

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный Исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Кроткевич Дмитрий Георгиевич

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

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Кашкаров Егор Борисович

ТОМСК – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературных данных, посвященных МАХ-фазам системы Ti-Si-Al-C и материалам на их основе.....	15
1.1 Структура МАХ-фаз.....	17
1.2 Получение МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C и материалов на их основе	18
1.3 Свойства МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C.....	27
1.3.1 Механические свойства	27
1.3.2 Высокотемпературные механические свойства МАХ-фаз.....	39
1.3.3 Коррозионные свойства и термическая стабильность материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C	43
1.4 Функциональные градиентные керамические материалы	48
1.5 Прекерамические бумаги.....	52
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	53
ГЛАВА 2. Материалы и методы для получения и исследования композиционных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C.....	55
2.1 Получение прекерамических бумаг	55
2.2 Искровое плазменное спекание материалов	56
2.3 Определение пористости и плотности.....	57
2.4 Анализ микроструктуры и фазового состава	58
2.5 Определение механических свойств.....	59
2.5.1 Измерение микротвердости методом Виккерса	59
2.5.2 Испытания на изгиб миниатюрных плоских образцов.....	59

2.5.3 Испытания на изгиб трехточечным методом.....	61
2.5.4 Определение трещиностойкости методом индентирования	62
2.6 Высокотемпературное окисление	63
ГЛАВА 3. Композиционные материалы $Ti_3Al(Si)C_2-TiC-Al_2O_3$, полученные искровым плазменным спеканием прекерамических бумаг.....	64
3.1 Структура и фазовый состав исходных прекерамических бумаг	64
3.2 Анализ кинетических кривых спекания прекерамических бумаг	66
3.3 Анализ влияния режимов спекания и содержания порошкового наполнителя в прекерамической бумаге на структуру и фазовый состав формируемых композиционных материалов	68
3.3.1 Структурно-фазовое состояние композиционных материалов.....	68
3.3.2 Микроструктура и элементный состав композиционных материалов	71
3.4. Механические свойства композиционных материалов	78
3.5. Высокотемпературные механические испытания на изгиб.....	82
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	84
ГЛАВА 4. Функциональные градиентные материалы на основе МАХ-фаз системы $Ti-Si-Al-C$, полученные путем искрового плазменного спекания прекерамических бумаг	86
4.1 Градиентные по составу функциональные материалы	86
4.1.1 Подготовка материалов. Формирование градиентной структуры.....	86
4.1.2 Микроструктура и фазовый состав	87
4.1.3 Анализ механических свойств функциональных градиентных материалов	91
4.1.4 Высокотемпературное окисление ФГМ на воздухе	96
4.5 Высокотемпературные испытания на изгиб.....	100

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
Список использованных источников	106
ПРИЛОЖЕНИЕ А	121

Введение

Актуальность темы. 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 M. Barsoum внесли большой вклад в область исследований МАХ-фаз, являясь при этом первопроходцами в данной тематике [1]. Данным коллективом было синтезировано большое количество ныне известных МАХ-фаз, проведены исследования их физико-механических и химических свойств [2]. 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 [3], широко освещены теоретические исследования МАХ-фаз [4, 5].

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 [6] в микро и макропористом виде [7], в том числе методом искрового плазменного спекания [8]. 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 [9] и V_2AlC [10]. 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 [11, 12], а также композитов на их основе [13, 14]. 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 [15-17], а также Zr-Al-C [18].

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 [19]. В опубликованных работах показана возможность получения керамических материалов из прекерамических бумаг с порошковым наполнителем SiC, Al_2O_3 , а также Ti_3SiC_2 [20, 21]. Описана перспективность прекерамических бумаг для создания керамических изделий сложных форм и для применения в 3D печати [22].

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 $Ti_3Al(Si)C_2$ 70, 80 и 90 мас. %. Изготовить композиционные материалы на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и вторичных фаз TiC и Al_2O_3 методом искрового плазменного спекания.
2. Установить закономерности изменения фазового состава, микроструктуры и механических свойств композиционных материалов на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ 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.

Объект исследования. Композиционные и функционально-градиентные материалы на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C, полученные путем искрового плазменного спекания прекерамических бумаг.

Предмет исследования. Закономерности формирования микроструктуры, фазового состава, механических свойств и влияние высоких температур на механические и коррозионные свойства композиционных материалов $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ - $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ и функциональных градиентных 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 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ 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 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ в высоконаполненных прекерамических бумагах. Установлено, что увеличение температуры спекания и уменьшение содержания порошкового наполнителя в прекерамической бумаге приводит к разложению МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ 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 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})_2$.

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, демонстрирующие 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. Твердость композиционных материалов измерялась по методу Виккерса. Прочностные характеристики были измерены при испытаниях при изгибе, 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 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ 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 $5,4 \pm 1,0$ МПа·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 металлматричных 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.

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. Представлены литературные данные по производству и применению прекерамических бумаг и функционально-градиентных материалов.

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

В третьей главе приведено описание результатов 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. Представлены закономерности изменения фазового и элементного состава и микроструктуры композиционных материалов в зависимости от режимов спекания. Приведены результаты анализа механических свойств композиционных материалов, в том числе при повышенных температурах.

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. Проведен комплексный анализ микроструктуры и фазового состава полученных материалов. Представлены результаты исследования механических свойств материалов, таких как предел прочности при изгибе, твердость, модуль упругости. Проведен анализ стойкости полученных материалов к высокотемпературному окислению. Также

представлены результаты измерения прочности при изгибе при повышенных температурах и фрактографических исследований.

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Кашкарову Е. Б. за помощь в определении тематики диссертационного исследования, а также за помощь в планировании исследования, обработке и интерпретации результатов. Автор также благодарит весь коллектив Отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Томского политехнического университета за неоценимую помощь в научных изысканиях автора. Автор выражает благодарность своим близким и родным за оказанную поддержку в процессе его становления как исследователя.

ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературных данных, посвященных МАХ-фазам системы Ti-Si-Al-C и материалам на их основе

Материалы, имеющие высокие механические показатели, коррозионную стойкость, в том числе и при повышенных температурах, представляют большой интерес для различных отраслей промышленности. Широкую область применения имеют газотурбинные двигатели, и не только в авиации и на транспорте, а также в стационарном исполнении для нефтяной, химической, нефтеперерабатывающей промышленности, в виде привода для насосов и компрессионных установок для природного газа, воздуха и т.д. Различные части газотурбинных двигателей могут изготавливаться из различных материалов, в зависимости от рабочих условий, а именно от механических нагрузок и температуры. В зависимости от расположения узла, будь это лопатка ротора турбины или компрессорная лопатка, температура использования может быть от 600 до 1200 °С. Компрессорная (менее горячая) часть может быть изготовлена из высокопрочных, коррозионностойких и мартенситных сталей, горячие же части, такие как: камера сгорания, турбина и, зачастую, различные корпусные и уплотнительные элементы изготавливаются из жаропрочных сплавов на основе никеля и кобальта [23]. Однако данные сплавы имеют относительно высокую плотность, 8 – 9 г/см³. В целом, материал для изготовления различных узлов таких изделий как газотурбинный двигатель должен соответствовать определенным физическим и механическим свойствам, которые включают в себя предел прочности, стойкость к окислению, трещиностойкость и т. д. Немаловажным фактором является легкость в обработке и формуемость используемых материалов. На сегодняшний день существуют попытки создания узлов двигателя из керамических материалов, однако ввиду низкой трещиностойкости керамики целесообразно использовать упрочненную волокнами керамику [24], что усложняет и удорожает процесс производства. В качестве перспективного материала для газотурбинных двигателей могут быть рассмотрены МАХ-фазы и композиты на их основе [25]. МАХ-фазы являются

привлекательными материалами для применения в термически- и коррозионно-агрессивных средах под действием механических нагрузок ввиду их высоких механических свойств [26-29], коррозионной стойкости [30, 31], способности к самозалечиванию [32-34] и возможности механической обработки. Ввиду высокой тепло- и электропроводности, материалы на основе МАХ-фаз привлекательны также в роли электродов и нагревательных элементов.

МАХ-фазы представляют собой термодинамически стабильные, тугоплавкие наноламинаты [35, 36], представляемые в общем виде формулой $M_{n+1}AX_n$, где М – переходный металл, А – элемент IIIA-IVA подгруппы периодической системы, Х – углерод, азот или бор [37-39] (Рисунок 1.1).

M-элемент A-элемент X-элемент																		18 VIIIA 8A	
1 IA 11A																	2 He Helium 4.003		
1 H Hydrogen 1.008	2 IIA 2A															10 Ne Neon 20.180			
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012															18 Ar Argon 39.948			
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305															18 Ar Argon 39.948			
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.933	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80		
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.905	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29		
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]		
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Uus Ununseptium [294]	118 Uuo Ununoctium [294]		

Рисунок 1.1 – Распределение элементов периодической таблицы, из которых были экспериментально получены МАХ-фазы [40]

Сочетая в себе преимущества керамик и металлов, МАХ-фазы имеют высокую температурную и коррозионную стойкость, прочность, стойкость к термическому удару, высокую электро- и теплопроводность, поддаются механической обработке. Особый интерес к МАХ-фазам начал проявляться с 2000 года, когда научный коллектив в Дрексельском университете под руководством М. Barsoum и Т. El-Raghy синтезировали первые объемные образцы МАХ-фаз методом горячего изостатического прессования (ГИП) мелкодисперсных

порошков [41]. На текущий момент синтезировано множество МАХ-фаз различных систем: Cr_2AlC [42, 43], Cr_2GeC [44], Ti_2AlC [45-47], Ti_2AlN [48, 49], Ti_3SiC_2 [50-52], Ti_3GaC_2 [53], Zr_3SnC_2 [54], Zr_3AlC_2 [55, 56], Ti_3AlC_2 [50, 57-59] и др. Особый интерес к МАХ-фазам также вызван возможностью производить из них двухмерные МХ карбиды [60, 61], с уникальными свойствами, путем вытравливания А элемента. Таким образом, обширное семейство МАХ-фаз и материалов на их основе имеют большой потенциал применения в множестве направлений, при этом варьируя состав и структуру МАХ-фаз можно достичь нужных свойств для достижения поставленных задач.

1.1 Структура МАХ-фаз

МАХ-фазы принято разделять на несколько классов в зависимости от их стехиометрического состава, исходя из общей формулы для соединений МАХ-фаз, $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, при n равному 1-3 существует три класса МАХ-фаз: 211, 312 и 413. Однако, помимо классов 211, 312 и 413 были синтезированы более высокие классы, такие как 514, например, твердорастворная МАХ-фаза $(\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25})_5\text{AlC}_4$ [62]. При этом все классы МАХ-фаз имеют одинаковую кристаллическую структуру – $\text{R}\bar{6}3/\text{mmc}$, и образованы октаэдрами M_6X , разделенными слоями А. В классе МАХ-фаз 211 присутствуют два слоя M_6X , в классе 312 – 3 в классе 413 – 4 (Рисунок 1.2).

Для классов 312 и 413 характерно наличие полиморфизма. Полиморфные превращения могут быть вызваны механическим воздействием. Так при утонении образцов для просвечивающей электронной микроскопии у МАХ-фаз Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 и Ti_3AlC_2 может происходить полиморфное превращение, вызванное смещением А-слоев относительно друг друга [63, 64]. В работе [65] также наблюдали трансформацию фазы Ti_3GeC при высоких растягивающих напряжениях. Термическое воздействие также может выступать фактором, приводящим к полиморфным превращениям [66], однако экспериментально не наблюдалось [67].

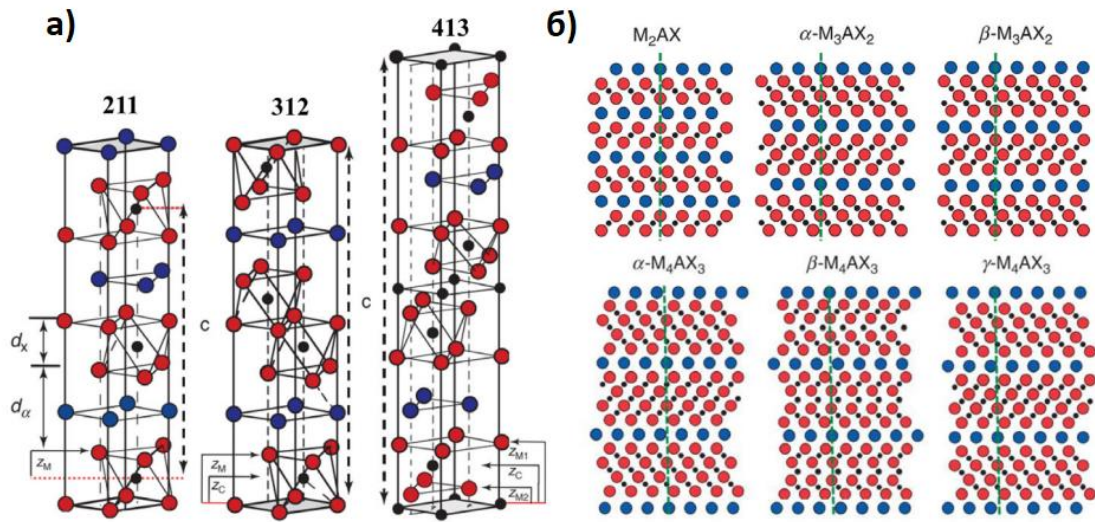


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура МАХ-фаз класса 211, 312 и 413
(а). Схематичное изображение плоскости (11-20) и явления полиморфизма для
МАХ-фаз класса 312 и 413 (б) [2]

Большое количество научных трудов посвящено МАХ-фазам системы Ti-Si-Al-C 211 и 312 классов, таким как Ti_2AlC , Ti_3AlC , Ti_3SiC_2 , в том числе и твердорастворным $Ti_3(Al, Si)C_2$. Возможность образования практически неограниченных твердых растворов также является одной из уникальных особенностей МАХ-фаз, причем твердые растворы могут образовываться в М, А и Х слоях. МАХ-фазы системы Ti-Si-Al-C перспективны вследствие того, что имеют крайне малую плотность ($\sim 4,5 \text{ г/см}^3$), что значительно расширяет сферу их применения.

1.2 Получение МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C и материалов на их основе

Основным методом получения МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C является реакционное спекание такими методами как: горячее прессование (ГП), горячее изостатическое прессование (ГИП), искровое плазменное спекание (ИПС), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Метод горячего прессования широко распространен для получения плотных образцов МАХ-фаз с высокой степенью чистоты [39, 68, 69]. В этом процессе исходный порошок помещается в графитовую пресс-форму и подвергается одноосному сжатию между двумя графитовыми пуансонами, за которым следует термическая обработка в атмосфере инертного газа или в вакууме. Давление поддерживается в течение всего термического цикла, и его максимальное значение зависит от характеристик используемого графита и обычно ограничивается 50 МПа. При температурах в пределах 1000-1200 °С для синтеза могут применяться меньшие давления (5-10 МПа). При более высоких температурах целесообразно использовать более высокие давления (до 50 МПа) с целью большего уплотнения образца. Максимальные температуры при выдержке обычно лежат в диапазоне от 1200 до 1700 °С [39, 2, 70], при скорости нагрева до 20 °С/мин и времени изотермической выдержки до 10 часов. Результатом данного технологического процесса являются плотные образцы с крупными зернами (более 10-20 мкм), ориентированными перпендикулярно к направлению приложенного давления. В работе [71] была получена серия образцов Ti_3AlC_2 методом ГИП при температурах от 1150 до 1450 °С, времени спекания 4, 8 и 16 часов с различными содержаниями исходных порошков Ti, Al и C. Оптимальным оказалось соотношение 3:1,1:1,8 (Ti:Al:C) при температуре 1400 °С и времени спекания 8 и 16 часов. При таких режимах образуется минимальное количество вторичных фаз, в первую очередь бинарного карбида TiC, а также Al_2O_3 . Микроструктура МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , полученной при данных режимах, представлена на рисунке 1.3.

Плотность МАХ-фазы составила 4,2 г/см³, процесс ГИП проходил при 60 МПа, при этом образцы перед спеканием были запрессованы при комнатной температуре при давлении 300 МПа. Размер зерна при таких режимах спекания составил 20-30 мкм в ширину (рисунок 1.3 а). На рисунке 1.3 (б), демонстрирующем поверхность разрушения МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , отчетливо видна ламеллярная структура композитов.

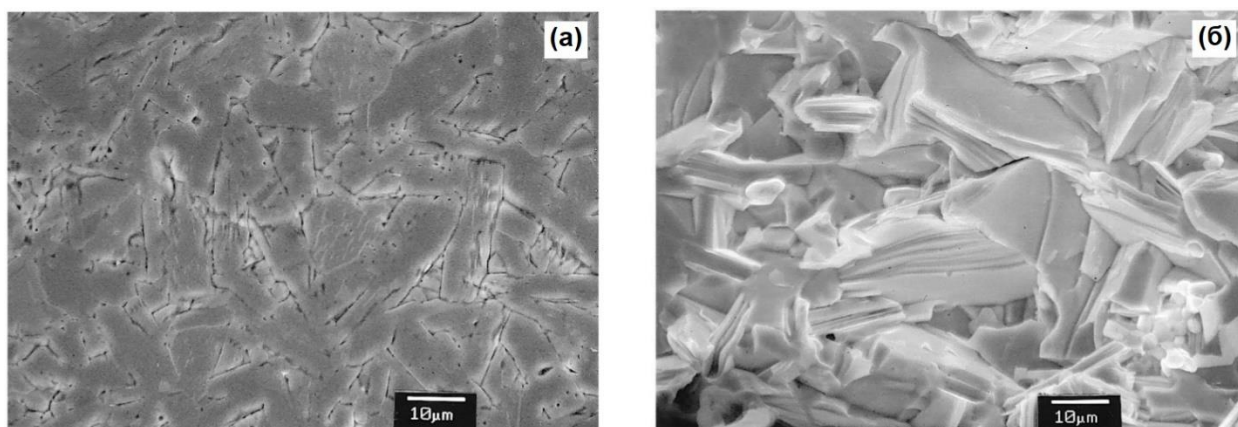


Рисунок 1.3 – Микроструктура МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , полученной методом ГИП при соотношении порошков $\text{Ti}:\text{Al}:\text{C}$ 3:1,1:1,8, температуре спекания 1400 °С, (а) – внешняя поверхность, (б) – поверхность разрушения [71]

Для получения беспримесного и плотного Ti_3AlC_2 в работе [72] был предложен *in situ* метод горячего прессования. Данный метод предполагает горячее прессование при 1500 °С и 25 МПа в течение 5 минут, с последующим отжигом при 1200 °С в течение 20 минут. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) показано, что синтезированная МАХ-фаза не содержит каких-либо примесей. В работе подробно описан механизм образования Ti_3AlC_2 из порошков Ti , Al и C (графита). По предложенному механизму, порошок Al плавится при 660 °С, и частицы Ti , покрытые расплавленным Al , образуют интерметаллиды Ti-Al , такие как TiAl и Ti_3Al , при температуре около 740 °С. Дальнейшая диффузия углерода в интерметаллидах Ti-Al при повышенных температурах приводит к образованию карбидов Ti_2AlC , Ti_3AlC и TiC . При более высокой температуре между этими образовавшимися карбидами и непрореагировавшим графитом происходит реакция с образованием Ti_3AlC_2 . Следовательно, для синтеза МАХ-фазы Ti_3AlC_2 возможно использование таких исходных материалов, как Ti_2AlC и TiC , Ti_3AlC и графит, или Ti_3Al и графит. В работе [73] разработали двухэтапный метод получения керамики на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Первый этап предполагал использование Ti , Al и C в качестве сырья для синтеза порошков Ti_3AlC_2 методом СВС. Затем, во втором этапе, полученные порошки подвергались горячему

прессованию при температуре 1400 °C и давлении 5 МПа в течение 2 часов. В работе [74] была синтезирована высокочистая МАХ-фаза Ti_3AlC_2 из смеси порошков 2TiC/Ti/Al/0,2Si методом горячего прессования при температуре 1300-1500 °C и давлении 30 МПа в течение 2 часов (рисунок 1.4).

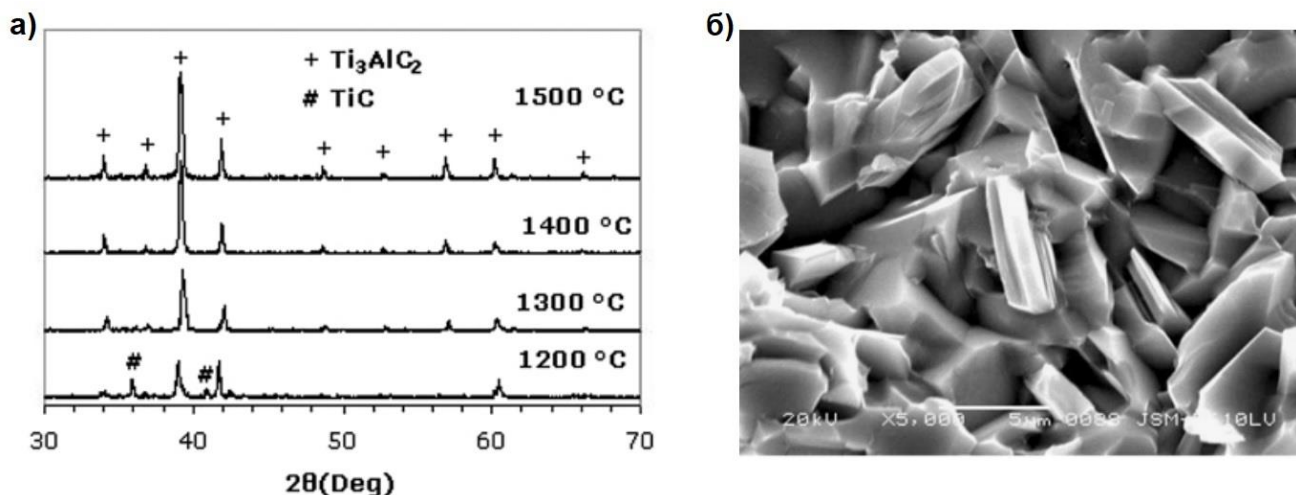


Рисунок 1.4 – Дифрактограммы, полученные при различных температурах спекания (а) и микроструктура излома МАХ-фазы Ti_3AlC_2 (б), полученной при спекании смеси 2TiC/Ti/Al/0,2Si при 1500 °C и давлении 30 МПа [74]

В работе [75] использовали Ti, Al_4C_3 и активированный уголь для синтеза Ti_3AlC_2 методом горячего прессования. Успешно получить практически однофазную МАХ-фазу Ti_3AlC_2 удалось из порошковой смеси 3Ti/1,1Al/1,8C [76] методом СВС, при этом образец МАХ-фазы подвергся последующему сжатию при давлении 28 МПа, что позволило получить материал с 95 % плотностью от теоретической. В работе [77] было показано, что уменьшить время спекания и температуру при ГП возможно при использовании смеси порошков TiC_x ($x=0,6$)/Al.

Чистота синтезированной МАХ-фазы сильно зависит от молярного соотношения исходных реагентов и режимов спекания. Однако, практически во всех работах синтез происходит в условиях избытка Al и недостатка C. Избыток Al необходим ввиду частичного испарения Al в процессе синтеза.

Увеличить чистоту спекаемых МАХ-фаз возможно, применив два следующих метода: оптимизацию температуры спекания, что следует из

вышесказанного, и добавление спекающих добавок. При этом оптимизация температуры позволяет получить не только особо чистые МАХ-фазы [70], но и способствует формированию МАХ-фаз более высокого порядка [78-80]. Использование различных добавок также может предотвращать появления нежелательных вторичных фаз при спекании [81]. Например, в работе [82] был получен практически однофазный Ti_3AlC_2 при добавлении олова (Sn). Олово в таком случае выполняет две функции: во-первых, благодаря его низкой температуре плавления ($231,8^\circ\text{C}$) может образовываться жидкая фаза, способствующая предварительной реакции исходных материалов; во-вторых, Sn может предотвращать испарение Al и тем самым расширять диапазон температур для синтеза МАХ-фазы [82] (рисунок 1.5).

