

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИНФИЛЬТРАЦИИ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРМЕТОВ ОБЗОР

© 2021 г. А.П. Амосов, Е.И. Латухин, Э.Р. Умеров

Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара, Россия

Статья поступила в редакцию 09.03.21 г., доработана 12.08.21 г., подписана в печать 16.08.21 г.

Аннотация: Керметы — это керамико-металлические композиционные материалы (композиты) с относительно большим содержанием керамических фаз — от 15 до 85 об.%. Если в XX веке керметы рассматривались в основном как композиты из высокотемпературных карбидных, оксидных, нитридных, боридных и силицидных керамических фаз с металлическими фазами группы железа, то в XXI веке представление о них значительно расширилось за счет появления композитов из керамических и металлических фаз с меньшими температурами плавления, в том числе сульфидов и МАХ-фаз, а также легких и легкоплавких металлов (Al, Mg, Cu, Ag, Pb, Sn). В связи с этим керметы стали рассматриваться не только как инструментальные, жаропрочные и износостойкие тяжелые конструкционные материалы, но и как легкие прочные конструкционные материалы для производства транспортных средств и функциональные материалы различного назначения. Однако достаточно часто керметам присущи такие недостатки, как склонность к хрупкому разрушению, сложность достижения однородности и воспроизводимости структуры, а также обнаружения дефектов, а кроме того, высокая стоимость производства таких материалов. Это обуславливает необходимость их дальнейшего развития, проведения исследований по совершенствованию состава, структуры и свойств керметов, поиску новых областей применения, разработке новых методов получения и снижению стоимости их производства. Обсуждены различные способы получения керметов: твердофазные, жидкофазные, газофазные и *in situ* методы. Более подробно рассмотрены технологии инфильтрации расплавами металлов, влияние смачивания, условия реализации самопроизвольной инфильтрации. Также подробно описаны результаты применения метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), в том числе предложенного авторами настоящего обзора нового метода получения керметов на основе использования процесса СВС пористого керамического каркаса с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла.

Ключевые слова: керамико-металлический композит, керамические фазы, металлические фазы, структура, свойства, методы получения, расплав металла, смачивание, инфильтрация, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Амосов А.П. — докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов (МПМН) СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: egundor@yandex.ru.

Латухин Е.И. — канд. техн. наук, доцент кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: evgelat@yandex.ru.

Умеров Э.Р. — аспирант кафедры МПМН СамГТУ. E-mail: umeroff2017@yandex.ru.

Для цитирования: Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Применение процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов. Обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. № 6. С. 52–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-52-75.

Using infiltration and self-propagating high-temperature synthesis processes for manufacturing cermets. Review

A.P. Amosov, E.I. Latukhin, E.R. Umerov

Samara State Technical University (SSTU), Samara, Russia

Received 09.03.2021, revised 12.08.2021, accepted for publication 16.08.2021

Abstract: Cermets are ceramic-metal composite materials (composites) with a relatively high content of ceramic phases from 15 to 85 % by volume. In the 20th century cermets were considered mainly as composites of high-temperature carbide, oxide, nitride, boride and silicide ceramic phases with metallic phases of the iron group, but in the 21st century the concept of cermets has significantly expanded due to the appearance of composites made of ceramic and metal phases with lower melting points including sulfides and MAX phases, as well as light

and low-melting metals (Al, Mg, Cu, Ag, Pb, Sn). Therefore, cermets began to be considered not only as tool, heat-resistant and wear-resistant heavy structural materials, but also as light, strong structural materials for the production of vehicles, and as functional materials for various purposes. However, quite often cermets are characterized by such disadvantages as a tendency to brittle destruction, the difficulty in achieving structural uniformity and reproducibility, as well as fault detection, and the high cost of cermet manufacturing. It determines the need in their further development, research to improve the composition, structure and properties of cermets, searching for new applications, developing new manufacturing methods and reducing the cost of their production. Various cermet manufacturing methods are discussed such as solid-phase, liquid-phase, gas-phase, and *in-situ* methods. The methods of infiltration with molten metals, the effect of wetting, and the conditions for spontaneous infiltration are considered in more detail. The results of using the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) are also described in detail including a new cermet manufacturing method proposed by the authors of this review based on the use of the SHS of a porous ceramic skeleton followed by spontaneous infiltration with molten metal.

Keywords: ceramic-metal composite, ceramic phases, metal phases, structure, properties, manufacturing methods, molten metal, wetting, infiltration, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

Amosov A.P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Department of metals science, powder metallurgy, nanomaterials, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244).

E-mail: egundor@yandex.ru.

Latukhin E.I. — Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of metal science, powder metallurgy, nanomaterials, SSTU.

E-mail: evgelat@yandex.ru.

Umerov E.R. — Postgraduate, Department of metal science, powder metallurgy, nanomaterials, SSTU.

E-mail: umeroff2017@yandex.ru.

For citation: Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R. Using infiltration and self-propagating high-temperature synthesis processes for manufacturing cermets. Review. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 6. P. 52–75 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-52-75.

Введение

Согласно определению Американского общества по испытанию материалов (ASTM) керметы (cermets) — это керамико-металлические композиционные материалы с содержанием керамических фаз от 15 до 85 об.% и относительно малой растворимостью между керамическими и металлическими фазами при температуре приготовления [1, 2]. Встречаются также определения керметов как керамико-металлических композитов с содержанием металлических фаз менее 20 об.%, т.е. подчеркивается повышенное относительное содержание в них керамических фаз [3, 4].

Керметы занимают промежуточное положение между металломатричными и керамико-матричными композитами, в которых керамические фазы добавляются в качестве упрочнителя в металлическую или керамическую матрицу соответственно [5]. В случае же керметов металлические фазы вводятся для уменьшения влияния хрупкости керамических фаз, т.е. обеспечения пластичности и прочности за счет улучшения вязкости (трещиностойкости) композитов при сохранении их «керамических» свойств (твердости, износостойкости, жаропрочности, химической стойкости), которые и определяют ценность керметов и области их применения.

В дальнейшем будем говорить, что кермет представляет собой гетерогенную композицию кера-

мической фазы и металлической фазы (в единственном числе), имея в виду, что каждая из них может состоять из нескольких соответствующих (керамических и металлических) фаз. К керамическим фазам относятся неорганические, неметаллические тугоплавкие соединения (оксиды, карбиды, нитриды, бориды, силициды и др.). Сначала были созданы и исследованы керметы только с карбидными и оксидными керамическими фазами [1], затем к ним добавились композиты с нитридными и боридными фазами [2], а в настоящее время керметы включают и другие керамические фазы, в том числе и силициды, и такие новые керамические фазы, как МАХ-фазы [4–6].

Большинство авторов считают, что история керметов начинается с 1922 г., когда в Германии были разработаны первые представители класса керметов — твердые сплавы (hardmetals) системы карбид вольфрама—кобальт (cemented carbides) [2, 5–8]. Твердые сплавы системы WC—Co с содержанием кобальта от 3 до 30 %¹ произвели революцию в инструментальных материалах благодаря уникальному сочетанию твердости и определенной пластичности карбида вольфрама и его идеальной

¹ Здесь и далее имеются в виду мас.%, если не указано иное.

смачиваемости кобальтом, что привело к уникальному сочетанию свойств этих твердых сплавов (твердости, прочности, износостойкости, трещиностойкости и др.) и широкому их применению в различных областях в качестве как инструментальных, так и износостойких конструкционных материалов.

Во время Второй мировой войны и в послевоенные годы появилась необходимость в более легких и высокотемпературных материалах для применения в реактивных двигателях и ракетах. Соответствующие исследования привели к получению керметов на основе карбида титана (до 90 %) с никелевой и никель-молибденовой связкой, а также на основе оксида алюминия и хрома, например $70\%Al_2O_3-30\%Cr$ и $28\%Al_2O_3-72\%Cr$ [1, 2]. Эти материалы обладали жаропрочностью и жаростойкостью до 1000–1200 °С, однако хрупкость, высокая стоимость и изменение свойств керметов от одной партии к другой при изготовлении, а также отсутствие надежных методов контроля дефектов привели к тому, что они не стали широко использоваться в реактивных двигателях [1, 2, 9, 10]. Намного большее применение они нашли в машиностроении в качестве инструментальных и износостойких материалов и в металлургии для производства высокоогнеупорных изделий [1, 2, 8, 9, 11].

Следует отметить, что именно в ходе разработок высокотемпературных композиционных керамико-металлических материалов на основе карбида титана и оксидов после Второй мировой войны и появился термин «керметы», поэтому некоторые авторы не включают существовавшие до этого твердые сплавы системы WC—Co в класс керметов, а используют такие выражения, как «твердые сплавы и керметы» («hardmetals and cermets») [1, 2, 5–7].

В послевоенные годы класс керметов стал расширяться. Как уже отмечалось, в нем появились материалы на основе нитридов, боридов и силицидов [2, 12]. Если в XX веке керметы рассматривались в основном как высокотемпературные, высокотвердые и коррозионно-стойкие конструкционные композиционные материалы из описанных выше керамических и металлических фаз с высокими температурами плавления, то в XXI веке представление о них значительно расширилось за счет появления композитов из керамических и металлических фаз с меньшими температурами плавления, в том числе сульфидов и МАХ-фаз, и

легкоплавких металлов (Cu, Ag, Al, Mg, Pb, Sn), благодаря которым керметы стали рассматриваться не только как конструкционные, но и как функциональные материалы различного назначения [13–27].

Отметим возрастающий в последнее время интерес к созданию керметов на основе МАХ-фаз и металлов — так называемых МАХМЕТов (MAXMETs) [15, 16]. В таких композитах в качестве новой керамической составляющей используются МАХ-фазы, представляющие собой тройные карбидные и нитридные соединения (ternary carbides and nitrides), наиболее популярными из которых являются Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC , Ti_4AlN_3 и Ti_2AlN [17]. Наноламинатная структура МАХ-фаз делает их исключительно устойчивыми к повреждениям при механических и тепловых ударах. Керметы на основе Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 с металлической связкой из Al или Mg обладают высокими значениями предела текучести, ударной прочности и диссипации механической энергии [19, 20]. Они рассматриваются для применения в качестве защиты космических аппаратов от высокоскоростных ударов микрометеоритов и орбитального мусора, как намного более эффективные, чем алюминий и другие металлы. Кермет состава Ti_3SiC_2-Cu привлекает внимание исследователей как перспективный электротехнический материал с малым коэффициентом трения, хорошей электро- и теплопроводностью, а также высокой электроэрозионной стойкостью, что важно для применения в скользящих электроконтактах и электродах для электроэрозионной обработки материалов [21–23]. Традиционно применяемый композит медь—графит уже не может удовлетворять возросшим требованиям по плотности тока и скорости скольжения к материалу токоъемника с контактного провода современных скоростных электрифицированных железных дорог. Хорошие триботехнические характеристики были получены у керметов с легкоплавкими металлами (Ti_3SiC_2-Pb , Ti_3SiC_2-Sn и $Ti_3SiC_2-Sn-Ag-Cu$), которые могут рассматриваться в качестве замены известных антифрикционных сплавов на основе олова, свинца и меди, работоспособных при невысоких температурах и несущих нагрузки [15, 24–28].

Таким образом, в настоящее время керметы представляют собой обширный класс керамико-металлических композиционных конструкционных и функциональных материалов, которые во многих случаях обладают уникальными свойствами.

ми и получили широкое распространение как в виде объемных материалов, так и покрытий. Однако достаточно часто керметам присущи такие недостатки, как склонность к хрупкому разрушению, сложности достижения однородности и воспроизводимости структуры, а также обнаружения дефектов и, кроме того, высокая стоимость производства керметов. Учитывая большой спрос на эти передовые материалы, необходимо и дальше их развивать, проводить исследования по совершенствованию состава, структуры и свойств керметов, поиску новых областей применения, разработке новых методов получения и снижению стоимости их производства [7].

Цель настоящего обзора заключается в анализе возникновения и исторического развития керметов, характеристике их современного состояния, рассмотрении различных методов получения, главным образом на основе применения процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Методы получения керметов

Существующие на сегодняшний день технологические методы изготовления керметов можно разделить, в зависимости от агрегатного состояния и места образования керамической и металлической фаз, на четыре группы: твердофазные, жидкофазные, газофазные и *in situ* методы [29–35]. В первых трех группах керамическая и металлическая фазы готовятся предварительно вне кермета (*ex situ*) и затем в нем соединяются, а в методах *in situ* керамическая фаза образуется непосредственно внутри кермета во время его изготовления.

К твердофазным методам относят в первую очередь технологии порошковой металлургии, основанные на смешивании, прессовании и спекании исходных керамических и металлических порошков. Для получения керметов с однородной особомелкозернистой и наноразмерной структурой используются исходные наноразмерные порошки и такие современные способы спекания, как горячее изостатическое прессование (*hot isostatic pressing* — HIP), искровое плазменное спекание (*spark plasma sintering* — SPS), микроволновое спекание с помощью сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения (*superhigh frequency radiation* — SFR) [8, 36–38].

