

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи



Кроткевич Дмитрий Георгиевич

**Формирование керамических композитов
на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C
из прекерамических бумаг**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Томск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Кашкаров Егор Борисович

кандидат физико-математических наук,
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет», заведующий
лабораторией перспективных материалов и
обеспечения безопасности водородной
энергетики

Официальные оппоненты:

Дудина Дина Владимировна

доктор технических наук, ФГБУН «Институт
гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО
РАН» ведущий научный сотрудник
лаборатории синтеза композиционных
материалов

Лернер Марат Израильевич

доктор технических наук, ФГБУН «Институт
физики прочности и материаловедения СО
РАН», заведующий лабораторией
физикохимии высокодисперсных материалов

Защита диссертации состоится 16 мая 2024 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.34 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2А, строение 11, ауд. 312.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «20» марта 2024 г

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.34
кандидат технических наук

A handwritten signature in blue ink, located to the right of the text identifying the scientific secretary. The signature appears to be 'N.A. Saprykina'.

Н.А. Сапрыкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Разработка и получение новых керамических материалов, эксплуатируемых в агрессивных условиях, является неотъемлемой частью развития таких критически важных отраслей промышленности как аэрокосмическая, энергетическая и транспортная. Материалы на основе МАХ-фаз, где М – переходный металл, А – элемент IIIA-IVA подгруппы периодической системы, Х – углерод, азот или бор, перспективны ввиду их уникальных свойств, характерных керамическим материалам и металлам. Они характеризуются высокой термической стабильностью – жаростойкостью и жаропрочностью, коррозионной стойкостью, имеют высокие механические свойства, при этом поддаются механической обработке, электро- и теплопроводны.

МАХ-фазы системы Ti-Si-Al-C перспективны для применения в качестве материалов, стойких к высоким температурам, коррозионному воздействию и механическим нагрузкам. Более того, они обладают низкой плотностью, сопоставимой с традиционными оксидными и неоксидными керамиками, такими как Al_2O_3 и SiC, и гораздо более низкой плотностью в сравнении с жаростойкими сталями и сплавами на основе Ni и Co. Все это делает материалы на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C перспективными в аэрокосмической промышленности для применения в горячих частях газотурбинных и реактивных двигателей, а также в других отраслях промышленности в качестве конструкционных высокотемпературных материалов. Более того, материалы на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C могут применяться в качестве электродов и токосъемных систем в транспортной и энергетической отраслях.

В основном, производство материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C осуществляется путем реакционного спекания, когда МАХ-фаза синтезируется из порошков реагентов в процессе спекания или спекания порошкового материала конкретной МАХ-фазы. Однако, использование в качестве исходных материалов порошков накладывает некоторые трудности контроля состава и структуры при создании функциональных градиентных материалов и изделий сложной формы. Перспективным полуфабрикатом для производства керамических материалов являются прекерамические бумаги, которые представляют собой листовой материал, состоящий из керамического порошкового наполнителя, надежно удерживаемого органическими связующими. Технология прекерамических бумаг позволяет осуществлять послойный контроль химического состава и структуры материалов, что открывает возможность

производства функционально-градиентных керамических материалов, а также материалов со сложной формой. В совокупности с использованием в качестве наполнителя порошков МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C становится возможным создание уникальных композиционных и функционально-градиентных материалов с потенциальным применением в аэрокосмической, транспортной и энергетических отраслях. До настоящего времени не проводилось исследований, направленных на изучение возможности формирования керамических материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C с применением прекерамических бумаг и технологии искрового плазменного спекания. Технология искрового плазменного спекания характеризуется рядом преимуществ, связанных с понижением температуры спекания и возможностью быстрой консолидации материалов, обеспечивая формирование в них мелкозернистой структуры и снижение возможного распада фаз при спекании.

Степень разработки темы. Интенсивные исследования МАХ-фаз и материалов на их основе берут свое начало в 2000-х годах, несмотря на то что первые МАХ-фазы были синтезированы еще в 60-х годах XX века учеными Tzenov и Novotny. Научный коллектив из Дрексельского университета (США) под руководством М. Barsoum внесли большой вклад в область исследований МАХ-фаз, являясь при этом первопроходцами в данной тематике. Данным коллективом было синтезировано большое количество ныне известных МАХ-фаз, проведены исследования их физико-механических и химических свойств. Также большой вклад в развитие тематики МАХ-фаз внесли научные коллективы из Китая, под руководством Y. Zhou и Z. Zhang из Харбинского технологического института, осуществившие различные работы по синтезу МАХ-фаз из различных систем, широко освещены теоретические исследования МАХ-фаз.

Исследования материалов на основе МАХ-фаз также активно ведутся отечественными научными коллективами, имеющими выдающиеся работы в данной области. В Пермском национальном исследовательском политехническом университете, под руководством Сметкина А.А. были проведены работы по исследованию и синтезу методом порошковой металлургии карбосилицида титана в микро и макропористом виде, в том числе методом искрового плазменного спекания. Вклад в разработку тематики синтеза и исследования материалов на основе МАХ-фаз был внесен Горшковым В.А. из Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, кем были опубликованы данные по синтезу методом СВС-металлургии материалов на основе МАХ-фазы Cr_2AlC и V_2AlC . Коллективом из Института химии ФИЦ НЦ УрО РАН, а именно Истоминым П.В., Истоминой Е.И., Надуткиным А.В. и др.

было опубликовано множество работ по исследованию МАХ-фаз системы Ti-Si-C, а также композиционных материалов на их основе. За авторством Перевислова С.Н. из Санкт-Петербургского государственного технологического института были опубликованы работы, посвященные исследованию свойств МАХ-фаз системы Ti-Si-C и Ti-Al-C, а также Zr-Al-C.

Получение керамических материалов из прекерамических бумаг освещено в ряде работ за авторством N. Travitzky из Университета Эрлангена – Нюрнберга (Германия), научный коллектив под руководством N. Travitzky можно считать основоположниками тематики прекерамических бумаг. В опубликованных работах показана возможность получения керамических материалов из прекерамических бумаг с порошковым наполнителем SiC, Al₂O₃, а также Ti₃SiC₂. Описана перспективность прекерамических бумаг для создания керамических изделий сложных форм и для применения в 3D печати.

