порошок сплава ПТ88Н12 и сажу, в образце обнаружены 2 фазы: карбид титана и металлический никель (рис. 1б). Таким образом, в

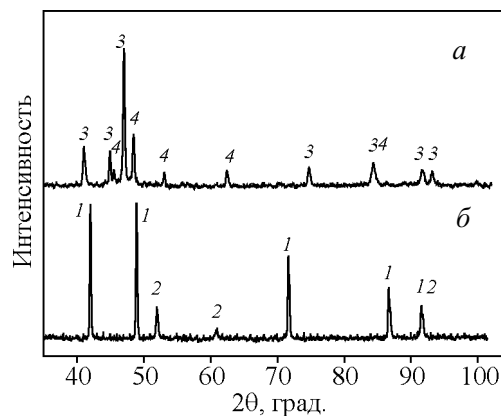


Рис. 1. Дифрактограммы: а – порошка исходного сплава ПТ88Н12 (12 масс. % Ni), б – продукта синтеза в системе Ti – Ni – С. 1 – TiC, 2 – Ni, 3 – Ti, 4 – Ti_2Ni .

процессе синтеза нами получен целевой продукт — карбид титана. Выделение его в виде индивидуального соединения возможно, например, с помощью кислотной отмывки. Если данный продукт предполагается использовать в качестве твердого сплава, то выделение его в виде индивидуального соединения не требуется, поскольку никель зачастую входит в состав металлической связки материала.

В синтезированном продукте карбид титана и никель обладают хорошей электрической проводимостью и устойчивостью к окислению (никель до 300 °С, карбид титана до 850 °С). Это делает такой материал перспективным для использования в полимерных композиционных пленочных нагревателях. На рис. 2 представлена зависимость электрического сопротивления покрытия от температуры термо-

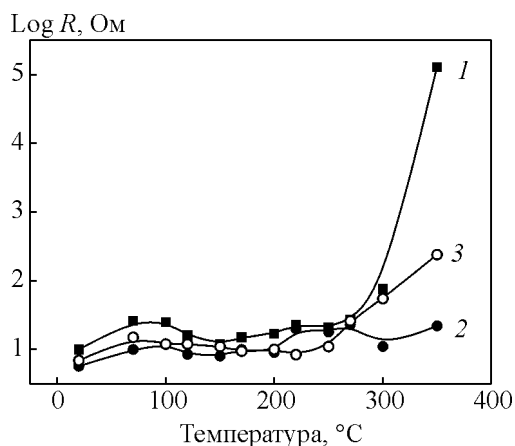


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления покрытия от температуры термообработки с наполнителем, полученным из исходной смеси ПТ88Н12 – углерод: 1 – избыток углерода от стехиометрии 10 мол. %; 2 – избыток 20 мол. %; 3 – промышленный TiC.

обработки. Видно, что вплоть до температуры 250°C покрытие имеет низкое электрическое сопротивление (менее 100 Ом), что достаточно для использования таких покрытий в качестве электронагревателей. Рост электрического сопротивления связан, прежде всего, с окислением поверхности порошка и образованием диэлектрических прослоек на контактах между частицами порошка [7, 8]. Для увеличения электропроводности и расширения температурного диапазона эксплуатации покрытий, к стехиометрической исходной смеси добавляли избыток углерода. Необходимость использования сверхстехиометрического количества углерода в исходной смеси обусловлена тем, что часть углерода расходуется в процессе СВС на реакцию с ад- и хемосорбированным кислородом из воздуха, восстановление оксидных пленок на поверхности порошка сплава. Кроме того, в процессе синтеза возможно недореагирование вследствие высокой скорости протекания процессов в волне горения. Как было нами показано ранее, увеличение содержания углерода в исходной смеси улучшает электропроводность покрытия за счет роста степени стехиометрии карбида титана [9]. Использование продукта СВС, полученного из исходной смеси с избытком 20 масс. % углерода относительно стехиометрического, позволяет расширить температурный диапазон эксплуатации электронагревателей до 350°C. Причем, полученный материал по своим характеристикам превосходит аналогичный, полученный с использованием порошка промышленного карбида титана.