Методы порошковой металлургии позволяют получать керметы хорошего качества с большим

содержанием керамической фазы (которая к тому же может плохо смачиваться расплавом металла), избежать образования нежелательных хрупких фаз при реагировании наполнителя с расплавом и добиться равномерного распределения фаз. Но этим технологиям присущ такой важный недостаток, как высокая стоимость порошковых керметов, что обусловлено высокой ценой исходных материалов — порошков, длительностью и энергоемкостью их смешивания, дорогим оборудованием для прессования и спекания, простыми формами заготовок из керметов, которые необходимо дополнительно обрабатывать, чтобы получить деталь нужных форм и размеров.

В последние годы значительное внимание уделяется такому твердофазному методу получения керметов, как механическое легирование в высокоэнергетических размольных агрегатах: планетарно-центробежных шаровых мельницах, SPEX встряхивающих и фрикционных (коллоидных) мельницах [35, 39]. В керметах, изготовленных методом механического легирования, объемная доля керамических наночастиц может быть очень большой — до 50 %, при равномерном их распределении и высокой пластичности материала. К недостаткам этой технологии следует отнести длительность и энергозатратность процесса, загрязненность керметов материалом размольных тел, относительно небольшую производительность из-за малой степени заполнения размольной камеры мельниц порошковым материалом.

К жидкофазным способам получения керметов относят методы механического замешивания дисперсной керамической фазы в расплав металла, а также пропитку (инфильтрацию) связанной керамической фазы в виде пористого керамического каркаса расплавом металлической фазы [29–35]. Жидкофазные методы экономически более эффективны для промышленного производства из-за возможности использования имеющегося недорогого оборудования литейного производства и получения литых заготовок и деталей сложной формы. Однако технология механического замешивания в расплав имеет свое ограничение — объемная доля керамической фазы в виде керамических частиц не может быть выше 20 % из-за потери расплавом текучести [32, 33]. Такие композиты с относительно небольшим объемным содержанием керамической фазы (до 20 %) относятся в большей степени не к керметам, а к литым металломатричным композитам, упрочненным

дисперсной керамической фазой. Следовательно, главным жидкофазным методом получения керметов с большим содержанием керамической фазы (15—85 об.%) необходимо признать инфильтрацию, которая более подробно будет рассмотрена отдельно.

К газофазным методам производства керметов относят технологии распыления и парофазного осаждения [31, 32, 35]. При распылении газом расплава металла и нанесении на подложку или в форму керамический порошок может вводиться в газовую струю с каплями жидкого металла или синтезироваться при взаимодействии реакционного газа с жидким металлом. Высокая скорость затвердевания приводит к малому размеру зерна в кермете, прочной адгезии фаз, короткому времени контакта фаз без образования хрупких соединений. Однако использование методов распыления приводит к высокой остаточной пористости и неомогенности керметов, в связи с чем их приходится подвергать горячей штамповке. Кроме того, они достаточно дороги и характеризуются значительными отходами порошков, которые надо собирать и перерабатывать.

Парофазные процессы применяются для осаждения покрытий TiB_2 , TiC , SiC , B_4C и TiN из физически (physical vapor deposition — PVD) или химически (chemical vapor deposition — CVD) образованного пара на углеродные волокна и ограничены производством волокнистых композитов с содержанием волокна до 80 об.% [35]. Также существует метод парофазной химической инфильтрации (chemical vapor infiltration — CVI), включающий в себя инфильтрацию пара легколетучего соединения металла в пористый керамический каркас с прохождением химической реакции на поверхности пор и образованием металлической фазы. Но этот процесс очень медленный, и требуются сотни часов для полного зарастания пор металлом [31, 35].

In situ методы получения керметов можно разделить на две группы:

- направленная кристаллизация металлических сплавов эвтектического или близкого к нему состава с образованием армирующей керамической фазы в виде ориентированных волокнистых или пластинчатых кристаллов;

- химическая реакция между исходными твердой, жидкой или газовой фазами с формированием армирующей керамической фазы различного вида [35].

Структура таких керметов формируется естественным путем, а не в результате искусственного введения армирующих компонентов в металлическую фазу, поэтому нет проблемы их химической совместимости и термодинамической стабильности. Металлическая и керамическая фазы кермета не реагируют друг с другом, не растворяются или мало растворяются друг в друге. Здесь возникают более плотный контакт и хорошая связь (адгезия) между фазами кермета, так как они не вносятся извне с поверхностями, обычно загрязненными оксидами и адсорбированными газами и влагой, а образуются непосредственно в объеме материала.

Достоинством эвтектических керметов является технологичность их изготовления: изделие формируется за одну операцию. К недостаткам относятся ограниченное число сплавов с эвтектическим образованием керамической фазы, малое количество эвтектических керметов с высоким содержанием керамической фазы, низкая скорость ее роста, а также повышенные требования к чистоте исходных материалов и точности соблюдения режима кристаллизации, что усложняет технологию и снижает производительность получения изделий.

Значительные возможности для получения *in situ* керметов с большим содержанием керамической фазы за счет химических реакций представляют технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанного на проведении быстропротекающей сильно экзотермической реакции между порошковыми реагентами в форме горения (combustion synthesis) с образованием тугоплавких керамических соединений (боридов, карбидов, нитридов, оксидов и др.) [35, 40—42]. Эти методы более подробно будут рассмотрены отдельно.

Методы инфильтрации для получения керметов

Технология инфильтрации (пропитки) пористого керамического каркаса металлическим расплавом позволяет получать керметы с взаимопроницающими каркасами керамической и металлической фаз и является одним из наиболее распространенных методов в производстве изделий из керметов [29—35]. К его достоинствам относят сложные формы изготавливаемых изделий с малой остаточной пористостью и низкой стоимостью по сравнению с технологиями порошковой

металлургии. Инфильтрация расплава металла в керамический каркас может быть свободной, самопроизвольной или вынужденной, под действием внешних (механического давления, вакуума), центробежных или электромагнитных сил.

Условием самопроизвольной инфильтрации является уменьшение свободной энергии системы фаз. Так как при инфильтрации граница раздела твердой и газовой фаз заменяется границей раздела твердой и жидкой фаз, то условием самопроизвольной инфильтрации будет неравенство

$$\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}} > 0 \quad (1)$$

или, с учетом уравнения Дюпре,

$$\sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta > 0, \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{ТГ}}$, $\sigma_{\text{ТЖ}}$ и $\sigma_{\text{ЖГ}}$ — поверхностные силы (поверхностные энергии) на поверхностях раздела между твердой фазой и газом, твердой и жидкой фазами, а также жидкой фазой и газом соответственно, θ — краевой угол смачивания [30].

Отсюда видно, что самопроизвольная пропитка керамического каркаса возможна только тогда, когда расплав металла смачивает керамику, т.е. при $\theta < 90^\circ$. Чем меньше угол смачивания, тем легче проходит инфильтрация. Обычно лучшие результаты по структуре и свойствам керметов получаются при полном смачивании, когда равновесный краевой угол $\theta \rightarrow 0$. Однако добиться полного смачивания не всегда просто, так как величина θ зависит не только от природы контактирующих материалов, но и от температуры, газовой атмосферы, состояния контактной поверхности и, в первую очередь, наличия оксидных пленок и загрязненности ее другими примесями. При увеличении температуры равновесный краевой угол чаще всего снижается. Из-за большой реакционной способности многих материалов при высоких температурах самопроизвольную пропитку обычно ведут в инертной атмосфере или вакууме.

Самопроизвольная пропитка проходит под действием капиллярного давления, которое возникает из-за искривления поверхности жидкой фазы [30]:

$$p_{\text{К}} = 2\sigma_{\text{ЖГ}}/r, \quad (3)$$

где r — радиус кривизны поверхности. Для выпуклых поверхностей оно положительно, для вогнутых — отрицательно, а для плоских — равно нулю. Это давление вызывает подъем смачивающей жид-

кой фазы и опускание несмачивающей фазы в вертикальном цилиндрическом капилляре радиусом r на высоту h по формуле Жюрена [30]:

$$h = 2\sigma_{\text{ЖГ}} \cos \theta / (rg\rho_{\text{Ж}}), \quad (4)$$

где g — ускорение свободного падения, $\rho_{\text{Ж}}$ — плотность жидкой фазы.

Глубину пропитки пористого тела (h_w) жидкой фазой под действием капиллярного давления можно оценить по кинетическому уравнению Уошберна для движения вязкой жидкости в капилляре круглого сечения [43]:

$$h_w = (2/\pi)[\sigma_{\text{ЖГ}} r \tau \cos \theta / (2\eta)]^{1/2}, \quad (5)$$

где τ — время пропитки, η — коэффициент динамической вязкости жидкой фазы, r — эффективный радиус пор пористого тела как системы каналов круглого сечения.

Интересно отметить, что инфильтрация может быть самопроизвольной при отсутствии смачивания пористого тела жидкой фазой, т.е. при $90^\circ < \theta < 180^\circ$, за счет термоосмоса [44], который представляет собой течение жидкости через капилляры или пористые перегородки под действием градиента температуры. Это явление было привлечено для объяснения полной пропитки керамических частиц расплавом алюминия в патенте [45].

При температуре расплава ($t_{\text{ж}}$) немного больше температуры плавления Al ($t_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$) жидкий алюминий не смачивает керамические частицы с той же температурой и не пропитывает полностью их засыпку в литейной форме, чтобы получить качественную лигатуру на основе алюминия с содержанием 40—80 % тугоплавких частиц. Значительная часть керамических частиц, не пропитанных алюминием, не усваивается матрицей, всплывает на поверхность и попадает в шлак.

В патенте [45] было предложено нагревать керамические частицы и алюминий до разных температур. Алюминий нагревают до величины $t_{\text{ж}}$, которая на 5—10 °C выше его температуры плавления, а керамические частицы, находящиеся в литейной форме, — до пороговой температуры $t_{\text{Т}}$, которая значительно превышает $t_{\text{ж}}$ алюминия и позволяет реализовать явление термоосмоса. Это обеспечило полную пропитку частиц и предотвратило всплытие непропитанных частиц в шлак. Пороговую температуру тугоплавких частиц для реализации явления термоосмоса было предложено рассчитывать по формуле [45]

$$t_T = 16450/[13,87 - \lg(S_{уд}\sigma)], \quad (6)$$

где $S_{уд}$ — удельная поверхность частиц, $\text{м}^2/\text{м}^3$; σ — поверхностное натяжение жидкого алюминия, $\text{Дж}/\text{м}^2$.

В ходе расчетов получено, например, значение $t_T = 1572^\circ\text{C}$ для пропитки расплавом алюминия частиц SiC с $S_{уд} = 3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и значение $t_T = 1738^\circ\text{C}$ для пропитки более мелких частиц Al_2O_3 с $S_{уд} = 30000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [45]. (При температуре расплава алюминия немного выше температуры плавления эти керамические частицы являются несмачиваемыми, так как величины равновесных краевых углов составляют $\theta = 110^\circ\div 135^\circ$ для SiC и $101^\circ\div 167^\circ$ для Al_2O_3 , по данным разных авторов, для температуры $t_{ж} = 700^\circ\text{C}$ в вакууме [46, 47]. В окислительной воздушной атмосфере значения θ будут еще больше.)

Первые патенты на применение метода самопроизвольной инфильтрации были получены в 1920-х годах для изготовления твердых сплавов WC—Co [48]. На прессовку из карбида вольфрама сверху накладывался чистый кобальт и нагревался до температуры 1720 К, 10-минутная выдержка при которой приводила к его расплавлению и полной пропитке каркаса WC за счет полного смачивания $\theta \rightarrow 0$ при этой температуре. Однако структура твердого сплава WC—Co получалась неоднородной, при высокотемпературной выдержке первоначальные карбидные мостики каркаса растворялись, и происходила усадка материала. В итоге для массового производства твердых сплавов WC—Co была использована другая технология — порошковая металлургия с прессованием и спеканием смесей порошков WC и Co. В 1930—1940-х годах метод самопроизвольной инфильтрации применялся для изготовления деталей из псевдосплавов: электроконтактных (W—Mo) и конструкционных (Fe—Cu), и только в 1950-х годах он стал широко востребован в производстве инструментов и других изделий из керметов на основе TiC [1].

Изделия из безвольфрамовых твердых сплавов на основе карбида титана могут быть получены не только по технологии прессования и спекания, но и путем инфильтрации пористого каркаса из TiC расплавом Ni—Mo с почти нулевым краевым углом смачивания ($\theta \rightarrow 0$) при температуре инфильтрации [9]. Прессование пористых брикетов из карбида титана обычно проводится при сравнительно невысоких давлениях 50—60 МПа с последующим

спеканием в вакууме при температуре 1400°C . Пористость спеченных каркасов TiC не превышает 30—35 %. Для повышения их прочности используется не чистый TiC, а его смесь с 6 % Ni. Спеченный каркас пропитывается расплавом Ni—Mo в вакууме при температуре 1400—1500 $^\circ\text{C}$. Однако этот способ не нашел широкого применения из-за трудоемкости и сложности получения образцов с контролируемой пористостью [9].