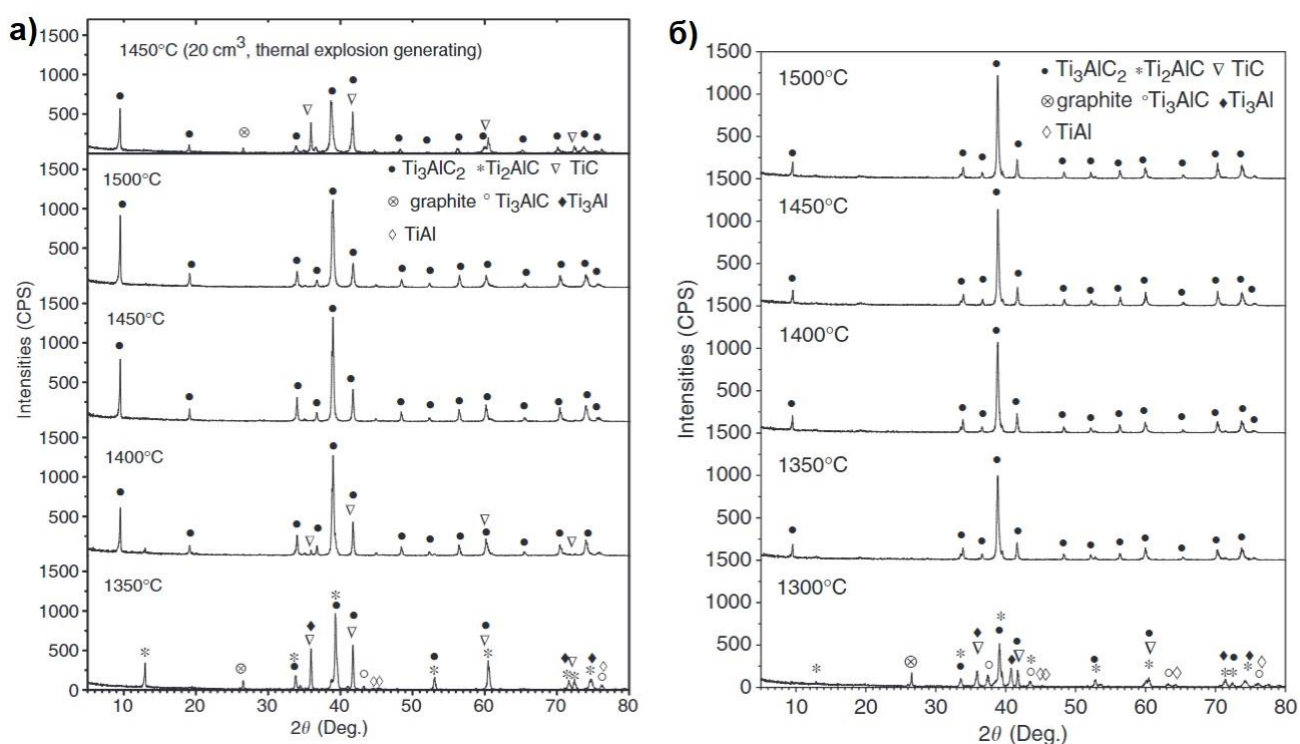


Рисунок 1.5 – Результаты дифракционных исследований синтезированных МАХ-фаз Ti_3AlC_2 из различных смесей реагентов: $\text{Ti:Al:C} = 3:1,1:1,8$ (а), $\text{Ti:Al:C:Sn} = 3:1,1,8:0,2$ (б) [82]

Добавки также могут способствовать формированию определенной стехиометрии МАХ-фазы. Например, в работе [83] использовали Fe в качестве добавки для синтеза Ti_3SnC_2 . Было обнаружено, что Fe реагирует с Sn при температуре около 510 °C, образуя соединение Fe_xSn_y . Fe_xSn_y вновь плавится при 1060 °C и высвобождает Sn, что способствует образованию Ti_3SnC_2 . При этом промежуточные фазы, включая TiC и Ti_2SnC , и/или Ti_5Sn_3 , растворяются в жидкой фазе (Fe+Sn). Процесс подготовки образцов для ИПС аналогичен методике, применяемой при горячем прессовании, с основным различием в термическом цикле. В методе ИПС возможно использовать более высокие скорости нагрева (50-200 °C/мин) и более короткое время выдержки (<10 минут) [84], чем горячее прессование, что позволяет получить материалы с мелкозернистой структурой. Кроме того, можно использовать температуры ниже, поэтому плотные образцы получаются в диапазоне 1100-1400 °C [85, 42, 49, 86]. Как правило, спеченные образцы представляют собой диски с высотой 4-5 мм и диаметром от 20 до 30 мм. Основным преимуществом метода ИПС является уплотнение МАХ-фаз с возможностью контроля особенностей микроструктуры, с возможностью получения мелкозернистых материалов (<10 мкм), а также крупнозернистых. Тем не менее, основным ограничением метода ИПС является геометрия создаваемых образцов.

В исследованиях, опубликованных в работе [86], была получена МАХ-фаза Ti_2AlC высокой чистоты методом ИПС из смеси порошков с избыточным количеством алюминия ($2Ti/1,2Al/C$) при 1100 °C и 30 МПа в течение 1 часа. Используя порошки $TiC/Ti/Al$ в качестве исходных материалов, также была синтезирована МАХ-фаза Ti_3AlC_2 и изучено воздействие кремния и олова на синтез Ti_3AlC_2 методом ИПС [87, 88].

На рисунке 1.6 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных из смеси компонентов $2TiC+1Ti+1Al+0,2Si$ [87]. По данным рентгеновской дифракции для образца, спеченного при 1150 °C, характерно присутствие слабовыраженных рефлексов TiC и Al_3Ti . Для образцов, спеченных

при температурах 1200 и 1250 °С, наблюдалась только фаза Ti_3AlC_2 . При достижении температуры 1300 °С можно наблюдать появление рефлекса TiC , что свидетельствует о разложении МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

В работах [89-92] были проведены исследования по получению Ti_3AlC_2 из различных исходных смесей с использованием метода ИПС. Были использованы разнообразные комбинации исходных материалов, включая $\text{Ti}/\text{Al}_4\text{C}_3/\text{TiC}$, $\text{Ti}/\text{Al}/\text{TiC}$, $\text{TiH}_2/\text{Al}/\text{TiC}$, $\text{Ti}/\text{Al}/\text{C}$, для получения МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

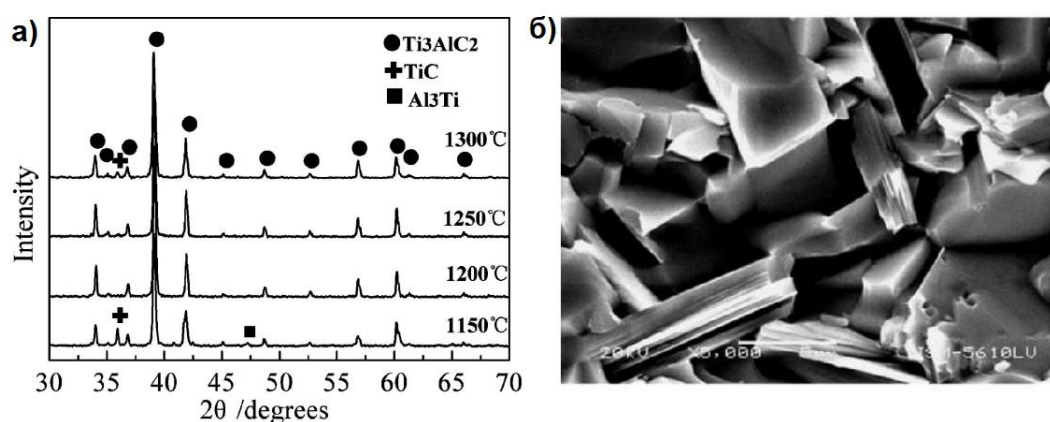


Рисунок 1.6 – Результаты рентгеновской дифракции (а) и СЭМ изображение микроструктуры МАХ-фазы Ti_3AlC_2 (б), полученной спеканием смеси $2\text{TiC}+1\text{Ti}+1\text{Al}+0,2\text{Si}$ методом СПС при 1250 °С [87]

На рисунке 1.7 приведена микроструктура образцов, полученных в работе [56] при различных температурах методом ИПС. Как видно из рисунка 1.7 (а), при 1200 °С микроструктура состоит из пластинчатых зерен. Размер зерен составляет от 5 до 20 мкм в длину и от 2 до 4 мкм в ширину. При повышении температуры спекания до 1250 °С микроструктура по-прежнему представлена пластинчатыми зернами, размер которых варьируется от малых (менее 10 мкм) до крупных, длиной 20-50 мкм и шириной от 2 до 4 мкм. При повышении температуры спекания до 1300 и 1350 °С микроструктура не изменяется, однако отмечено укрупнение некоторых зерен. Как показано на рисунке 1.7 (в) и (г), длина некоторых зерен достигает 80

мкм (1300 °C) и 90 мкм (1350 °C), при этом большинство зерен остаются размером 20-50 мкм.

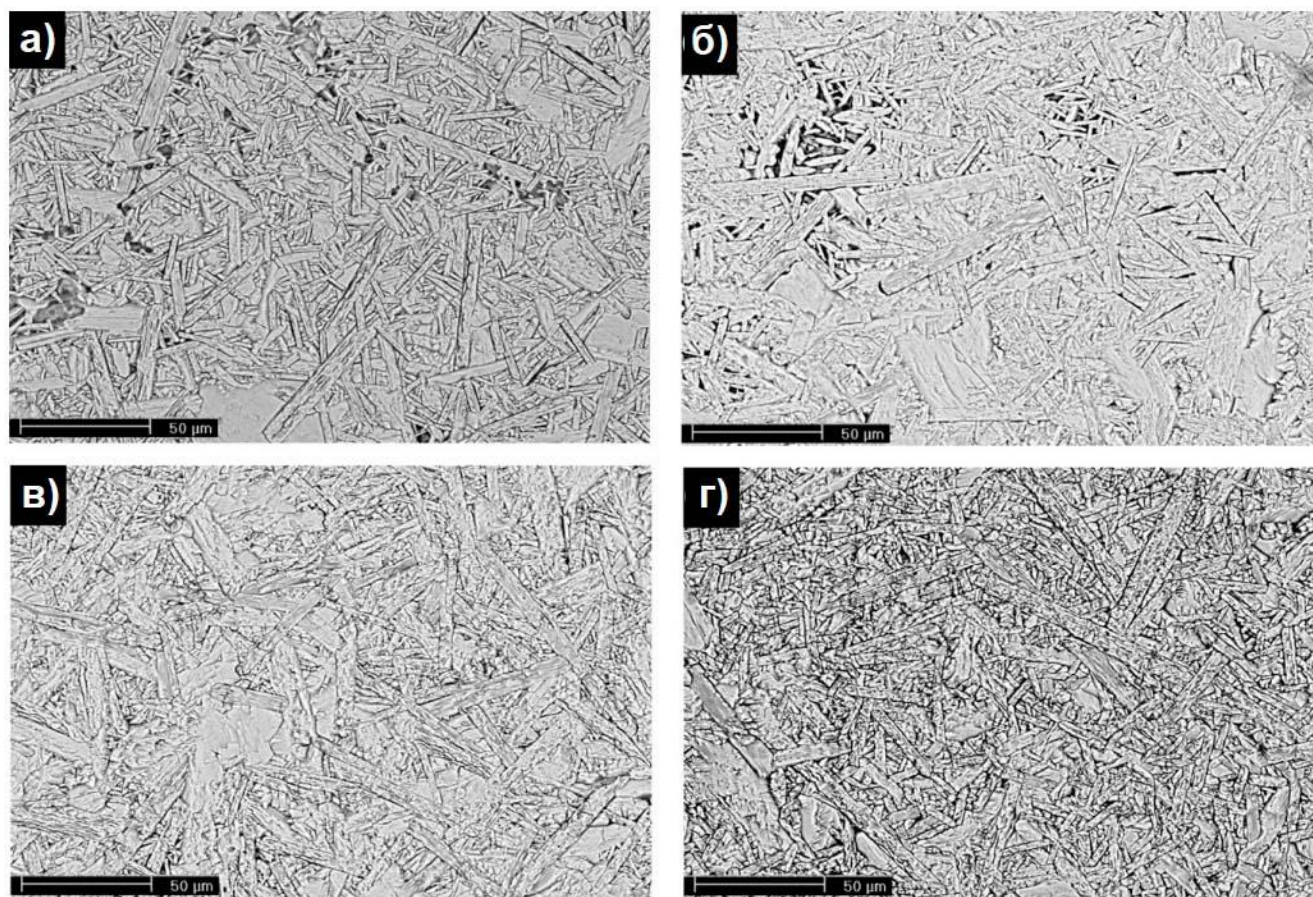


Рисунок 1.7 – Микроструктура МАХ-фаз Ti_3AlC_2 , полученных при 1200 °C (а), 1250 °C (б), 1300 °C (в), 1350 °C (г) в течение 15 мин [89]

На рисунке 1.8 представлены дифрактограммы образцов, которые были получены путем искрового плазменного спекания в интервале температур от 1200 до 1450 °C в течение 15 минут. При температуре спекания 1200 °C наблюдается наличие рефлексов, свидетельствующих о присутствии фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , в то время как интенсивность рефлекса TiC остается невысокой. При спекании образцов в диапазоне 1250-1350 °C, рефлекс, соответствующий фазе Ti_2AlC , более не наблюдается, на дифрактограмме отмечено присутствие только фазы $Ti_3Al(Si)C_2$. При дальнейшем увеличении температуры спекания относительная интенсивность рефлекса фазы TiC увеличивается, что свидетельствует о ее количественном

увеличении. При достижении температуры 1450 °С на дифрактограмме был отмечен только рефлекс TiC. При увеличении температуры спекания свыше 1400 °С было отмечено образование жидкой фазы в процессе спекания, вероятнее всего обусловленное формированием интерметаллических соединений системы Ti-Al. Также по результатам дифракционного исследования при температуре спекания 1400 °С был отмечен сдвиг рефлексов МАХ-фазы в сторону меньших углов, что также может свидетельствовать об частичном разложении МАХ-фазы при данной температуре.

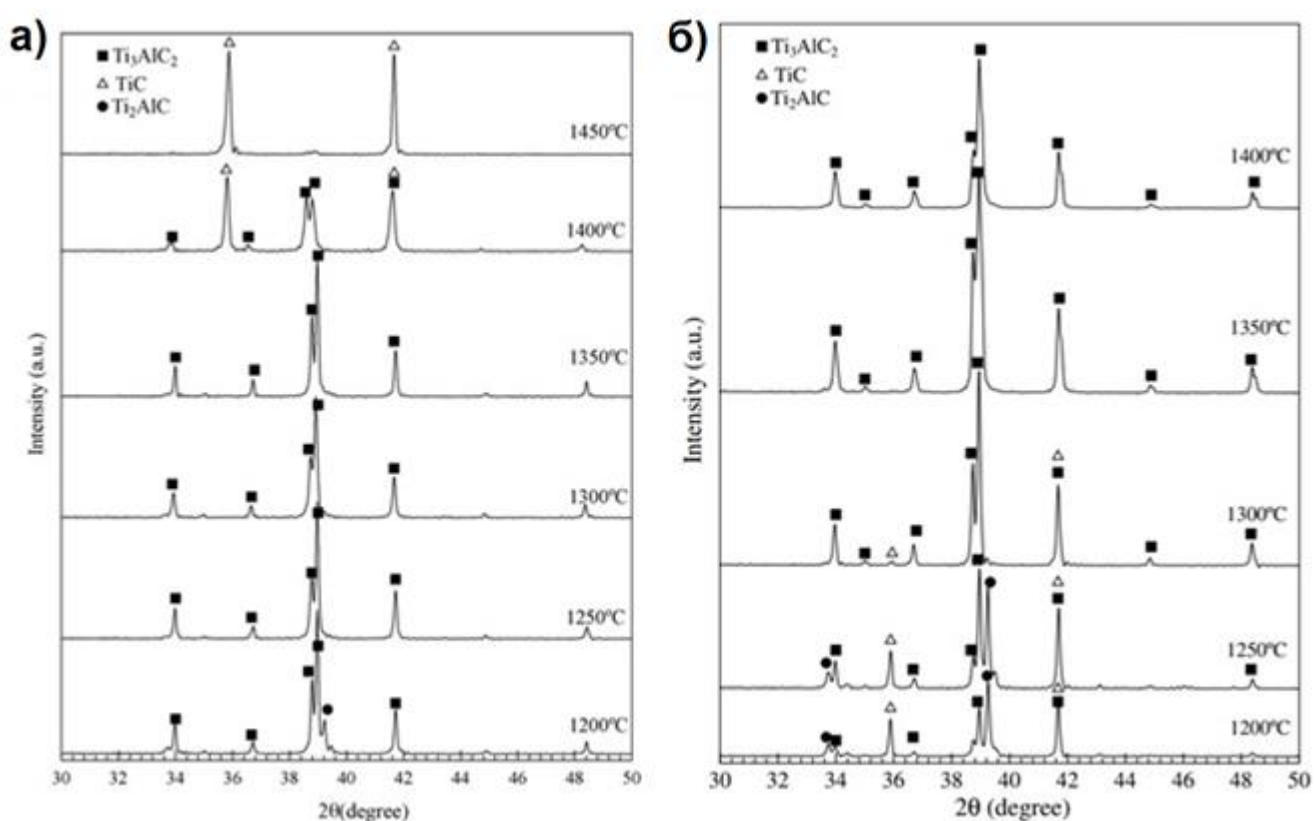


Рисунок 1.8 – Дифрактограммы МАХ-фаз Ti_3AlC_2 , спеченных при различных температурах из смесей Ti/Al/C (а) [89] и $\text{TiH}_2/\text{Al}/\text{TiC}$ (б) [90]

В работе [93] была успешно синтезирована МАХ-фаза Ti_3AlC_2 , используя метод механического легирования и последующего искрового плазменного спекания. В работе было продемонстрировано, что, применяя данный подход,

возможно получить МАХ-фазу Ti_3AlC_2 с содержанием TiC менее 1 мас. % при температуре 1050 °С.

Для получения МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в работе [94] использовались смесь порошков $3\text{Ti}/\text{SiC}/\text{C}/0.15\text{Al}$. Синтез проводился методом ИПС при температурах от 1050 °С до 1450 °С. Наибольшее количество МАХ-фазы Ti_3SiC_2 было получено при температуре синтеза 1250 °С и составило 98,5 мас. %. Было отмечено формирование вторичных фаз, таких как Ti_5Si_3 и TiC .

1.3 Свойства МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C

1.3.1 Механические свойства

Механические свойства МАХ-фаз, включая систему Ti-Si-Al-C, подвержены воздействию различных факторов, и их понимание является ключевым для разработки и применения этих материалов в различных областях. Среди важных факторов, влияющих на механические свойства МАХ-фаз, следует выделить химический состав. Варьирование элементов в МАХ-фазах может влиять на жесткость, прочность и другие механические свойства материала. Также важное значение имеет размер зерна. Мелкозернистые структуры обычно обладают более высокой прочностью и жесткостью, чем крупнозернистые. Контроль размера зерна является важным аспектом для оптимизации механических свойств производимого материала. В таблице 1.1 представлены основные механические свойства для некоторых МАХ-фаз и других керамических материалов для сравнения.

МАХ-фазы характеризуются высокими значениями модуля Юнга, которые могут достигать 340 ГПа, что сопоставимо с некоторыми керамиками (таблица 1.1). При этом стоит отметить, что в отличие от других керамических материалов, МАХ-фазы демонстрируют значительно меньшую твердость. Плотность МАХ-фаз также может быть сопоставлена с традиционными керамиками, особенно титансодержащих МАХ-фаз и МАХ-фаз класса 211. МАХ-фазы также имеют высокие значения трещиностойкости, а именно критический коэффициент

интенсивности напряжений первого рода, которые могут достигать значения $7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ в отличие от других керамик, например Al_2O_3 с трещиностойкостью $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ [98]. Прочность при изгибе МАХ-фаз также находится на высоком уровне и может достигать более 600 МПа. Высокие прочностные характеристики связаны с уникальным строением МАХ-фаз, а именно с их слоистой структурой и наличием слабой связи в А-слоях МАХ-фазы.

Таблица 1.1 – Механические свойства МАХ-фаз и некоторых керамических материалов

Соединение	Модуль Юнга, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Твердость, ГПа	Плотность, г/см ³
Ti_3SiC_2 [95, 96, 97]	340	600	4	4,52
Ti_3AlC_2 [96, 98]	297	320	3,5	4,2
Ti_2AlC [95, 96]	277	275	2,8	4,1
Ti_3GeC_2 [95, 96]	343	-	5	5,02
Cr_2AlC_2 [95, 99]	288	378	5,2	5,24
SiC [98]	415	356	32	3,21
Si_3N_4 [98]	300	700	15,5	3,17
Al_2O_3 [98]	416	380	15	3,95

В слоистых твердых материалах, таких как МАХ-фазы, слюда, лед и графит, наблюдается некоторая анизотропия в пластических свойствах ввиду отсутствия как минимум пяти независимых систем скольжения, необходимых для развития изотропной пластической деформации. В результате этого, при нагружении слоистых поликристаллических образцов из такого рода материалов непременно возникают значительные внутренние напряжения и неравномерные напряженные состояния [100]. Зерна, находящиеся в благоприятном для деформации положении,

начинают деформироваться путем скольжения дислокаций вдоль базальной плоскости, что быстро передает нагрузку на зерна, которые не находятся в благоприятной ориентации относительно приложенного напряжения. Важным следствием пластической анизотропии является формирование полос перегиба в зернах МАХ-фаз (рисунок 1.9 [95])

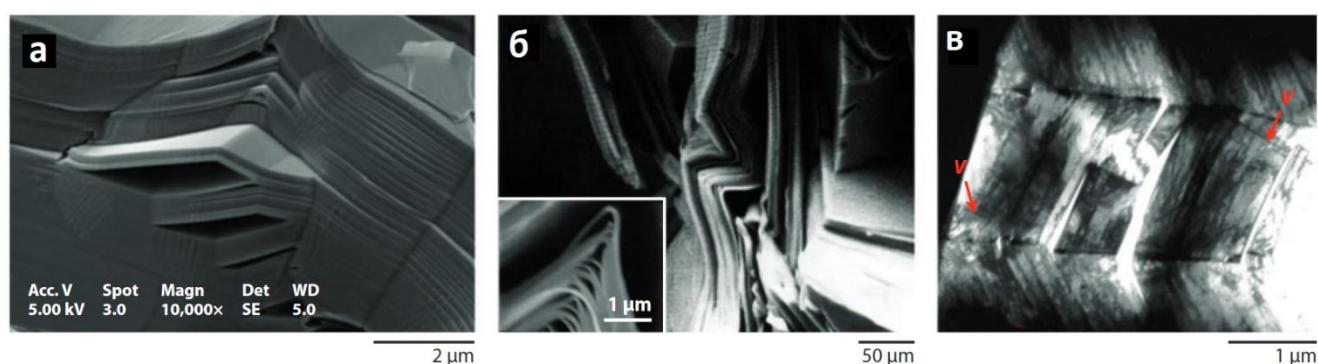


Рисунок 1.9 – Типичные изображения полос перегиба при различных масштабах: (а) Ti_3SiC_2 при сдвигающих механических нагрузках [101]; перегибы и расслоение зерен МАХ-фазы Ti_3SiC_2 (б) [102]; и увеличенное изображение полосы перегиба с большим углом разориентации (в) [103]

Формирование полос перегиба связано с движением дислокаций в базальных плоскостях зерен МАХ-фазы. Последнее вызывает их накопление, что ведет к короблению зерна. Данный процесс является энергозатратным и способствует поглощению большого количества энергии при деформации МАХ-фаз. Очевидно, что данный процесс анизотропен и зависит от взаимной ориентации приложенного напряжения и базальной плоскости МАХ-фазы. Схематичное представление формирования полосы перегиба изображено на рисунке 1.10 (а). При механическом воздействии на зерно МАХ-фазы дислокации с разным знаком двигаются в разные стороны по базальным плоскостям и формируют две дислокационные стенки, которые являются границами перегиба. Возникновение полосы перегиба происходит при благоприятных условиях, а именно при определенных углах между прикладываемым напряжением и базальной плоскостью (рисунок 1.10 б)

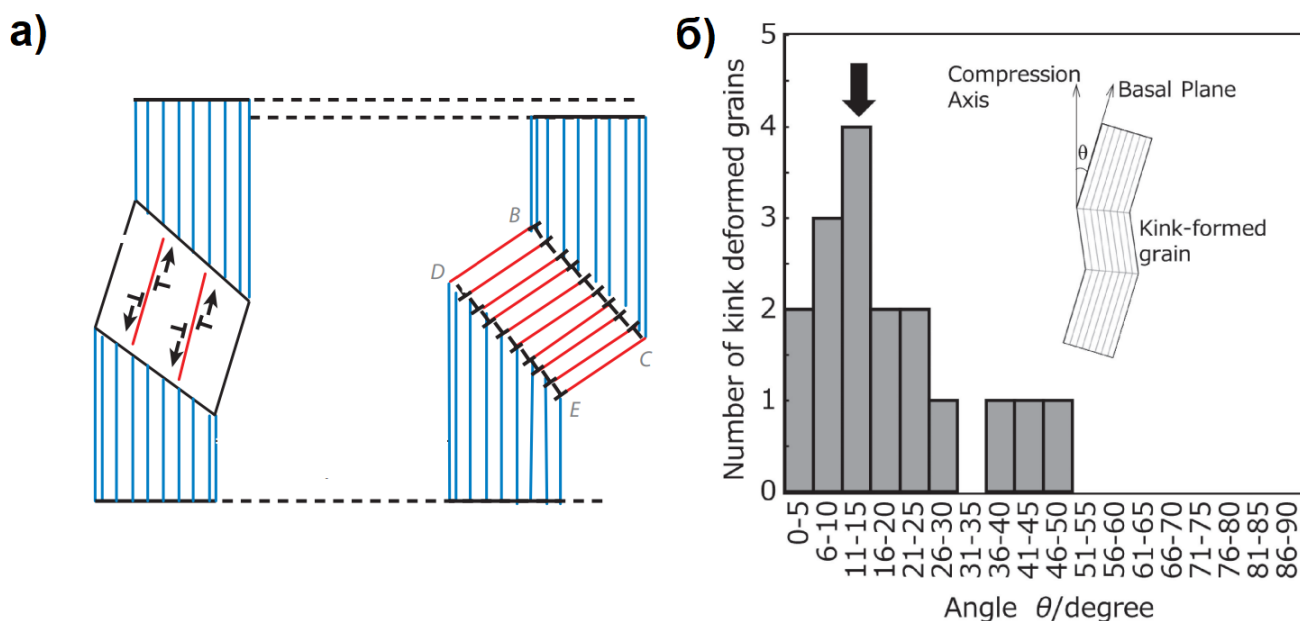


Рисунок 1.10 – Схематичное изображение формирования полос перегиба в зернах МАХ-фаз (а) [95], распределение количества зерен претерпевших формирование полос перегиба при одноосном сжатии в зависимости от угла между приложенной силой и базальной плоскостью (б) [104]

Образец высокотекстурированной МАХ-фазы Ti_3SiC_2 с размером зерна около 2 мм, подверженный механическим испытаниям на сжатие, продемонстрировал высокую анизотропию механических свойств в зависимости от направления приложенной нагрузки [105]. При ориентации базальной плоскости, позволяющей осуществлять скольжение при приложении давления, прочность образцов составила около 200 МПа (Рисунок 1.11 а), при этом деформация осуществляется путем формирования полос сдвига. Если же разместить образец таким образом, что плоскости скольжения будут параллельно прикладываемой нагрузке, то прочность возрастает до значений 230 – 290 МПа. В таком случае деформация осуществляется, в том числе, путем формирования полос перегиба и расслоения зерен МАХ-фазы. На рисунке 1.11 (б) отчетливо видно возникновение данных уникальных механизмов разрушения МАХ-фаз, а именно коробление зерен, что особенно хорошо видно на краях образца.