Изучена возможность получения материалов, содержащих карбид титана методом СВС, где в качестве исходного сырья использовался ферротитан марки ФТи-70 и обогащенный ферротитан с содержанием железа не более 5 масс. %. РФА исходного ферротитана ФТи-70 показал наличие фаз титана, FeTi и фазы Ti₂Fe, которая присутствует на равновесной диаграмме состояния системы Ti – Fe и подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа [10]. Горение прессованных образцов диаметром 20 мм стехиометрической смеси, в расчете на 75 масс. % титана и с 10 %-м избытком углерода протекает очень медленно — со скоростью 1 – 2 мм/с. РФА показывает наличие карбида титана, железа и различных карбидов железа таких, например, как FeC, Fe₇C₃, Fe₂C и других пока неидентифицированных фаз. Горение образцов, где в исходной смеси используется обогащенный ферротитан, практически ничем не отличается от горения смеси титан – углерод. Методом РФА идентифицирована единственная фаза TiC. Железо на дифрактограммах не идентифицировано, вероятно, вследствие его малого

Таблица

Значения параметров решетки фазы TiC и электрического сопротивления в образцах, полученных из смеси на основе ферротитана ФТи70 и титана ПТХ-76

Добавка Ti, масс. %	Параметр решетки TiC, нм	R ₂₅₀ *, Ом	R ₃₀₀ *, Ом
0	0,429 ± 0,002	730 ± 50	(1 ± 0,12)·10 ⁶
10	0,431 ± 0,002	130 ± 11	870 ± 56
20	0,431 ± 0,001	34 ± 3	1000 ± 68
30	0,432 ± 0,001	31 ± 3	780 ± 35
40	0,433 ± 0,002	28 ± 2	230 ± 20

* — R₂₅₀, R₃₀₀ — электрическое сопротивление полимерного компаунда с использованием синтезированного материала в виде порошка. Индекс — конечная температура термообработки компаунда.

содержания. Параметр решетки фазы TiC в образцах, полученных из смеси на основе обогащенного ферротитана, значительно отличается от параметра решетки стехиометрического TiC ($a = 0,4328$ нм) (таблица). Это указывает на значительное недореагирование во время синтеза, которое обусловлено низкой температурой в волне горения (1500 – 1700°C) по сравнению с температурой горения смеси титан – углерод — 2200°C и выше. Низкая температура процесса связана, прежде всего, с протеканием побочных эндотермических процессов плавления и распада интерметаллидных фаз в сплаве с выделением активного компонента — титана. Поскольку именно титан определяет термичность процесса, скорость реагирования, и в конечном итоге, степень стехиометрии карбида титана, то часть ферротитана была заменена на титан марки ПТХ-76. Из таблицы видно, что это приводит к закономерному увеличению параметра решетки. Там же приведены значения электрического сопротивления полимерных компаундов, наполненных порошками синтезированных материалов. Видно, что замена ферротитана на титан способствует уменьшению электрического сопротивления компаундов и расширяет температурный диапазон использования материала (рис. 3). Материал, полученный с заменой ферротитана на 40 масс. % титана в исходной шихте, по своим характеристикам практически не отличается от порошка карбида титана, полученного из смеси титан – углерод. Таким образом, добавка до 60 масс. % ферротитана к смеси титан – углерод позволяет получить качественный продукт и значительно его удешевить. Для образца, полученного из смеси ферротитан – углерод, была использована кислотная отмывка от железа. Для этого образец измельчали в ступке до порошка дисперсностью менее 40 мкм и помещали в 10 %-й раствор соляной кислоты на 7 суток. После этого порошок отделяли фильтрованием, промывали на фильтре

