

THE STUDY OF SYNTHESIS OF TITANIUM SILICOCARBIDE DURING SINTERING

Demidik A.N., Ivanova I.I., Kopylova L.I., Polushko A.P., Pechkovsky E.P., Firstov S.A.

Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine,
3 Krzhyzhanovsky Str., Kiev, 03142 Ukraine

Last decade the significant attention of researchers attracts the heat-resistant and heat-temperature compounds on the base of titanium. Such materials have a great demand in the aviation and space industry.

The family so-called the MAX – compounds, which includes carbide and nitride ones with the formula $M_{n+1}AX_n$, where M is transition metal, A is element of IIIA or IVA group, and X is carbon or nitrogen, concerns to the newest materials. The most investigated and perspective among these compounds is titanium silicocarbide Ti_3SiC_2 . The given compound has high temperature of decomposition ($2300^\circ C$), low density (4.5 g/cm^3), high values of elastic (326 GPa) and shear (135 GPa) modules. Besides the material has enough high viscosity of destruction at room temperature ($7\text{-}12 \text{ MPA m}^{1/2}$), its heat- and electroconductive are higher than at the titanium. The material is machined similarly to graphite and insensitive to thermal shocks.

Such complex of properties has caused significant interest to the titanium silicocarbide and a large amount of works on its synthesis.

The analysis of the published data has shown that last years the most used methods of Ti_3SiC_2 preparation are different variants of reactionary sintering or isostatic pressing. Method SPS used in the beginning of 90th years, now, apparently, is low perspective one for the given compounds.

In the previous works of the authors devoted to synthesis of some double intermetallic compounds of the titanium, it has been established that replacement of a powder of the metal titanium in an source mixture by a powder of titanium hydride considerably intensifies process of synthesis. In systems Ti-Al, Ti-Ni, Ti-Si application of the titanium hydride has allowed to obtain practically single-phase intermetallic compounds Ti_3Al , $TiNi$, Ti_5Si_3 at temperatures $900\text{-}1200^\circ C$ and exposures till 3 hours. Therefore in the given work the titanium hydride also has been applied for activation of process of interaction.

Mixtures of various source powders were used to research the process of the titanium silicocarbide preparation. At the first stage the TiH_2 powders and elementary silicon and carbon have been used. Powders were mixed in the high-energy activator during 3 hours, were pressed as samples with

porosity of 30-35 % and were sintered in vacuum (10^{-4} mm Hg) at temperatures $1200\text{-}1350^\circ C$. However, X-ray phase analysis has shown, that in all cases in a material besides of the basic phase there is a significant amount of some carbide and silicides of the titanium. As in $TiH_2\text{-Si-C}$ mixture the $Ti+C \rightarrow TiC$ reaction is most favorable thermodynamic one, probably, formation at the first stage titanium carbide results in deceleration of the subsequent synthesis of the triple compound. Therefore in the subsequent researches carbon was introduced into a mixture as a component of TiC compound or TiC-SiC mixtures. Thus, during sintering of mixtures $TiH_2\text{-TiC-Si}$, $TiH_2\text{-TiC-Si}$ their interaction was investigated. Methods of mixing, pressing and sintering were the same ones as at using of elements in powder form, only the temperature of sintering has been increased up to $1400^\circ C$. With increasing of temperature of sintering from 1250 up to $1400^\circ C$ an amount of Ti_3SiC_2 phase raises, however even at $1400^\circ C$ there is significant part of TiC is in the studied material. However in case of application of carbides as source powders, there are no titanium silicides in finishing material.

As the titanium carbide was by an unique impurity in the prepared material in the given series of researches, so the conclusion has been did, that in this case it is not enough silicon in the source mixture for total reaction interaction of TiC.

In the following series of experiments an effect of introduction of extra silicon to a source mixture was studied. Sintering of mixtures with an excess of silicon in limits from 5 % up to 25 % (relatively to stoichiometry) has shown, that decreasing of TiC impurity precisely correlates with percentage increase of silicon. At introduction of 25 % excess of silicon under sintering at $1400^\circ C$ practically single-phase Ti_3SiC_2 has been prepared. Probably, this is connected with significant volatility of the silicon in vacuum.

It is necessary to note that the obtained Ti_3SiC_2 differs in high density (90-98 % from theoretical), shrinkage at $1400^\circ C$ is equal to 45-50 %. Taking into account, that the temperature of sintering is relatively low for the given group of materials, the established fact represents the big interest.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА СИЛИКОКАРБИДА ТИТАНА ПРИ СПЕКАНИИ

Демидик А.Н., Иванова И.И., Копылова Л.И., Полушко А.П.,
Печковский Э.П., Фирстов С.А.