МАХ-фазы системы Ti-Si-Al-C являются самыми изученными, широко освещены методы и режимы синтеза данных материалов, их физические, механические и химические свойства. Однако, в настоящее время недостаточно информации о закономерностях формирования плотных керамических и функциональных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C из прекерамических бумаг методами спекания под давлением, таким как искровое плазменное спекание.

Цель исследования. Разработка конструкционных и функциональных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C, получаемых из высоконаполненных прекерамических бумаг методом искрового плазменного спекания.

Для достижения поставленной цели были обозначены следующие задачи:

1. Получить высоконаполненные прекерамические бумаги с содержанием порошкового наполнителя Ti₃Al(Si)C₂ 70, 80 и 90 мас. %. Изготовить композиционные материалы на основе МАХ-фазы Ti₃Al(Si)C₂ и вторичных фаз TiC и Al₂O₃ методом искрового плазменного спекания.

2. Установить закономерности изменения фазового состава, микроструктуры и механических свойств композиционных материалов на основе МАХ-фазы Ti₃Al(Si)C₂ в зависимости от содержания порошкового наполнителя в высоконаполненной прекерамической бумаге и режимов искрового плазменного спекания.

3. Установить закономерности формирования микроструктуры и механических свойств функционально-градиентных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C в зависимости от их архитектуры.

4. Провести исследования высокотемпературного окисления на воздухе и деформационного поведения, в том числе при повышенных температурах, композиционных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C.

Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые показана возможность применения прекерамических бумаг для получения композиционных материалов на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ методом искрового плазменного спекания.

2. Выявлены закономерности формирования фазового состава и микроструктуры композиционных материалов от параметров искрового плазменного спекания и содержания порошкового наполнителя МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ в высоконаполненных прекерамических бумагах. Установлено, что увеличение температуры спекания и уменьшение содержания порошкового наполнителя в прекерамической бумаге приводит к разложению МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ с образованием фаз TiC и Al_2O_3 .

3. Установлено, что уменьшение содержания МАХ-фазы в композиционных материалах приводит к снижению прочности при изгибе, трещиностойкости и увеличению твердости. Изменение механических свойств может быть связано с механизмами разрушения МАХ-фазы, содержанием вторичных фаз TiC и Al_2O_3 и наличием твердого раствора в МАХ-фазе $Ti_3Al(Si)_2$.

4. Разработан подход для изготовления функционально-градиентных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C с различным соотношением Al/Si, основанный на послойной укладке прекерамических бумаг с порошковыми наполнителями из Al- и Si-обогащенной МАХ-фазы, демонстрирующими прочность при изгибе более 600 МПа и устойчивость в условиях высокотемпературного окисления на воздухе при температуре 1300 °С.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Результаты, представленные в работе, вносят вклад в развитие материаловедения в области создания технологий изготовления композиционных материалов. Установлены закономерности формирования структуры и свойств функционально-градиентных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг, что является основой для создания перспективных материалов для нужд аэрокосмической, транспортной и энергетической отраслей промышленности.

Практическая значимость работы заключается в разработке методики получения новых функционально-градиентных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C. Впервые для получения указанного класса материалов использовались прекерамические бумаги. Практическая значимость также

подтверждается выполнением научно-исследовательских работ по тематике диссертационного исследования: грант Российского научного фонда № 3.2054.РНФ.2019 «Разработка научных основ синтеза градиентных керамических материалов на основе МАХ-фаз из прекерамической бумаги методом искрового плазменного спекания» и гранта Президента Российской Федерации МК-1048.2022.4 «Получение новых функциональных металл-керамических ламинированных композитов из прекерамических бумаг», государственного задания «Наука» FSWW-2021-0017 «Лаборатория перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем». Материалы диссертационной работы используются в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» при реализации учебного процесса таких дисциплин как «Металлы и полупроводники: технологии и процессы» и «Приборы и установки для анализа твердого тела».

Методы исследования и достоверность полученных результатов. Диссертационное исследование проводилось на современном аттестованном оборудовании. Изготовление композиционных материалов проводилось методом искрового плазменного спекания. Структура и фазовый состав композиционных материалов были проанализированы методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, соответственно. Элементный анализ проводился методом энергодисперсионной спектроскопии. Анализ пористости и плотности проводился методом гидростатического взвешивания. Микротвердость композиционных материалов измерялась по методу Виккерса. Прочностные характеристики были измерены при испытаниях на изгиб, в том числе при повышенных температурах. Стойкость к высокотемпературному окислению определялась путем измерения коррозионного привеса до и после высокотемпературного окисления в атмосферной печи.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, использованием современных методов исследования, большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой, сопоставлением установленных в работе закономерностей с результатами, полученными другими исследователями.

Положения выносимые на защиту

1. Использование технологии прекерамических бумаг с содержанием наполнителя МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ 90 мас. % и искрового плазменного спекания при температуре 1150 °С, давлении 50 МПа и временем выдержки 5 минут позволяет создавать композиционные материалы с прочностью 980 ± 60 МПа,

трещиностойкостью $5,4 \pm 1,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ за счет бездефектной структуры и высокого содержания МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$.

2. Послойная укладка прекерамических бумаг с порошковым наполнителем из МАХ-фаз $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ с последующим искровым плазменным спеканием при температуре 1250 °С, давлении 50 МПа и выдержке 5 минут позволяет создавать функционально-градиентные материалы с пределом прочности при изгибе от 485 до 660 МПа, обусловленным архитектурой материала.