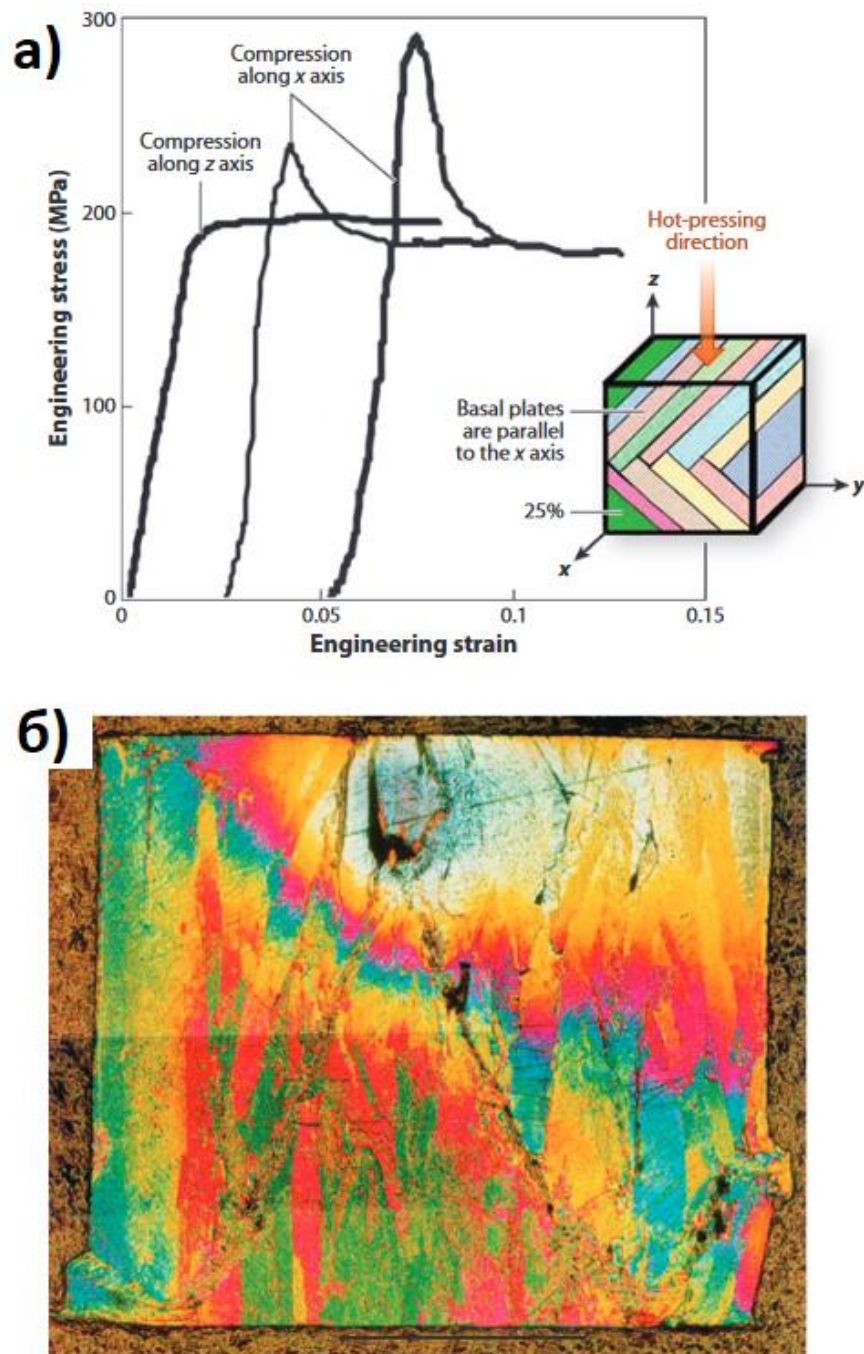


Рисунок 1.11 – Кривые деформации для образца МАХ-фазы Ti_3SiC_2 при различной ориентации приложенной механической нагрузки относительно базальных плоскостей (а); изображение оптической микроскопии образца после испытаний при ориентации приложенной нагрузки параллельно базальным плоскостям МАХ-фазы (б) [105]

Создание различных композитных структур позволяет значительно улучшить механические характеристики материалов на основе МАХ-фаз. Упрочнение можно осуществить путем введения различных частиц. Например, в работе [80] в качестве упрочняющих частиц был использован TiB_2 . Композиты были получены методом ИПС при $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин при давлении 50 МПа. Авторам удалось получить двухфазную систему, состоящую из фазы Ti_3SiC_2 и TiB_2 (рисунок 1.12 а). Количество упрочняющих частиц TiB_2 варьировалось от 5 до 15 мас. %, распределение упрочняющих частиц было равномерно по всему композиту (рисунок 1.12 б). Влияние добавки TiB_2 оценивалось путем измерения износостойкости образца методом шар-диск при использовании шарика из карбида вольфрама. При содержании TiB_2 15 мас. % ширина дорожки износа была значительно меньше (рисунок 1.12 в). Также, большее содержание частиц TiB_2 приводило к формированию более гладкой и менее загрязненной поверхности композита (рисунок 1.12 г). Отсутствие загрязнения на образце с большей долей TiB_2 авторы связывают с большей теплопроводностью данного материала, что обеспечивает более эффективный отвод тепла от поверхности образца, тем самым снижая термическое воздействие на образец. В случае других образцов, ввиду нагрева поверхности происходит одновременный процесс разрушения поверхности и ее окисления, и как следствие, поверхность загрязняется продуктами окисления, такими как TiO_2 и Al_2O_3 . Добавление различных фаз и создание композиционных материалов позволяет значительно изменять физические и механические свойства МАХ-фаз на основе системы Ti-Si-Al-C.

В работе [106] были получены композиты $Ti_3AlC_2 - Al_2O_3 - TiAl_3$. В такой многофазной системе было обнаружено несколько механизмов, увеличивающих прочность композитов, связанных с распространением трещин (рисунок 1.13). Синтезированные композиты были получены из смеси порошков TiC и TiO_2 , в которую затем путем инфильтрации из расплава был добавлен Al . Из данной работы видно, что, используя реакционное спекание, возможно получить композит, состоящий из таких фаз и соединений, которых не было в начальной композиции.

При этом соединение матрицы и упрочняющих фаз образуется в процессе термической обработки. После проведения испытаний при изгибе, в композитах наблюдается разветвление трещин и их отклонение, как показано на рисунке 1.13.

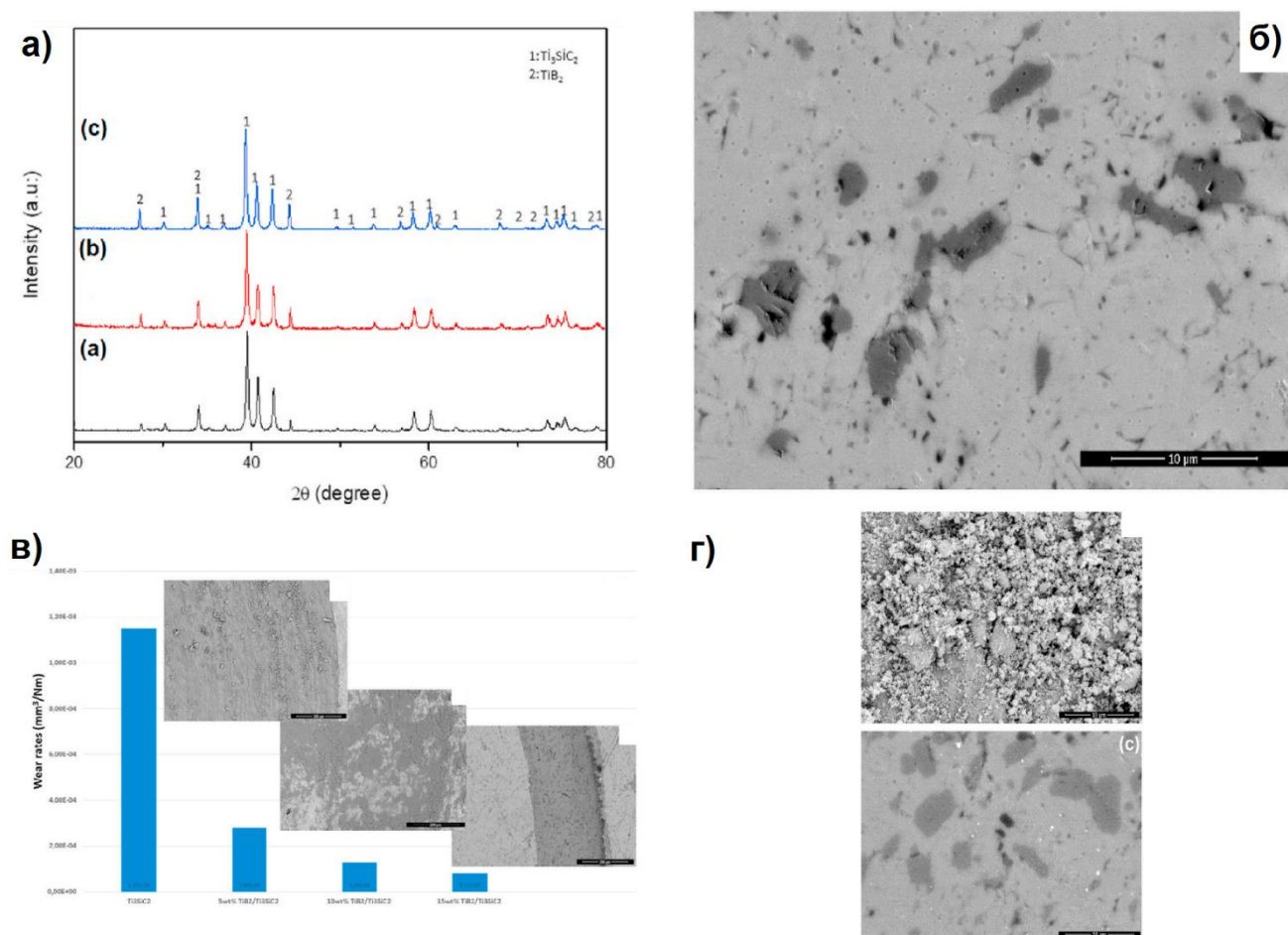


Рисунок 1.12 – Дифрактограммы композитов Ti_3SiC_2 – TiB_2 с различной долей TiB_2 , сверху вниз: 15 вес. %, 10 вес. %, 5 вес. % (а); Микроструктура композита Ti_3SiC_2 – 10 вес. % TiB_2 (б); результаты испытаний на износостойкость для трех видов композитов, показаны дорожки износа после испытаний, слева направо: 5 вес. %, 10 вес. %, 15 вес. % TiB_2 (в); СЭМ изображение области износа для композита Ti_3SiC_2 – 5 вес. % TiB_2 сверху и Ti_3SiC_2 – 15 вес. % TiB_2 снизу (г) [80]

Наблюдаемые явления, по мнению авторов, в значительной мере свидетельствуют о присутствии микротрещин в композите, которые возникают под воздействием механического напряжения. В ранее проведенных исследованиях

указывается возможность усиления эффекта упрочнения путем изменения угла отклонения трещины [107] [108]. Как показано на рисунке 1.13 (а, б), отклонение трещины на угол 90 градусов вдоль ее пути эффективно ограничивает ее дальнейшее распространение. Отклонение и разветвление трещин представляют собой процессы, положительно влияющие на прочность, которые происходят на фронте распространения трещины вблизи ее вершины, в то время как перекрытие трещин является явлением, происходящим в обширной области у вершины трещины.

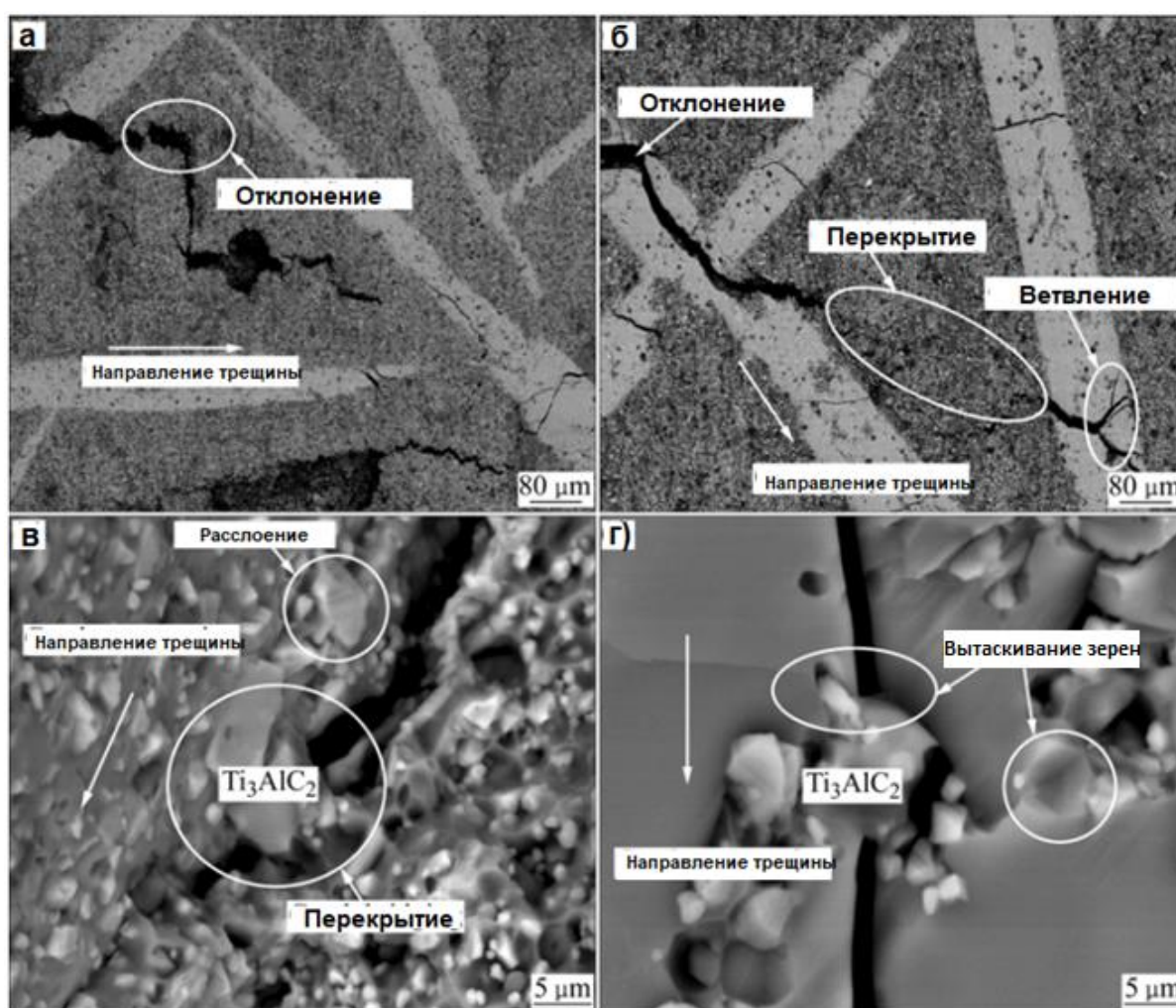


Рисунок 1.13 – СЭМ изображения поверхности разрушения композитов $\text{Ti}_3\text{AlC}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiAl}_3$, с характерными особенностями разрушения [106]

Несоответствие коэффициентов теплового расширения порождает зону остаточных сжимающих напряжений, что приводит к смещению границ между компонентами материала, и вытягиванию вторичных частиц, приводя к перекрытию трещин [109] [110]. Трещина распространяется через область, обогащенную $TiAl_3$, пока не останавливается в области, где содержание $TiAl_3$ невелико, затем продолжает распространяться в другой области, богатой $TiAl_3$, при воздействии механических нагрузок. Энергия распространения трещины снижается из-за чередования между этими двумя областями, что в конечном итоге приводит к прекращению ее распространения.

Высокая трещиностойкость композита ($9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) $Ti_3AlC_2-Al_2O_3-TiAl_3$ может обуславливаться параллельным действием двух механизмов упрочнения. Эти механизмы включают микротрещины, которые возникают под воздействием механических напряжений, и механизмы отклонения и перекрытия трещин. Более того, нанослойная структура МАХ-фазы Ti_3AlC_2 способствует повышению сопротивляемости разрушению композита путем расслоения и вытаскивания зерен (рисунок 1.13 в, г), что является дополнительными механизмами упрочнения.

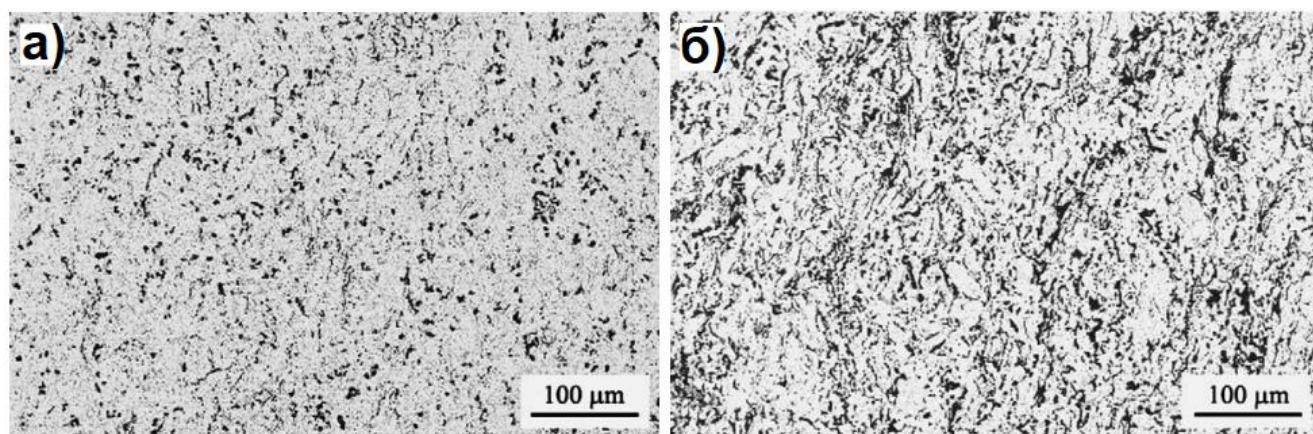


Рисунок 1.14 – СЭМ изображение микроструктуры композитов $Ti_3AlC_2 - Al_2O_3$ 5 об. % (а) и 20 об. % (б). Светлый контраст представляет МАХ-фазу Ti_3AlC_2 , а темный – Al_2O_3 [111]

В работе [111] авторами был произведен композит на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , упрочненный частицами Al_2O_3 с долей 5, 10, 15 и 20 об. %. Матрица композита Ti_3AlC_2 была синтезирована реакционным методом из смеси порошков, в которую были добавлены частицы Al_2O_3 с размером около 1,5 мкм. Авторы отмечают, что при спекании МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и частицы Al_2O_3 не вступают в реакцию. На рисунке 1.14 показаны СЭМ изображения микроструктуры композитов, полученных в рассматриваемой работе. Авторы отмечают, что при содержании упрочняющих частиц оксида алюминия на уровне 5 об. %, распределение последнего носит равномерный характер (рисунок 1.14 а). Однако при повышении количества упрочняющих частиц оксида алюминия до 20 об. % наблюдается его агломерация, заметны вытянутые структуры, состоящие из оксида алюминия (рисунок 1.14 б).

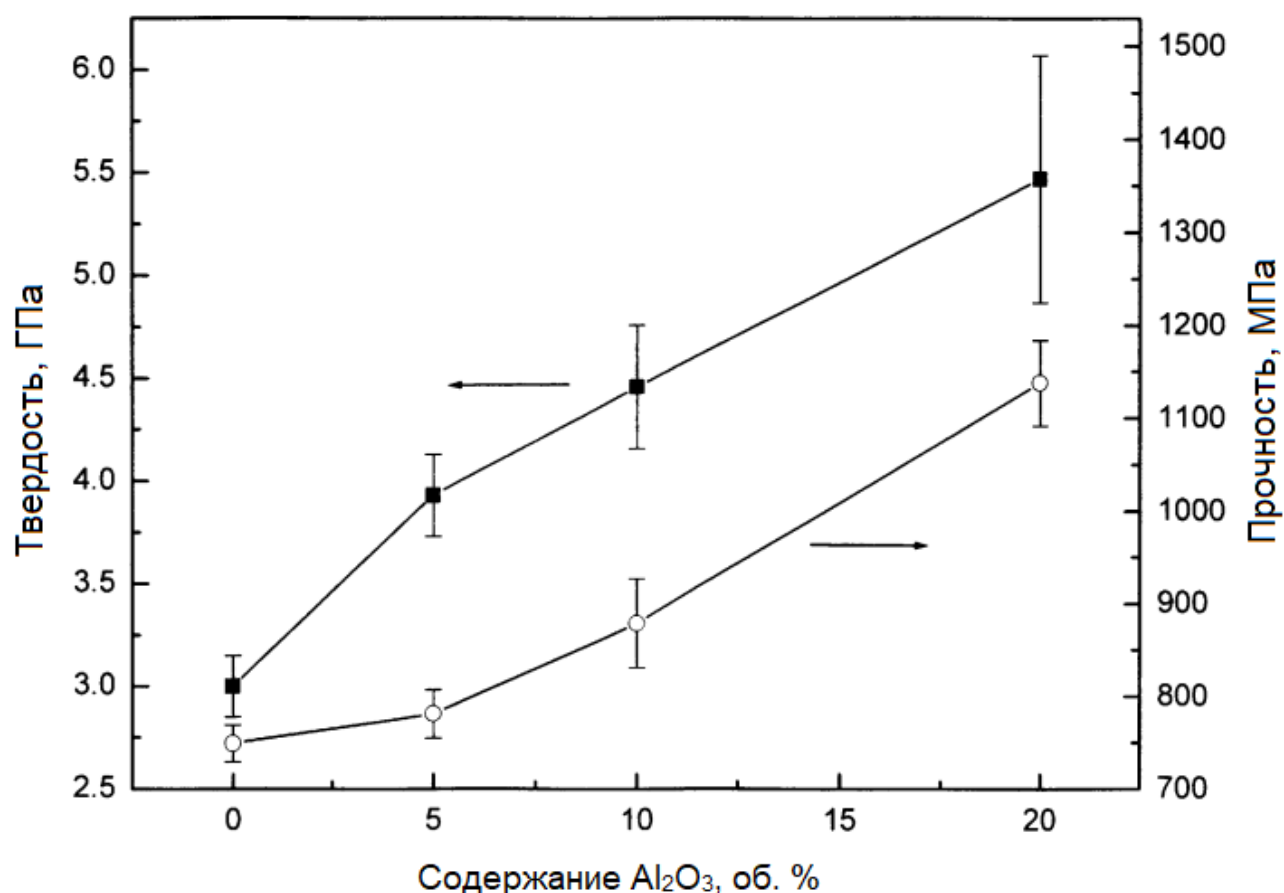


Рисунок 1.15 – Зависимость твердости и прочности на сжатие композитов Ti_3AlC_2 – Al_2O_3 от содержания Al_2O_3 [111]

На рисунке 1.15 показано, что твердость и прочность на сжатие увеличиваются от 3 до 5,5 ГПа и от 749 до 1138 МПа соответственно при увеличении объемного содержания Al_2O_3 от 0 до 20 об. %. Вокруг отпечатков индентора отмечались характерные для МАХ-фаз коробления зерен и их расслоение. При этом не обнаружено трещин, начинающихся вдоль диагоналей отпечатков индентора во всех исследованных композитах. При испытаниях на сжатие угол между направлением нагрузки и плоскостью скольжения составлял 38 градусов. Стоит отметить, что при максимальном содержании оксида алюминия (20 об. %) некоторые образцы были разрушены в ходе испытания, что может свидетельствовать о повышенной хрупкости.