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

В последнее десятилетие значительное внимание исследователей привлекают жаростойкие и жаропрочные соединения на основе титана. Такие материалы имеют большой спрос в авиационной и космической промышленности.

К числу наиболее новых материалов относятся семейство так называемых МАХ – соединений, представляющих собой карбиды или нитриды, отвечающие формуле $M_{n+1}AX_n$, где М – переходной металл, А – элемент IIIA или IVA группы, а Х – углерод или азот. Наиболее изученным и перспективным среди соединений данного класса является силикокарбид титана Ti_3SiC_2 . Данное соединение имеет высокую температуру разложения ($2300^\circ C$), низкую плотность (4.5 г/см^3), высокие значения модулей упругости (326 ГПа) и сдвига (135 ГПа). Кроме того, материал имеет достаточно высокую вязкость разрушения при комнатной температуре ($7-12 \text{ МПа м}^{1/2}$), тепло и электропроводность выше, чем у титана. Материал обрабатывается механически подобно графиту, малочувствителен к термическим ударам.

Такой комплекс свойств вызвал значительный интерес к силикокарбиду титана и значительное количество работ по его синтезу.

Анализ литературных данных показал, что в последние годы наиболее применяющимися методами получения Ti_3SiC_2 являются различные варианты реакционного спекания или изостатического прессования. Метод СВС, применявшийся в начале 90-х годов, в настоящее время малоперспективен для данного соединения.

В предыдущих работах авторов, посвященных синтезу ряда двойных интерметаллидов титана, было установлено, что замена порошка металлического титана в исходной смеси порошкового гидрида титана значительно интенсифицирует процесс синтеза. В системах Ti – Al, Ti – Ni, Ti – Si применение гидрида титана позволило получить практически однофазные интерметаллиды Ti_3Al , $TiNi$, Ti_5Si_3 при температурах $900-1200^\circ C$ и выдержках до 3-х часов. В данной работе также был применен гидрид титана для активации процесса взаимодействия.

Для исследования процесса получения силикокарбида титана применялись смеси различных исходных порошков. На первом этапе были использованы порошки TiH_2 и элементарных кремния и углерода. Порошки были смешаны в высокоэнергетическом

активаторе на протяжении 3-х часов, спрессованы в образцы пористостью 30-35 % и спечены в вакууме (10^{-4} mm Hg) при температурах $1200-1350^\circ C$. Однако, рентгенофазовый анализ показал, что во всех случаях в материале, кроме основной фазы присутствует значительное количество карбида и ряда силицидов титана. Так как в смеси TiH_2-Si-C термодинамически наиболее выгодна реакция $Ti+C \rightarrow TiC$, видимо, образование на первом этапе карбида титана приводит к замедлению последующего синтеза тройного соединения. Поэтому в последующих исследованиях углерод вводился в смесь в составе готового порошка TiC или смеси TiC – SiC. Таким образом, исследовалось взаимодействие при спекании в смесях $TiH_2-TiC-Si$, $TiH_2-TiC-Si$. Методы смешивания, прессования и спекания были такими же, как и в случае использования элементарных порошков, только температура спекания была повышена до $1400^\circ C$. С повышением температуры спекания от 1250 до $1400^\circ C$ количество фазы Ti_3SiC_2 возрастает, однако даже при $1400^\circ C$ в материале присутствует значительная доля TiC. Однако в случае применения исходных порошков карбидов, в материале отсутствуют силициды титана.

Так как карбид титана в данной серии исследований являлся единственной примесью в материале, был сделан вывод, что в данном случае введенного в смесь кремния недостаточно для полного реакционного взаимодействия TiC. В следующей серии экспериментов было исследовано влияние введения в смесь избыточного кремния. Спекание смесей с избытком кремния от 5 % до 25 % (относительно стехиометрии) показало, что уменьшение примеси TiC достаточно точно коррелирует с увеличением % кремния. При 25 % избыточного кремния при спекании при $1400^\circ C$ был получен практически однофазный Ti_3SiC_2 . Возможно, установленный факт связан со значительной летучестью кремния в вакууме.

Следует отметить, что полученный Ti_3SiC_2 отличается высокая плотность (90-98 % от теоретической), усадка при $1400^\circ C$ составляет 45-50 %. Учитывая, что температура спекания является относительно невысокой для данного класса материалов, установленный факт представляет большой интерес.