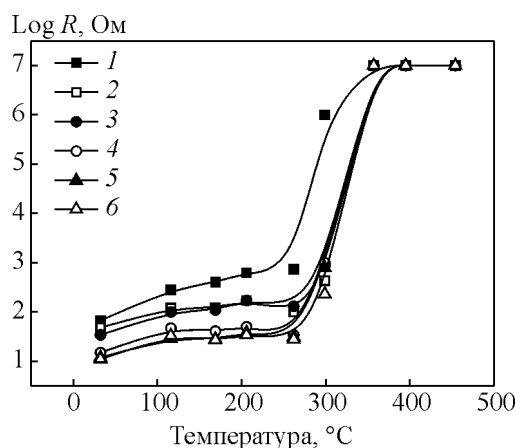


Рис. 3. Зависимость электрического сопротивления покрытия от температуры термообработки с СВС-наполнителем, полученным из исходной смеси титан – ферротитан – углерод: 1 – ферротитан – углерод; 2 – образец № 1 отмыт в 10 % HCl. Добавка титана к смеси ферротитан – углерод: 3 – 10 масс. %, 4 – 20 масс. %, 5 – 30 масс. %, 6 – 40 масс. %.

5 – 6-ти кратным объемом дистиллированной воды и сушили на воздухе. На рис. 3 (кривая 2) приведена зависимость электрического сопротивления компаунда, наполненного таким порошком. Видно, что электрическое сопротивление компаунда в этом случае значительно уменьшается и кислотная отмывка дает такой же эффект что и введение 10 масс. % титана в исходную смесь.

Ранее нами была изучена возможность использования ферросилицида для получения другого ценного материала — карбосилицида титана, где ферросплав использовали в качестве замены дорогостоящего кремния в исходной шихте [11]. В ходе экспериментов был получен практически стехиометрический карбосилицид титана, содержащий небольшие примеси карбида титана и фазы на основе железа. В связи с этим нами предпринята попытка заменить другой компонент смеси — титан на более дешевый титансодержащий компонент. В данной работе для этой цели мы использовали сплав Ti–Ni и ферротитан, аналогичные тому, что были использованы для получения карбида титана. На рис. 4 приведена дифрактограмма СВС-продукта системы NiTi–Si–C. Основной фазой является карбид титана TiC, также присутствуют пики, принадлежащие TiSi₂, Ti₃SiC₂, Ni₄Si₇Ti₄.

Относительно малое содержание в продукте синтеза целевого соединения — карбосилицида титана связано, прежде всего, с тем, что в исходном сплаве помимо титана, который реагирует с углеродом и кремнием, присутствует инертный в данной реакции интерметаллид — Ti₂Ni, на разложение

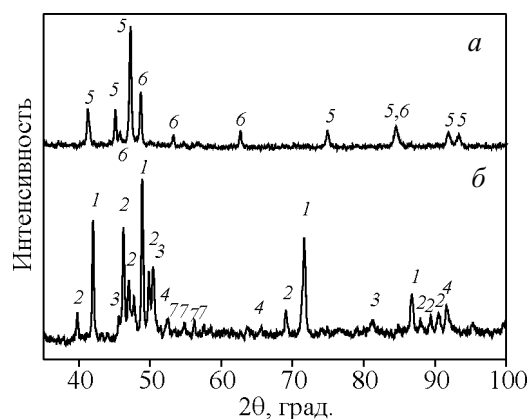


Рис. 4. Дифрактограммы: а – исходного порошка Ni – Ti, б – СВС-продукта системы NiTi – Si – C. 1 – TiC, 2 – Ti₃SiC₂, 3 – TiSi₂, 4 – Ni, 5 – Ti, 6 – Ti₂Ni, 7 – Ni₄Si₇Ti₄.