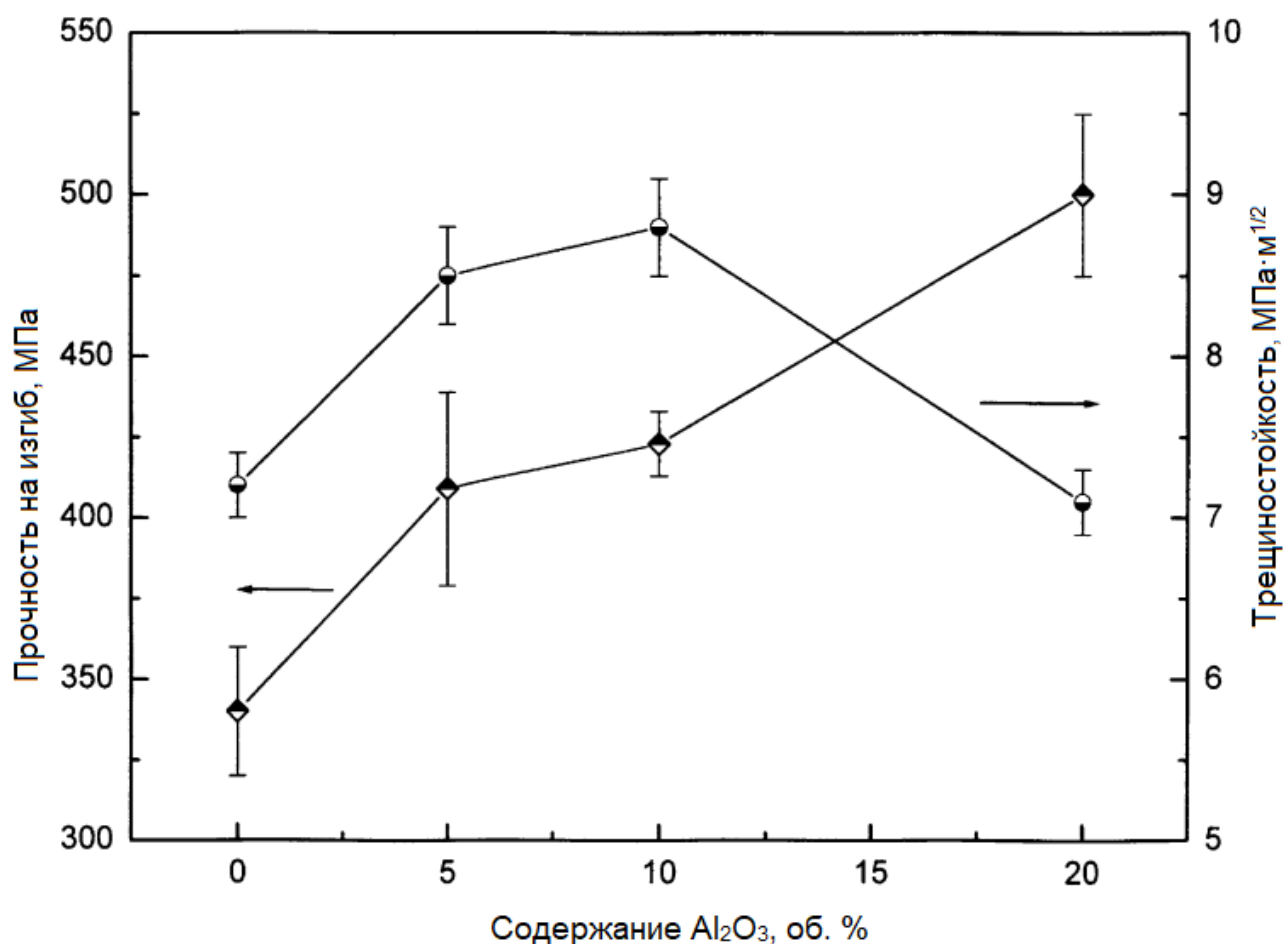


Рисунок 1.16 – Зависимость прочности при изгибе и трещиностойкости от содержания Al_2O_3 [111]

Рисунок 1.16 демонстрирует зависимость предела прочности при изгибе и трещиностойкости от содержания оксида алюминия в композите. Как можно отметить из графика, при добавлении оксида алюминия вплоть до 10 об. % отмечается рост как прочности при изгибе, так и трещиностойкости. При повышении объемной доли оксида алюминия до 20 % трещиностойкость снижается и становится ниже, чем у неупрочненного материала.

На рисунке 1.17 представлена поверхность разрушения композита Al_2O_3 с объемной долей упрочняющих частиц 5 %. Как видно из рисунка, помимо характерных для МАХ-фазы механизмов разрушения, можно отметить еще один механизм разрушения, связанный с отклонением трещин на частицах Al_2O_3 .

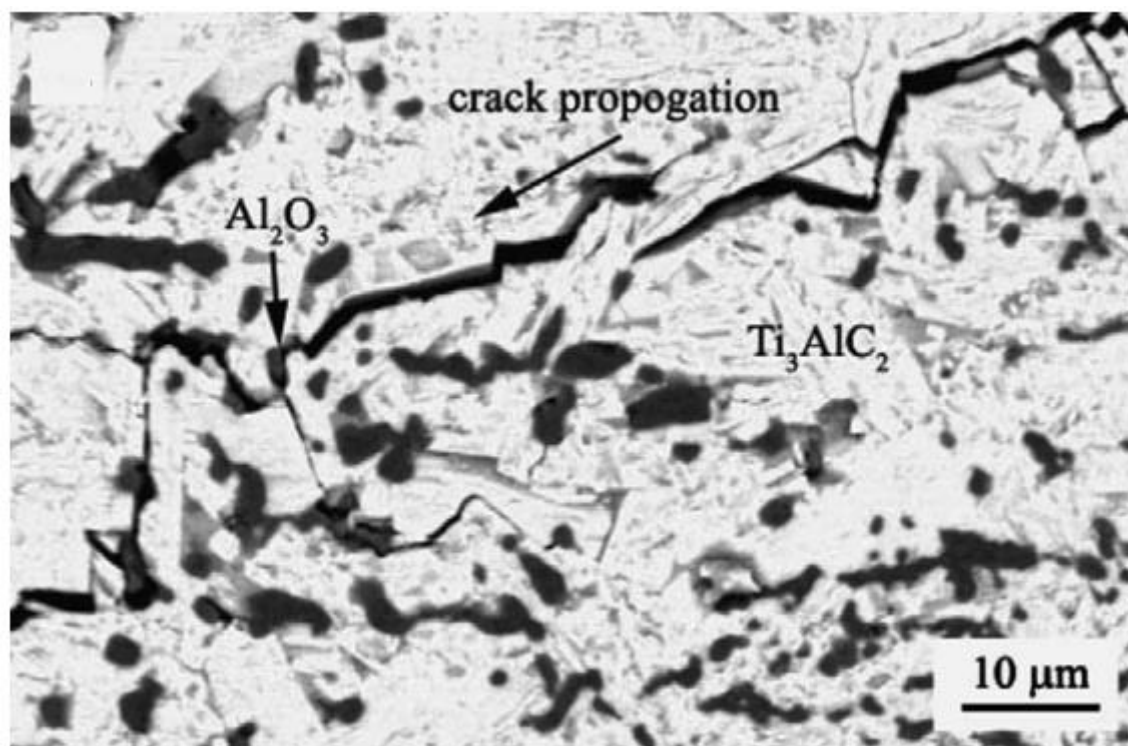


Рисунок 1.17 – СЭМ изображение распространения трещины в композите Ti_3AlC_2 – 5 об. % Al_2O_3 [111]

Материалы на основе МАХ-фаз также демонстрируют большую стойкость к термическому удару, связанную с подвижностью дислокаций в А-слое МАХ-фаз. Сопротивляемость к термическому удару была показана для ряда МАХ-фаз, таких как Ti_3SiC_2 [39, 29, 112], Ti_3AlC_2 [29, 113], Cr_2AlC [28, 114] и других.

1.3.2 Высокотемпературные механические свойства МАХ-фаз

Одной из уникальной особенностей МАХ-фаз является изменение их механических свойств при повышенных температурах. При повышенных температурах в МАХ-фазах и материалах на их основе происходит переход от хрупкого механизма разрушения к вязкому [115, 112, 116, 117].

В работе [71], где была синтезирована и охарактеризована МАХ-фаза Ti_3AlC_2 , были проведены высокотемпературные испытания на сжатие, деформационные кривые представлены на рисунке 1.18.

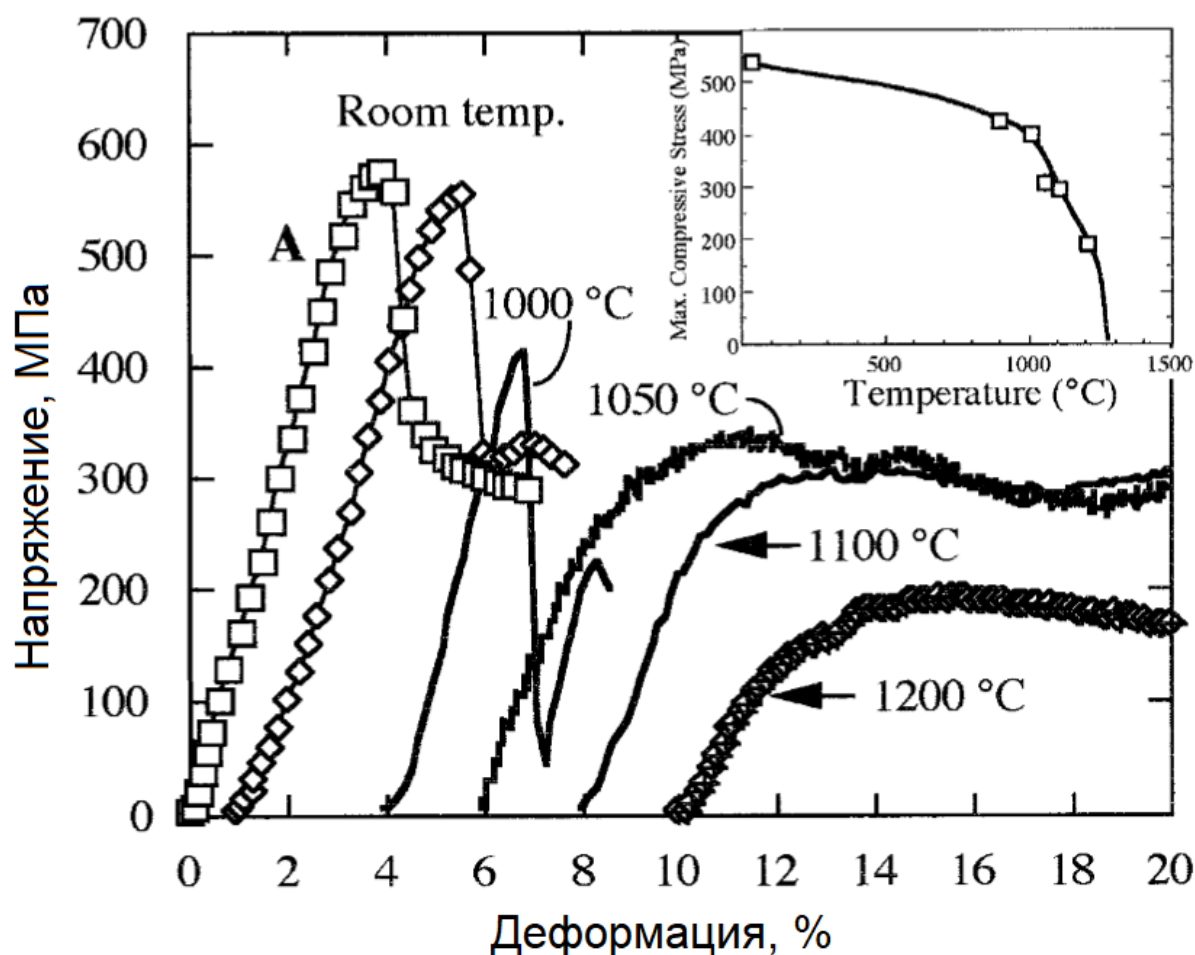


Рисунок 1.18 – Деформационные кривые для образцов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 полученные при комнатной и повышенных температурах методом одноосного сжатия [71]

На рисунке 1.18 показаны типичные деформационные кривые в координатах напряжение-деформация, полученные при комнатной температуре и при повышенных температурах (1000, 1050, 1100 и 1200 °С). Для наглядности на рисунке кривые сдвинуты вправо. Кривые деформации при высокой температуре демонстрируют три характерных режима: линейный, за которым следует зона упрочнения, а затем наблюдается зона размягчения, вплоть до момента разрушения образца. Переход между линейным участком и зоной упрочнения обозначен короткими горизонтальными стрелками на рисунке 1.18. Температурная зависимость предела прочности при сжатии показана на вставке к рисунку 1.18. Из рисунка видно, что предел прочности быстро уменьшается при температурах около 1100 °С. В работе наблюдалось два типа разрушения: разрушение в результате действия сдвиговых напряжений (квази-хрупкий) при низких температурах и пластический режим при температурах около 1000 °С. Основными характеристиками сдвигового типа разрушения являются отклонение кривой деформации от линейности и широкий максимум в нагрузке, за которым следует постепенное уменьшение способности выдерживать нагрузку. Аналогичная картина наблюдалась для МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в работе [118].

На рисунке 1.19 представлены типичные деформационные кривые, измеренные при скорости движения траверсы 0,1 мм/мин в диапазоне температур от 25 до 1300 °С. При комнатной температуре предел прочности при растяжении составляет 220 МПа. Изменение механизма разрушения от хрупкого к пластичному наблюдается при данной скорости нагружения в диапазоне температур от 1100 до 1200 °С. При температурах не более 1100 °С разрушение Ti_3SiC_2 происходит по хрупкому механизму; выше 1100 °С предел прочности снижается с увеличением температуры, при этом увеличивается деформация до разрушения.

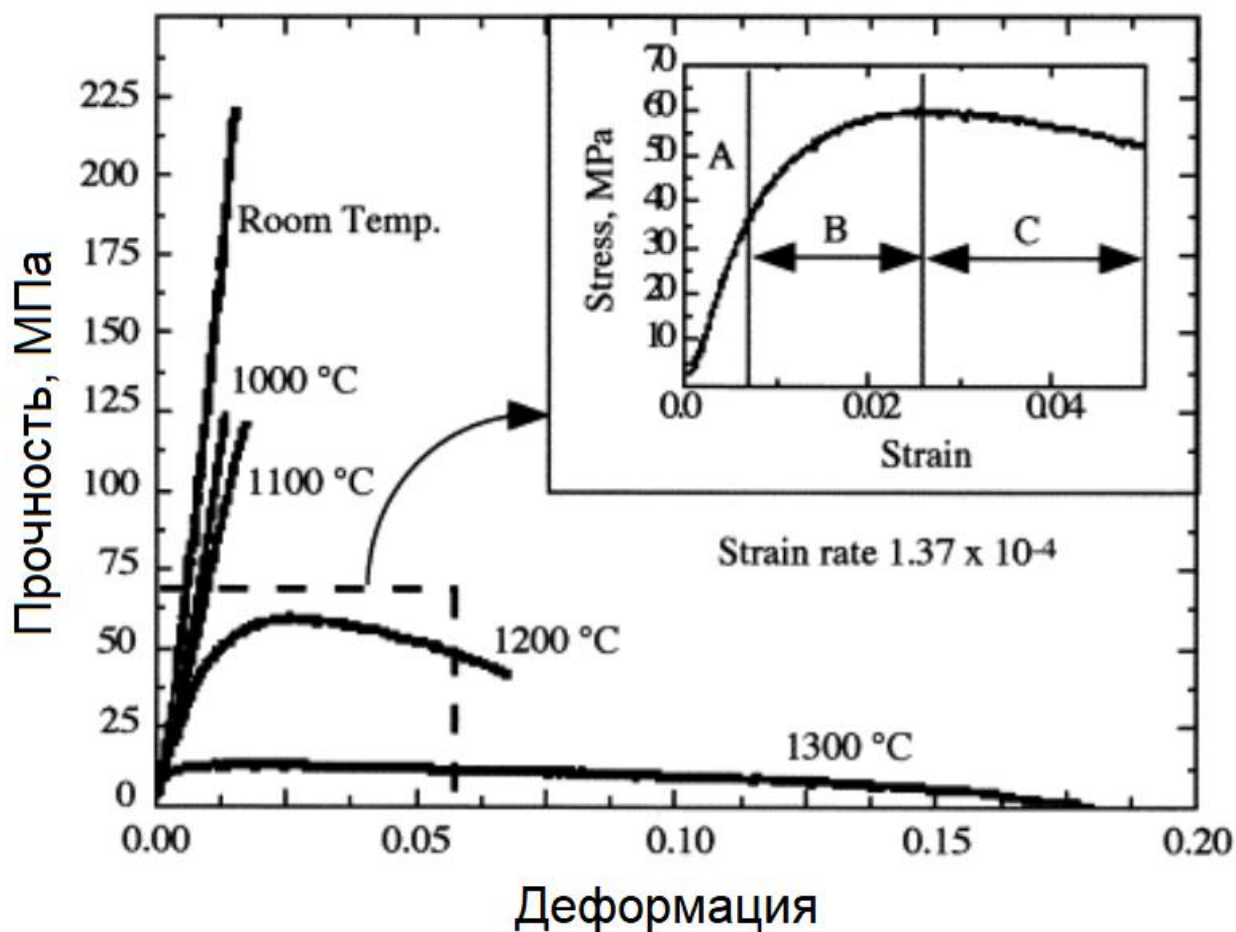


Рисунок 1.19 – Деформационные кривые для МАХ-фазы Ti_3SiC_2 при различных температурах испытаний [118]

Тип МАХ-фазы, ее химический состав, наличие твердых растворов в слоях М-, А-, Х- может значительно влиять на температуру перехода механизма разрушения с хрупкого на вязкий [119]. На рисунке 1.20 показаны зависимости предела прочности при изгибе для различных МАХ-фаз. Как видно из рисунка, в зависимости от состава высокотемпературная прочность изменяется по-разному.

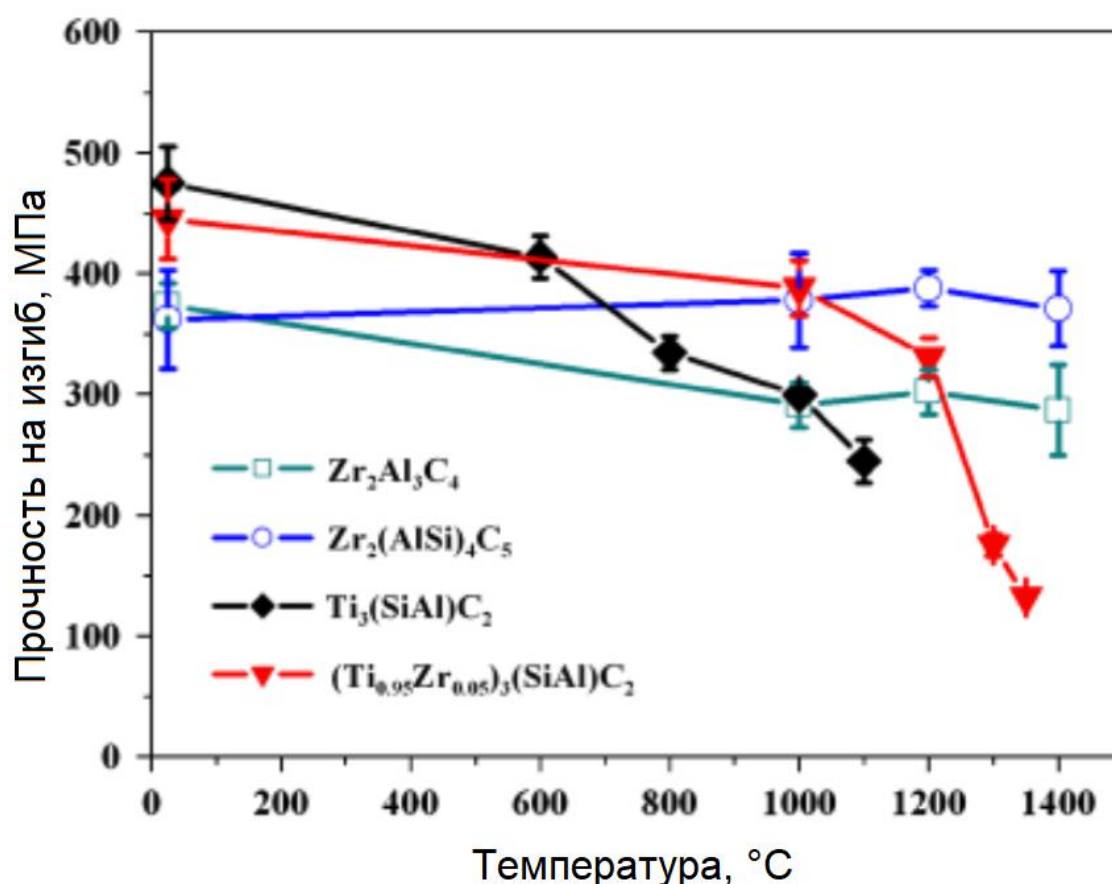


Рисунок 1.20 – Зависимость предела прочности при изгибе для различных МАХ-фаз, в том числе содержащих твердый раствор, от температуры испытаний [119]

В работе [120] были проведены исследования кристаллической структуры МАХ-фазы Ti_2AlN , претерпевшей механическую деформацию при повышенных температурах. Исследования проводились с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Сравнение кристаллической структуры образцов, подвергшихся деформации при комнатной температуре и $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, показало, что конфигурация дислокаций, претерпевает значительную эволюцию, в то время как при комнатной температуре, линии дислокаций прямые и ограничены базальной плоскостью. При температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ они демонстрируют более сложное поведение: (1) линии дислокаций изогнуты; (2) они переползают с базальной плоскости на плоскости первого порядка призматических и пирамидальных плоскостей; (3) они взаимодействуют и дислокационные узлы вне базальной

плоскости. Все эти дислокации относятся к типу «а», то есть их вектор Бюргерса лежит в базальной плоскости, что облегчает их переползание. Проведенное исследование однозначно показывает, что при высокой температуре, дислокации, выходящие за пределы базальной плоскости, не являются случайными и единичными событиями, и, следовательно, переползание дислокаций играет ключевую роль в деформации. Увеличение доступных систем скольжения при высокой температуре (базальные, призматические и пирамидальные плоскости), вероятно, способствует значительной пластичности при высокой температуре. Данные изменения играют ключевую роль в процессе перехода механизма разрушения с хрупкого на вязкий.

1.3.3 Коррозионные свойства и термическая стабильность материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C

Возможность применения материалов на основе МАХ-фаз в газотурбинных двигателях, в роли нагревателей или электродов, работающих в агрессивных условиях, накладывает на них требования к высокой коррозионной стойкости. Как известно алюминий, хотя и является крайне реакционным, ведет себя достаточно инертно, благодаря, формирующемуся оксидному слою на поверхности. Поэтому, алюминий-содержащие МАХ-фазы перспективны с точки зрения формирования газоплотного слоя оксида алюминия на поверхности материала при его окислении [121 – 123].

В исследовании [124] было изучено изотермическое окисление Ti_3AlC_2 при температурах от 1000 до 1400 °С в течение 20 часов. Было продемонстрировано, что Ti_3AlC_2 обладает высокой стойкостью к окислению. Окисление Ti_3AlC_2 в целом подчинялось параболическому закону (рисунок 1.21).

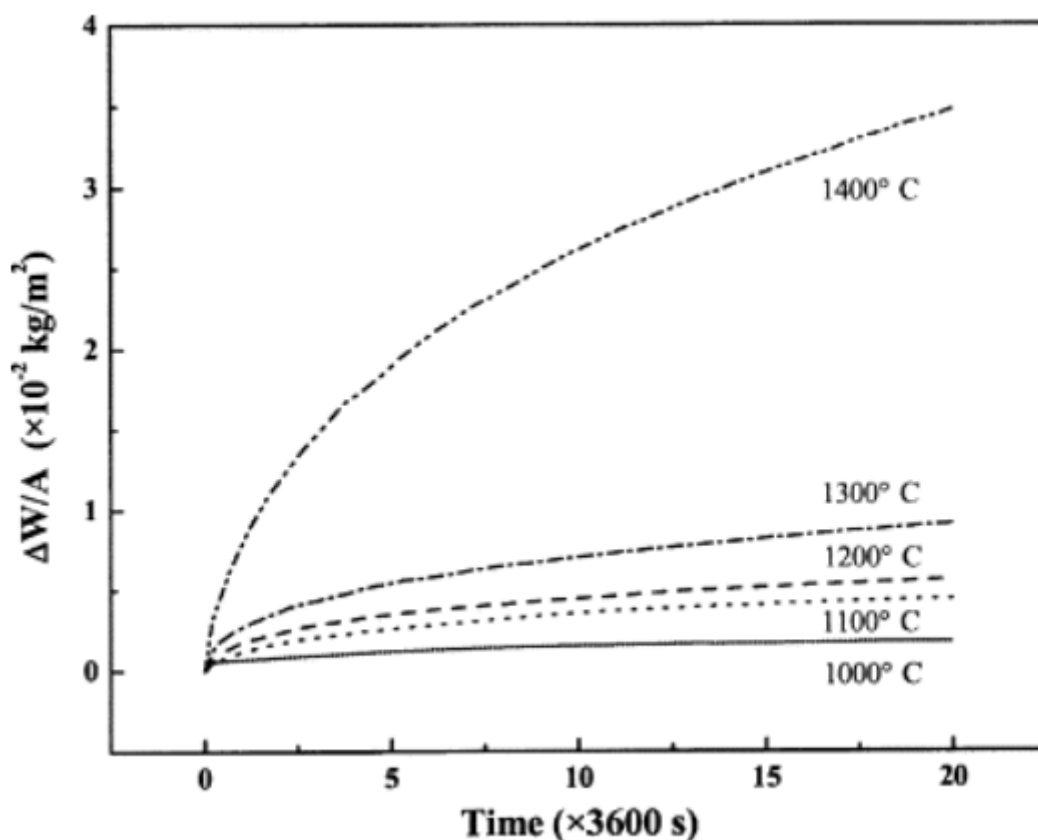


Рисунок 1.21 – График прироста массы при окислении образца MAX-фазы Ti_3AlC_2 на воздухе при различных температурах [124]

Образующиеся при температурах ниже 1300°C внешние оксидные слои были плотными, обладали хорошей адгезией и были устойчивы к циклическому окислению. Внутренний слой, образовавшийся при температурах ниже 1300°C , представлял собой непрерывный слой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Внешний слой изменялся от TiO_2 (рутил) при температурах ниже 1200°C до смеси Al_2TiO_5 и TiO_2 при температуре 1300°C . Для образцов, окисленных при температуре 1400°C , внешний оксидный слой состоял из смеси Al_2TiO_5 и, в основном, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом адгезия оксидных слоев с остальным материалом было меньше, чем при температурах ниже. Было установлено что влияние оксида углерода на границе между оксидным слоем и остальным материалом имеет большое значение в формировании непрерывных слоев Al_2O_3 .