3. Функционально-градиентные материалы на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C, полученные искровым плазменным спеканием высоконаполненных прекерамических бумаг при температуре 1250 °С, давлении 50 МПа и выдержке 5 минут, проявляют устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе при 1300 °С, обеспечиваемую образованием плотного слоя Al_2O_3 при окислении Al-содержащей МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на международных и всероссийских конференциях: «Наука. Промышленность. Оборона.», Новосибирск, 2021 г.; «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 2021 г., «Проблемы и перспективы развития металломатричных композиционных материалов», Москва, 2021 г., «Современные проблемы машиностроения», Томск, 2021 г., «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022» и XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение», Екатеринбург, 2022 г.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследования, непосредственном участии в реализации исследования. Автор принимал участие в производстве исследуемых материалов, пробоподготовке, осуществлял структурный и фазовый анализ, проводил механические испытания. Также автор осуществлял обработку экспериментальных данных, принимал непосредственное участие в обсуждении результатов и в подготовке публикаций.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 16 работ, из них 9 в журналах, входящих в базу данных Scopus и/или Web of Science, и одна в рецензируемом научном журнале, рекомендованном ВАК РФ, 6 работ в материалах научных конференций, входящих в базу данных РИНЦ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем диссертации составляет 121 страницу, включая 54 рисунка, 7 таблиц, 142 библиографических источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены положения, выносимые на защиту, также представлены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен аналитический обзор актуальной литературы по исследованию материалов на основе МАХ-фаз. Рассмотрены методы и режимы синтеза МАХ-фаз и основные физико-механические и химические свойства МАХ-фаз на основе системы Ti-Si-Al-C. Представлены литературные данные по производству и применению прекерамических бумаг и функционально-градиентных материалов.

Из проведенного литературного анализа следует, что материалы на основе МАХ-фаз систем Ti-Si-Al-C благодаря механическим свойствам, термостойкости и жаропрочности применимы в качестве конструкционных и функциональных материалов в условиях высоких механических нагрузок и высокотемпературного воздействия. Перспективным является подход создания функциональных градиентных материалов на их основе. Однако в настоящее время нет работ, посвященных данной тематике, более того, существующие технологии производства не позволяют с необходимой точностью контролировать структуру и состав для получения функционально-градиентных материалов на основе МАХ-фаз систем Ti-Si-Al-C. Применение технологии прекерамических бумаг позволит создать новый класс функциональных материалов благодаря возможности послойного контроля состава и структуры.

Во второй главе описана методика получения прекерамических бумаг, представлены режимы искрового плазменного спекания композиционных материалов и функционально-градиентных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C. Приведены методы исследования структурного и фазового состояния, а также методик механических испытаний полученных композиционных материалов.

В третьей главе приведены результаты исследования по формированию композиционных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C при различных режимах искрового плазменного спекания и при различном содержании порошкового наполнителя в прекерамической бумаге.

Получены прекерамические бумаги с содержанием порошкового наполнителя МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ 90, 80, 70 мас. % Микроструктура прекерамических бумаг представляет собой частицы порошка МАХ-фазы

$\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, хорошо связанных с системой переплетенных волокон целлюлозы. Размеры частиц порошка варьируются от нескольких нанометров до 10 мкм, средний размер составляет 2,5 мкм. Исходя из данных энергодисперсионной спектроскопии, используемый порошок-наполнитель имеет элементный состав, соответствующий соединению $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{C}_2$ (рисунок 1).

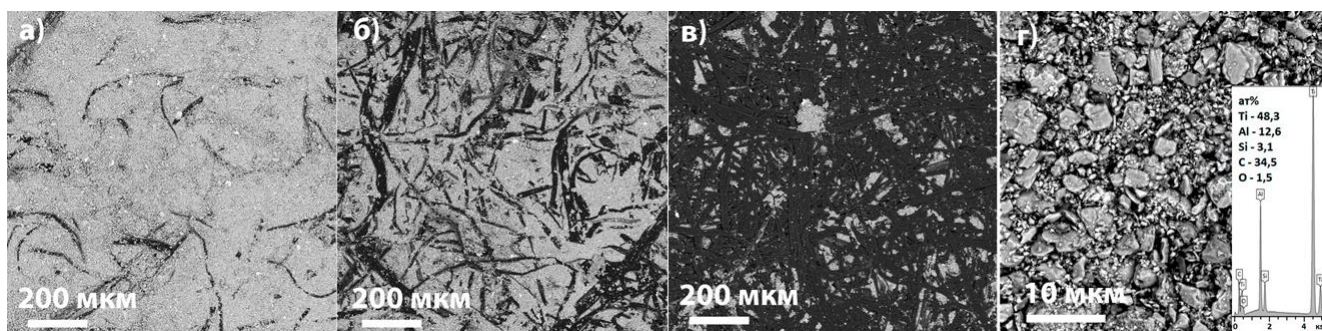


Рисунок 1 – Прекерамические бумаги с содержанием порошка наполнителя $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ 90 (а), 80 (б) и 70 мас. % (в): порошок наполнитель $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и его элементный состав (г)

Из рентгенофазового анализа были идентифицированы основная фаза $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и вторичные фазы TiC и Al_2O_3 (рисунок 2). Наблюдаемые вторичные фазы TiC и Al_2O_3 присутствуют в незначительном количестве и являются продуктом окисления и распада МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$. Содержание МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ составляет более 95 об. %, при этом содержание вторичных фаз TiC и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет менее 5 об. %. Параметры решетки a и c , определенные для МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, составили 3,07 и 18,35 Å.

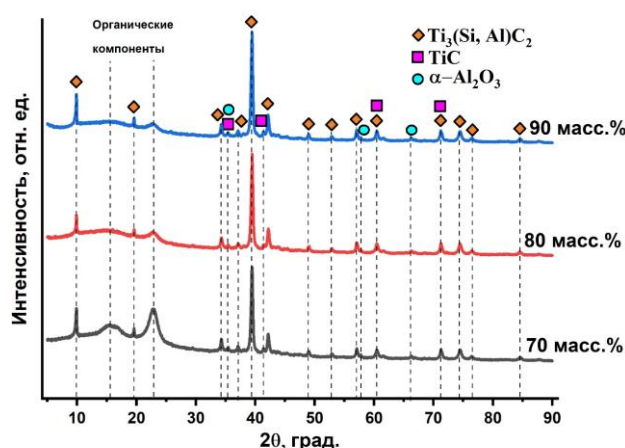


Рисунок 2 – Дифрактограммы для прекерамических бумаг с массовым содержанием порошка-наполнителя $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ 70, 80 и 90 мас. %

Фазовый состав полученных композиционных материалов из прекерамических бумаг характеризуется наличием трех фаз: твердорастворной МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, TiC и Al_2O_3 (рисунок 3 а, в). Установлено, что увеличение температуры спекания и изменение соотношения порошкового наполнителя и целлюлозы в прекерамической бумаге приводит к изменению фазового состава композиционных материалов и структурных параметров МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$. При содержании порошка наполнителя в исходной прекерамической бумаге 90 мас. %, повышение температуры спекания с 1150 °С до 1350 °С приводит к уменьшению содержания МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ со значения 84,5 об. % до 69,5 об. %, при одновременном увеличении содержания TiC с 9,2 до 23 об. % и фазы Al_2O_3 с 6,3 об. % (1150 °С) до 7,5 об. % (1250 и 1350 °С).