Для получения жаропрочных керметов каркас TiC пропитывают Co-сплавами (для кобальта $\theta = 5^\circ$ при $t = 1500^\circ\text{C}$ в вакууме) [30]. Длительная прочность при высоких температурах (1255—1366 К) этих керметов в 1,2—2,0 раза больше, чем типичных никелевых суперсплавов, из которых изготавливают лопатки газовых турбин, при достаточно высокой пластичности (5—10 %). Однако применение этих жаропрочных материалов для изготовления лопаток турбин сдерживается их низкой ударной вязкостью (единицы $\text{Дж}/\text{см}^2$ по сравнению с десятками $\text{Дж}/\text{см}^2$ у никелевых суперсплавов) [30].

В перечисленных керметах, получаемых методом самопроизвольной инфильтрации, в качестве металлической фазы используются главным образом металлы группы железа (Co, Ni и Fe), которые хорошо смачивают карбидные керамические фазы и имеют высокие температуры плавления 1492, 1455 и 1536°C соответственно, что наряду с керамическими фазами обеспечивает высокие твердость и жаропрочность керметов и их востребованность в качестве инструментальных, жаропрочных и износостойких материалов. Однако металлы группы железа тяжелы, их плотность составляет 8800 (Co), 8900 (Ni) и 7870 (Fe) $\text{кг}/\text{м}^3$, железо склонно к коррозии, никель — дорогой, кобальт — очень дорогой, а высокие температуры их плавления требуют использования для инфильтрации дорогого высокотемпературного оборудования с вакуумной, инертной или восстановительной газовой средой.

Развитие массового производства автомобильного и авиационного транспорта, все более жесткие ограничения на токсичность выбросов выхлопных газов двигателей на рубеже XXI века привели к необходимости широкого применения легких и сравнительно недорогих металлических материалов в этой отрасли. Наиболее подходящими кандидатами здесь были алюминий с плотностью $2700 \text{ кг}/\text{м}^3$ и температурой плавления 660°C , а также магний ($1740 \text{ кг}/\text{м}^3$ и 649°C). Эти металлы и сплавы на их основе не только легкие, но и корро-

зионно-стойкие, обладающие хорошей технологичностью при разных видах обработки. Однако в чистом виде или в составе сплавов они не имеют необходимой прочности для применения в условиях повышенных температур и нагрузок, в связи с чем пришлось разрабатывать металлокерамические композиты на их основе, которые при содержании керамической фазы 15—85 об.% относятся уже к керметам.

Эти новые легкие металлокерамические композиты интенсивно разрабатывались и внедрялись в производство, и в XXI веке наиболее распространенными среди них стали композиты на алюминиевой матрице, из которых, например, все больше изготавливается деталей двигателей и тормозных систем автомобилей [49, 50]. Так, в монографиях XXI века по металлокерамическим композитам [32, 34, 35] описаны в основном легкие керметы с алюминиевой металлической фазой, а также в меньшей степени, но со все более возрастающим интересом, с магниевой фазой, в то время как в монографиях XX века [1, 2, 30] рассматривались в основном керметы с тяжелыми металлическими фазами из группы железа.

В большинстве случаев в керметах с алюминиевой металлической фазой используются такие керамические фазы, как Al_2O_3 и SiC. Как уже отмечалось, они не смачиваются жидким алюминием ($\theta > 90^\circ$) при температурах, незначительно превышающих $t_{пл}$ алюминия [46, 47]. Поэтому для производства керметов систем Al_2O_3-Al и SiC—Al методом инфильтрации применяются главным образом процессы вынужденной инфильтрации под действием внешнего механического давления, вакуума, центробежных или электромагнитных сил [32, 34, 35].

Но также существует способ самопроизвольной инфильтрации алюминия в керамический каркас, который называется «Primex process» и основан на использовании реакционной инфильтрации [32, 35]. Для его реализации алюминий легируется магнием, а инфильтрация проводится в атмосфере азота. При нагреве до температур 750—900 °С магний вступает в химические реакции с оксидами алюминия и кремния, разрушая их и способствуя непосредственному контакту чистого алюминия с чистой керамической фазой (для контакта чистых фаз Al/SiC величина $\theta = 60^\circ$ при $t = 900^\circ C$) [51].

При температуре 850 °С и выше магний реагирует также с азотом, образуя нитрид магния (Mg_3N_2), который восстанавливается алюминием,

образуя, в свою очередь, мелкодисперсный нитрид алюминия (AlN), а он тоже способствует смачиванию [52]. В итоге становится возможной самопроизвольная инфильтрация керамического каркаса расплавом алюминия без приложения внешнего давления или вакуума при содержании керамической фазы до 70 об.% [34]. В случае каркаса SiC расплав алюминия должен в достаточной степени содержать кремний, чтобы подавить на поверхности контакта фаз SiC и Al образование хрупкого слоя карбида Al_4C_3 , склонного к гидролизу, что ухудшает механические свойства кермета.

Существуют несколько способов изготовления керамических каркасов Al_2O_3 и SiC для последующей инфильтрации. Для каркасов со сравнительно небольшой пористостью (до 50 %), т.е. с повышенным содержанием керамической фазы в кермете, используется самый простой способ сухого или мокрого прессования соответствующего керамического порошка с добавками неорганических связующих (для увеличения прочности спеченного каркаса) и газифицирующих порообразователей. Затем сухая прессовка спекается при температурах от 800 до 1300 °С [32].

Для каркасов со сравнительно высокой пористостью (до 70 %) в воде замешивается керамический порошок, или дисперсное керамическое волокно, или их смесь с добавками неорганического (SiO_2) и органического (крахмал) связующих. Потом эта суспензия освобождается от воды отжимом на прессе или в вакууме с формированием сырой заготовки нужной формы, которая сушится при $t = 110^\circ C$ и спекается при 900—1200 °С. Для получения еще большей пористости каркаса (до 75 %) освобождение от воды может производиться путем замораживания суспензии порошков в воде до $-10^\circ C$ и последующего вымораживания воды при этой температуре и давлении воздуха менее 6 мбар. Затем обезвоженная пористая заготовка спекается при температурах от 800 до 1300 °С [32].

В XXI веке все большее применение для инфильтрации получают высокопористые керамические каркасы в виде керамической пены с пористостью до 94 % [33, 53, 54]. Они изготавливаются методами дублирования полимерной губки (polymeric sponge replication method) или прямого вспенивания (direct foaming method). Первый из них, более ранний и пока более распространенный, заключается в погружении полимерной губки с открытой пористостью в керамическую суспензию, насыщении суспензией, отжиге ее избытка, сушке и

пиролизе для разложения полимера с образованием пористой керамической пены, которая может упрочняться спеканием. Этот метод применим для любой керамики, однако большие количества газообразных побочных продуктов, выделяющихся при пиролизе, и часто происходящее растрескивание из-за различий в коэффициентах теплового расширения приводят к сравнительно небольшой прочности пористого каркаса.

Второй метод — более современный. В такой его разновидности, как *gel casting* [54], воздух продувается через взвесь в воде керамического порошка и органического мономера с образованием пузырьков воздуха. Эта структура стабилизируется путем *in situ* полимеризации и отверждения мономера, после чего спекается при высокой температуре. Получается ячеистая керамическая пена с открытой или закрытой пористостью от 40 до 94 % и сферическими пораами, прочность которой заметно выше, чем полученной другими способами. Например, применение такой керамической пены из Al_2O_3 с открытой пористостью 80 % и сферическими ячейками размером ~ 350 мкм, соединенными окнами диаметром ~90 мкм, позволяет осуществить за 10 мин при $t = 910^\circ\text{C}$ в атмосфере азота полную самопроизвольную инфильтрацию сплавом $\text{Al}-10\%\text{Mg}$ и получить металлокерамический композит хорошего качества с взаимно проникающими непрерывными каркасами металлической и керамической фаз [33].

В последние годы при разработке новых легких металлокерамических композитов большой интерес проявляется к использованию TiC в качестве керамической фазы [35]. По сравнению с Al_2O_3 и SiC карбид титана имеет более высокие значения прочности и твердости, а также возможность установления более прочной связи с металлическими фазами, в результате чего он может придать композитам, в первую очередь системы TiC—Al, комплекс свойств, превосходящий аналоги на алюминиевой матрице [55].

Результаты разных исследователей по смачиванию в системе TiC—Al заметно отличаются, что объясняется сильной их зависимостью от большого числа факторов [35, 55]. Как и в случае с Al_2O_3 и SiC, карбид титана не смачивается жидким чистым алюминием ($\theta > 90^\circ$) при температурах менее $900-1000^\circ\text{C}$ из-за наличия оксидной пленки и загрязнений на поверхности TiC. Но при более высоких температурах и с течением времени краевой угол смачивания уменьшается до значений $\theta < 90^\circ$,

т.е. начинается смачивание. Это объясняется тем, что смачивание определяется химическими реакциями на поверхности раздела фаз, их влиянием на разрушение оксидной пленки на поверхности.

Образование газообразного субоксида Al_2O по реакции $4\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{Al}_2\text{O}$, скорость которой зависит от температуры и времени, может играть решающую роль в разложении оксидной пленки жидким алюминием. Есть предположение, что эта реакция может привести к полному исчезновению оксидной пленки при $t = 870^\circ\text{C}$. Большое значение может иметь также химическое взаимодействие между TiC и Al, приводящее к формированию карбида алюминия Al_4C_3 и интерметаллического соединения Al_3Ti , уменьшающих межфазное натяжение [35, 55].

Наряду с температурой и временем контакта большое влияние на величину краевого угла смачивания оказывают газовая среда и наличие легирующих элементов в расплаве алюминия. Положительное влияние атмосферы азота и присутствия магния в жидком алюминии на смачивание было уже описано выше и приведено в работе [56]. Результаты исследования влияния меди в сплавах $\text{Al}-\text{Cu}_x$ и других легирующих добавок в промышленных алюминиевых сплавах 1010, 2024, 6061 и 7075, а также вакуума и атмосферы аргона на краевые углы смачивания представлены в работах [57, 58]. Использование этих результатов позволило успешно реализовать при $t = 900-1200^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона процесс самопроизвольной реакционной инфильтрации указанных сплавов в каркасы TiC с пористостью 45, 41 и 36 %, спеченные в течение 1 ч из порошков TiC со средним размером частиц 1,2 мкм при температурах 1250, 1350 и 1450°C соответственно, и получить керметы системы TiC—Al с содержанием керамической фазы от 55 до 64 об.% [35].

Важным физическим параметром самопроизвольной инфильтрации является скорость проникновения жидкого металла в пористую керамику. При пропитке TiC расплавом Al с добавками Cu и Mg скорость проникновения расплава в пористую структуру керамики находится в диапазоне от 0,003 до 0,06 см/с [59]. Авторами отмечается, что кинетика самопроизвольной пропитки в основном обусловлена химией взаимодействия между жидким металлом и твердым TiC. К факторам, влияющим на динамику пропитки, относятся также вязкость расплава, его поверхностное натяжение, а также размеры и структура пор керамики [59].

Параллельно протекающие самопроизвольная инфильтрация расплава и его реакция с керамикой приводят к получению кермета с более сложным фазовым составом. С помощью реакции между пористой керамикой и проникающим в ее поры расплавом металла может проводиться целенаправленный синтез нужной фазы [60]. В этом случае межфазная химическая реакция является не побочным процессом получения кермета, а основным способом синтеза соединения в составе кермета, улучшая его физико-механические и другие характеристики.

Еще один прием улучшения смачивания в керметах заключается в легировании не металлического расплава, а керамического каркаса. Введение 20–30 % Ni_3Al в состав пористого каркаса TiC значительно улучшило его смачивание расплавом Ni_3Al с температурой плавления 1385 °С, позволило провести в атмосфере аргона полную самопроизвольную инфильтрацию такого легированного каркаса с пористостью 40–50 % и получить кермет с повышенными механическими свойствами за счет как лучшего смачивания, так и уменьшения разницы в модулях упругости керамической и металлической частей [61].

МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC все больше используются в качестве керамической фазы при разработке керметов с алюминиевой металлической фазой и придают им дополнительные преимущества, так как обладают заметно лучшей трещиностойкостью ($\sim 7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ у Ti_3SiC_2) по сравнению с традиционными Al_2O_3 ($\sim 4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и SiC ($\sim 4,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), а также более высокими значениями тепло- и электропроводности, что расширяет спектр их применения [19, 20]. Однако подобно TiC указанные МАХ-фазы плохо смачиваются алюминием, поэтому керметы состава МАХ-фаза— Al чаще всего изготавливаются традиционными и новыми методами порошковой металлургии, а также путем вынужденной инфильтрации под давлением каркаса МАХ-фазы в условиях как искрового плазменного спекания, так и литейного производства [19, 20].

Все большее внимание привлекают керметы на основе TiC с металлической фазой из Mg и его сплавов [35, 62]. Магний заметно более легкий, чем алюминий, он не вступает в химическое взаимодействие с карбидной керамической фазой, поэтому образует более стабильные керметы. По сравнению с алюминием магний лучше смачивает керамику, так как оксидная пленка MgO пористая

и значительно меньше препятствует непосредственному контакту металлической и керамической фаз, чем плотная и прочная пленка Al_2O_3 . Переход от несмачивания к смачиванию в системе Mg—TiC в аргоне происходит между 800 и 850 °С [35]. Поэтому при температурах 850, 900 и 950 °С в проточном аргоне жидкий Mg без приложения давления самопроизвольно инфильтруется в каркас TiC с пористостью 44 %.