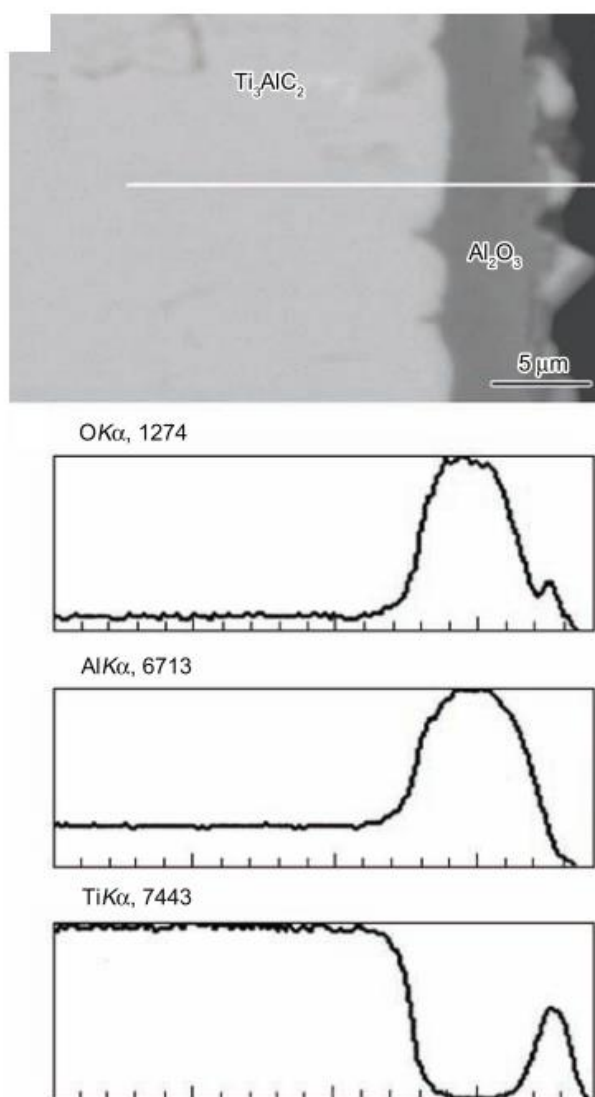


Рисунок 1.22 – СЭМ изображение поперечного шлифа, окисленного в течение 20 часов при 1200 °С образца Ti_3AlC_2 и соответствующие профили элементов O, Al, Ti [124]

Для более глубокого понимания процесса окисления, был проведен анализ профилей концентрации элементов вдоль оксидного слоя и Ti_3AlC_2 . На рисунке 1.22 показан профиль для образца, окисленного при 1200 °С в течение 20 часов. Видно, что внешний слой обогащен титаном, а внутренний слой – алюминием, причем форма профиля $\text{OK}\alpha$ следует форме профиля $\text{AlK}\alpha$, и сигнал $\text{TiK}\alpha$ в области с высоким содержанием алюминия приближается к нулю. Такие результаты явно подтверждают, что внутренний слой представляет собой

непрерывный слой чистого Al_2O_3 . Образование такого слоя ингибирует выход реагентов, что уменьшает последующее окисление подложки Ti_3AlC_2 . Известно, что формирование оксидного слоя включает два этапа: образование зародышей оксидов и рост оксидов. С термодинамической точки зрения алюминий имеет большую склонность к окислению, чем титан, следовательно, ожидается образование большего количества зародышей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с TiO_2 . Однако, несмотря на более высокую термодинамическую склонность алюминия к образованию оксида, Al_2O_3 имеет меньшую скорость роста по сравнению с TiO_2 . В результате этого некоторая часть TiO_2 образуется на поверхности. Наличие Al_2O_3 в качестве внутреннего оксидного слоя свидетельствует о том, что образование Al_2O_3 происходит за счет диффузии кислорода через внешний слой TiO_2 , нежели диффузии алюминия.

Резкий прирост массы при температуре окисления 1400°C (рисунок 1.21) может быть связан с термической нестабильностью МАХ-фазы при данной температуре. В работе [125] была проанализирована фазовая стабильность при повышенных температурах МАХ-фаз Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и Cr_2AlC методом нейтронной дифракции.

Для Ti_3AlC_2 было обнаружено термическое разложение на TiC и Ti_2AlC как промежуточной фазы при температуре более или равной 1400°C (рисунок 1.23 б). Однако при более высоких температурах, по сравнению с TiC , меньшая скорость прироста Ti_2AlC может указывать на то, что Ti_2AlC подвергается дальнейшему разложению на TiC через сублимацию Al и Ti , аналогично разложению Ti_3SiC_2 . В отличие от Ti_3AlC , при разложении Ti_3SiC_2 не наблюдается возникновения промежуточной фазы.

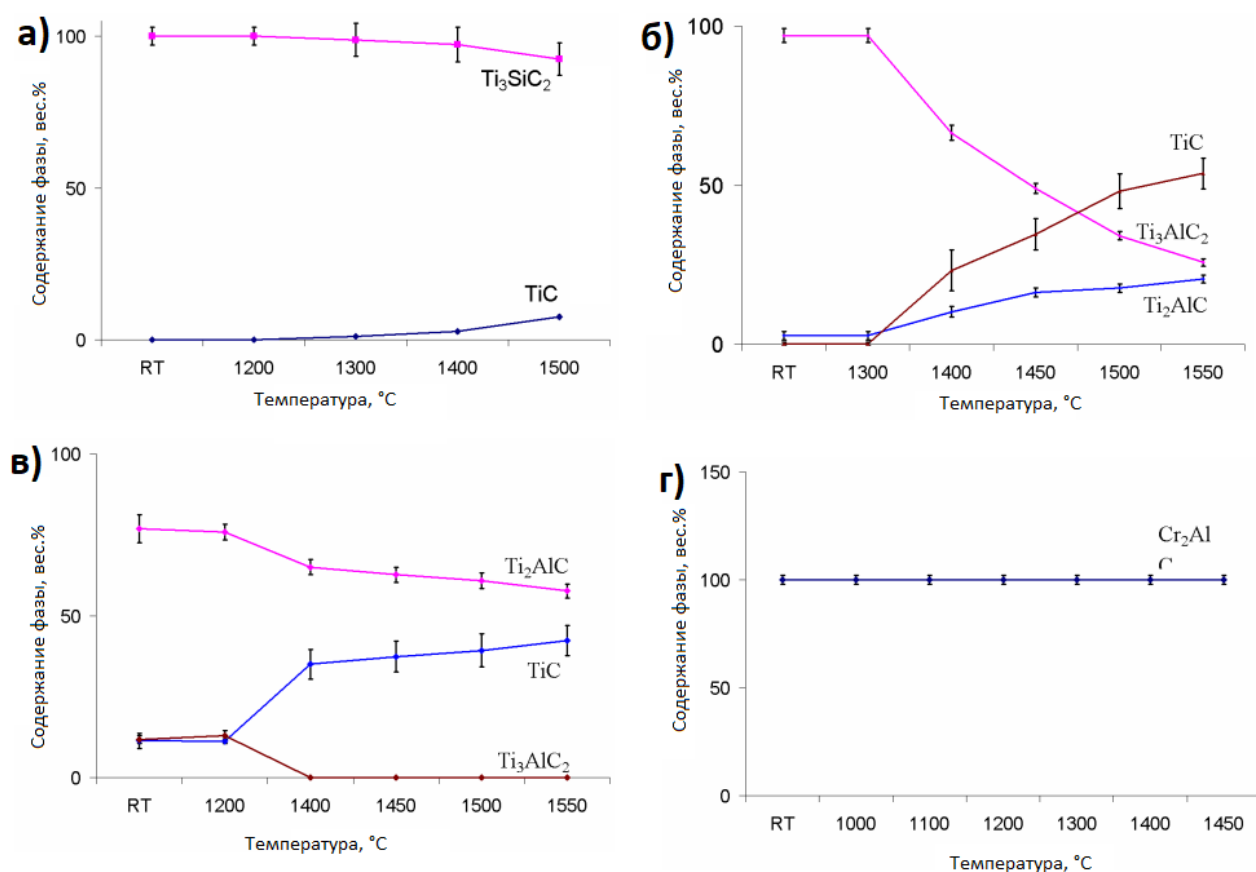


Рисунок 1.23 – Изменение фазового состава от температуры при выдержке в вакууме: (а) – Ti_3SiC_2 , (б) - Ti_3AlC_2 , (в) – Ti_2AlC , (г) – Cr_2AlC [125]

Это объясняется тем, что Ti_3SiC_2 является единственным устойчивым тройным соединением в системе Ti-Si-C. Для Ti_2AlC (рисунок 1.23 в) образование TiC в основном происходит при разложении примеси Ti_3AlC_2 . Ti_2AlC разлагается только при температуре выше 1450 °C путем сублимации Ti и Al. На рисунке 1.23 (г) показана высокая стабильность Cr_2AlC до 1450 °C, где не наблюдается разложения на вторичные фазы. Как и Ti_2AlC , Cr_2AlC разлагается только при температуре выше 1450 °C путем сублимации Cr и Al. Считается, что наличие фазы более низкого класса 211 (Ti_2AlC) в Ti_3AlC_2 ответственно за его уникальное двухэтапное разложение по сравнению с Ti_2AlC , Cr_2AlC , Ti_3SiC_2 . В результате Ti_3AlC_2 подвергается начальному разложению на фазу более низкого класса Ti_2AlC , за которым следует окончательное разложение Ti_2AlC через сублимацию

Al и Ti при более высокой температуре. В противоположность этому Ti_2AlC , Cr_2AlC , Ti_3SiC_2 разлагаются при повышенной температуре через прямую сублимацию элементов М и А с сопутствующим выделением бинарного карбида (MX), как показано ниже. В таблице 1.2 приведены примерные энергии активации для разложения различных МАХ-фаз и предположительные химические реакции.

Таблица 1.2 – Данные по термическому разложению МАХ-фаз 211 и 312 класса [125]

МАХ-фаза	Энергия активации, кДж/моль	Химическая реакция
Ti_3SiC_2	179,3	$Ti_3SiC_{2(т)} \rightarrow 2TiC_{(т)} + Ti_{(т)} + Si_{(г)}$
Ti_3AlC_2	-71,9	$Ti_3AlC_{2(т)} \rightarrow Ti_2AlC_{2(т)} + TiC_{(т)}$ $Ti_2AlC_{2(т)} \rightarrow 2TiC_{(т)} + Ti_{(т)} + Al_{(г)}$
Ti_2AlC	85,7	$Ti_2AlC_{2(т)} \rightarrow 2TiC_{(т)} + Ti_{(т)} + Al_{(г)}$
Cr_2AlC	-	$2Cr_2AlC_{2(т)} \rightarrow Cr_3C_{2(т)} + Cr_{(т)} + Al_{(г)}$

1.4 Функциональные градиентные керамические материалы

Функционально-градиентные материалы (ФГМ) характеризуются градиентным изменением состава или структуры материала по всему объему, что, как правило, приводит к постепенному изменению их физико-механических свойств [126, 127]. В последние годы произведено значительное количество исследований в области разработки ФГМ, что объясняется их потенциалом для различных приложений [128, 129]. ФГМ предоставляют большую гибкость при проектировании структур, позволяя локально оптимизировать характеристики и объединять свойства, которые недоступны для обычных материалов [129]. Существуют два основных типа функционально-градиентных материалов (ФГМ): непрерывные и ступенчатые. Несмотря на то, что у непрерывных ФГМ могут

возникать минимальные межфазные эффекты, связанные с разницей в физических и химических свойствах, их производство на практике более сложное, так как требует точного контроля состава материала для достижения непрерывного градиента. С другой стороны, ступенчатые ФГМ, хотя и не способны полностью исключить межфазные эффекты, более просты в проектировании и изготовлении. Кроме того, межфазные эффекты в ступенчатых ФГМ можно контролировать путем оптимизации конструкции. Для создания трехмерных функционально-градиентных материалов идеально подходят методы порошковой технологии, благодаря множеству доступных процессов формирования и консолидации. Создание пошаговой градиентной структуры можно осуществить, укладывая порошковые материалы в пресс-форму в соответствии с дизайном изделия. Также можно использовать процесс литья на подложку, где создаются тонкие листы с необходимым составом, которые затем укладываются в определенном порядке. Полученную заготовку можно легко формировать и придавать нужные размеры с помощью штамповки или вырезания. Этот метод обеспечивает высокую производительность, но требует удаления связующего материала перед консолидацией.

В работе [130] был получен функционально-градиентный керамический материал на основе борида гафния: данная керамика способна работать в окислительных условиях при высоких температурах. Однако, высокая плотность борида гафния ограничивает его применение в аэрокосмической отрасли. Ввиду этого, авторами был разработан градиентный материал, в котором осуществлялся переход от более плотной высокотемпературной керамики к менее плотной. В качестве высокотемпературной керамики использовались HfB_2 и ZrB_2 , в качестве менее плотной керамики использовались SiC , Al_2O_3 и Y_2O_3 . Был подготовлен образец с градиентным возрастанием доли высокотемпературной керамики от 0 % до 100 % (рисунок 1.24)

100% ВТК
75% ВТК
50% ВТК
25% ВТК
0% ВТК

Рисунок 1.24 – Схематичное изображение функционального градиентного керамического материала с послойно увеличивающейся долей высокотемпературной керамики (ВТК) [130]

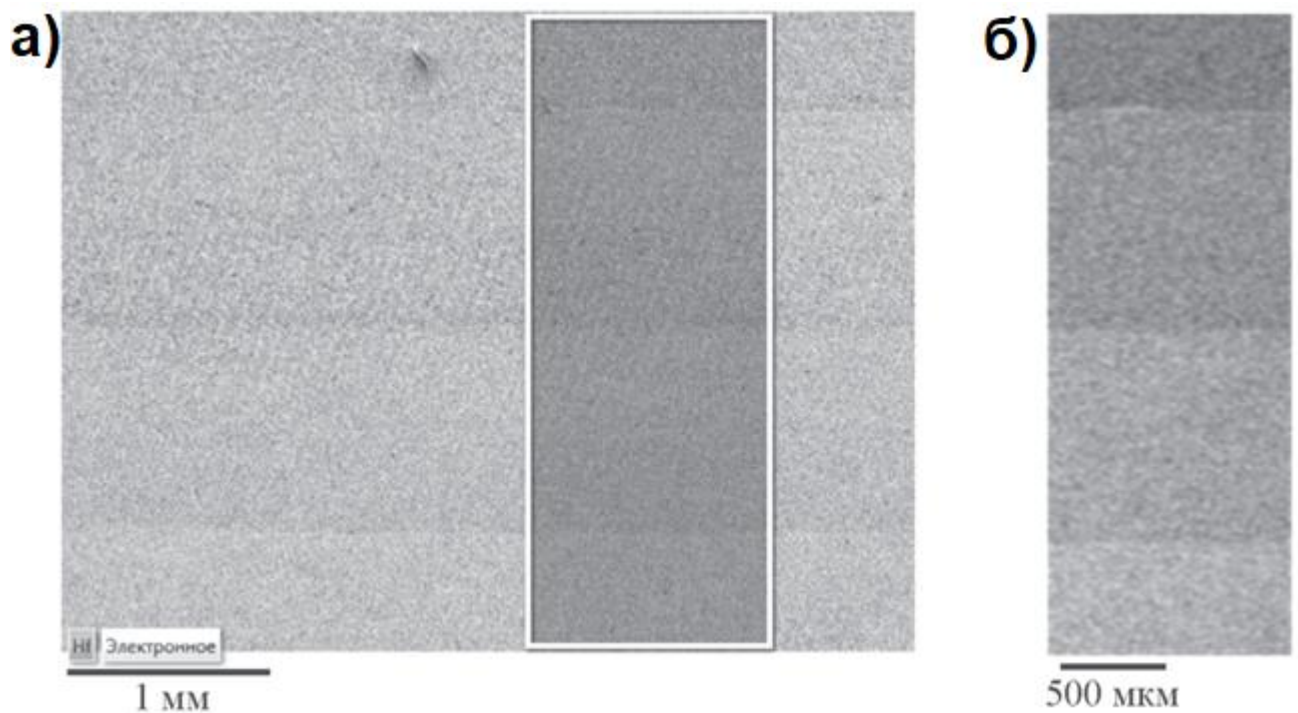


Рисунок 1.25 – СЭМ изображение функционально-градиентного материала, полученного в работе [130] (а), распределение гафния в материале (б)

Полученные данные СЭМ показывают (рисунок 1.25), что авторам удалось достичь отчётливо различимую градиентную структуру, полученную путем спекания при 1900 °С и давлении 30 МПа в течении 15 мин. Полученная слоистая структура демонстрирует, что во время спекания не произошло перемешивания составляющих функционально-градиентного материала, что также подтверждается представленным распределением гафния. В работе также было проведено испытание полученного материала на термоциклирование. Термоциклирование проводилось в три этапа по несколько циклов с максимальной температурой испытания 1800 °С. По результатам испытаний отслоений не наблюдалось.

В исследовании, описанном в [131], для создания ФГМ со ступенчатым профилем была выбрана система $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}/\text{ZrO}_2$ (3Y). Эта система, состоящая из ZrB_2 и SiC, представляет интерес как материал с высокой термостойкостью и устойчивостью к коррозии при сверхвысоких температурах. Для тепловой изоляции авторы использовали частично стабилизированный диоксид циркония. Исходные порошки с различными объемными долями ZrO_2 (3Y) (0, 10, 30, 50, 70 и 100%) были подготовлены и загружены в графитовую пресс-форму слоями. Процесс консолидации проводился путем искрового плазменного спекания при температуре 1850 °С. В результате этого процесса был получен однородный ФГМ без расслоений и деформаций (рисунок 1.26)

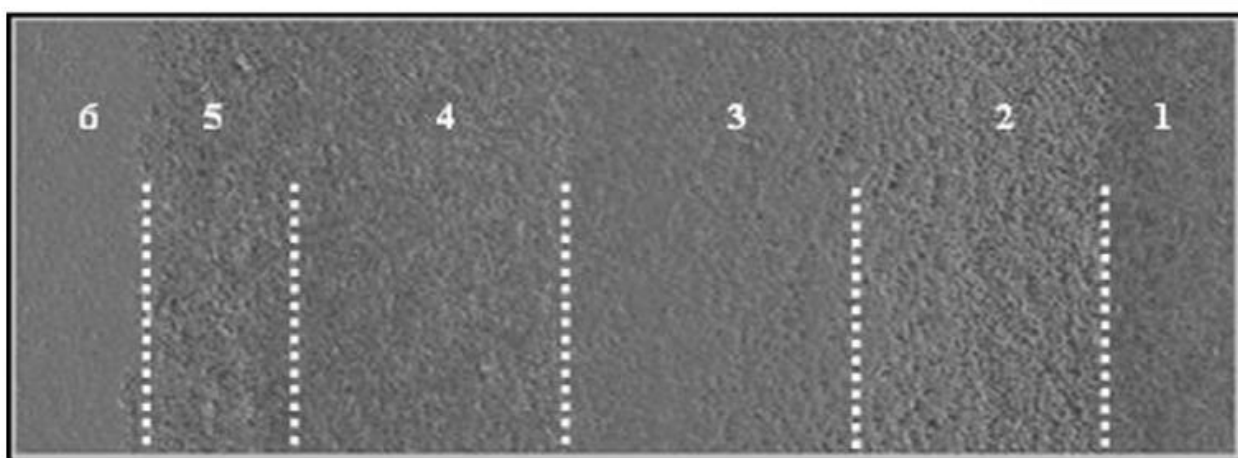


Рисунок 1.26 – Функционально градиентный материал на основе $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}/\text{ZrO}_2$ (3Y) полученный методом искрового плазменного спекания в работе [131]

1.5 Прекерамические бумаги

Прекерамические бумаги являются композиционными материалами, где керамический порошок-наполнитель связан с органическими связующими, в частности с древесными волокнами. Древесные (целлюлозные волокна) могут быть произведены из множества пород деревьев. Обычно волокна имеют длину 1-4 мм и ширину 10-30 мкм. Волокна имеют сложную клеточную структуру, основным составляющим древесных волокон является целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$. Целлюлоза обеспечивает высокие механические свойства волокон ввиду наличия внешних и внутренних водородных связей. При этом прочность волокон древесины варьируется от вида к виду, и более того, зависит от условий выращивания древесины и последующей обработки.

Производство прекерамической бумаги обычно осуществляется с использованием бумагоделательной машины и может быть разделено на следующие основные этапы: (1) приготовление водной суспензии, содержащей порошковый наполнитель и целлюлозное волокно, (2) коагуляция волокна и наполнителя в суспензии с использованием полимерных добавок, и (3) формирование листа бумаги путем дегидратации. Свойства бумаги, такие как шероховатость, пористость, устойчивость к деформации, распределение размеров пор, плотность, жесткость, прочность, сильно зависят от связей между волокнами и волокнами с наполнителем. Высокая концентрация неорганических наполнителей может существенно изменить связь между волокнами и, следовательно, свойства прекерамической бумаги [19].

На сегодняшний день были успешно получены прекерамические бумаги на основе порошков наполнителей SiC, Al_2O_3 , Ti_3SiC_2 . Была продемонстрирована возможность использования бумаг для аддитивных технологий, а именно, метода изготовления изделий ламинированием (рисунок 1.27 б). Была показана перспективность использования прекерамических бумаг для получения сложных гофрированных форм, которые могут быть использованы для производства

различных фильтрационных и каталитических систем (рисунок 1.27 в). Тем не менее, прекерамические бумаги в качестве исходного материала оказывают влияние на конечные свойства спеченных изделий. Показано, что ориентация листов прекерамической бумаги оказывает влияние на текстуру конечного материала и его механические качества [19]. В работе было показано, что в процессе спекания может происходить разложение Ti_3SiC_2 на бинарный карбид [20].

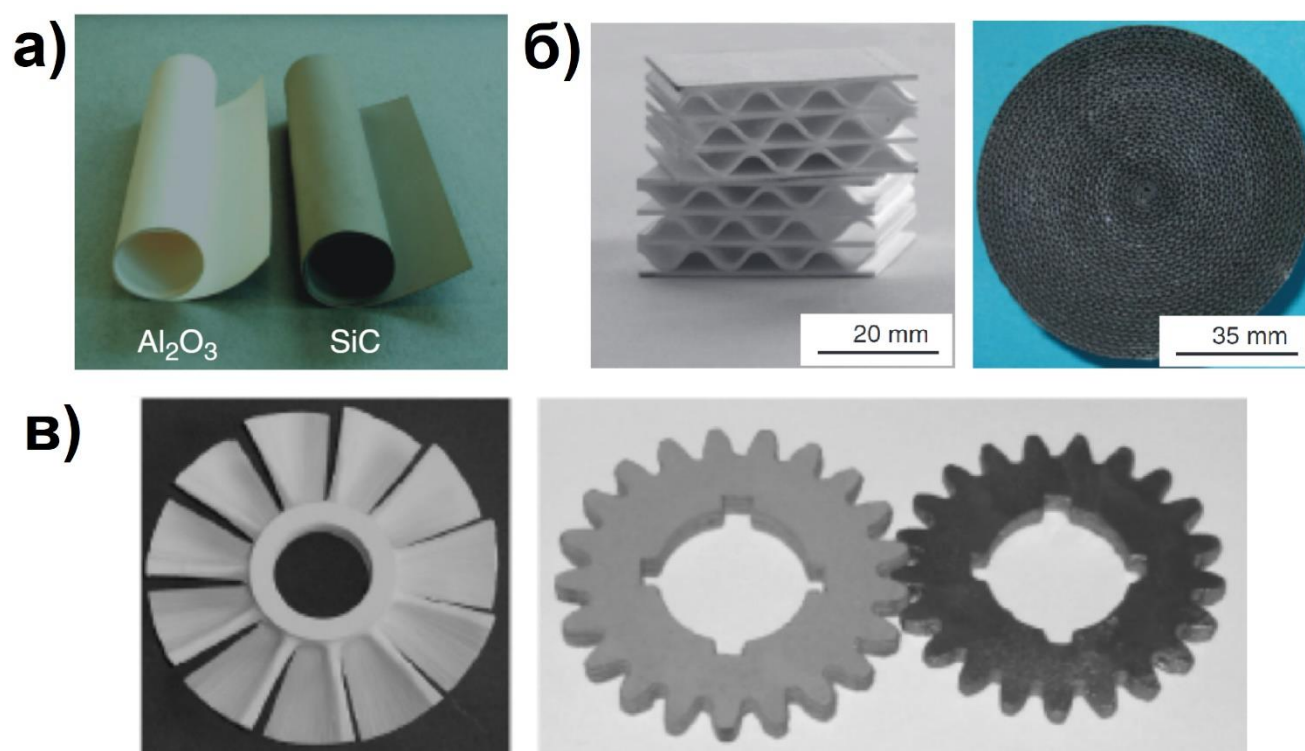


Рисунок 1.27 – Внешний вид прекерамических бумаг SiC и Al_2O_3 (а), гофрированные структуры полученные из прекерамических бумаг (б), изделия, полученные методом ламинирования из прекерамических бумаг (в) [19]

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. МАХ-фазы представляют собой большое семейство тройных соединений с физико-механическими и химическими свойствами различающимися для МАХ-фаз образованных различными элементами. Большой интерес представляют

МАХ-фазы, содержащие Ti и Al, ввиду того что имеют низкую плотность ($\sim 4,2 \text{ г/см}^3$) и высокую коррозионную стойкость.