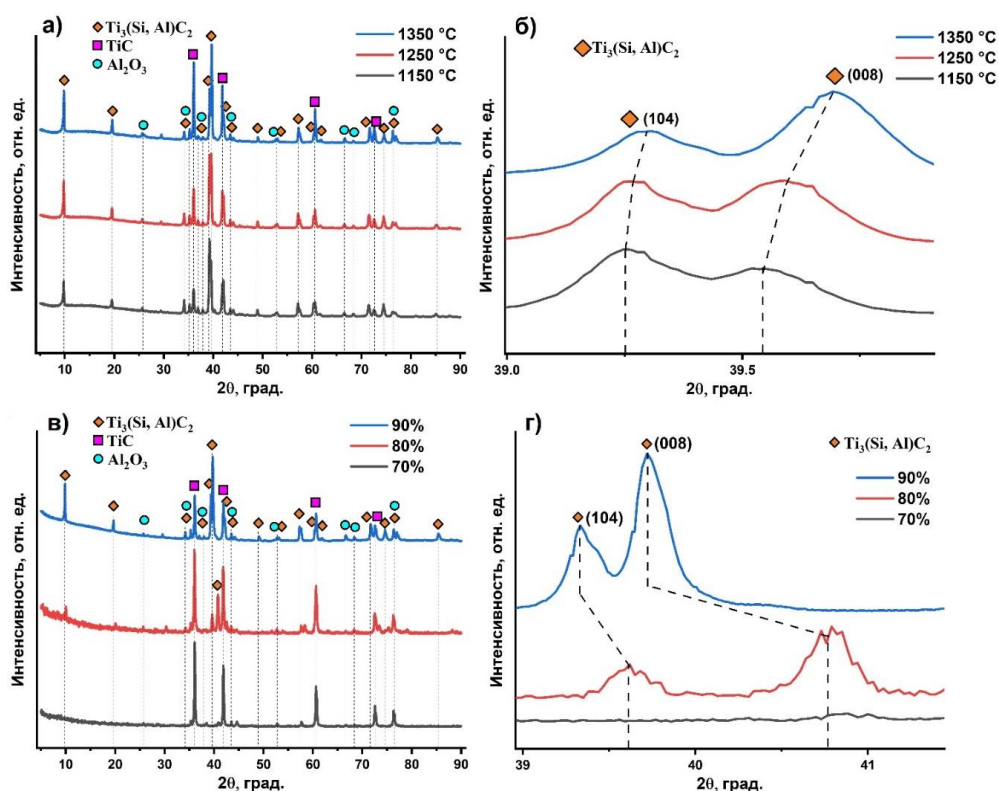


Рисунок 3 – Дифрактограммы композиционных материалов на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, полученных при различных температурах спекания (а, б) и из прекерамических бумаг с различным содержанием порошкового наполнителя (в, г); области основных рефлексов МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ (б, г)

Снижение содержания порошкового наполнителя $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ приводит к более выраженным изменениям фазового состава. Так, при температуре спекания 1150 °С и давлении 50 МПа, уменьшение содержания наполнителя до 80 мас. % ведет к снижению содержания фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ до 17,8 об. %, в то время как

содержание TiC увеличивается до 75,3 об. %. При спекании прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 70 мас. % наблюдается практически полное разложение МАХ-фазы, содержание TiC составило более 90 об. % (рисунок 3 в). Наличие большего количества свободного углерода, образующегося при термическом разложении органических компонент (целлюлозы) и его взаимодействие с МАХ-фазой приводит к наблюдаемому увеличению содержания TiC при спекании прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 80 и 70 мас. %.

Детальное исследование главных дифракционных рефлексов фазы $Ti_3(Al, Si)C_2$ (104) и (008) выявило их смещение в сторону больших углов при увеличении температуры спекания и уменьшении содержания порошкового наполнителя (рисунок 3 б, г). Сдвиг рефлексов связан с изменениями параметров ГПУ решетки МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ при испарении Al из МАХ-фазы. При этом отмечено изменение соотношения Al/Si, так, для композиционных материалов, полученных из прекерамической бумаги с содержанием наполнителя 90 мас. % и 80 мас. % при 1150 °С, соотношение Al/Si изменилось от 2,75 до 0,41, что подтверждается результатами энергодисперсионной спектроскопии.

Микроструктура композиционных материалов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, полученных при температуре 1150 °С, представлена глобулярными зёрнами размером (1-10) мкм и пластинчатыми зёрнами шириной (1,5-2,5) мкм и длиной до 10 мкм, а также частицами из оксида алюминия размером до 2 мкм (рисунок 4 а, б). Рост зёрен наблюдался для композиционных материалов, полученных при температуре спекания 1350 °С. В этом случае ширина пластинчатых зёрен достигала 5 мкм (рисунок 4 в, г).

Существенного влияния давления прессования при спекании на конечную микроструктуру композиционных материалов, полученных при температуре 1150 °С выявлено не было. При давлениях 50 и 100 МПа композиционные материалы демонстрируют однородную и плотную микроструктуру (рисунок 4 а, б). Однако, при температуре 1350 °С и давлении 50 МПа было показано образование небольшого количества хорошо различимых пор, которых не наблюдалось при давлении 100 МПа (рисунок 4 в). Для композиционных материалов, полученных из прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 80 мас. %, было отмечено наличие зёрен МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ длиной до 8 мкм и шириной не более 5 мкм. При этом количество зёрен МАХ-фазы значительно меньше (рисунок 4 д). Для композиционного материала, полученного из прекерамической бумаги с 70 мас. % наполнителя отмечена повышенная пористость (рисунок 4 е).