Скорость инфильтрации сильно зависит от температуры. Предел прочности на растяжение керметов TiC—Mg возрастает с 172 до 233 МПа при температурах инфильтрации 850 и 950 °С соответственно [35]. Аналогичным образом удалось использовать метод самопроизвольной инфильтрации для изготовления композитов на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_2\text{AlC—Mg}$ с более высокой прочностью на сжатие и диссипацией механической энергии, чем другие композиты на основе магния [63, 64].

Отметим, что к легким недефицитным металлам относится и титан с плотностью 4500 кг/м³ и температурой плавления 1667 °С. Но он очень активен химически в жидком состоянии по отношению как к известным материалам тиглей, так и к керамическим фазам керметов, поэтому способ инфильтрации не применяется к изготовлению керметов с титаном. Такие композиты производятся методами порошковой металлургии [32, 34].

Перейдем теперь к функциональным керметам, получаемым путем самопроизвольной инфильтрации. В первую очередь, это керметы с металлической фазой из меди, характеризующейся высокой электро- и теплопроводностью, имеющей плотность 8960 кг/м³ и температуру плавления 1083 °С. Как уже отмечалось, керметы на основе меди с керамической фазой из графита и/или тугоплавких соединений (WC , TiC , Ti_3SiC_2 и др.) обладают одновременно как высокой электро- и теплопроводностью, так и высокой износ- и эрозионной стойкостью, что позволяет эффективно их использовать в качестве электрических контактов, в том числе самосмазывающихся скользящих, а также электродов для точечной электросварки и электроэрозионной прошивки [21–23, 32, 65, 66].

Однако медь в жидком состоянии смачивает не все керамические фазы, например, она не смачивает графит и TiC . В частности, для карбида титана краевой угол смачивания составляет от 126° до 101° при температурах от 1100 до 1180 °С [35]. Поэтому медно-керамические композиты с такими

несмачиваемыми фазами изготавливают методами порошковой металлургии, путем замешивания дисперсных частиц в расплав и принудительной центробежной инфильтрации [32, 66].

Необходимо заметить, что известен случай, когда в паре Cu—TiC величина θ была равна 90° и, тем не менее, самопроизвольная инфильтрация Cu в пористый TiC все равно происходила [67]. Авторы публикации [68], отметившие эту аномалию, не объясняют движущую силу самопроизвольной инфильтрации при плохом смачивании и считают, что необходимо исследовать взаимодействие между металлом и керамикой на атомарном уровне. Этот случай показывает, что физико-химические аспекты процесса смачивания и самопроизвольной пропитки нуждаются в дальнейшем изучении.

Медь может хорошо смачивать МАХ-фазу Ti_3SiC_2 , здесь угол θ уменьшается с 95° до 15° при повышении температуры с 1089 до 1270°C за счет деинтерколяции кремния из МАХ-фазы и растворения в расплаве меди с химическими реакциями синтеза TiC и Cu_xSi_y [69]. Поэтому появляется возможность изготовления кермета $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—Cu}$ методом самопроизвольной инфильтрации, но при этом надо учесть, что длительная выдержка при температуре выше 800°C может привести к разложению МАХ-фазы Ti_3SiC_2 [21].

Как известно, такие легкоплавкие металлы, как олово и свинец с температурами плавления 232°C и 327°C соответственно, являются основой сплавов между собой (баббиты), с медью (бронзы и латуни) и с алюминием, которые обладают прекрасными антифрикционными свойствами: низким коэффициентом трения—скольжения и малой скоростью изнашивания сопряженной детали [28]. Однако эти антифрикционные сплавы применимы при невысоких температурах и несущих нагрузках. Поэтому пристальное внимание уделяется разработке новых антифрикционных металлокерамических композитов на основе Sn и Pb с армирующей керамической фазой, в первую очередь карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , который имеет температуру разложения 2300°C , высокие показатели термостойкости, прочности, коррозионной и радиационной стойкости, тепло- и электропроводности и низкий коэффициент трения [15, 24, 25, 70].

Казалось бы, что низкие температуры плавления Sn и Pb позволят легко изготавливать эти композиты методом самопроизвольной инфильтрации без разложения МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . Но анализ краевых углов смачивания легкоплавкими металлами

керамических фаз TiC , SiC и Ti_3SiC_2 показывает, что при температурах $300\text{—}700^\circ\text{C}$ величина θ превышает 90° , т.е. смачивания нет, главным образом из-за наличия оксидных пленок на поверхностях [29, 71—73]. И только при увеличении температуры выше $800\text{—}900^\circ\text{C}$ с течением времени появляется реакционное смачивание. Поэтому антифрикционные керметы $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—Sn}$ и $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{—Pb}$ изготавливаются преимущественно методами порошковой металлургии.

Применение СВС для получения керметов

Возможность применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов начала обсуждаться в 1975 г. по результатам сжигания в атмосфере аргона при давлении 0,1 МПа смеси порошков $(1-x)(\text{Ti} + 0,7\text{C}) + x(0,9\text{Mo} + 0,1\text{Re})$, где содержание металлической связки (x) менялось от 5 до 50 % [74]. Продукт СВС представлял собой безвольфрамовый твердый сплав состава $\text{TiC}_{0,7}\text{—Mo(Re)}$. Данное исследование показало основной недостаток применения СВС — значительная пористость синтезируемых керметов (55 %). С целью ее уменьшения было предложено совмещать СВС или с высоким давлением газовой среды (была достигнута остаточная пористость 34 % при $P = 20$ МПа), или с прессованием (17 % при 6 МПа), или с действием центробежных сил в центрифуге (15 % при перегрузке 1000 g и $P_{\text{Ar}} = 2$ МПа).

В конце 1980-х и начале 1990-х годов разрабатывалась одностадийная технология силового СВС-компактирования для получения однородных и функционально-градиентных керметов с большим содержанием керамической фазы TiC , Cr_3C_2 и TiB_2 (от 50 до 94 %) и различными металлическими фазами (Ni , Mo , Co , Cu , Cr и сталь) [40—42]. Эта технология реализовывалась двумя способами. В первом — порошок металлической связки вводили в исходную реакционную смесь (шихту) для СВС керамической фазы. В этом случае металлический порошок плавился в процессе горения при синтезе керамической фазы и оставался внутри синтезируемого пористого керамического СВС-каркаса. Во втором методе порошок металлической связки располагался в виде отдельного слоя, прилегающего к слою шихты. При горении шихты выделяющаяся энергия приводила к плавлению прилегающего порошка металла, ко-

торый благодаря капиллярным силам инфильтрировался в формирующийся пористый СВС-каркас. Заключительным этапом в обоих способах являлось силовое компактирование реакционной системы с приложением давления до 30 МПа [75, 76].

Направление СВС-компактирования керметов в различных модификациях плодотворно развивается до сих пор и подробно представлено в книгах [8, 41] и обзоре [42]. Таким методом изготавливаются безвольфрамовые твердые сплавы различного назначения.

Во-первых, это однородные синтетические твердые инструментальные материалы (СТИМ) с пористостью не более 0,5 %, плотностью 4940—6400 кг/м³, твердостью 86,0—93,5 НРА, прочностью на изгиб 700—1800 МПа, но достаточно малой пластичностью и высокой хрупкостью (ударная вязкость ~10 кДж/м²). Такие механические характеристики соответствуют свойствам вольфрам-содержащих твердых сплавов системы WC—TiC—Co со значительно большей плотностью (9500—11600 кг/м³) и меньшей пористостью (не более 0,2 %).

Во-вторых, это синтетические градиентные материалы (СИГМА) с переменными по объему составом, структурой и свойствами, ударная вязкость которых в 10 раз превышает таковую однородных сплавов соответствующего состава [8, 76].

В-третьих, это электродные материалы для технологии электроискрового легирования, а также мишени-катоды для технологий ионно-плазменного осаждения многокомпонентных функциональных покрытий [8].

Химический состав СВС-компактированных керметов значительно расширился: теперь он включает карбидные, боридные, карбонитридные, оксидные, силицидные, сульфидные и комбинированные керамические фазы с различными металлическими или интерметаллическими фазами [42].

Параллельно с развитием силового СВС-компактирования для уменьшения остаточной пористости СВС-керметов стало применяться действие центробежных сил в СВС-металлургии высокотемпературных расплавов, образующихся в ходе жидкофазных процессов СВС [40, 41, 77]. Последние реализуются в основном в системах СВС с восстановительной стадией, в которых в качестве металла-восстановителя используется алюминий, а температура горения настолько высока, что превышает температуры плавления всех реагентов и

продуктов. Аллюминотермический процесс СВС в химическом отношении протекает в два этапа:

- восстановление элементов из их оксидов алюминием (металлотермическая стадия);
- взаимодействие элементов (стадия собственно СВС).

Продуктом горения является высокотемпературный расплав, состоящий из двух жидких фаз: металлической и шлаковой (Al₂O₃). Шлаковая фаза обычно образует сплошную среду, в которой распределены капли металлической фазы. Если горение проводится в центрифуге, то под действием центробежных сил из-за различия плотностей металлической и оксидной фаз начинается их разделение, которое прекращается в момент либо полного выхода капель в металлический слиток из расплава (полное фазоразделение), либо кристаллизации оксидной фазы (неполное фазоразделение). В первом случае застывший продукт СВС состоит из двух разделенных соприкасающихся частей: металлической и оксидной, а во втором — представляет собой керамическую матрицу из Al₂O₃ с распределенными в ней частицами металлической фазы, т.е. кермет.

СВС-металлургия позволяет получить широкий круг литых керметных материалов с металлической частью из Ti—Ni, Ti—C—Ni, Ti—Cr—C, Ti—C—Fe, Ti—Cr—C—Ni, Ti—Cr—C—Fe в количестве от 30 до 64 %. В отличие от однофазной керамики Al₂O₃ они обладают хорошей стойкостью не только к действию высоких температур, кислот, щелочей, расплавов металлов, но и к термоударам, что позволяет их использовать в качестве трубопроводов при разливке силумина, бронзы и чугуна [40, 41].

СВС-металлургия была также применена для получения керметов методом инфильтрации расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых системах [41, 78]. Здесь используется исходный шихтовый двухслойный порошковый образец в кварцевой или графитовой форме: верхний слой состоит из термитной смеси (NiO + Ni + Al или Cu₂O + Cu + Al) с жидкими продуктами горения, а нижний — из элементной смеси (Ti + C, или Ti + B, или Ti + B + Cr, или Cr + B) с неплавящимися продуктами горения. Образец воспламеняется электрической спиралью с верхнего или нижнего торца. Горение проводится в центробежной установке под действием перегрузки от 1 до 1000 g. При нижнем воспламенении сначала формируется пористый каркас неплавя-

щихся тугоплавких продуктов горения элементной смеси, потом горение переходит в верхний слой, расплавленные продукты которого инфильтруются в пористый каркас нижнего слоя.

При верхнем воспламенении инфильтрация жидких продуктов горения верхней смеси инициирует горение нижней и происходит с ним одновременно. Оказалось, что в пористый нижний каркас инфильтруется только металлический расплав, а оксидный расплав отсекается на поверхности раздела верхнего и нижнего слоев. Это обусловлено как более высокой вязкостью оксидного расплава, так и недостаточной смачиваемостью им пористого каркаса.

Величина перегрузки влияет на скорость инфильтрации, глубину пропитанного слоя и последующее деформационное уплотнение. Выявлены три режима формирования конечной структуры кермета:

- при низкой перегрузке (менее 300 г) пропитка нижнего слоя лишь частичная, не на всю глубину нижнего слоя;

- при ее средних значениях (300—500 г) происходит сравнительно медленная полная пропитка металлическим расплавом на полную глубину сохраняющего свою прочность пористого каркаса TiC, TiB₂ или TiB₂—CrB₂;

- при ее высоких значениях (500—1000 г) наблюдается быстрая полная пропитка с деформацией реагирующей порошковой среды, прочный пористый каркас в нижнем слое не успевает сформироваться, разрушаясь расплавом и перемешиваясь с ним. Конечная структура представляет собой металлическую, точнее, интерметаллическую матрицу системы Ni—Al или Cu—Al с включениями частиц карбидов TiC или боридов TiB₂, TiB₂—CrB₂.