2. Большинство плотных материалов из МАХ-фаз производят путем реакционного спекания под давлением методами ГП и ИПС. При этом отмечено, что метод ИПС позволяет синтезировать МАХ-фазы при меньшей температуре и за более короткое время. Получаемые методом ИПС материалы имеют меньший размер зерна.

3. Механические свойства МАХ-фаз в большинстве исследований определяются путем испытаний на сжатие или испытаний на трех- или четырехточечный изгиб. Высокие прочностные свойства МАХ-фаз определяются их слоистой структурой и реализацией механизмов разрушения, таких как расслоение и образования полос перегиба. При этом МАХ-фазы характеризуются анизотропией механических свойств, которая зависит от взаимной ориентации прикладываемого механического воздействия и базальной плоскости. При повышенных температурах МАХ-фазы претерпевают переход механизма разрушения от хрупкого к вязкому.

4. Коррозионная стойкость МАХ-фаз определяется способностью А - элемента образовывать плотный оксидный слой на поверхности МАХ-фазы. МАХ-фаза Ti_3AlC_2 демонстрирует высокие показатели стойкости к окислению вплоть до 1400°C . Термическая стабильность в вакууме МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 лежит в диапазоне $1300 - 1400^\circ\text{C}$, после чего наблюдается их распад на бинарные карбиды.

5. Прекерамические бумаги являются перспективными для производства керамических изделий широкого спектра применения, в частности, для создания функционально-градиентных материалов. Однако на сегодняшний день нет понимания механизмов и закономерностей формирования керамических материалов и функциональных материалов из прекерамических бумаг с наполнителем из МАХ-фазы системы Ti-Si-Al-C.

ГЛАВА 2. Материалы и методы для получения и исследования композиционных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C

2.1 Получение прекерамических бумаг

Изготовление прекерамических бумаг проводилось следующим образом: суспензия, состоящая из воды, волокон, наполнителя и веществ для удержания наполнителя, переносилась в бумагоделательную машину Dynamic hand-sheet former D7 (Sumet Systems GmbH, Денглинген, Германия) (Рисунок 2.1). Во время обработки бумаги водную суспензию распыляли на вращающееся металлическое сито (фильтр), расположенное на поверхности перфорированного вращающегося барабана. Скорость вращения барабана составляла 1000 об/мин. Для приготовления водной суспензии использовалась вода (рН: 7,6, концентрация щелочноземельных металлов: 2,9 ммоль/л) и водяная пульпа, состоящая из 40 мас. % не измельченной целлюлозы из мягкой древесины (средний диаметр: 22 мкм, средняя длина: 1665 мкм) и 60 мас. % не измельченной целлюлозы из твердой древесины (средний диаметр 15 мкм, средняя длина: 657 мкм). Концентрация волокон в водном растворе составляла 1,2 мас. %. Концентрация порошкового наполнителя в прекерамических бумагах составляла 70, 80 и 90 мас. %. Наполнитель добавляли с использованием 50 % раствора на водной основе. После добавления анионных и катионных добавок удержание твердого вещества достигается путем флокуляции в суспензии исходного сырья. После дегидратации бумажные листы размером $94 \times 25 \times 0,05$ см³ сушились при температуре 110 °С в течение 15 минут. Впоследствии высушенные листы прекерамической бумаги были прокатаны с помощью каландра с максимальной нагрузкой 100 Н/мм при температуре 80 °С и подачей бумаги со скоростью 0,5 мм/мин. В качестве наполнителя для синтеза прекерамических бумаг были использованы следующие порошки: $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ (49,8 ат. % Ti, 12,6 ат. % Al, 3,1 ат. % Si, 34,5 ат. % C), $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ (49,1 ат. % Ti, 2,3 ат. % Al, 14,1 ат. % Si, 34,5 ат. % C).

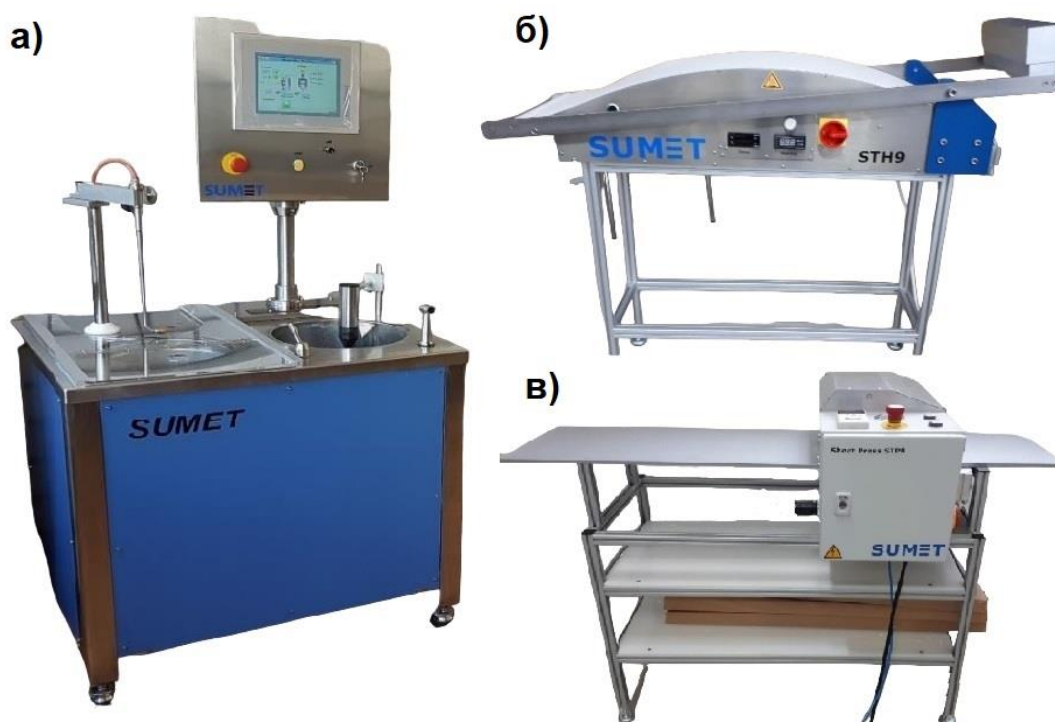


Рисунок 2.1 – Внешний вид бумагоделательной машины (а), сушилка (б) и каландр (в)

2.2 Искровое плазменное спекание материалов

Получение керамических материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-S осущестлялось на установке искрового плазменного спекания (ИПС) SPS 10-4 (Advanced Technology, США) (Рисунок 2.2). Образец из нескольких слоев прекерамической бумаги помещался между двумя пуансонами в графитовую оснастку диаметром 20 мм. Количество слоев для всех типов композиционных материалов составляло 24. Для обеспечения хорошей проводимости между оснасткой и синтезируемым материалом была проложена графитовая бумага. Спекание осуществлялось в среде вакуума. Температура контролировалась посредством пирометра. В процессе искрового плазменного спекания анализировалось изменение следующих параметров: пропускаемый ток, давление, перемещение пуансонов, температура оснастки. При подборе параметров спекания образцов керамических композиционных материалов на основе МАХ-фаз систем

Ti-Si-Al-C варьировались температура спекания от 1150 до 1350 °С и давление прессования (50 и 100 МПа). На основании проанализированных данных о влиянии указанных параметров на микроструктуру и механические свойства композиционных материалов были выбраны параметры спекания функционально-градиентных материалов: температура спекания 1250 °С, давление прессования 50 МПа и длительность 5 минут.



Рисунок 2.2 – Внешний вид установки для искрового плазменного спекания
Advanced Technology SPS 10-4

2.3 Определение пористости и плотности

Открытая пористость и плотность полученных композиционных материалов измерялась методом гидростатического взвешивания. Общая пористость материалов оценивалась из соотношения теоретической плотности с учетом фазового состава и плотности, измеренной методом гидростатического взвешивания. Взвешивание проводилось с использованием аналитических весов ME 235 S (Sartorius, Германия). В качестве жидкости использовался керосин с плотностью 0,784 г/см³ при 20 °С. Измерение состояло из трехкратного

взвешивания образца, до насыщения керосином, на воздухе, и после насыщения керосином, в керосине, и на воздухе при 20 °С. Расчет плотности и пористости проводился по следующим формулам:

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_{жс}}{m_3 - m_2}, \quad (1)$$

$$P_o = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_m}, \quad (3)$$

$$P_3 = P - P_o, \quad (4)$$

где m_1 – масса на воздухе, г; m_2 – масса в жидкости, г; m_3 – масса насыщенного образца на воздухе, г; $\rho_{жс}$ – плотность рабочей жидкости, г/см³; P – общая пористость, %; P_o – открытая пористость, %; P_3 – закрытая пористость, %; ρ_m – теоретическая плотность, г/см³.

2.4 Анализ микроструктуры и фазового состава

Анализ структурно-фазового состояния образцов осуществлялся методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000S (CuK α излучение), оборудованном высокоскоростным 1280-канальным детектором OneSight. Ускоряющее напряжение и ток составляли 40 кВ и 30 мА, соответственно. Параметры съемки: угол 2θ – 5-90°; скорость сканирования – 10 °/мин; угловое разрешение – 0,0143 °; время экспозиции – 21,49 с. Анализ дифракционных картин проводился с использованием программы Slev+ и базы данных ICDD PDF-4+. Исследования микроструктуры поверхности, распределения элементов, размера зерен и частиц и фрактографический анализ проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 (TESCAN, Чехия) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС, Oxford Instruments). Поверхность образцов перед микроструктурными исследованиями

подвергалась шлифовке и полировке с использованием карбидокремниевых бумаг с маркировками по ISO от 360 до 4000 и алмазными суспензиями с зернистостью до 1 мкм. Для выявления и анализа зеренной структуры композиционных материалов дополнительно проводилось химическое травление поверхности образцов в растворе $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:2:3). Анализ распределения элементов в полученных композиционных материалах проводился путем картирования поверхности (по элементам) и точечного элементного анализа методом ЭДС.

2.5 Определение механических свойств

2.5.1 Измерение микротвердости методом Виккерса

Микротвердость керамических композиционных материалов была измерена по методу Виккерса [132] на твердомере KB 30S (Pruftechnik, Германия). Расчет твердости производился по результатам не менее 20 индентаций при нагрузке 29,4 Н. Выдержка при индентации составляла 11 с. Для оценки твердости вдоль поперечного шлифа измерения проводились с шагом 150 мкм не менее 3 раз. Для исследования анизотропии твердости в индивидуальных слоях функционально-градиентных материалов, образцы утонялись до нужного слоя и исследовались при тех же параметрах индентирования.

2.5.2 Испытания на изгиб миниатюрных плоских образцов

Определение прочности при изгибе для композиционных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C проводились методом изгиба плоских образцов (дисков) [133]. Испытания при изгибе проводились на установке AI-7000M (GOTECH, Тайвань). Скорость перемещения траверсы составляла 0,1 мм/мин. Для проведения испытаний использовалась специальная технологическая оснастка (рисунок 2.3).

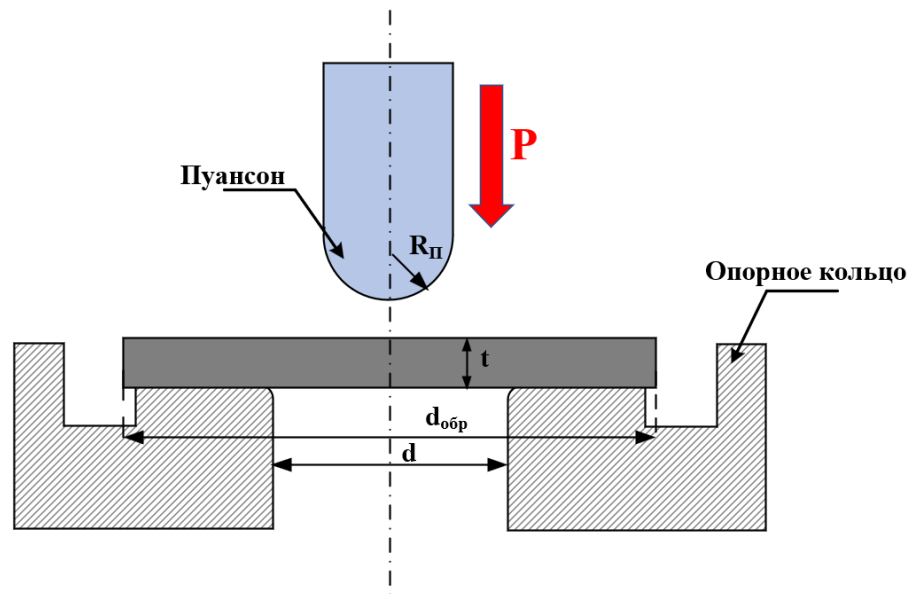


Рисунок 2.3 – Схематичное изображение процесса испытания плоских миниатюрных образцов на изгиб; R_{Π} – радиус пуансона, 1 мм; d – диаметр внутреннего кольца, 4 мм; $d_{обр}$ – диаметр образца, 8 мм, t – толщина образца, не более 1 мм; P – нагрузка

Образцы для испытаний были подготовлены методом электроэрозионной резки на станке ДК 77 и имели следующие размеры: диаметр – 7,9 мм, толщина – не более 1 мм. Расчет значения прочности при изгибе проводился по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{F}{t^2} \left\{ (1 + \nu) \left[0,485 \ln \left(\frac{R_d}{t} \right) + 0,52 \right] + 0,48 \right\}, \quad (5)$$

где ν – коэффициент Пуассона, F – максимальная нагрузка при разрушении образца, t – толщина образца, R_d – радиус образца. Высокотемпературные испытания при 800 и 900 °С проводились на испытательной машине LFM-125 (Walter&Bai AG, Швейцария), при этом в оснастке использовался пуансон из $Y-ZrO_2$, для сохранения жесткости конструкции оснастки при высокотемпературном воздействии.

2.5.3 Испытания на изгиб трехточечным методом

Прочность при изгибе функциональных градиентных материалов оценивалась методом трехточечного изгиба на испытательной машине Al-7000M. Скорость перемещения активной траверсы составляла 0,1 мм/мин. Испытания проводились на образцах прямоугольного сечения с размерностями $18 \times 2 \times 1,7$ мм³. В используемой оснастке для трехточечного изгиба расстояние между опорами составляло 16 мм, радиус закругления опор и пуансона составлял 1,5 мм. Расчет предела прочности при изгибе проводился по следующей формуле, согласно [134, 135]:

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2}, \quad (6)$$

где P – нагрузка в момент разрушения образца, Н; L – длина пролета между опорами, м; b – ширина образца, м; d – толщина образца, м. Деформация на внешней поверхности образцов определялась по формуле [134, 135]:

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot D \cdot d}{L^2}, \quad (7)$$

где D – прогиб образца, м. Модуль упругости был рассчитан, используя выражение [134, 135]:

$$E = \frac{L \cdot m^3}{4 \cdot b \cdot d^3}, \quad (8)$$

где m – тангенс угла наклона касательной к линейной части кривой нагрузка-прогиб. Высокотемпературные механические испытания проводились на испытательной машине LFM-125, оснащенной высокотемпературной муфельной печью. Испытания проводились при температуре 1050 °С. Скорость перемещения активной траверсы составляла 0,1 мм/мин. Для высокотемпературных испытаний использовались специально изготовленные оснастки из Y-ZrO₂. Образцы и методика расчета механических характеристик были аналогичны тем, что использовались при испытаниях при комнатной температуре.

2.5.4 Определение трещиностойкости методом индентирования

Трещиностойкость, а именно критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода, образцов была определена при индентировании по методу Виккерса, путем измерения длин трещин расходящихся из вершин отпечатков [136]. Типичное изображение отпечатка с трещинами показано на рисунке 2.2. Для оценки трещиностойкости осуществлялось прямое измерение длин трещин, образовавшихся после индентации. Индентация проводилась на твердомере KB 30S (Pruftechnik, Германия) при нагрузке 49 Н. Измерение проводилось при 800× увеличении на сканирующем электронном микроскопе. Расчет значения трещиностойкости производился согласно выражению [133]:

$$K_c = 0,016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{0,5} \left(\frac{P}{c^{1,5}} \right), \quad (9)$$

E – модуль Юнга, HV – значение твердости по Виккерсу, P – нагрузка при индентации, c – длина трещины (рисунок 2.2).

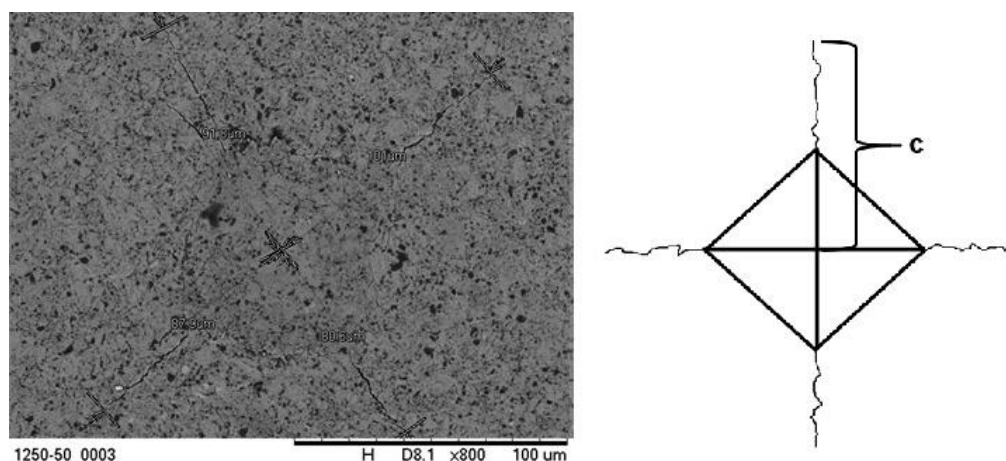


Рисунок 2.2 – Типичное СЭМ изображение отпечатка индентора на поверхности композиционных материалов на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (а), схематичное изображение отпечатка с характерными трещинами (б)

Модуль упругости композиционных материалов измерялся акустическим методом при помощи ультразвукового толщиномера 45MG (Olympus, Германия) в режиме импульс/эхо. При проведении анализа использовался преобразователь на 10 МГц, а поверхность образцов покрывалась контактным гелем.

2.6 Высокотемпературное окисление

Окисление образцов проводилось на воздухе при температуре 1300 °С с использованием атмосферной печи. Образцы размещались в печи и нагревались со скоростью 100 °С/ч. Время выдержки при температуре 1300 °С составляло 5 ч. После окисления определялся коррозионный привес с использованием аналитических весов ME 235 S (Sartorius, Германия). Фазовый состав оксидов анализировался методом рентгеновской дифракции. Анализ микроструктуры окисленных образцов проводился на поперечных шлифах методами СЭМ и ЭДС.

ГЛАВА 3. Композиционные материалы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2\text{-TiC-Al}_2\text{O}_3$, полученные искровым плазменным спеканием прекерамических бумаг

3.1 Структура и фазовый состав исходных прекерамических бумаг

Основными факторами, определяющими структуру и фазовый состав исследуемых прекерамических бумаг, являются фазовый состав, фракция используемого порошка $\text{Ti}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_2$, и количество и размер входящих в состав волокон целлюлозы. На рисунке 3.1 представлены изображения прекерамических бумаг с различным содержанием порошкового наполнителя – 90, 80 и 70 мас. %. Также представлены рентгеновские дифрактограммы для каждого типа прекерамических бумаг. 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 (Рисунок 3.1г). 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 3.1 г). Анализ полученных дифрактограмм (рисунок 3.2) показал, что прекерамические бумаги с различной массовой долей порошка имеют идентичный фазовый состав, соответствующий порошковому наполнителю. Однако, ввиду различной плотности бумаги рефлексy от органических составляющих имеют тенденцию к увеличению при уменьшении количества порошка-наполнителя в бумаге. Из дифрактограмм была идентифицирована основная фаза $\text{Ti}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_2$ (пространственная группа $\text{P6}_3/\text{mmc}$) и вторичные фазы TiC и Al_2O_3 (пространственные группы Fm-3m и R-3c , соответственно). Наблюдаемые вторичные фазы TiC и Al_2O_3 присутствуют в незначительном количестве и являются продуктом окисления и распада МАХ-фазы $\text{Ti}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_2$.

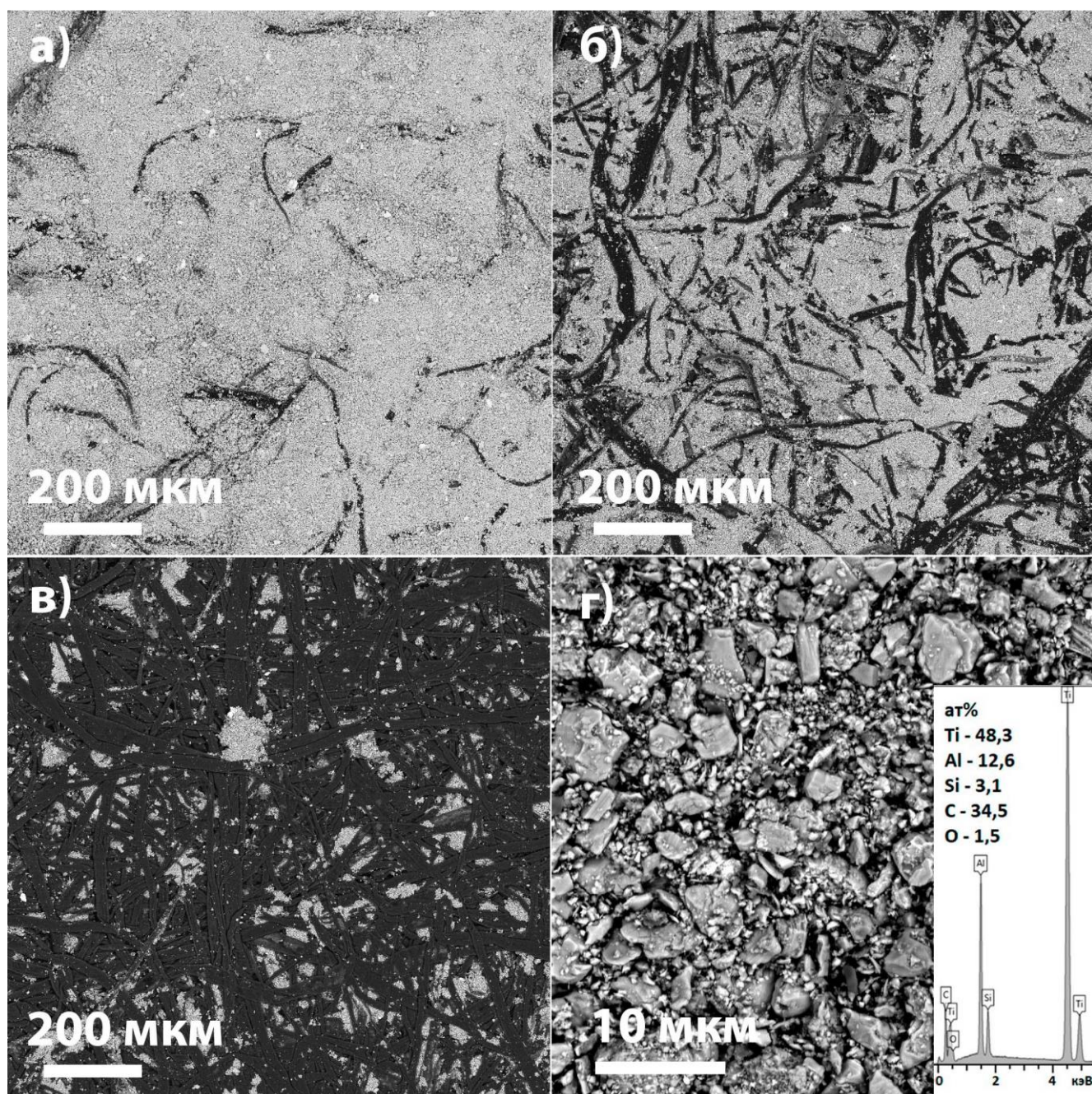


Рисунок 3.1 – СЭМ изображения прекерамических бумаг с массовым содержанием порошкового наполнителя $\text{Ti}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_2$ 90 (а), 80 (б) и 70 % (в), и увеличенное изображение и соответствующий спектр ЭДС частиц наполнителя (г)

Проведенный количественный анализ фазового состава порошка-наполнителя в прекерамической бумаге показал, что 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 $Ti_3(Al, Si)C_2$, составили 3,07 и 18,35 Å. Ввиду наличия твердого раствора в «А» слоях МАХ-фазы $Ti_3(Al, Si)C_2$ наблюдаемое значение параметра c находится между значениями для чистого карбосилицида титана Ti_3SiC_2 ($c = 17,68$ Å) и чистого карбоалюминид титана Ti_3AlC_2 ($c = 18,73$ Å). Параметры решетки для фазы TiC составили $a = 4,32$ Å, для фазы $\alpha-Al_2O_3$ $a = 4,75$ Å и $c = 12,98$ Å.