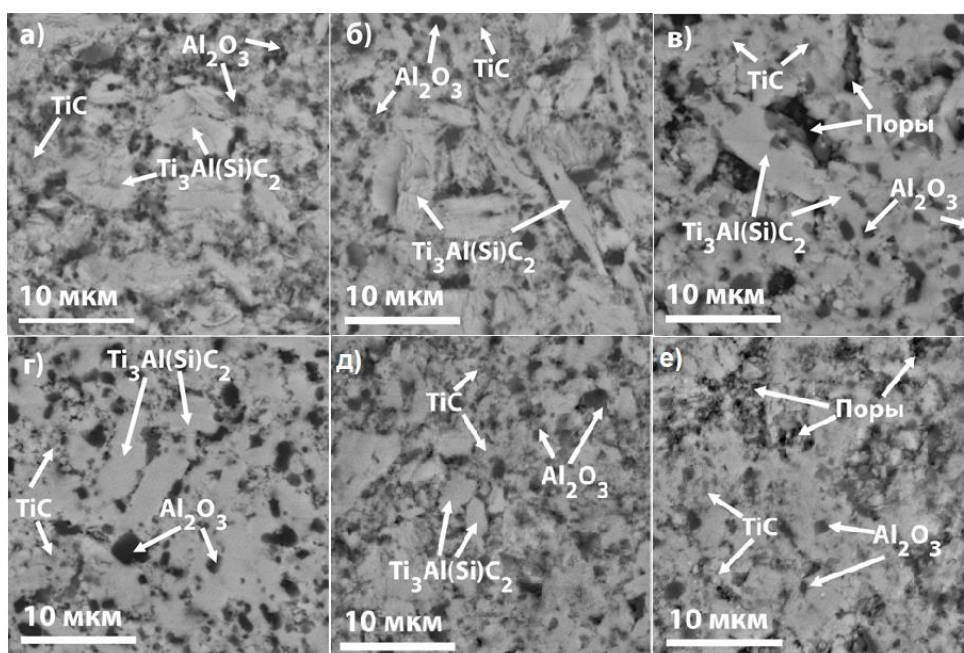


Рисунок 4 – Микроструктура полированной и травленной поверхности композиционных материалов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, полученных из прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 90 мас. % при температуре 1150 °С (а – 50 МПа, б – 100 МПа) и 1350 °С (в – 50 МПа, г – 100 МПа); полученных из прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 80 мас. % (д) и 70 мас. % (е)

В таблице 1 приведены сводные данные по измеренным механическим характеристикам. Микротвердость у плотных композиционных материалов с максимальным содержанием МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, полученных спеканием прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 90 % составила $10,2 \pm 0,7$ ГПа, что объясняется мелкозернистой структурой композиционного материала, малой пористостью и некоторым содержанием, вторичных, более твердых фаз TiC (~25 ГПа) и Al_2O_3 (~18 ГПа). Повышение микротвердости до $11,2 \pm 0,7$ ГПа было отмечено у материалов, полученных при температуре 1350 °С. Композиционный материал, полученный из прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 70 мас. %, практически полностью состоящий из твердой фазы TiC , ввиду значительной пористости (16 %) имеет показатель микротвердости $9,8 \pm 1,4$ ГПа, сопоставимый с материалами с высоким содержанием $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$.

Таблица 1 – Механические свойства композиционных материалов на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$

Образец	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	Прочность, МПа	Пористость, %
90 мас. %, 1150 °С, 50 МПа	10,2±0,7	5,4±1,0	980±60	<1
90 мас. %, 1250 °С, 50 МПа	10,0±1,0	5,0±1,0	930±40	2
90 мас. %, 1350 °С, 50 МПа	11,2±0,7	3,9±0,3	650±60	5
90 мас. %, 1150 °С, 100 МПа	9,7±0,4	5,1±0,7	920±70	<1
90 мас. %, 1250 °С, 100 МПа	9,4±0,9	5,0±1,0	870±80	<1
90 мас. %, 1350 °С, 100 МПа	10,6±0,2	4,5±0,9	850±40	1
80 мас. %, 1150 °С, 50 МПа	10,8±1,9	4,3±1,0	590±80	5
70 мас. %, 1150 °С, 50 МПа	9,8±1,4	3,0±0,9	500±60	16

Наибольшие значения трещиностойкости и предела прочности при изгибе показали композиционные материалы с большим содержанием МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$. Для композиционных материалов, имеющих в составе более 80 об. % МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и пористостью менее 1%, трещиностойкость имеет значение выше $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. При повышении температуры до 1350 °С (давление 50 МПа) значение трещиностойкости снижается до $4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Увеличение содержания TiC до более чем 90 об. % и пористости до 16 % приводит к снижению трещиностойкости композиционных материалов до значения $3,0 \pm 0,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (образец 70 мас. %, 1150 °С, 50 МПа). Прочность может достигать более 900 МПа для наиболее плотных композиционных материалов с большим содержанием МАХ-фазы в составе. Увеличение пористости до 16 % и содержание TiC более чем 90 об. % приводит к снижению прочности композиционных материалов до $500 \pm 60 \text{ МПа}$.

Высокотемпературные механические испытания показали, что при температуре 800 °С деформация, соответствующая разрушению, увеличивается с 0,13 до 0,28 мм, при этом характер разрушения остается хрупким (рисунок 5 а).

При температуре испытаний 900 °С был обнаружен переход механизма разрушения от хрупкого к вязкому, при этом деформация, соответствующая зарождению трещины, составила 0,35 мм; стоит отметить, что полного разрушения образца не произошло. Противоположная нагрузке сторона образца характеризуется наличием не полностью раскрывшихся радиально расходящихся трещин, образовавшихся за счет их вязкого характера роста.