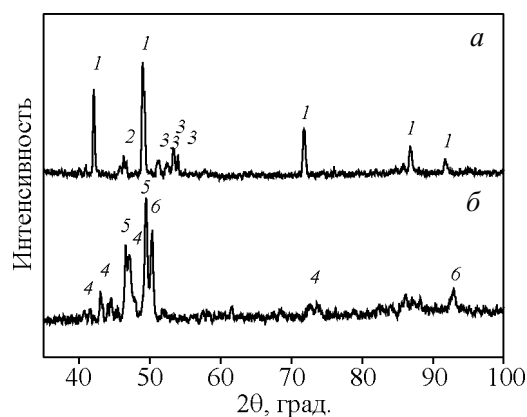


Рис. 5. Дифрактограммы: а – исходного FeTi, б – СВС-продукта системы FeTi – Si – C. 1 – TiC, 2 – TiSi₂, 3 – Fe₄Si₃Ti, 4 – Ti, 5 – FeTi, 6 – Ti₂Fe.

которого тратится часть тепла, выделяющегося по основным реакциям (образование карбида и силицида титана). На разложение интерметаллида указывает полное исчезновение пиков, принадлежащих данному соединению. Этот процесс значительно снижает температуру в волне горения. Карбосилицид титана образуется при взаимодействии карбида и силицида титана в зоне догорания, процесс идет при температуре выше 2200°C. В рассмотренном нами случае такая температура не достигается, что приводит к малому выходу целевого продукта.

Аналогичное явление наблюдается и в случае использования ферротитана в качестве замены титана. На рис. 5 приведена дифрактограмма СВС-продукта системы FeTi – Si – C. Основной фазой является карбид титана TiC, наблюдаются также рефлексы, принадлежащие TiSi₂ и на уровне следов — Ti₃SiC₂. На дифрактограмме имеется серия

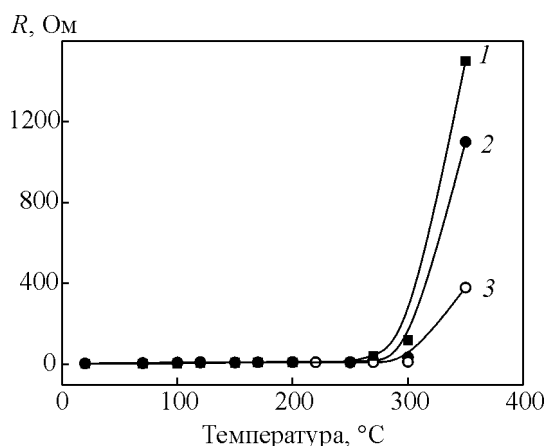


Рис. 6. Зависимость электрического сопротивления полимерных компаундов от температуры термообработки, содержащих СВС-продукт, полученный из исходной смеси: 1 – FeSi – Ti – C [11], 2 – Ti – Ni – Si – C, 3 – Fe – Ti – Si – C.

отражений, которые принадлежат соединению $\text{Fe}_4\text{Si}_3\text{Ti}$ [12].

Несмотря на то, что в ходе СВС целевой продукт — карбосилицид титана получить не удалось, продукт синтеза содержит карбид и силицид титана, которые обладают высокой электропроводностью и, как было показано нами ранее, могут быть использованы в качестве наполнителей электропроводящих компаундов [5]. В связи с этим полученные материалы систем Ti – Ni – Si – C и Fe – Ti – Si – C были использованы нами для получения электропроводящих компаундов. На рис. 5 приведена зависимость электрического сопротивления компаундов в зависимости от температуры термообработки. Для сравнения приведена зависимость материала, полученного из порошка состава FeSi – Ti – C, продукт содержит практически однофазный карбосилицид титана (рис. 6, кривая 1). Для построения кривой использованы ранее полученные данные, опубликованные в [11].

Видно, что полученный продукт по своим характеристикам не уступает материалу, полученному на основе практически однофазного карбосилицида титана. Полимерные компаунды, наполненные порошками синтезированного материала, могут быть использованы при температуре до 300°C.