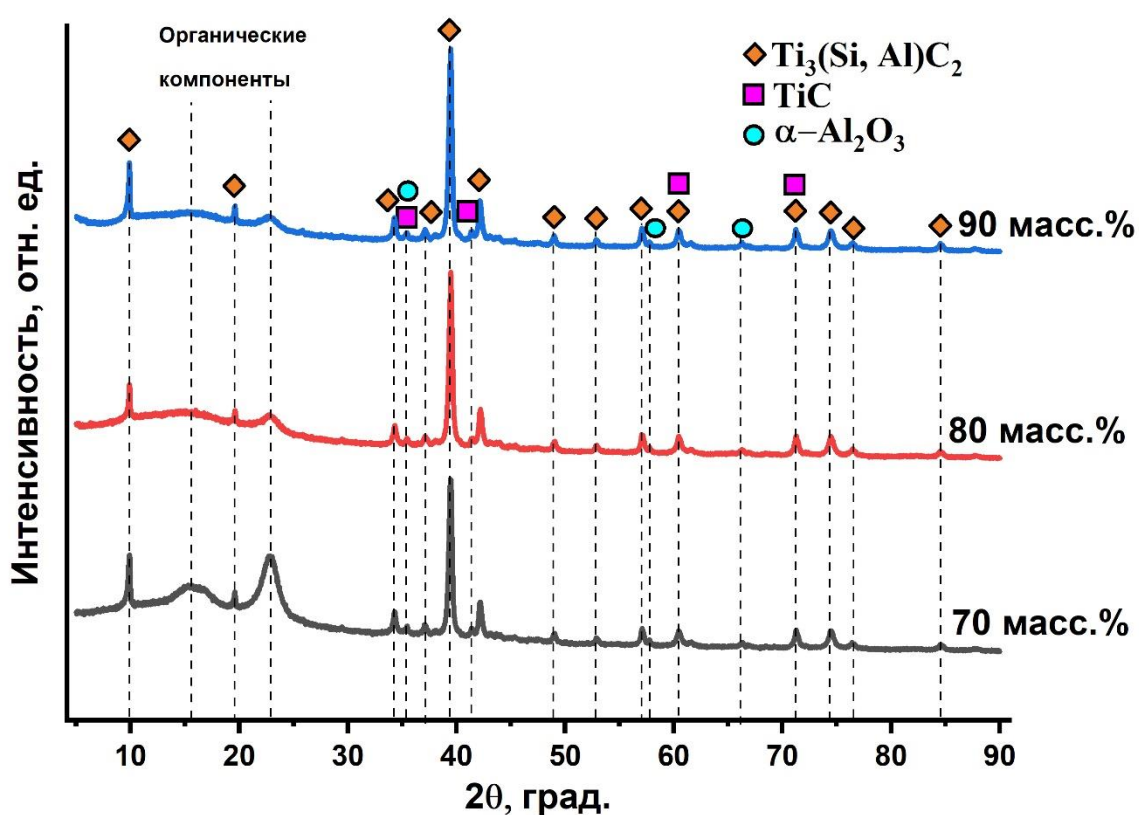


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы для прекерамических бумаг с содержанием порошка-наполнителя $Ti_3(Al, Si)C_2$ 70, 80 и 90 мас. %

3.2 Анализ кинетических кривых спекания прекерамических бумаг

Типичные графики зависимости контролируемых параметров искрового плазменного спекания и усадки материала от времени для образцов керамических

композиционных материалов, получаемых из прекерамической бумаги на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, представлены на рисунке 3.3. Следует отметить, что процесс усадки материала при ИПС происходит в несколько этапов за счет деформаций, вызванных термическим и механическим воздействием на спекаемый материал. Первый этап (I) представляет собой начальную стадию механической деформации композиционного материала, которая достигается путем приложения давления и последующего начала пропускания электрического тока через графитовую оснастку и образец. Второй этап (II) связан с разложением органических компонентов в прекерамических бумагах и удалением абсорбированных газов с поверхности графитовой оснастки и из объема образца. На третьем этапе (III) происходит значительная усадка материала, вызванная нагревом материала до температуры начала спекания (более 900 °С). Четвертый этап (IV) соответствует изотермической выдержке в течение определенного времени. Усадка при этом изменяется незначительно. Пятый и последний этап (V) – соответствует процессу теплового охлаждения материала. После изотермической выдержки образцы охлаждались со скоростью 500 °С/мин.

Для образцов, выдержанных в течение пяти минут при температуре 1150 °С, усадка материала от первоначальной толщины составила 39 % и 37 % для давлений 50 МПа и 100 МПа, соответственно. В завершении процесса охлаждения величина усадки материалов возрастает до 65 % и 61 % для давления 50 МПа и 100 МПа, соответственно. При повышении температуры изотермической выдержки до 1350 °С усадка материала за весь цикл спекания составила 69 % и 79 % при давлении спекания 50 МПа и 100 МПа, соответственно. Таким образом, при выдержке керамических композиционных материалов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ при температуре 1150 °С образцы получаются достаточно плотными вне зависимости от давления (50 или 100 МПа), приложенного к материалу во время спекания. При повышении температуры до 1350 °С наблюдается увеличение усадки материала с увеличением прикладываемого давления, что свидетельствует о большем уплотнении материала при частичном термическом разложении МАХ-фазы (будет

обсуждено далее). Усадка материала также зависит от соотношения органических составляющих и порошкового наполнителя в исходных прекерамических бумагах. При содержании порошкового наполнителя 80 мас. %, температуре спекания 1150 °С и давлении 50 МПа, усадка материала составила 71 %. Дальнейшее уменьшение содержания порошкового наполнителя до 70 мас. % также приводит к увеличению усадки материала до 75 % при тех же параметрах ИПС.

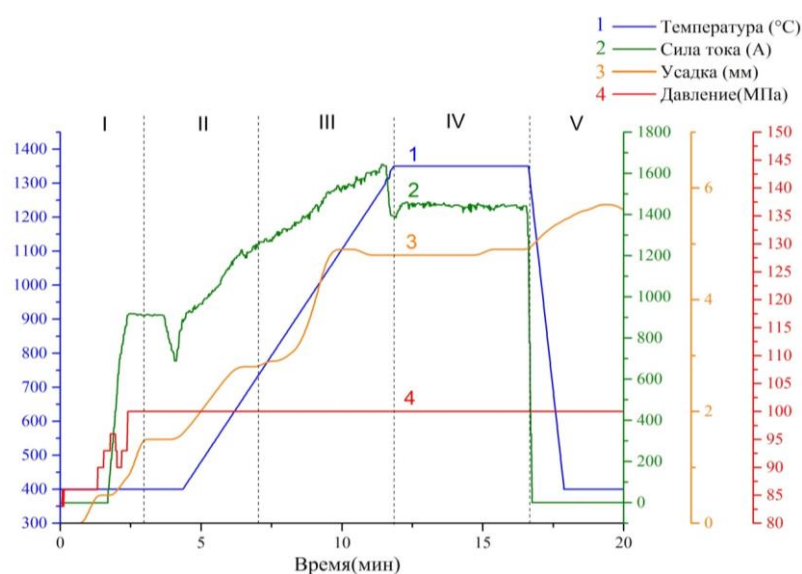


Рисунок 3.3 – Типичные кинетические кривые спекания для композиционных материалов на основе МАХ-фазы системы $Ti_3Al(Si)C_2$, полученных искровым плазменным спеканием прекерамических бумаг

3.3 Анализ влияния режимов спекания и содержания порошкового наполнителя в прекерамической бумаге на структуру и фазовый состав формируемых композиционных материалов

3.3.1 Структурно-фазовое состояние композиционных материалов

Фазовый состав полученных керамических материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C из прекерамических бумаг характеризуется наличием трех фаз: твердорастворной МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC и Al_2O_3 (рисунок 3.4).

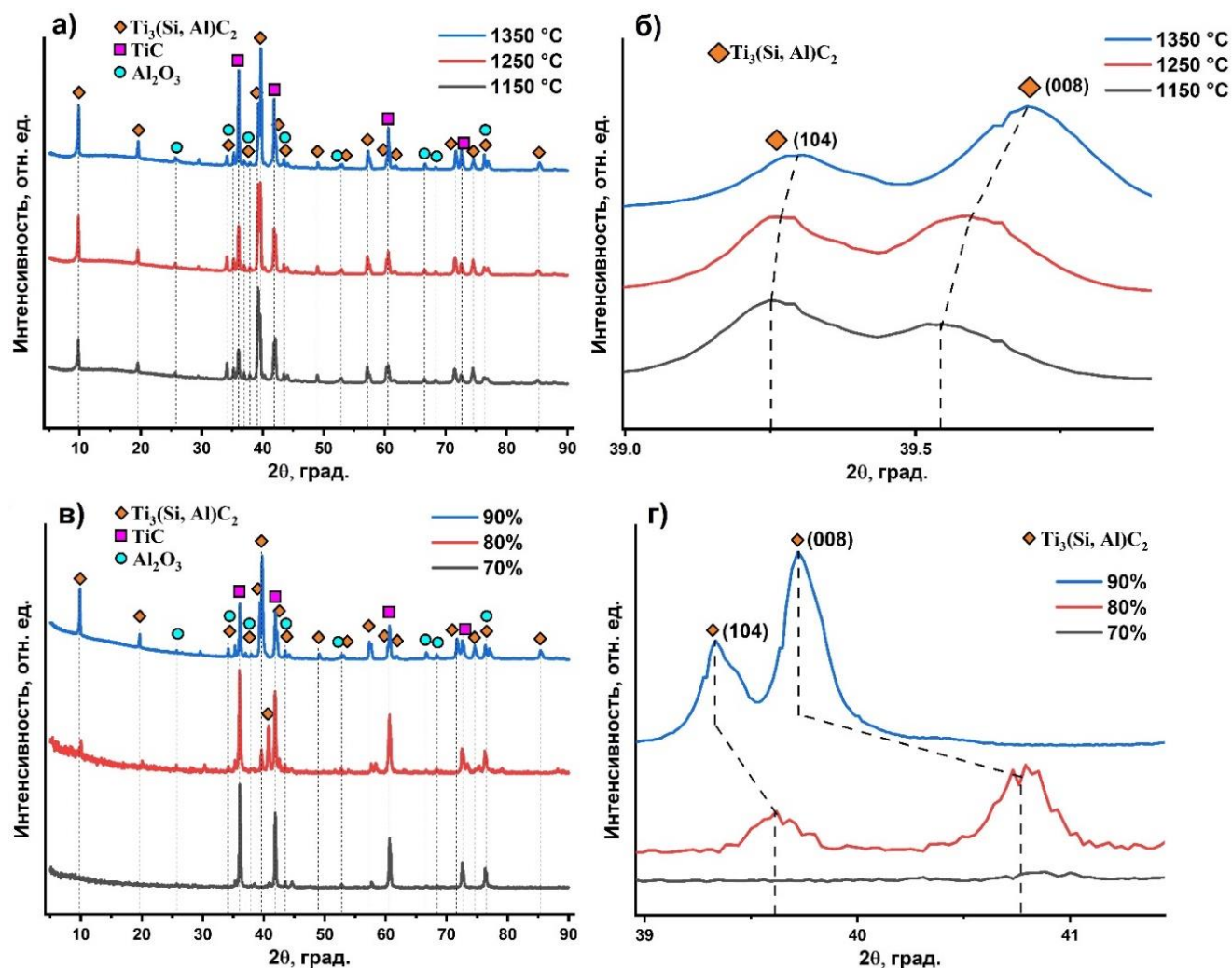


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы композиционных материалов на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ полученных при различных температурах спекания (а, б) и из прекерамических бумаг с различным содержанием порошкового наполнителя (в, г); области основных рефлексов МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ (б, г)

Было установлено, что увеличение температуры спекания и изменения 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 повышении температуры спекания с 1150 °C до 1350 °C наблюдалось уменьшение 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 доли TiC с 9,2 до 23 об. %. Доля фазы Al_2O_3 увеличилась с 6,3 об. % (1150 °C) до 7,5 об. % (1250 и 1350 °C).

Фазовый состав композиционных материалов, полученных при температурах 1150 и 1250 °С, отличается незначительно (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Результаты фазового и структурного анализа

Образец	Фазы	Содержание, об. %	Параметры решетки, Å
90 мас. %, 1150 °С	Ti ₃ Al(Si)C ₂	84,5	a=3,07 c=18,26
	TiC	9,2	a=4,32
	Al ₂ O ₃	6,3	a=4,75 c=12,99
90 мас. %, 1250 °С	Ti ₃ Al(Si)C ₂	81,3	a=3,07 c=18,23
	TiC	11,2	a=4,32
	Al ₂ O ₃	7,5	a=4,75 c=12,98
90 мас. %, 1350 °С	Ti ₃ Al(Si)C ₂	69,5	a=3,07 c=18,19
	TiC	23,0	a=4,32
	Al ₂ O ₃	7,5	a=4,75 c=12,98
80 мас. %, 1150 °С	Ti ₃ Al(Si)C ₂	17,8	a=3,05 c=17,70
	TiC	75,3	a=4,32
	Al ₂ O ₃	6,9	a=4,75 c=12,98
70 мас. %, 1150 °С	Ti ₃ Al(Si)C ₂	<2	-
	TiC	>90	a=4,32
	Al ₂ O ₃	<5	a=4,74 c=12,96

Значительное уменьшение содержания фазы Ti₃Al(Si)C₂ происходит при температуре 1350 °С. Уменьшение содержания МАХ-фазы при повышении температуры спекания связано с ее частичным разложением, которое может происходить путем миграции и испарения Al и Si из А-слоев [137, 138]. Частичное разложение Ti₃Al(Si)C₂ происходило и при температуре 1150 °С, так как доля МАХ-фазы в композиционных материалах была ниже, чем в исходной прекерамической бумаге. Содержание органических составляющих в бумаге, а именно целлюлозы, также влияет на конечный фазовый состав композитов. Снижение доли порошкового наполнителя Ti₃Al(Si)C₂ приводит к более выраженным изменениям

фазового состава. Так при уменьшении содержания наполнителя до 80 мас. %, содержание фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ снижается до 17,8 об. % в то время как содержание TiC увеличивается до 75,3 об. %. При спекании прекерамических бумаг с долей наполнителя 70 мас. % наблюдается практически полное разложение МАХ-фазы, доля TiC составила более 90 об. %.

Детальное исследование главных дифракционных рефлексов фазы $\text{Ti}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_2$ (104) и (008) выявило их смещение в сторону больших углов при увеличении температуры спекания и уменьшении доли порошкового наполнителя (рисунок 3.4 б, г). Стоит отметить, что сдвиг происходит на больший угол для рефлекса (008), что означает более существенное изменение параметра решетки c , чем параметра a . Из данных, представленных в таблице 3.3.1.1 видно, что при увеличении температуры спекания параметр c уменьшается со значения 18,35 Å для исходной прекерамической бумаги до значения 18,19 Å для образцов композитов, полученных при температуре спекания 1350 °С. При уменьшении доли порошкового наполнителя сдвиг рефлексов происходит на большие углы, при этом параметры решетки для композита, полученного спеканием прекерамических бумаг с долей наполнителя 80 мас. % составили 3,05 и 17,70 Å, что очень близко к значениям параметров решетки для чистой кремнийсодержащей МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . Следовательно, при искровом плазменном спекании происходит уменьшение содержания Al относительно Si в А-слоях твердорастворной МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, что приводит к изменению межплоскостных расстояний и снижению параметров ГПУ решетки.

3.3.2 Микроструктура и элементный состав композиционных материалов

На рисунке 3.5 представлены характерные СЭМ изображения микроструктуры композиционных материалов на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, полученных при температуре 1150 °С и 1350 °С.

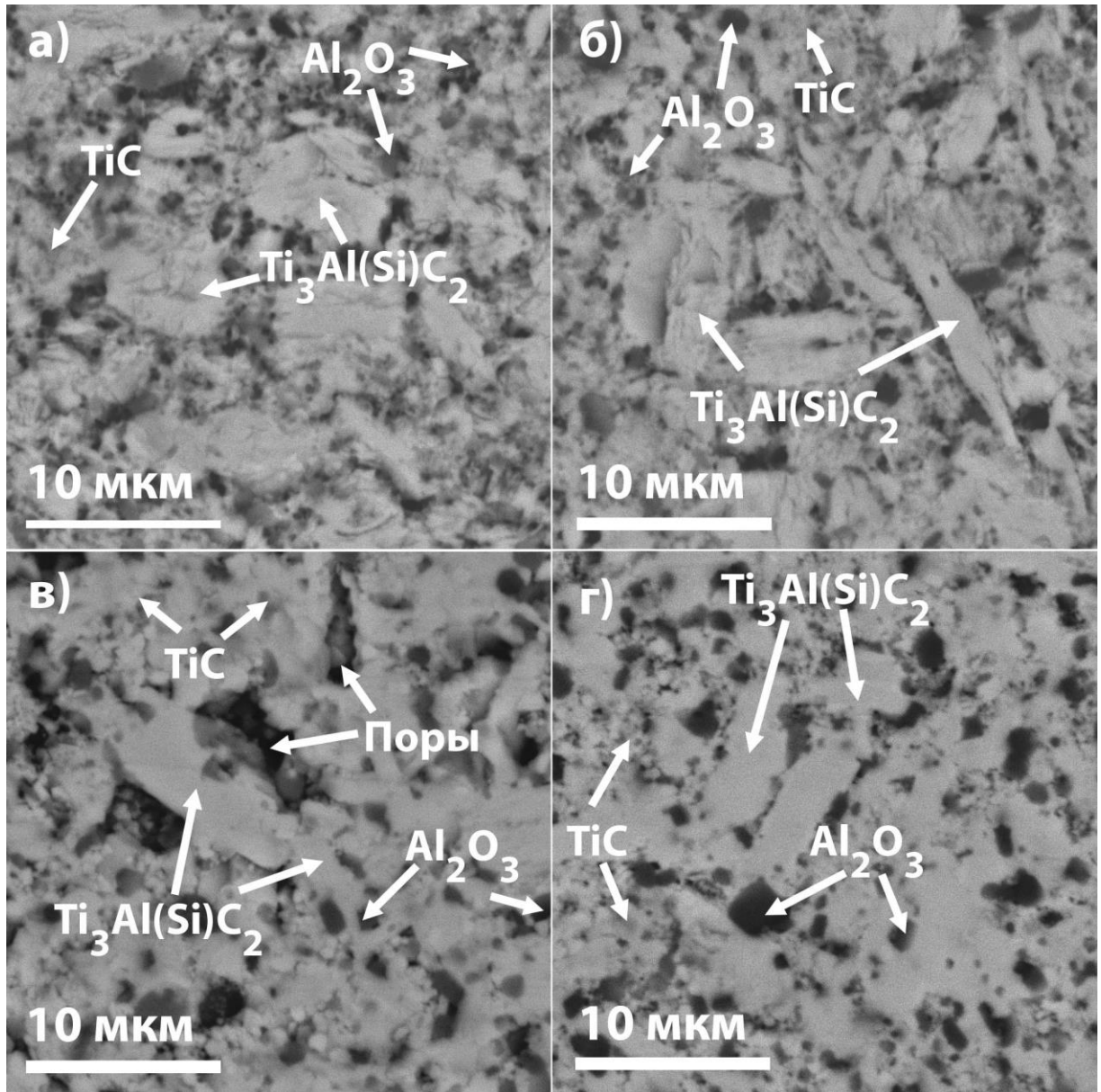


Рисунок 3.5 – Микроструктура полированной и травленной поверхности композиционных материалов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, полученных при температуре 1150 °С (а – 50 МПа, б – 100 МПа) и 1350 °С (в – 50 МПа, г – 100 МПа)

Было установлено, что композиционные материалы, полученные при меньшей температуре, имеют однородную и плотную микроструктуру в сравнении с материалами, полученными при температуре 1350 °С. Микроструктура композиционных материалов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, полученных при температуре 1150 °С, представлена глобулярными зёрнами размером от 1 до 10 мкм и пластинчатыми зёрнами шириной от 1,5 до 2,5 мкм и длиной до 10 мкм, а также

частицами из оксида алюминия размером до 2 мкм (рисунок 3.5 а, б). Рост зерен наблюдался для композиционных материалов, полученных при температуре спекания 1350 °С. В этом случае ширина пластинчатых зерен достигала 5 мкм (рисунок 3.5 в, г). Ввиду схожести контраста зерна МАХ-фазы и зерна TiC трудноразличимы. 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 3.5 а, б). Однако, при температуре 1350 °С и давлении 50 МПа было обнаружено небольшое количество хорошо различимых пор, которых не наблюдалось при давлении 100 МПа (рисунок 3.5 в). Приложение большего давления при температуре спекания 1350 °С приводит к большему уплотнению материала и подавляет образование пор в процессе спекания.

Микроструктурные изменения наблюдаются для композиционных материалов, полученных из прекерамических бумаг с долей порошкового наполнителя 70 и 80 мас. % (рисунок 3.6). Для композиционных материалов, полученных из прекерамических бумаг с долей наполнителя 80 мас. %, было отмечено наличие зерен МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ длиной до 8 мкм и шириной не более 5 мкм. Количество наблюдаемых зерен МАХ-фазы значительно меньше, чем для композиционных материалов полученных из прекерамической бумаги с долей наполнителя 90 мас. %, что объясняется разложением МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ в процессе ИПС (рисунок 3.6 а). При анализе микроструктуры композиционного материала, полученного из прекерамической бумаги с долей наполнителя 70 мас. %, наличие зерен МАХ-фазы не наблюдалось, при этом они характеризовались повышенной пористостью (рисунок 3.6 б).

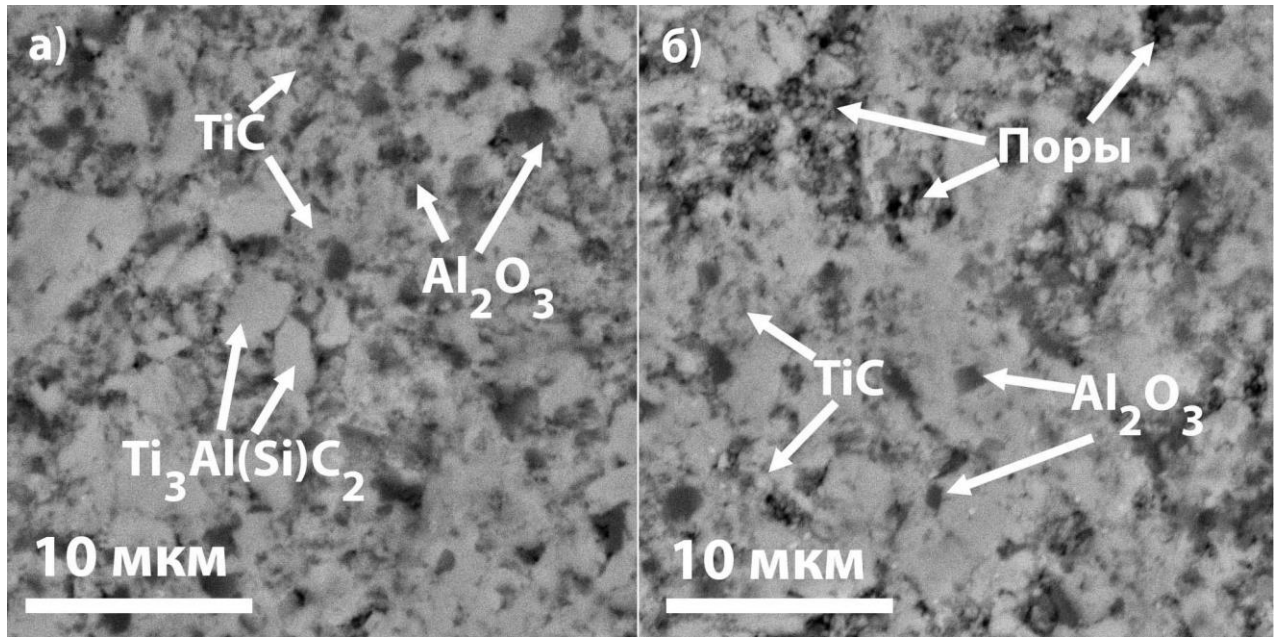


Рисунок 3.6 – СЭМ изображения микроструктуры полированной и травленной поверхности композиционных материалов, полученных при температуре 1150 °С из прекерамических бумаг на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ с разным содержанием наполнителя: 80 мас. % (а) и 70 мас. % (б)

Данные энергодисперсионной спектроскопии показали, что композиционные материалы, полученные при температуре 1150 °С из прекерамических бумаг с долей наполнителя 90 мас. %, имеют равномерное распределение элементов (рисунок 3.7 а, рисунок 3.8 а). При этом можно отметить, что зерна Al_2O_3 преимущественно распределены вдоль границ зерен МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$.

При использовании прекерамических бумаг с долей порошкового наполнителя 80 и 70 мас. % наблюдается неравномерность распределения элементов Al и Si (рисунок 3.7 б, в), что также наблюдалось для образцов, спеченных при температуре 1350 °С (рисунок 3.8 б). Наблюдаемая неравномерность в распределении Al и Si связана с частичным разложением МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ при миграции и испарении этих элементов из А- слоя в процессе ИПС, а также наличием фазы оксида алюминия в структуре материала. На рисунках 3.7 и 3.8 отмечены области (1-5) в которых был проведен точечный элементный

анализ. Элементный состав, соответствующий данным областям, представлен в таблице 3.2.