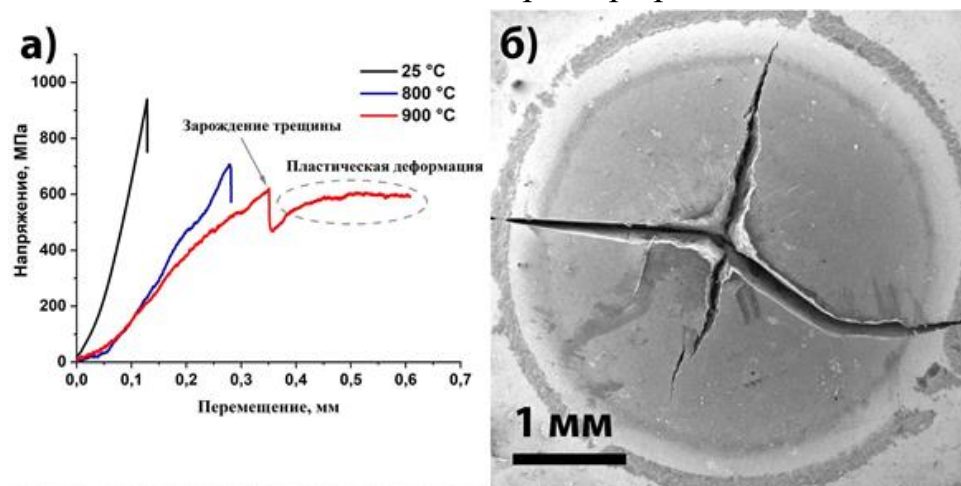


Рисунок 5 – Деформационные кривые для композиционных материалов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, полученных при температуре 1150 °С и давлении 50 МПа при комнатной температуре, 800 °С и 900 °С (а), изображение радиально расходящихся трещин на противоположной стороне от прикладываемой нагрузки (б)

В четвертой главе показан способ получения функционально-градиентных материалов из прекерамических бумаг с наполнителем из МАХ-системы Ti-Si-Al-C с различным соотношением Al и Si. В таблице 2 представлено детальное описание способа укладки прекерамических бумаг с порошковым наполнителем из МАХ-фаз $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ (ТАС) и $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ (ТСС) для получения функционально-градиентных материалов разной архитектуры.

Таблица 2 – Обозначение функционально-градиентных материалов и режимы их спекания

Название образца	Укладка	Параметры спекания	Описание
ФГМ2-2	$(2\text{TAC}/2\text{TSC})_6$		Слои прекерамической бумаги ТСС и ТАС укладывались 2 через 2 слоя с шестикратным повторением

Продолжение таблицы 2

ФГМЗ-3	(3ТАС/3ТSC) ₄	Т=1250 °С Скорость нагрева 180 °С/мин Р=50 МПа t=5 мин	Слои прекерамической бумаги ТSC и ТАС укладывались 3 через 3 слоя с четырехкратным повторением
ФГМ6-12-6	6ТАС/12ТSC/6ТАС		Материал представляет собой систему из внутреннего слоя ТSC, состоящего из 12 слоев прекерамической бумаги, и внешних слоев ТАС, состоящих из 6 слоев прекерамической бумаги

Анализ распределения элементов методом ЭДС показал, что при искровом плазменном спекании функционально градиентных материалов перераспределения Ti и С не происходит. Состав слоев изменяется в зависимости от соотношения Al/Si, которое принимает значение от 3 до 0,25 (рисунок 6). В полученных материалах было обнаружено небольшое присутствие железа (~2 ат. %). Карты ЭДС показывают, что железо мигрирует к границам между слоями. Предположительно, железо в основном присутствует в составе силицидной фазы (Ti, Fe)Si₂, которая образуется при разложении МАХ-фазы Ti₃Si(Al)C₂ в процессе спекания.

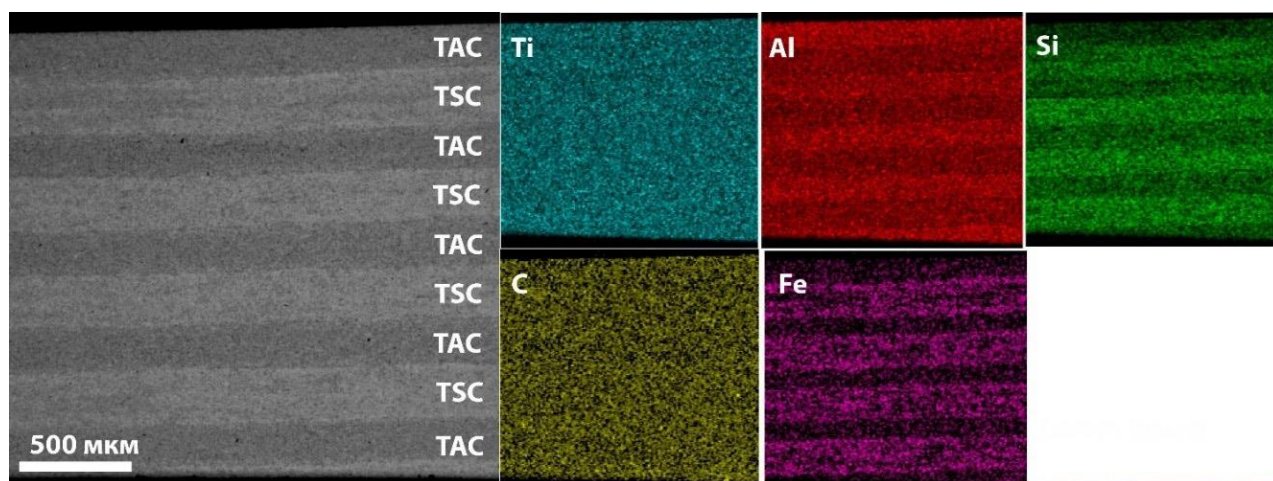


Рисунок 6 – СЭМ изображение и соответствующие карты ЭДС ФГМ 2-2

Прочность при изгибе полученных функционально-градиентных материалов принимает значения от 485 до 660 МПа в зависимости от укладки образца. Модуль упругости изменяется от 300 ГПа для ФГМ 2-2 до 325 ГПа для

ФГМ 3-3. Изменение механических свойств предположительно связано с архитектурой материала и наличием межслойных границ содержащих силицидные включения $(\text{Ti, Fe})\text{Si}_2$. Установлено, что в полученных материалах присутствует анизотропия механических свойств, так микротвердость поверхности слоев и поперечного сечения может отличаться на 11-13 % (таблица 3).