Сейчас кажется несколько странным, что в первой публикации по СВС-керметам [74] не упоминался еще один прием уменьшения остаточной пористости — инфильтрация пористого СВС-каркаса расплавом металла, так как пористые СВС-материалы вполне для этого подходили. Еще в 1980-х годах в исследованиях, проведенных под руководством А.Г. Мержанова, было показано, что при термовакуумной обработке и сжигании шихтовых заготовок в термовакуумной камере можно получить пористые каркасы из различных тугоплавких соединений (TiC, TiB₂, MoB, MoSi₂, TaC), сохраняющие форму и размер шихтовой заготовки [40]. Общая пористость СВС-каркасов была порядка 50 % с долей открытой пористости

99,5—99,7 % и прочностью в 1,5—3,0 раза больше, чем у аналогичных спеченных материалов при той же пористости. Это объяснялось тем, что очень высокие температуры СВС и самоочистка от примесей приводят к образованию сильных связей между частицами продуктов горения и их сварке с формированием пористого каркаса. Остывший после синтеза пористый СВС-каркас использовался для инфильтрации металлическим расплавом. Самопроизвольная пропитка (инфильтрация) при внешнем нагреве пористого каркаса TiC с добавкой 5 % Со расплавом жаропрочного никелевого сплава ЖС6У в вакууме 1 мПа при температуре 1450 °С в течение 20—25 мин позволила получить образцы металлокерамического каркасного композита, предел текучести которого при $t = 1100$ °С превысил в 2,5 раза аналогичный показатель сплава ЖС6У.

Приведем еще более современные примеры. При изготовлении каркасного кермета TiC—Ni₃Al сначала методом СВС синтезировали каркас TiC с добавкой 20—30 % Ni₃Al (для улучшения смачиваемости) и охлаждали его [61]. Каркас имел прочность на сжатие 15 МПа, пористость 40—50 % и размер пор 1—300 мкм. Затем по обычной технологии при внешнем нагреве провели самопроизвольную инфильтрацию его расплавом Ni₃Al при $t = 1450\div 1550$ °С за 40—240 мин без приложения давления. Пористые каркасы с однородной структурой и взаимосвязанной пористостью из МАХ-фаз Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ и Ti₃SiC₂ синтезировали методом СВС с нагревом в микроволновой печи, а затем после остывания их поместили в металлическую пресс-форму, нагрели до 750 °С и пропитали расплавом алюминиевого литейного сплава Al—13%Si с температурой 720—740 °С по технологии литья под давлением 90 МПа [20, 79].

В приведенных примерах процесс СВС пористых керамических каркасов выполнялся на простом оборудовании, за короткое время и с низким энергопотреблением, но это была только первая стадия двухстадийной технологии получения каркасных керметов. Вторая стадия — инфильтрация синтезированного каркаса — осуществлялась при высоких температурах внешнего нагрева длительное время, т.е. при большом энергопотреблении и на более сложном оборудовании.

Рассмотренный выше метод силового СВС-компактирования является одностадийным, энерго-сберегающим и позволяет использовать процесс СВС как для синтеза керамического каркаса, так

и одновременного расплавления металла для вынужденной инфильтрации синтезированного каркаса. Он был применен при участии авторов настоящей статьи для получения керметов $\text{TiC}-\text{Al}$ и $\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{Al}$ [80–82].

При изготовлении кермета $\text{TiC}-\text{Al}$ сборку из прессованного в виде диска диаметром 54 мм шихтового брикета экзотермической смеси исходных порошков $\text{Ti} + \text{C}$ массой 70 г, расположенного между двумя прилегающими прессованными брикетами металлического Al -порошка массой по 23 г, помещали в песчаной засыпке в матрицу гидравлического пресса (рис. 1).

В шихтовом брикете электрической спиралью инициировали процесс СВС, в результате которого образовывался пористый каркас из тугоплавкого продукта горения TiC . За счет тепла СВС

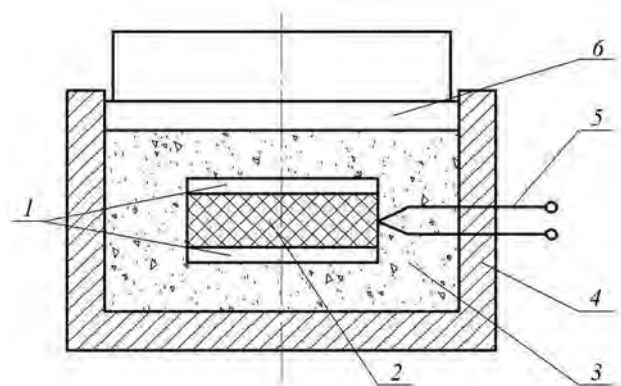


Рис. 1. Схема СВС-прессования кермета $\text{TiC}-\text{Al}$ [80]

1 – алюминиевые брикеты; 2 – СВС-шихта ($\text{Ti} + \text{C}$);
3 – песчаная оболочка; 4 – матрица; 5 – электроспираль;
6 – пунсон

Fig. 1. $\text{TiC}-\text{Al}$ cermet SHS pressing diagram [80]

1 – aluminum briquettes; 2 – SHS charge ($\text{Ti} + \text{C}$); 3 – sand shell;
4 – die; 5 – electric coil; 6 – punch

прилегающие алюминиевые брикеты расплавились. После сгорания всего объема шихтовой заготовки воздействием пуансона пресса прикладывалось избыточное давление 23–46 МПа, и расплав алюминия полностью пропитывал пористый СВС-каркас, формируя каркасный кермет 60% $\text{TiC}-40\%\text{Al}$.

Аналогичным образом получали и кермет $\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{Al}$ при использовании шихты $2\text{Ti} + \text{C} + 22,5\%\text{Al} + 10\%\text{TiH}_2$, в которой гидрид титана добавлялся как порообразователь [81]. Макроструктура в вертикальном сечении средней части образца пористого каркаса Ti_2AlC до пропитки и кермета $\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{Al}$ после нее под давлением 28 МПа представлена на рис. 2.

Пористый СВС-каркас получается при малом давлении прижатия только весом пуансона и после охлаждения без приложения давления прессования содержит расслойные трещины. В случае же пропитки расплавом алюминия горячего пористого СВС-каркаса с приложением давления прессования охлажденный образец имеет структуру заполненного алюминием каркаса, меньшую высоту и уже не содержит расслойных трещин. Однако макро- и микроструктура показывает, что алюминий заполняет поры каркаса продуктов СВС не полностью, т.е. образец кермета сохраняет некоторую остаточную пористость. Кроме того, в нем формируется неоднородное распределение алюминия по объему образца, обусловленное неоднородными полями давления и температуры и разной уплотняемостью горячих внутренних и более холодных наружных объемов образца. В его центральной части алюминия меньше, а на периферии больше. При увеличении давления пропитки степень уплотнения этих объемов выравнивается, и неоднородность состава по объему образца уменьшается.

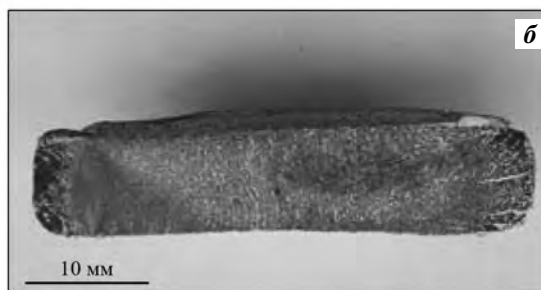


Рис. 2. Макроструктура каркаса Ti_2AlC до пропитки (а) и кермета $\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{Al}$ после нее (б) [81]

Fig. 2. Macrostructure of Ti_2AlC skeleton before impregnation (а) and $\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{Al}$ cermet after impregnation (б) [81]



Рис. 3. Макрофотография скола нижнего образца Ti_3SiC_2 после пропитки расплавом $\text{Cu-10\%Si}$ с задержкой зажигания верхнего шихтового брикета в течение 10 с (а) и микроструктура участка пропитки (б) [83]

1 — участки без пропитки; 2 — участок пропитки насквозь

Массы шихтовых и металлического брикетов по 20 г каждого, диаметр 40 мм

Fig. 3. Macrograph (a) of Ti_3SiC_2 lower sample cleavage after impregnation with $\text{Cu-10\%Si}$ melt with a delay in upper charge briquette ignition of 10 s and microstructure of impregnated area (b) [83]

1 — area without impregnation; 2 — area of complete impregnation

Weights of charge and metal briquettes are 20 g each, diameter is 40 mm

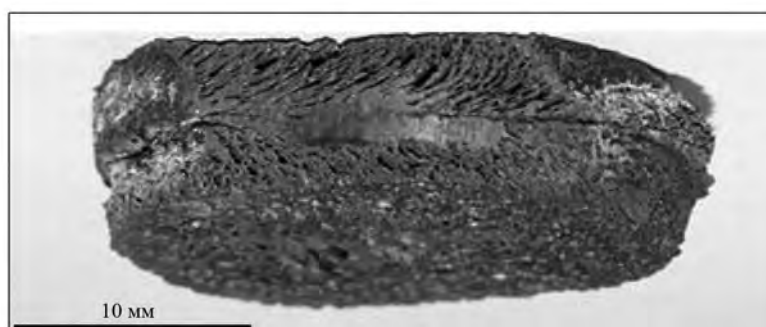


Рис. 4. Общий вид слоистого образца композита $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$, синтезированного из двух шихтовых брикетов и брикета никеля [84] между ними

Массы шихтовых брикетов по 10 г, никелевого — 8 г, диаметр 23 мм

Fig. 4. General view of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ layered composite sample synthesized from two charge briquettes and nickel briquettes between them [84]

Weights of charge briquettes are 10 g each, weight of nickel briquette is 8 g, diameter is 23 mm

При давлении пропитки 35 МПа разность концентраций алюминия по объему образца $\text{Ti}_2\text{AlC-Al}$ не превышает 5 % при среднем значении 45 % [81]. Твердость по Бринеллю в центре образца достигает 1500 МПа, а на периферии — 1300 МПа.

Далее были проведены исследования возможности применения самопроизвольной инфильтрации при получении керметов методом СВС. Для этого брикет из металлического порошка меди или никеля размещали между двумя прилегающими шихтовыми брикетами для синтеза МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в песчаной засыпке на воздухе [83, 84]. Здесь удалось использовать большой тепловой эффект СВС для расплавления меди или никеля

(если масса металлического брикета была заметно меньше суммарной массы шихтовых брикетов) и самопроизвольную частичную пропитку этим расплавом пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 без приложения избыточного давления. Однако сформированные керметы $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$ и $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ были неоднородными с частично заполненными порами каркаса (рис. 3 и 4).

Такие результаты объясняются тем, что за счет тепла реакции СВС может быть расплавлено лишь небольшое количество металла, что ограничивает габариты синтезируемого кермета. Затраты тепла СВС на нагрев и расплавление металла приводят к быстрому охлаждению пористого каркаса, затруд-

няют его смачивание расплавом металла и протекание самопроизвольной пропитки. Введение 10 % Si в состав медного брикета снизило температуру плавления, улучшило жидкотекучесть расплава и смачиваемость каркаса Ti_3SiC_2 [83]. Для полной пропитки и получения беспористого кермета требуется приложение избыточного давления, что значительно усложняет процесс.

Авторами настоящей статьи предложен новый простой способ получения керметов на основе применения процесса СВС пористого керамического каркаса с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла, приготовленным предварительно, за счет нагрева от внешнего источника [85]. Это позволяет использовать массу расплава, достаточную для полной пропитки керамического каркаса, без приложения избыточного давления. Результаты исследования применения нового способа для получения кермета TiC–Al представлены в [86, 87].

Как уже отмечалось, для самопроизвольной инфильтрации пористого керамического каркаса TiC расплавом алюминия краевой угол смачивания должен быть меньше 90° . Величина θ на контакте Al/TiC уменьшается при увеличении температуры и времени контакта, но начальное ее значение остается больше 90° даже при $t = 800\text{--}1100^\circ\text{C}$, уменьшаясь ниже 90° только спустя 10–30 мин в зависимости от температуры [35]. В условиях СВС образец каркаса TiC объемом 4–5 см³ получается с температурой $\sim 2800^\circ\text{C}$ за счет саморазогрева при горении [88] и остывает до 900°C за менее чем 30 с. Эксперименты показали, что сразу после СВС горячий пористый каркас из TiC с температурой $\sim 2800^\circ\text{C}$ самопроизвольно впитывает в себя расплав алюминия, температура которого намного меньше ($750\text{--}900^\circ\text{C}$).

Эту самопроизвольную инфильтрацию можно объяснить явлением термоосмоса, т.е. течением жидкости через капилляры и пористые перегородки под действием градиента температуры, при котором в широких лиофильных порах (>10 нм) термоосмотический поток направлен в горячую сторону [44]. При очень высоких температурах TiC-каркаса ($\sim 2800^\circ\text{C}$) начальное значение угла смачивания его жидким алюминием может быть значительно меньше 90° , что обеспечит лиофильность пор керамического каркаса.

Явление термоосмоса уже использовано при изготовлении лигатур на основе алюминия, когда керамические частицы нагревают до температур,

значительно превышающих температуру расплава алюминия, и заливают их этим расплавом, обеспечивая пропитку и получение лигатуры с высоким (40–80 %) содержанием тугоплавких частиц [45]. Минимально необходимая температура для обеспечения самопроизвольной пропитки каркаса TiC расплавом алюминия определяется формулой (6). В проведенных экспериментах она составляла около 900°C , поэтому поверхностное натяжение алюминия можно принять равным $\sigma = 0,85$ Дж/м² [89].