Выводы

1. Замена титана в исходной смеси на сплав титан – никель приводит к образованию дополнительной фазы – никель. Однако это практически не влияет на свойства получаемого материала. Электропрово-

дящие покрытия, наполненные порошком такого материала не уступают по свойствам покрытиям на основе чистого TiC.

2. Установлено что титан в исходной смеси титан – углерод может быть заменен на ферротитан (до 60 масс. %) без ухудшения качества продукта синтеза. Порошок такого материала может быть использован в полимерных электропроводящих покрытиях вместо TiC без ухудшения характеристик.

3. Использование титановых сплавов, в частности ПТ88Н12 и ферротитана позволяет получать композиционный материал, содержащий карбид и силицид титана. Синтезированный материал может быть использован в качестве наполнителя электропроводящих полимерных компаундов с температурой эксплуатации до 300°C.

Литература

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986, 531 с.
2. Кипарисов. С.С., Левинский Ю.Л., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987, 215 с.
3. Шульпеков А.М., Лямина Г.В., Т. Кальянова.В., Лепакова О.К., Максимов Ю.М. Электропроводящие покрытия на основе термостойких соединений титана, полученных методом СВС. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2010, № 2, с. 3 – 7.
4. Лепакова О.К., Голобоков Н.Н., Китлер В.Д., Шульпеков А.М., Максимов Ю.М. Электропроводящий композиционный материал, шихта для его получения и электропроводящая композиция. Патент № 2341839 опубликовано 20.12.2008 г. Бюл. по заявке № 2007140364/09.
5. Barsoum M.W., El-Raghy T. Synthesis and characterization of remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 . J. of Am.Ceram Soc. 1996, v. 79, p. 1953 – 1956.
6. Barsoum M.W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: a new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates. Progress in solid state chemistry. 2000, v. 28, p. 201 – 281.
7. Шульпеков А.М., Лямина Г.В., Рыбаков А.Н., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М. Структура и свойства компаунда на основе медного порошка и полисилоксана. Журнал прикладной химии. 2005, т. 78, вып. 4, с. 595 – 598.
8. Шульпеков А.М., Лямина Г. В., Радишевская Н.И., Кальянова Т. В., Максимов Ю.М. Структура и свойства никельсодержащих компаундов на основе кремнийорганических полимеров. Журнал прикладной химии, 2007, т. 80, вып. 10, с. 1703 – 1707.
9. Шульпеков А.М., Лямина Г.В. Электрофизические и термомеханические свойства компаундов на основе нестехиометрического карбида титана, полученного

- методом СВС. Неорганические материалы, 2011, т. 47, № 7, с. 806 – 811.
10. Шульпеков А.М., Лепакова О.К., Дюкарев М.А., Радишевская Н.И., Китлер В.Д., Афанасьев Н.И. Использование продуктов СВС в системе FeTi – Si – C для получения композиционных полимерных электропроводящих покрытий. Горение и плазмохимия. Алматы: Казак университеті, 2011, т. 9, № 1, с. 22 – 28.
 11. Лепакова О.К., Шульпеков А.М., Голобоков Н.Н., Китлер В.Д., Аврамчик А.Н., Афанасьев Н.И. Синтез, структура и свойства карбосилицидов титана из материалов на основе системы FeSi – Ti – C. Стекло и керамика, 2010, № 11, с. 20 – 22.
 12. Weitzer F., J Shuster.C., Masaaki Naka, Stein F., Palm M. On the reaction scheme and liquidus surface in the ternary system Fe – Si – Ti. Intermetallics, 2008, v. 16, p. 273 – 282.

Статья поступила в редакцию 11.10.2012 г.

Шульпеков Александр Михайлович — Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области химического материаловедения, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, полимерных композиционных материалов. E-mail shulp@yandex.ru.

Лепакова Ольга Клавдиевна — Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. E-mail Lepakova@sibmail.com.

Дюкарев Михаил Андреевич — Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, аспирант. Специалист в области материаловедения, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.