Таблица 3 – Механические свойства ФГМ на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C

Образец	ФГМ 2-2	ФГМ 3-3	ФГМ 6-12-6
Прочность при изгибе, МПа	520±50	660±70	485±35
Относительная деформация, %	0,21±0,01	0,24±0,06	0,19±0,02
Модуль упругости, ГПа	300±30	300±30	300±30
Микротвердость поперечного сечения ТАС, ГПа	10,7±0,4	10,7±0,4	10,7±0,4
Микротвердость поверхности ТАС, ГПа	9,5±0,6	9,5±0,6	9,5±0,6
Микротвердость поперечного сечения ТSC, ГПа	8,8±0,5	8,8±0,5	8,8±0,5
Микротвердость поверхности ТSC, ГПа	8,0±0,6	8,0±0,6	8,0±0,6

Для оценки устойчивости ФГМ к окислению, их коррозионный привес сравнивали с композиционными материалами, изготовленными из прекерамической бумаги на основе $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ и $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$. Из графика видно, что композиционные материалы на основе $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ имеют низкую устойчивость к окислению (37 мг/см^2). Прирост массы для ФГМ ниже более чем на порядок величины. Это объясняется формированием градиентной структуры с внешними слоями МАХ-фазы, обогащенными Al, которые образуют устойчивый слой Al_2O_3 на поверхности. Таким образом, ФГМ обладают высокой коррозионной стойкостью, близкой к материалам на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ (рисунок 7). Различие в приросте массы между ФГМ и материалами на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$

связано с окислением поперечного сечения материалов. Окисление $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ приводит к образованию TiO_2 с преимущественной структурой рутила, при этом также присутствует структура анатаза, а также фаза SiO_2 (кварц). Сформированный оксидный слой характеризуется наличием многочисленных пор и трещин что способствует дальнейшему окислению материала (рисунок 8 а). Фаза Al_2TiO_5 не была обнаружена в рентгеновских данных из-за ограниченной глубины проникновения рентгеновского излучения, однако она наблюдалась на СЭМ изображениях. Оксидные слои, которые формируются на поверхности ФГМ, содержат фазы TiO_2 (рутил), Al_2TiO_5 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 7 б).

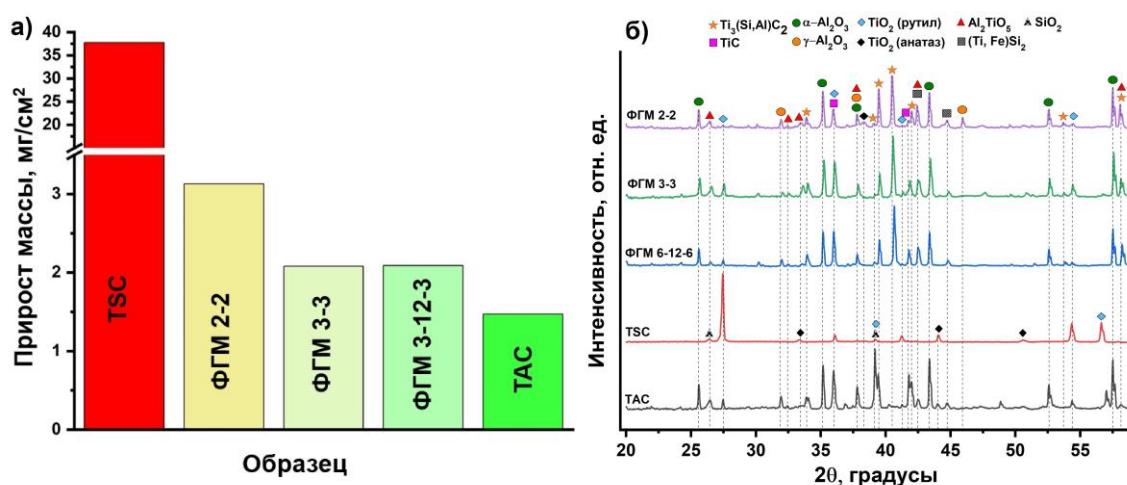


Рисунок 7 – Коррозионный привес ФГМ по сравнению с композиционными материалами на основе $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ и $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ после окисления на воздухе при температуре 1300°C в течение 5 ч

Микроструктурный анализ окисленных ФГМ подтвердил их высокую устойчивость к окислению на воздухе (рисунок 8 б). На поверхности всех ФГМ наблюдается рост тонкого верхнего слоя, состоящего из $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$, а также плотного и непрерывного слоя Al_2O_3 , что предотвращает дальнейшую диффузию кислорода в материал.

Важно отметить, что на поверхности функциональных материалов не выявлено микротрещин или отслоений. Толщина оксидных слоев составляет примерно $5,1 \pm 0,3$ мкм для ФГМ 2-2, $5,1 \pm 0,3$ мкм для ФГМ 3-3 и $4,9 \pm 0,2$ мкм для ФГМ 6-12-6. Различия в толщине оксидных слоев минимальны и близки к толщине оксидного слоя, образующегося на поверхности композиционного материала на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$.

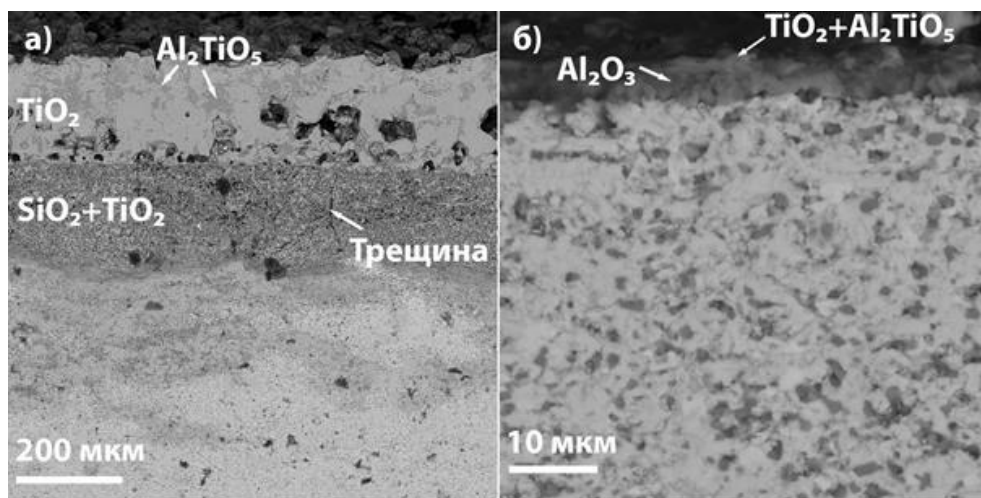


Рисунок 8 – СЭМ-изображения поперечного сечения окисленных композиционных материалов: (а) на основе $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$; (б) ФГМ 2-2

В заключении представлены основные результаты и выводы диссертационного исследования:

1. Получены высоконаполненные прекерамические бумаги на основе МАХ-фаз $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ с содержанием порошкового наполнителя 70, 80 и 90 мас. %.