По экспериментально определенным значениям пористости $\Pi = 50\%$ и среднего диаметра пор $d = 150$ мкм, оцененного по микрофотографии образца каркаса TiC (рис. 5), удельная поверхность может быть рассчитана как отношение внутренней поверхности всех пор, представляемых в виде длинных связанных между собой капилляров, к объему этих капилляров:

$$S_{уд} = S/V = \pi dl / (0,25\pi dl) = 4/d = 4/150 \cdot 10^{-6} = 26667 \text{ м}^2/\text{м}^3, \quad (7)$$

где l — условная длина всех капилляров (пор).

Согласно расчету по формуле (6), при данных параметрах пористости температура каркаса TiC должна превышать 1730°C , чтобы обеспечить его самопроизвольную инфильтрацию расплавом Al. Оценочный расчет глубины проникновения Al-расплава по капиллярам пористого тела по формуле Уошберна (5) показывает, что он может проникнуть на 200 мм вглубь каркаса TiC за время его остывания от начальной температуры 2800°C до значения 1730°C , при котором угол контакта θ

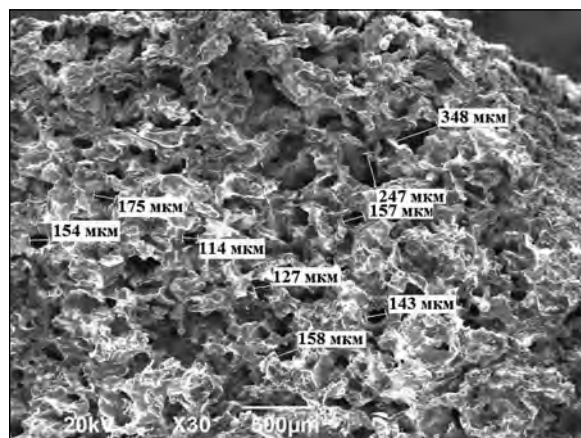


Рис. 5. Структура TiC-каркаса с указанием размеров пор [87]

Fig. 5. TiC skeleton structure [87]

становится равным 90° , и самопроизвольная пропитка прекращается [87].

Для экспериментального исследования, ввиду технологической сложности получения цельной спрессованной шихтовой заготовки большой длины с равномерным распределением плотности порошковой смеси $Ti + C$, было подготовлено 13 отдельно спрессованных под давлением 25 МПа шихтовых цилиндрических брикетов массой 10 г, высотой 10 мм и диаметром 23 мм, которые были плотно сложены друг с другом, соприкасаясь торцами. Суммарная длина такой шихтовой заготовки составила 130 мм.

Схема проведения эксперимента по ее сжиганию с пропиткой расплавом алюминия представлена на рис. 6 для случая, когда направления движения волны горения и инфильтрации металла по капиллярам синтезированного пористого каркаса TiC совпадают (режим спутной пропитки).

Также проводился эксперимент для режима встречной пропитки, когда горение инициировалось с последнего (13-го) брикета. При инициации реакции СВС в 1-м брикете, контактирующем с жидким Al , начиналась самопроизвольная инфильтрация расплава в горящий брикет. Спутная пропитка шла от 1-го до 13-го брикета вслед за движением волны горения. После завершения процесса СВС с пропиткой полученный образец композита остывал в песке несколько минут и вынимался после кристаллизации алюминия. Извлеченный из песка полученный образец композита $TiC-Al$ после пропитки расплавом с $t = 900^\circ C$ представлен на рис. 7.

Изначально свободно прилегающие отдельные шихтовые брикеты $Ti + C$ после СВС с пропиткой Al были прочно связаны между собой в единый образец композита. Визуально было очевидно, что алюминий пропитался по всей длине шихто-

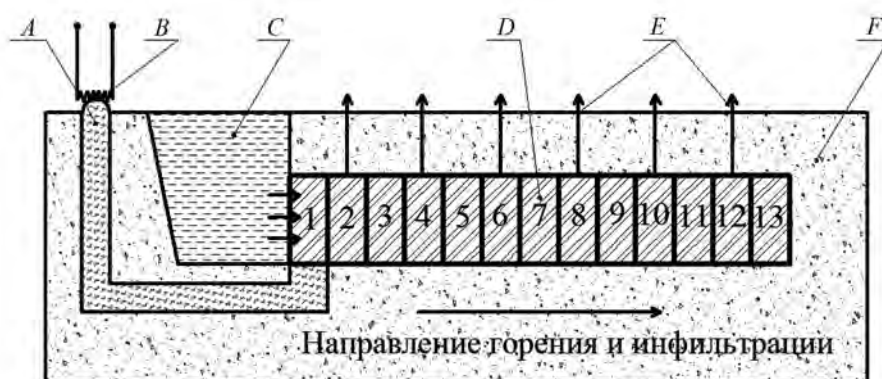


Рис. 6. Схема получения композита $TiC-Al$ методом СВС со спутной пропиткой

A – запальная смесь, *B* – спираль накаливания, *C* – расплав Al с $t = 900^\circ C$, *D* – 13 шихтовых брикетов смеси порошков $Ti + C$, *E* – направление выхода газов при СВС, *F* – песчаная засыпка [87]

Fig. 6. Flow sheet of $TiC-Al$ composite production by SHS with unidirectional impregnation

A – ignition mixture, *B* – glowing filament, *C* – Al melt with $t = 900^\circ C$, *D* – 13 charge briquettes of $Ti + C$, powder mixture, *E* – direction of gas discharge at SHS, *F* – sand filling [87]



Рис. 7. Образец композита $TiC-Al$ после горизонтальной спутной пропитки расплавом с $t = 900^\circ C$ [87]

Fig. 7. $TiC-Al$ composite sample after horizontal unidirectional impregnation with melt at $t = 900^\circ C$ [87]

вой заготовки, т.е. на 130 мм. Для выявления полноты пропитки и равномерности распределения алюминия по длине цельный образец композита TiC—Al был механически разделен на составные брикеты, соответствующие исходным шихтовым брикетам.

Данные о влиянии режима пропитки (встречная/спутная), начальной температуры Al-расплава и добавки 5 % Cu на характер распределения алюминия по длине композита представлены на рис. 8. Видно, что при спутной пропитке расплавом чистого алюминия с температурой 900 °С удалось пропитать 12 брикетов TiC. Добавка 5 % Cu в расплав Al привела к уменьшению длины пропитки в спутном режиме до 9 брикетов. При встречной инфильтрации длина пропитки еще ниже и составила 8 и 7 брикетов для Al и Al + 5%Cu соответственно. Начальная температура расплава также существенно влияет на длину инфильтрации: так, расплав алюминия с температурой 750 °С пропитал только 5 брикетов. Крайние пропитанные брикеты отличаются меньшей плотностью вследствие неполной пропитки (№ 7 и 8) и присутствием значительного объема алюминия снаружи 1-го брикета ввиду его контакта с ванной

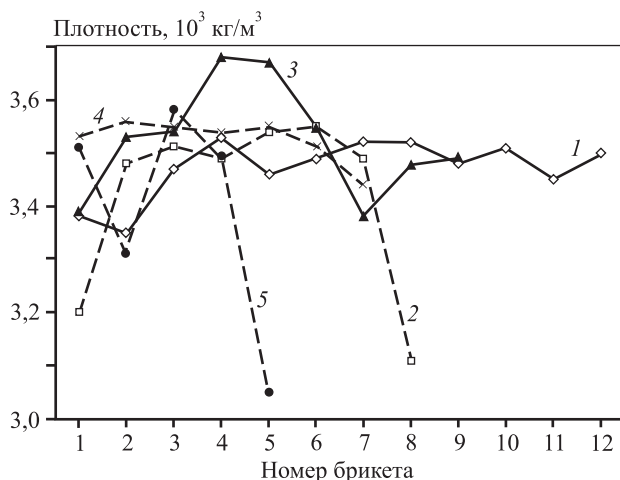


Рис. 8. Диаграмма значений плотности пронумерованных отдельных брикетов образца композита TiC—Al для спутного (сплошные линии) и встречного (штриховые) режимов пропитки расплавом с $t = 900$ °С

1, 2 — TiC—Al; 3, 4 — TiC—Al + 5%Cu; 5 — TiC—Al ($t = 750$ °С)

Fig. 8. Diagram of density values for separate TiC—Al composite sample briquettes for unidirectional (solid lines) and counterflow (dashed lines) modes of impregnation with melt at $t = 900$ °С

1, 2 — TiC—Al; 3, 4 — TiC—Al + 5%Cu; 5 — TiC—Al ($t = 750$ °С)

расплава. В целом основная часть брикетов имеет примерно одинаковую плотность около $(3,5 \pm 0,15) \cdot 10^3$ кг/м³, что свидетельствует о довольно полной пропитке (плотности 3500 кг/м³ соответствует пористость 11,5 %) и равномерном распределении алюминия по длине композита.

Полученные результаты можно объяснить влиянием понижения температуры на проявление термоосмоса и жидкотекучести расплава. Из расчетов по формуле (6) следует, что при температуре TiC ниже 1730 °С явление термоосмоса должно прекращаться. Так как температура расплава алюминия в экспериментах составляла 900 или 750 °С, то при пропитке длинной заготовки каркаса TiC ее прилежащая к расплаву зона быстро остывала из-за тепловых потерь, обусловленных потоком более холодного Al-расплава. Локальное быстрое захлаживание места контакта TiC и ванны расплава могло приводить к прекращению подачи алюминия в TiC-каркас за счет термоосмоса. Снижение длины пропитки в случае добавления меди в алюминий связано, вероятно, со снижением жидкотекучести расплава.

Для оценки способности Al-расплава инфильтроваться по капиллярам TiC вверх (против действия силы тяжести) отобрали четыре бrikета смеси Ti + C, спрессованных в цилиндрические шихтовые брикеты диаметром 23 мм и высотой 12 мм, которые установили друг на друга. Общая высота шихтовой заготовки составила 48 мм. После зажигания нижнего брикета, контактировавшего с расплавом алюминия, последний поднимался по капиллярам свежееобразовавшегося TiC вслед за волной горения, фильтруясь через нижний брикет. После остывания все четыре бrikета были прочно скреплены между собой, но нижний из них осел, раздавился, полностью потеряв первоначальную форму и застыв вместе с остатками расплава Al. Фотография полной пропитки на высоту 48 мм представлена на рис. 9.

Исследование пропитанных образцов композита TiC—Al показало, что они не деформированы и сохранили исходные геометрические размеры и форму трех верхних брикетов. Возможности получения крупногабаритных образцов композита TiC—Al путем вертикальной пропитки ограничены возрастающим давлением столба верхней части на его нижнюю часть, которая инфильтрует Al-расплав, поступающий в верхнюю часть столба. В результате горячая, еще не очень прочная нижняя часть каркаса теряет несущую способность и



Рис. 9. Композит TiC—Al после вертикальной спутной пропитки расплавом с $t = 900\text{ °C}$ [87]

Fig. 9. TiC—Al composite after vertical unidirectional impregnation with melt at $t = 900\text{ °C}$ [87]

оседает, раздавливаясь под действием веса столба верхней части образца композита.

Полученные образцы кермета TiC—Al исследовали на прочность сжатия при комнатной температуре. Типичные результаты испытаний цилиндрических образцов диаметром 24 мм и высотой 9—10 мм представлены на рис. 10.

Характер зависимости нагрузки от степени деформации керметов аналогичен алюминию и его сплавам с отличием в том, что при относительной деформации 11—16 % наблюдается появление крупных трещин в образце. Этот момент был принят за предел прочности при сжатии образца: 330—390 МПа (150—180 кН на рис. 10). Однако дальнейший рост нагрузки показывает, что образец продолжает деформироваться, сохраняя несущую способность вплоть до 500—650 МПа (250—290 кН). Это свидетельствует о значительной прочности полученных образцов TiC—Al, если учесть, что предел прочности на сжатие чистого алюминия марки А7 составляет 75 МПа [90]. По-видимому, после разрушения каркаса TiC и его диспергирования частицы TiC становятся дискретным упрочнителем алюминиевой матрицы. Режим пропитки, добавка 5 % Cu к Al и температура Al-расплава не оказывают существенного влияния на прочность сжатия полученных образцов кермета TiC—Al.

Таким образом, было подтверждено, что новый метод применения процесса СВС для синтеза ке-

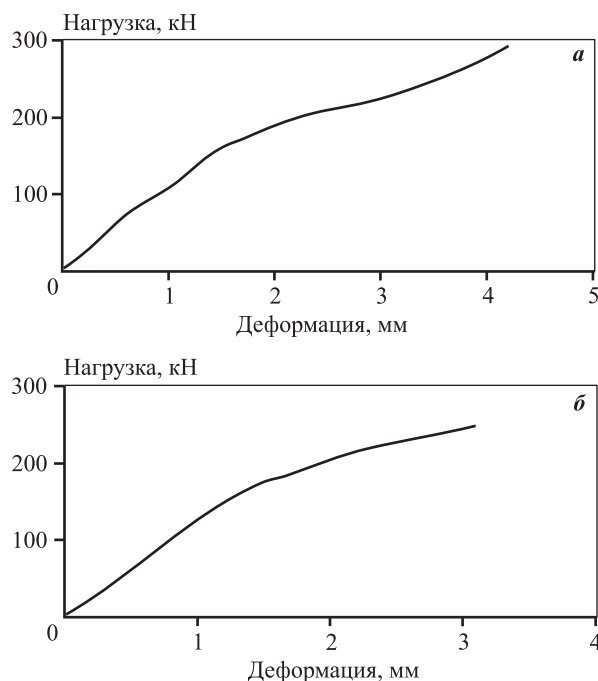


Рис. 10. Зависимость нагрузки сжатия композитов TiC—Al от перемещения плоскости нагружения

a — TiC—Al + 5%Cu, встречная пропитка при $t = 900\text{ °C}$;
б — TiC—Al, спутная пропитка при $t = 750\text{ °C}$ [87]

Fig. 10. Dependence of TiC—Al composite compressive load on loading plane displacement

a — TiC—Al + 5%Cu, counter impregnation at $t = 900\text{ °C}$;
б — TiC—Al, unidirectional impregnation at $t = 750\text{ °C}$ [87]

рамического пористого каркаса TiC с последующей самопроизвольной инфильтрацией предварительно приготовленным расплавом алюминия позволяет получать каркасные керметы TiC—Al с объемным содержанием карбида титана ~50 % различных габаритов без приложения внешнего давления.

Закключение

В настоящее время керметы представляют собой обширный класс керамико-металлических композиционных конструкционных и функциональных материалов, которые во многих случаях обладают уникальными свойствами и широко востребованы в виде как объемных материалов, так и покрытий. Учитывая большой спрос на эти передовые материалы, необходимо и дальше их развивать, разрабатывать новые методы получения и снижения стоимости их производства.

Среди большого числа разнообразных технологий изготовления керметов выделяются своей простотой и экономичностью способы, основанные

на применении быстропротекающих процессов самопроизвольной инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в связи с чем их развитию целесообразно уделять повышенное внимание. Одним из примеров такого развития может служить предложенный авторами настоящего обзора новый метод получения керметов на основе объединения процесса СВС пористого керамического каркаса с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла, приготовленным предварительно за счет нагрева от внешнего источника, что позволяет использовать массу расплава, достаточную для полной пропитки керамического каркаса без приложения избыточного давления.

Эта новая технология объединяет преимущества методов как свободной инфильтрации, так и СВС. Однако для практической реализации этих достоинств необходимо учитывать и выполнять ряд условий по обеспечению режима горения исходных компонентов с синтезом прочного керамического каркаса с однородной открытой пористостью, смачиваемости керамической и металлической фаз кермета, контролируемого растворного и химического взаимодействия фаз, полноты и глубины инфильтрации керамического каркаса расплавом металла, однородности распределения фаз, их прочной связи между собой, получения нужных геометрических размеров и сложных форм изделий, минимизирующих необходимую окончательную механическую обработку. Решающее значение для выполнения этих условий имеют обоснованный выбор исходных компонентов и правильная организация процессов СВС и самопроизвольной инфильтрации, решение проблем остаточной пористости и остаточных температурных напряжений, которые могут возникать по завершении этих интенсивных высокотемпературных процессов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 20-08-00435 и № 20-33-90056.

Acknowledgments: *The reported study was funded by RFBR, project numbers 20-08-00435 and 20-33-90056.*

Литература/References

1. Керметы. Пер. с англ. Под ред. Дж.Р. Тинккло, У.В. Крэндалла. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
Tinklepaugh J.R., Crandall W.B. Cermets. New York: Reinhold Publ., 1960.
2. *Кислый П.С., Боднарук Н.И., Боровикова М.С., Заверуха О.В., Колина Г.К., Крыль Н.А., Кузенкова М.А., Кушталова И.П., Приходько Л.И., Сторож Б.Д.* Керметы. Киев: Наук. думка, 1985.
Kislyi P.S., Bodnaruk N.I., Borovikova M.S., Zaverukha O.V., Kulina G.K., Krylia N.A., Kuzenkova M.A., Kustalova I.P., Prihodko L.I., Storozh B.D. Cermets. Kiev: Naukova dumka, 1985 (In Russ.).
3. Cermet Market: Global Industry Analysis 2012—2016 and Opportunity Assessment. 2017—2027. URL: <https://www.futuremarketinsights.com/reports/cermet-market> (accessed: 15.11.2020).
4. *Dasgupta S., Das A.* Cermets. 2013. DOI: 10.13140/RG.2.1.1851.0480. URL: https://www.researchgate.net/publication/298313590_Cermets (accessed: 09.08.2021).
5. *Mari D.* Cermets and hardmetals. In: *Encyclopedia of materials: Science and technology*. 2-nd ed. Elsevier, 2001. P. 1118—1122. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/00209-6.
6. *Mari D.* Cermets and hardmetals. In: *Reference module in materials science and materials engineering*. Elsevier Reference Collection, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.02365-1.
7. *Plucknett K.* Cermets and hardmetals. *Metals*. 2018. Vol. 8. No. 11. Art. 963. DOI: 10.3390/met8110963.
8. *Панов В.С., Коняшин И.Ю., Левашов Е.А., Зайцев А.А.* Твердые сплавы: Учебник. М.: МИСиС, 2019.
Panov V.S., Konyashin I.Yu., Levashov E.A., Zaitsev A.A. Hardmetals: Textbook. Moscow: MISIS, 2019 (In Russ.).
9. *Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* Карбид титана: Получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987.
Kiparisov S.S., Levinskii Yu.V., Petrov A.P. Titanium carbide: producing, properties, application. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
10. *Климов Д.А., Мыктыбеков Б., Низовцев В.Е., Ухов П.А.* Перспективы применения наноструктурных композиционных материалов на основе карбидов и оксидов тугоплавких металлов для авиакосмических объектов. *Труды МАИ* (Эл. журн.). 2011. No. 46. URL: <http://trudymai.ru/upload/iblock/520/perspektivy-primeneniya-nanostrukturnykh-kompozitsionnykh-materialov-na-osnove-karbidov-i-oksidov-tugoplavkikh-metallov-dlya-aviakosmicheskikh-obektov..pdf?lang=ru&issue=46> (accessed: 19.11.2020).
Klimov D. A., Myktybekov B., Nizovtsev V. E., Ukhov P. A. Prospects of application of nanostructured composite materials based on carbides and oxides of refractory metals for aerospace objects. *Trudy MAI* (Electronic journal). 2011. Iss. 46 (In Russ.).

11. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них: Уч. пос. для вузов. М.: МИСиС, 2004.
Panov V.S., Chuvilin A.M., Fal'kovskii V.A. Technology and properties of sintered hardmetals and articles from them: Textbook for universities. Moscow: MISIS, 2004 (In Russ.).
12. Meschter P.J., Schwartz D.S. Silicide-matrix materials for high-temperature application. *JOM*. 1989. Vol. 42. No. 11. P. 52—55. DOI: 10.1007/bf03220384.
13. Nabavi A., Capozzi A., Goroshin S., Frost D.L., Barthelat F. A novel method for net-shape manufacturing of chromium—chromium sulfide cermets. *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49. No. 23. P. 8095—8106. DOI: 10.1007/s10853-014-8517-4.
14. Nabavi A., Goroshin S., Frost D.L., Barthelat F. Mechanical properties of chromium—chromium sulfide cermets fabricated by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Sci.* 2015. Vol. 50. No. 9. P. 3434—3446. DOI: 10.1007/s10853-015-8902-7.
15. Hammann T., Johnson R., Riyad M.F., Gupta S. Effect of Ti_3SiC_2 particulates on the mechanical and tribological behavior of Sn matrix composites. In: *Advanced processing and manufacturing technologies for nanostructured and multifunctional materials II*. 2016. P. 65—74. DOI: 10.1002/9781119211662.ch8.
16. Amini Sh., Strock C.W., Li W. Chemistry based methods of manufacture for MAXMET composite powders: Pat. No. 2020/0003125 A1 (US). 2020.
17. Barsoum M.W. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
18. MAX phases: Microstructure, properties, and applications (Ed. by I.-M. (J.) Low, Ya. Zhou). New York: Nova, 2012.
19. Hanaor D.A.H., Hu L., Kan W.H., Proust G., Foley M., Karaman, Radovic M. Compressive performance and crack propagation in Al alloy/ Ti_2AlC composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. No. 672. P. 247—256. DOI: 10.1016/j.msea.2016.06.073.
20. Dmitruk A., Naplocha K., Zak A., Strojny-Nedza A., Dieringa H., Kainer K.-U. Development of pore-free Ti—Si—C MAX/Al—Si MMC composite materials manufactured by squeeze casting infiltration. *J. Mater. Eng. Perform.* 2019. Vol. 28. No. 10. P. 6248—6257. DOI: 10.1007/s11665-019-04390-8.
21. Ngai T. L., Zheng W., Li Yu. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu— Ti_3SiC_2 metal matrix composite. *Progr. Natur. Sci.: Mater. Int.* 2013. Vol. 23. Iss. 1. P. 70—76. DOI: 10.1016/j.pnsc.2013.01.011.
22. Dang W., Ren S., Zhou J., Yu Y., Li Z., Wang L. Influence of Cu on the mechanical and tribological properties of Ti_3SiC_2 . *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 8. P. 9972—9980. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.03.099.
23. Оглезнева С.А., Каченюк М.Н., Оглезнев Н.Д. Исследование формирования структуры и свойств материалов в системе «медь—карбосилицид титана». *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016. No. 4. С. 60—67. DOI: 10.17073/1997-308X-2016-4-60-67.
Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Ogleznev N.D. Investigation into the structure formation and properties of materials in the copper—titanium silicon carbide system. *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 6. P. 649—655. DOI: 10.3103/S1067821217060074.
24. Zhang R., Feng K., Meng J., Su B., Ren Sh., Hai W. Synthesis and characterization of spark plasma sintered Ti_3SiC_2 /Pb composites. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 9. Pt. A. P. 10380—10386. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.05.013.
25. Zhang R., Feng K., Meng J., Liu F., Ren S., Hai W., Zhang A. Tribological behavior of Ti_3SiC_2 and Ti_3SiC_2 /Pb composites sliding against Ni-based alloys at elevated temperatures. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 6. P. 7107—7117. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.099.
26. Anazi F.A., Ghosh S., Dunnigan R., Gupta S. Synthesis and tribological behavior of novel Ag- and Bi-based composites reinforced with Ti_3SiC_2 . *Wear*. Vol. 376—377. Pt. B. 2017. P. 1074—1083. DOI: 10.1016/j.wear.2017.01.107.
27. Yang K., Ma H., Zhao W., Li Xi., Liu H. Investigation of the preparation and tribological behavior of a frictional interface covered with sinusoidal microchannels containing SnAgCu and Ti_3SiC_2 . *Tribol. Int.* 2020. Vol. 150. Art. 106368. DOI: 10.1016/j.triboint.2020.106368.
28. Материаловедение: Уч. для вузов. Под ред. Б.Н. Арзамасова. 8-е изд. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008.
Materials Science: Textbook for universities (Ed. by B.N. Arzamasov). Moscow: Bauman Moscow Technical University, 2008 (In Russ.).
29. Композиционные материалы: Справочник. Под ред. Д.М. Карпиноса. Киев: Наук. думка, 1985.
Composite materials: Reference book (Ed. by D.M. Karpinos). Kiev: Naukova Dumka, 1985 (In Russ.).
30. Тучинский Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. М.: Металлургия, 1986.
Tuchinskii L.I. Composite materials obtained by impregnation. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
31. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: Строение, получение, применение. Новосибирск: НГТУ, 2002.