2. Определены закономерности формирования структуры и фазового состава композиционных материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ в зависимости от параметров искрового плазменного спекания и содержания порошкового наполнителя в прекерамических бумагах. Показано, что наибольшее содержание МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ (до 86 об. %) наблюдается при температурах спекания, не превышающих 1250 °С. При повышении температуры спекания до 1350 °С происходит разложение МАХ-фазы с образованием TiC . Уменьшение содержания порошкового наполнителя в прекерамических бумагах с 90 мас. % до 80 и 70 мас. % приводит к интенсивному разложению МАХ-фазы за счет наличия большего количества свободного углерода, образовавшегося в результате термического разложения органических компонент бумаги. Увеличение температуры и снижение содержания наполнителя также приводит к увеличению пористости композиционных материалов.

3. Механические свойства композиционных материалов на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ имеют сильную зависимость от содержания МАХ-фазы и пористости. Композиционные материалы, имеющие в своем составе 86,4 об. % МАХ-фазы и пористость менее 1 % демонстрируют наибольшие значения прочности при изгибе и трещиностойкости, 980 ± 60 МПа и $5,4 \pm 1,0$ МПа·м^{1/2} соответственно. Микротвердость композиционных материалов изменяется в

зависимости от содержания вторичной фазы TiC и варьируется от 10,2 до 11,2 ГПа. Высокотемпературные испытания на изгиб показали, что композиционные материалы претерпевают переход механизма разрушения от хрупкого к вязкому при 900 °С.

4. Предложена методика создания функционально-градиентных материалов с различной архитектурой путем укладки прекерамических бумаг с порошковым наполнителем из МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C. Полученные функционально-градиентные материалы характеризуются градиентным изменением соотношения Al к Si по толщине материала. Изменение состава индивидуальных слоев обеспечивает послойное изменение твердости от 8,6 до 10,7 ГПа. Разработанные ФГМ обладают высокой прочностью при изгибе (более 600 МПа) за счет комплексных механизмов разрушения, связанных с отклонением и разветвлением трещин, расслоением, вытаскиванием зерен, образованием перегибов зерен МАХ-фазы.

5. Использование внешнего слоя из МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, обогащенной алюминием, повышает стойкость ФГМ к высокотемпературному окислению на воздухе при 1300 °С за счет образования на его поверхности плотного оксидного слоя Al_2O_3 . Полученные результаты демонстрируют перспективность применения функционально-градиентных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C в условиях высокотемпературного воздействия.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Preceramic paper-derived $Ti_3Al(Si)C_2$ -based composites obtained by spark plasma sintering / **D. G. Krotkevich**, E. B. Kashkarov, M. S. Syrtanov, T. L. Murashkina, A. M. Lider, S. Schmiedeke, N. Travitzky // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – No. 9. – P. 12221-12227. (Wos/Scopus)

2. Preceramic paper-derived $SiC_f/Ti_3Al(Si)C_2$ and SiC_f/Ti_3SiC_2 MAX-phase based laminates fabricated using spark plasma sintering / E. B. Kashkarov, N. S. Pushilina, M. S. Syrtanov, **D. G. Krotkevich**, I. Gotman, N. Travitzky // *Scripta Materialia*. – 2021. – V. 194. – P. 113696. (Wos/Scopus)

3. Formation of gradient porous composites from preceramic papers with Ti_3SiC_2 powder filler / Y. R. Mingazova, E. B. Kashkarov, M. S. Syrtanov, E. P. Sedanova, **D. G. Krotkevich**, N. Travitzky // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2021. – V. 1989. – No. 1. – P. 012031. (Wos/Scopus)

4. Laminated Ti_3SiC_2/Zr based composites obtained by spark plasma sintering / E. P. Sedanova, T. L. Murashkina, **D. G. Krotkevich**, Y. R. Mingazova, A. M. Lider,

N. Travitzky // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – V. 1989. – No. 1. – P. 012040. (Wos/Scopus)

5. High-temperature mechanical properties of preceramic paper-derived $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ composites obtained by spark plasma sintering / **D. G. Krotkevich**, E. B. Kashkarov, M. S. Syrtanov, E. P. Sedanova, Y. R. Mingazova, N. Travitzky // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – V. 1989. – No. 1. – P. 012007. (Wos/Scopus)

6. Functionally graded laminated composites fabricated from MAX-phase filled preceramic papers: Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance / E. B. Kashkarov, **D. G. Krotkevich**, Y. R. Mingazova, N. S. Pushilina, M. S. Syrtanov, A. M. Lider, N. Travitzky // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – V. 42. – No. 5. – P. 2062-2072. (Wos/Scopus)

7. Получение градиентных пористых материалов на основе МАХ-фаз из прекерамических бумаг / **Д. Г. Кроткевич**, Е. Б. Кашкаров, Ю. Р. Мингазова, А. М. Лидер, Н. Травицкий // Известия высших учебных заведений. Физика. 2022. Т. 65, № 12. С. 132-138. – 2022. (Wos/Scopus)

8. Spark plasma sintering of $\text{Nb}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2\text{-TiC}$ laminated composites / E. B. Kashkarov, **D. G. Krotkevich**, A. V. Abdulmenova, A. S. Ivashutenko, S. N. Perevislov, A. M. Lider, N. Travitzky // Materialia. – 2023. – V. 27. – P. 101673. (Wos/Scopus)

9. High-temperature mechanical properties of MAX-phase based functionally graded laminated composites fabricated from preceramic papers / **D. G. Krotkevich**, E. B. Kashkarov, M. G. Krinitsyn, N. Travitzky // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2023. – V. 2899. – No. 1. (Wos/Scopus)