- Bataev A.A., Bataev V.A. Composite materials: structure, fabrication, application. Novosibirsk: NSTU, 2002 (In Russ.).
32. Kainer K.U. Metal matrix composites. Custom-made materials for automotive and aerospace engineering. Weinheim: WILEY-VCH, 2006.
 33. Binner J., Chang H., Higginson R. Processing of ceramic-metal interpenetrating composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 837–842. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.034.
 34. Campbell F.C. Structural composite materials. Ohio: ASM International, 2010.
 35. Cuevas A.C., Becerril E.B., Martinez M.S., Ruiz J.L. Metal matrix composites: wetting and infiltration. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-91854-9.
 36. Zheng Y., Wang S., You M., Tan H., Xiong W. Fabrication of nanocomposite Ti(C,N)-based cermet by spark plasma sintering. *Mater. Chem. Phys.* 2005. Vol. 92. No. 1. P. 64–70. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.12.031.
 37. Zhang H., Yan D., Tang S. Preparation and properties of ultra-fine TiCN matrix cermets by vacuum microwave sintering. *Rare Metals*. 2010. Vol. 29. No. 5. P. 528–532. DOI: 10.1007/s12598-010-0162-8.
 38. Kumar R., Chaubey A.K., Maity T., Prashanth K.G. Mechanical and tribological properties of Al₂O₃–TiC composite fabricated by spark plasma sintering process with metallic (Ni, Nb) binders. *Metals*. 2018. Vol. 8. No. 1. P. 50. DOI: 10.3390/met8010050.
 39. Suryanarayana C., Al-Aqeeli N. Mechanically alloyed nanocomposites. *Progr. Mater. Sci.* 2013. Vol. 58. P. 383–502. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.10.001.
 40. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мерзханов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.
Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007 (In Russ.).
 41. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011.
Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Perspective materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
 42. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2016. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
 43. Muscat D., Drew Robin A.L. Modeling the infiltration kinetics of molten aluminium into porous titanium carbide. *Metal. Mater. Trans. A*. 1994. Vol. 25A. P. 2357–2361.
 44. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
Derjaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. Surface forces. Springer, Softcover reprint of the original (1st ed.). 2013.
 45. Рязанов С.А. Способ изготовления лигатур на основе алюминия: Пат. No. 2190682 (РФ). 2002.
Ryazanov S.A. A method of manufacturing master alloys based on aluminum. Pat. No. 2190682 (RF). 2002 (In Russ.).
 46. Cong X.-S., Shen P., Wang Y., Jiang Q. Wetting of polycrystalline SiC by molten Al and Al–Si alloys. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 317. P. 140–146. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.055.
 47. Waheed M.S., Salih A.I. Wettability of Al₂O₃ by aluminum and Al–Mg alloys. *Eng. Tech. J.* 2010. Vol. 28. No. 9. P. 1771–1777.
 48. Киффер Р., Шварцкопф П. Твердые сплавы. Пер. с нем. М.: Металлургиздат, 1957.
Kieffer R., Schwarzkopf P. Cemented carbides. New-York: Macmillan, 1960.
 49. Adebisi A.A. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis. *Int. J. Autom. Mech. Eng.* 2011. Vol. 4. P. 471–480. DOI: 10.15282/ijame.4.2011.8.0038.
 50. Ajay Kumar P., Rohatgi P., Weiss D. 50 Years of foundry-produced metal matrix composites and future opportunities. *Int. J. Metalcast*. 2020. Vol. 14. P. 291–317. DOI: 10.1007/s40962-019-00375-4.
 51. An Q., X. Cong X., Shen P., Jiang Q. Roles of alloying elements in wetting of SiC by Al. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 784. P. 1212–1220. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.01.138.
 52. Saravan R.A., Molina J.M., Narciso J., Garcia-Cordova C., Louis E. Effects of nitrogen on the surface tension of pure aluminum at high temperatures. *Scripta Mater.* 2001. Vol. 44. P. 965–970.
 53. Sepulveda P., Binner J.G.P. Processing of cellular ceramics by foaming and *in situ* polymerization of organic monomers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 19. P. 2059–2066. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00024-2.
 54. Mao X. Processing of ceramic foams. In: *Recent advances in porous ceramics* (Ed. by Uday M. Basheer Al-Naib). 2018. IntechOpen. P. 31–47. DOI: 10.5772/intechopen.71006.
 55. Михеев Р.С., Чернышова Т.А. Дискретно армированные композиционные материалы системы Al–TiC

- (обзор). *Загот. пр-ва в машиностроении*. 2008. No. 11. С. 44—53.
- Mikheev R.S., Chernyshova T.A. Discretely reinforced composite materials of the Al—TiC system (review). *Zagotovitelnye proizvodstva v mashinostroyeni*. 2008. No. 11. P. 44—53 (In Russ.).
56. Contreras A., Bedolla E., Perez R. Interfacial phenomena in wettability of TiC by Al—Mg alloys. *Acta Mater.* 2004. Vol. 52. P. 985—994. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.10.034.
 57. Contreras A. Wetting of TiC by Al—Cu alloys and interfacial characterization. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 311. P. 159—170. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.02/041.
 58. Leon C.A., Lopez V.H., Bedolla E., Drew R.A.L. Wettability of TiC by commercial aluminum alloys. *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37. P. 3509—3514.
 59. Contreras A., Albiter A., Bedolla E., Perez R. Processing and characterization of Al—Cu and Al—Mg base composites reinforced with TiC. *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6. No. 9. P. 767—775. DOI: 10.1002/ADEM.200400102.
 60. Xiaomeng F., Yin X., Wang L., Greil P., Travitzky N. Synthesis of Ti_3SiC_2 -based materials by reactive melt infiltration. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 45. P. 1—7. DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2014.02.006.
 61. Bo-Lin H., Yue-Feng Zh. Microstructure and properties of TiC/ Ni_3Al composites prepared by pressureless melt infiltration with porous TiC/ Ni_3Al preforms. *Mater. Manuf. Process.* 2011. Vol. 26. P. 586—591. DOI: 10.1080/10426910903229339.
 62. Dey A., Pandey K.M. Magnesium metal matrix composites: A review. *Rev Adv. Mater. Sci.* 2015. Vol. 42. P. 58—67.
 63. Amini S., Ni C., Barsoum M.W. Processing, microstructural characterization and mechanical properties of a Ti_2AlC /nanocrystalline Mg-matrix composite. *Comp. Sci. Tech.* 2009. Vol. 69. Iss. 3-4. P. 414—420. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.11.007.
 64. Amini S., Barsoum M.W. On the effect of texture on the mechanical and damping properties of nanocrystalline Mg-matrix composites reinforced with MAX phases. *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. Vol. 527. Iss. 16-17. P. 3707—3718. DOI: 10.1016/j.msea.2010.01.073.
 65. Zhang Y., Sun Zh., Zhou Ya. Cu/ Ti_3SiC_2 composite: a new electrofriction material. *Mater. Res. Innov.* 1998. Vol. 3. No. 2. P. 80—84. DOI: 10.1007/s100190050129.
 66. Rohatgi P.K., Xiang Ch., Gupta N. Aqueous corrosion of metal matrix composites. Corrosion behavior of lead-free copper/graphite particle composites. In: *Reference module in materials science and materials engineering, comprehensive composite materials II*. 2018. Vol. 4. P. 287—312. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09985-9.
 67. Frage N., Froumin N., Dariel M.P. Wetting of TiC by non-reactive liquid metals. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50. P. 237—245. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00349-4.
 68. Aizenshtein M., Froumin N., Nafman O., Frage N. Wetting and spontaneous infiltration: the case study of TaC/(Au, Al and Cu) compared to TiC/Cu. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 133. Art. 012020. DOI: 10.1088/1757-899X/133/1/012020.
 69. Lu J.R., Zhou Y., Zheng Y., Li H.Y., Li S.B. Interface structure and wetting behaviour of Cu/ Ti_3SiC_2 system. *Adv. Appl. Ceram.* 2015. Vol. 114. No. 1. P. 39—44. DOI: 10.1179/1743676114Y.00000000185.
 70. Gupta S., Barsoum M.W. On the tribology of the MAX phases and their composites during dry sliding: A review. *Wear*. 2011. Vol. 271. P. 1878—1894. DOI: 10.1016/j.wear.2011.01.043.
 71. Chen G., Peng H., Silberschmidt V.V., Chan Y.C., Liu Ch., Wu F. Performance of Sn—3.0Ag—0.5Cu composite solder with TiC reinforcement: Physical properties, solderability and microstructural evolution under isothermal ageing. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 685. P. 680—689. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.05.245.
 72. Fu W., Song X., Tian R., Lei Yu., Long W., Zhong S., Feng J. Wettability and joining of SiC by Sn—Ti: Microstructure and mechanical properties. *J. Mater. Sci. Tech.* 2020. Vol. 40. No. 1. P. 15—23. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.08.040.
 73. Dezellus O., Voytovych R., Li A.P.H., Li G., Constantin F.B., Viala J.C. Wettability of Ti_3SiC_2 by Ag—Cu and Ag—Cu—Ti melts. *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. P. 2080—2084. DOI: 10.1007/s10853-009-3941-6.
 74. Боровинская И.П., Вишнякова Г.А., Маслов В.М., Мерзханов А.Г. О возможности получения композиционных материалов в режиме горения. В сб.: *Процессы горения в химической технологии и металлургии*. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 141—149.
 75. Borovinskaya I.P., Vishnyakova G.A., Maslov V.M., Merzhanov A.G. On the possibility of obtaining composite materials in the combustion regime. In: *Protsessy goreniya v khimicheskoy tekhnologii i metallurgii [Combustion processes in chemical technology and metallurgy]*. Chernogolovka: OIHF of the USSR Academy of Sciences, 1975. P. 141—149 (In Russ.).
 76. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Pitjulin A.N., Ratnikov V.I., Epishin K.L., Kvanin V.L. Method for making a composite: Pat. No. 4988480A (USA). 1991.
 77. Pitjulin A.N., Bogatov Yu.V., Rogachev A.S. Gradient hard alloys. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 1992. Vol. 1. No. 1. P. 111—118.
 78. Yukhvid V.I. SHS-metallurgy: fundamental and applied research. *Adv. Mater. Technol.* 2016. No. 4. P. 23—34. DOI: 10.17277/amt.2016.04.pp.023-034.

78. Санин В.Н., Юхвид В.И. Инфильтрация расплава под действием центробежной силы в высокотемпературных слоевых системах. *Неорганические материалы*. 2005. Т. 41. No. 2. С. 1—9.
Sanin V.N., Yukhvid V.I. Melt infiltration under the action of centrifugal force in high-temperature layer systems. *Neorganicheskie materialy*. 2005. T. 41. No. 2. P. 1—9 (In Russ.).
79. Dmitruk A., Naplocha K. Manufacturing of Al alloy matrix composite materials reinforced with MAX phases. *Arch. Foundry Eng.* 2018. Vol. 18. No. 2. P. 198—202. DOI: 10.24425/122528.
80. Amosov A.P., Fedotov A.F., Latukhin E.I., Novikov V.A. TiC—Al interpenetrating composites by SHS pressing. *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2015. Vol. 24. No. 4. P. 187—191. DOI: 10.3103/S1061386215040032.
81. Федотов А.Ф., Амосов А.П., Латухин Е.И., Новиков В.А. Получение алюмокерамических каркасных композитов на основе MAX-фазы Ti_2AlC методом СВС-прессования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015. No. 6. С. 53—62. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-6-53-62.
Fedotov A.F., Amosov A.P., Latukhin E.I., Novikov V.A. Fabrication of aluminum—ceramic skeleton composites based on the Ti_2AlC MAX phase by SHS compaction. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 1. P. 33—40. DOI: 10.3103/S1067821216010053.
82. Амосов А.П., Латухин Е.И., Луц А.Р., Тумова Ю.В., Майдан Д.А. СВС алюмокерамических композитов. В кн.: *Технологическое горение*. Под общ. ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. М.: ИПХФ РАН, 2018. С. 287—315. DOI 10.31857/S9785907036383000012.
Amosov A.P., Latukhin E.I., Lutz R.A., Titova Yu.V., Maydan D.A. SHS of aluminum-ceramic composites. In: *Technologicheskoe gorenje: [Technological combustion]*. (Ed. by S.M. Aldoshin, M.I. Alymov). Moscow: IPKhF RAS, 2018. P. 287—315 (In Russ.).
83. Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M., Umerov E.R., Novikov V.A. Application of SHS process for fabrication of copper-titanium silicon carbide composite ($Cu-Ti_3SiC_2$). *J. of Physics: Conf. Ser.* 2018. Vol. 1115. No. 4. Art. 042003. DOI: 10.1088/1742-6596/1115/4/042003.
84. Амосов А.П., Латухин Е.И., Рябов А.М. О применении СВС для получения композита Ti_3SiC_2-Ni . *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2018. No. 4. С. 49—62. DOI: 10.17073/1997-308X-2018-4-48-61.
Amosov A.P., Latukhin E.I., Ryabov A.M. Applying SHS for the Fabrication of the Ti_3SiC_2-Ni Composite. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 5. P. 555—565. DOI: 10.3103/S1067821219050031.
85. Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Способ получения керамики-металлических композиционных материалов: Пат. No. 2733524 (РФ). 2020.
Amosov A.P., Latukhin E.I., Umerov E.R. Method of obtaining ceramic-metal composite materials: Pat. No. 2733524 (RF). 2020 (In Russ.).
86. Latukhin E.I., Umerov E.R., Amosov A.P., Amosov E.A., Novikov V.A. Physical and chemical fundamentals of combustion synthesis of skeleton ceramic metal composites TiC—Al. *AIP Conf. Proc.* 2020. Vol. 2304. Art. 020013. DOI: 10.1063/5.0033883.
87. Amosov A., Amosov E., Latukhin E., Kichaev P., Umerov E. Producing TiC—Al cermet by combustion synthesis of TiC porous skeleton with spontaneous infiltration by aluminum melt. In: *Proc. 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020)*. 2020. P. 1057—1062. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9241903.
88. Розачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: Физматлит, 2012.
Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. New York: CRC Press, 2014.
89. Saravanan R.A., Molina J.M., Narciso J., Garcia-Cordovilla C., Louis E. Surface tension of pure aluminum in argon/hydrogen and nitrogen/hydrogen atmospheres at high temperatures. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. Vol. 21. P. 309—311.
90. Davis J.R. Aluminum and aluminum alloys. ASM, 1993.