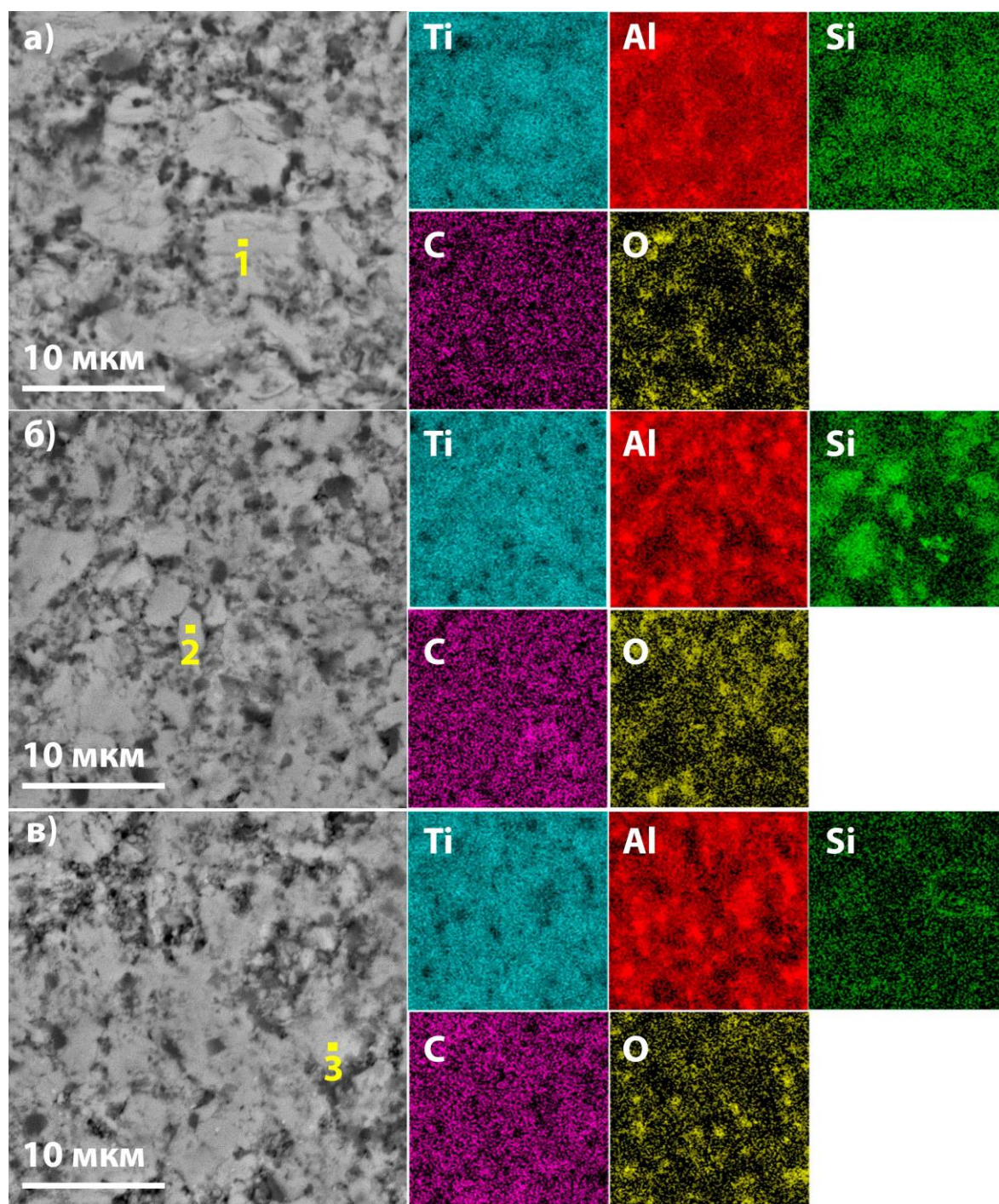


Рисунок 3.7 – Микроструктура и соответствующие карты распределения элементов для композиционных материалов, полученных спеканием прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 90 (а), 80 (б) и 70 мас. % (в) при температуре 1150 °С и давлении 50 МПа

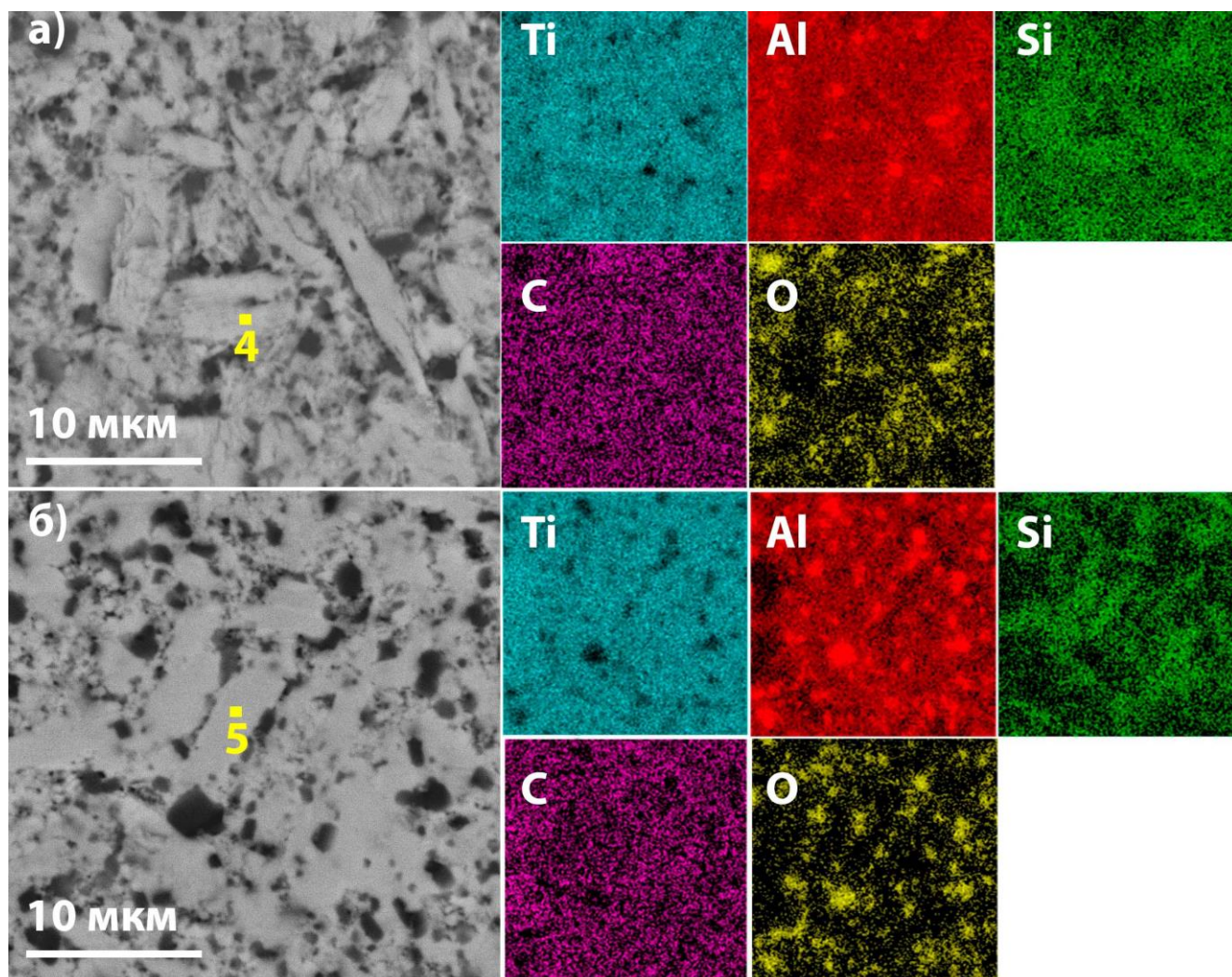


Рисунок 3.8 – Микроструктура и соответствующие карты распределения элементов для композиционных материалов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, полученных спеканием прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 90 мас. % при температуре 1150 °C (а) и 1350 °C (б) и давлении 100 Мпа

Результаты ЭДС анализа показали, что меньшее содержание порошкового наполнителя (80 и 70 мас. %) и повышенные температуры спекания приводят к значительному изменению содержания алюминия и кремния. Использование прекерамических бумаг с различной долей наполнителя приводит к изменению соотношения Al к Si от значения $\sim 2,7$ для композитов, полученных из прекерамической бумаги с долей наполнителя 90 мас. %, что очень близко к исходному соотношению, равному 3, до значения 0,41 для композитов, полученных

из прекерамической бумаги с долей наполнителя 80 мас. %. Повышенные температуры спекания также приводят к изменению соотношения Al к Si до значения 1,8. Изменение давления при ИПС не оказывает влияния на элементный состав композитов. Наблюдаемое изменение соотношения Al к Si демонстрирует, что при искровом плазменном спекании атомы Al легче покидают А-слой МАХ-фазы.

Таблица 3.2 – Результаты анализа элементного состава композиционных материалов, полученных из прекерамических бумаг на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$

Образец	Номер области	Содержание элементов, ат. %				Соотношение Al/Si	Предполагаемая фаза
		Ti	Al	Si	C		
90 мас. %, 1150 °C, 50 МПа	1	43	11	4	42	2,75	$\text{Ti}_3\text{Al}_{0,73}\text{Si}_{0,27}\text{C}_2$
80 мас. %, 1150 °C, 50 МПа	2	42	5	12	41	0,41	$\text{Ti}_3\text{Al}_{0,30}\text{Si}_{0,70}\text{C}_2$
70 мас. %, 1150 °C, 50 МПа	3	47	5	-	48	-	TiC
90 мас. %, 1150 °C, 100 МПа	4	42	13	5	40	2,6	$\text{Ti}_3\text{Al}_{0,72}\text{Si}_{0,28}\text{C}_2$
90 мас. %, 1350 °C, 100 МПа	5	47	9	5	39	1,8	$\text{Ti}_3\text{Al}_{0,65}\text{Si}_{0,35}\text{C}_2$

3.4. Механические свойства композиционных материалов

Механические свойства композиционных материалов на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ определяются такими факторами как фазовый состав, размер зерна и пористость. Ввиду того что содержание Al_2O_3 во всех образцах практически одинаково и размер зерна не претерпевает значительных изменений в зависимости от режимов спекания, то основными факторами, определяющими механические свойства у полученных композиционных материалов, будут содержание фаз $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и TiC , а также их пористость. В таблице 3.3 приведены сводные данные по измеренным механическим характеристикам. Твердость у плотных композиционных материалов с максимальным содержанием МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, полученных спеканием прекерамических бумаг с массовой долей наполнителя 90 % составила примерно 10 ГПа, что объясняется мелкозернистой структурой композита, малой пористостью и некоторым содержанием вторичных более твердых фаз TiC (~25 ГПа) и Al_2O_3 (~18 ГПа). Повышение микротвердости до ~ 11 ГПа было отмечено у композиционных материалов, полученных при температуре 1350 °С. Ввиду значительной пористости (16 %), композиционный материал, полученный из прекерамических бумаг с долей наполнителя 70 мас. %, практически полностью состоящий из твердой фазы TiC , не показал повышения микротвердости, относительно композитов, имеющих высокое содержание $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$.

Наибольшие значения трещиностойкости и предела прочности при изгибе показали композиты с большим содержанием МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$. Для композитов, спеченных при температурах 1150 и 1250 °С, трещиностойкость имеет значение выше $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и не зависит от прикладываемого давления при спекании. При повышении температуры до 1350 °С (давление 50 МПа) значение трещиностойкости снижается до $3.9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Наименьшее значение трещиностойкости наблюдается для образца, полученного из прекерамических бумаг с долей наполнителя 70 мас. %. Основным фактором снижения

трещиностойкости является увеличение содержания карбида титана в композитах. Аналогично трещиностойкости, максимальные значения прочности при изгибе были достигнуты для композитов, полученных при температуре 1150 °С, где наблюдалось максимальное содержание МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$. Увеличение температуры спекания и снижение доли наполнителя в бумагах приводило к снижению предела прочности при изгибе ввиду разложения МАХ-фазы и увеличения пористости композитов. Более того, на предел прочности при изгибе, как и на другие механические качества, может влиять изменение соотношения Al/Si в А-слоях МАХ-фазы.

Таблица 3.3 – Механические свойства композиционных материалов на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$

Образец	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Прочность при изгибе, 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

На рисунке 3.9 (а) изображены типичные деформационные кривые для полученных композитов. Как можно отметить из профиля кривых, разрушение происходит по хрупкому механизму. Поверхности разрушения композитов на основе МАХ-фаз $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ имеют развитую морфологию, образованную транскристаллитным и межкристаллитным механизмом разрушения композитов. Характерные наноламеллярные структуры МАХ-фазы отмечены на поверхностях разрушения для композитов, полученных из прекерамических бумаг с долей наполнителя $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ 90 и 80 мас. % (рисунок 3.9 б, в).

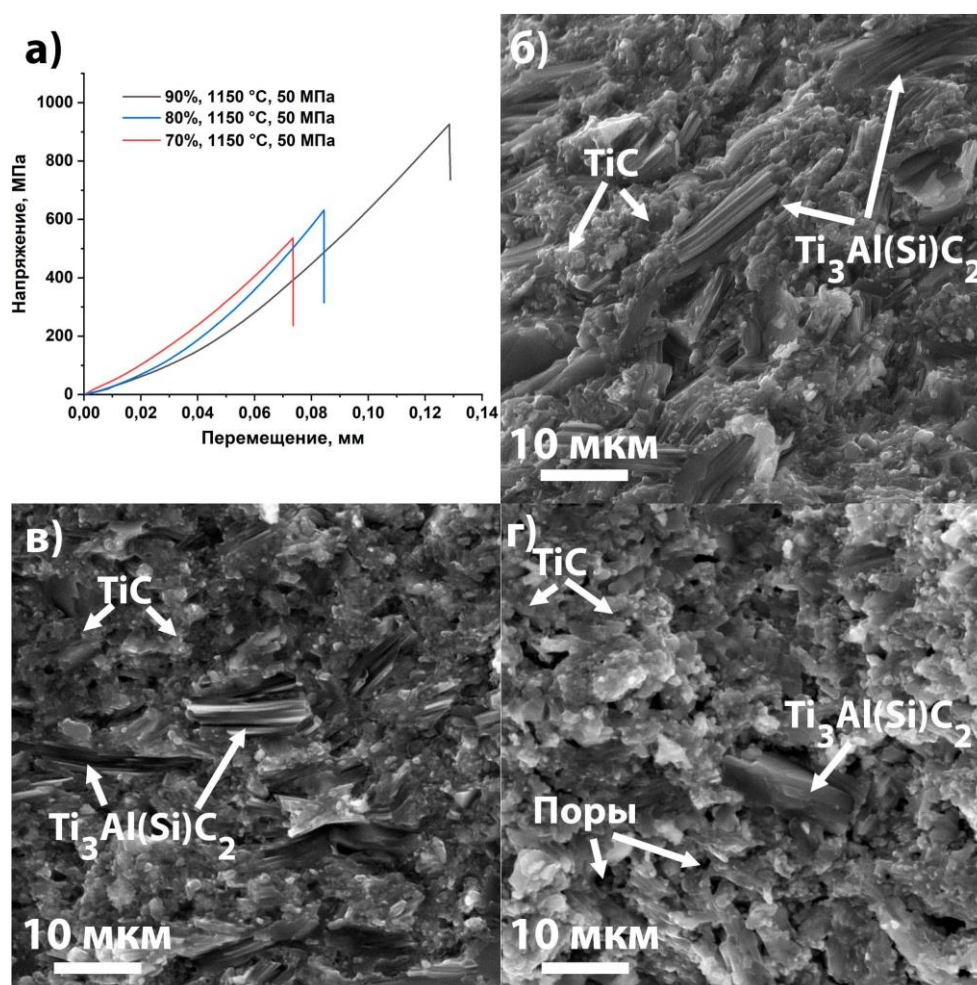


Рисунок 3.9 – Деформационные кривые для композитов, полученных из прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 70, 80 и 90 мас. % (а) и соответствующие поверхности их разрушения (б, в, г)

На рисунке 3.9 (г) продемонстрирована поверхность разрушения композита, полученного из прекерамической бумаги с содержанием наполнителя 70 мас. %. Было показано наличие малого количества зерен, имеющих характерную ламеллярную структуру МАХ-фаз. В основном структура поверхности разрушения представлена зернами TiC и наличием пор, размером до 2 мкм.

Анализ поверхностей разрушения выявил наличие характерных для МАХ-фаз механизмов разрушения: расслоение и вытягивание слоев (ламелей) МАХ-фазы (рисунок 3.10).

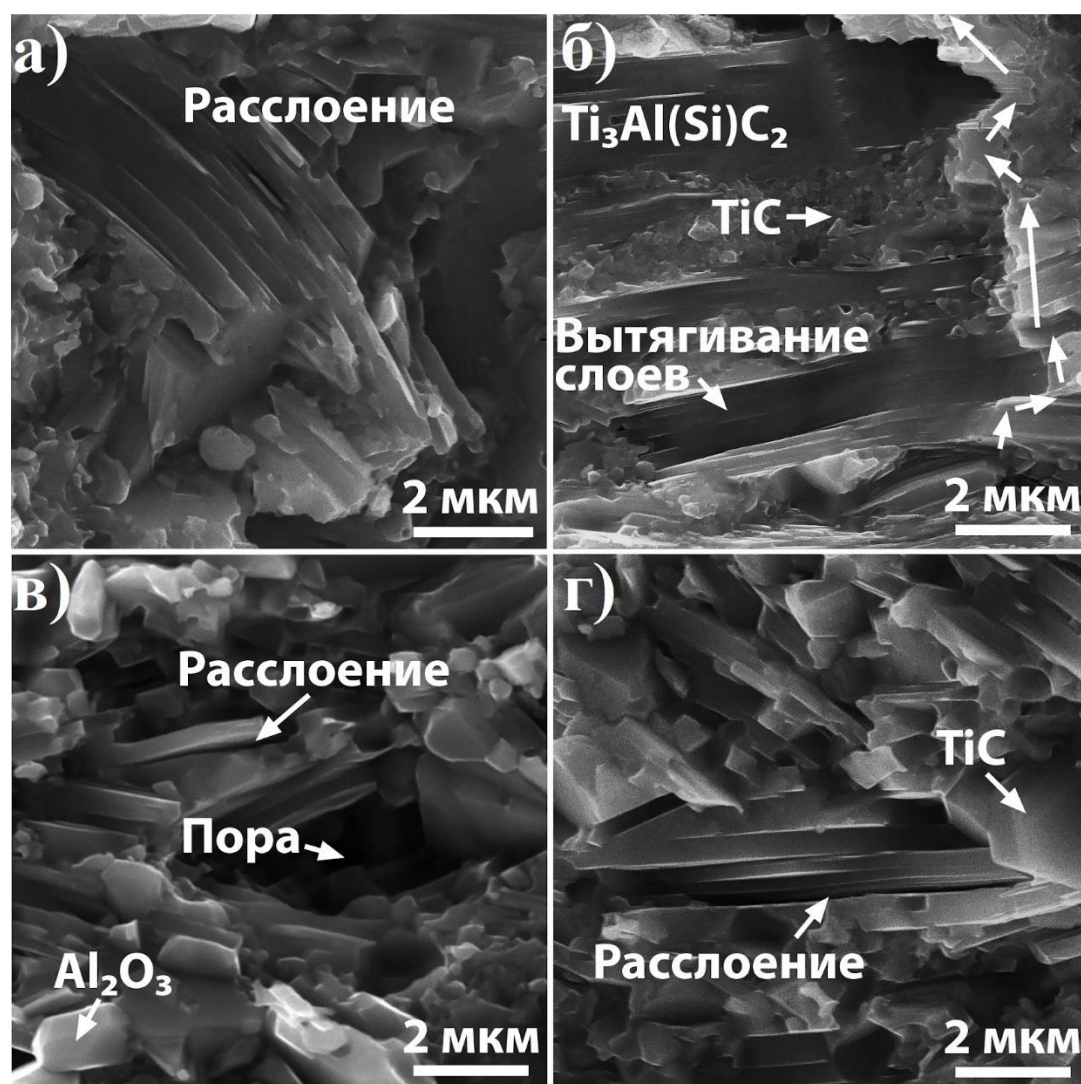


Рисунок 3.10 – Поверхности разрушения композитов, полученных из прекерамических бумаг с 90 мас. % $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ при температуре 1150 °С (а – 50 МПа, б – 100 МПа) и 1350 °С (в – 50 МПа, г – 100 МПа)

На поверхности разрушения для композита, полученного при температуре 1150 °С и давлении 100 МПа (рисунок 3.10 б), наблюдается разнонаправленная пластическая деформация слоев $Ti_3Al(Si)C_2$, обусловленная влиянием фазы TiC, образующейся между ламелями MAX-фазы при ее частичном разложении. Увеличение содержания фазы TiC и размера ее частиц изменяется преимущественный механизм разрушения с межкристаллитного на транскристаллитный, сопровождающийся снижением прочности при изгибе и трещиностойкости композитов. Такой характер разрушения наблюдается для композитов, полученных при температуре 1350 °С и из прекерамических бумаг с содержанием порошкового наполнителя 70 и 80 мас. %.

3.5. Высокотемпературные механические испытания на изгиб

Высокотемпературные испытания на изгиб при температурах 800 и 900 °С проводились на композитах, полученных при температуре 1150 °С и давлении 50 МПа. Испытания показали, что при температуре 800 °С происходит снижение предела прочности при изгибе (на 26 %), при этом характер разрушения остается хрупким (рисунок 11 а). При температуре испытания 900 °С был обнаружен переход механизма разрушения от хрупкого к пластичному, при этом предел прочности при изгибе у композитов снизился на 35 %. На деформационной кривой можно отметить наличие характерного для пластической деформации плато, соответствующего процессу раскрытия трещины. Изображение трещины после испытаний, полученное с обратной стороны от прикладываемого давления, представлено на рисунке 3.11 (б, в). На рисунке 3.11 (в) можно отметить множество радиальных трещин, расходящихся от точки приложения нагрузки в ходе испытания, что характерно для пластических материалов. Рисунок 3.11 (г) демонстрирует увеличенное СЭМ изображение поверхности разрушения композита, на котором наблюдается развитая морфология поверхности разрушения с наличием продуктов окисления на воздухе.

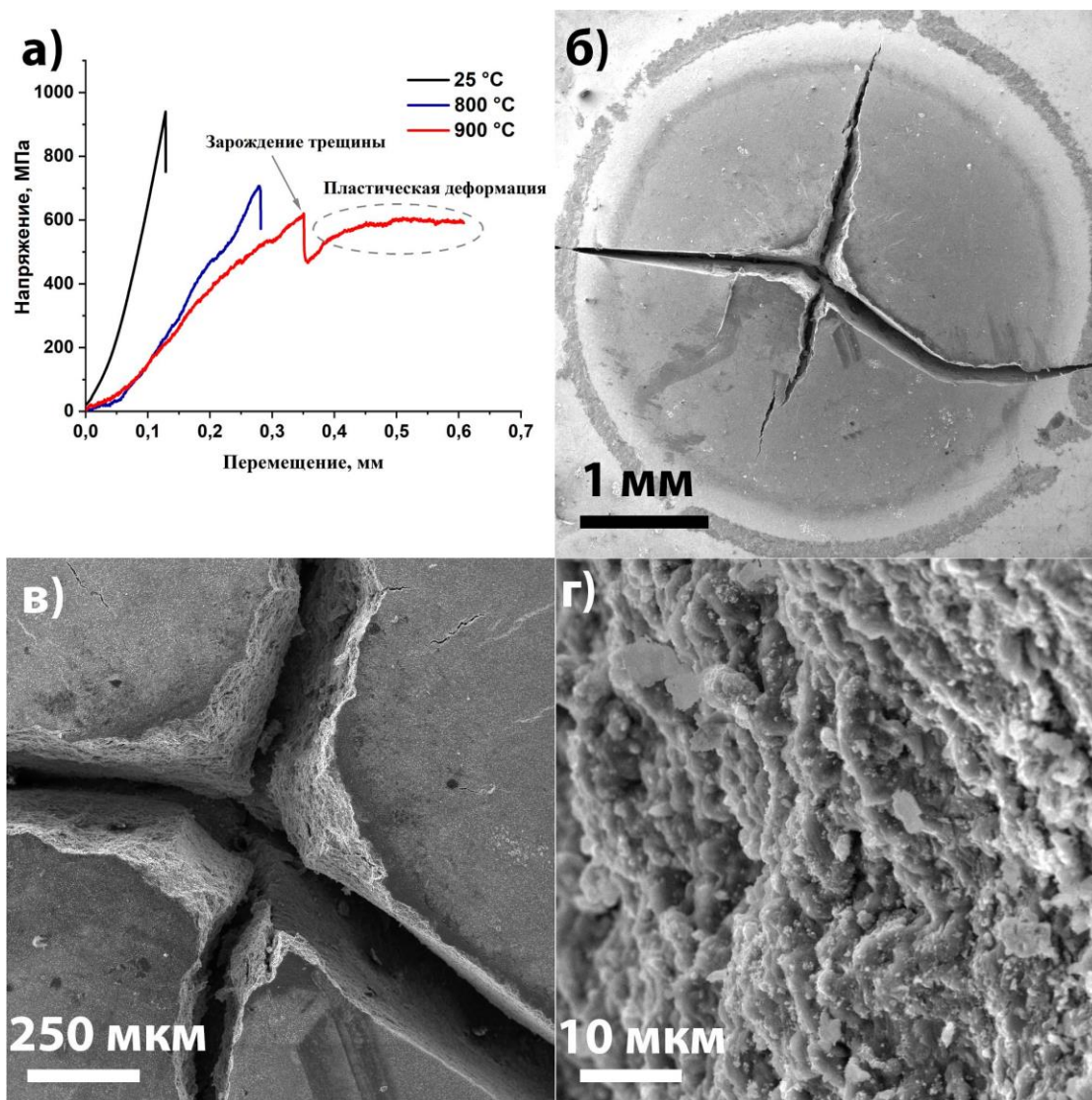


Рисунок 3.11 – Деформационные кривые для композитов $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, полученных при температуре 1150 °C и давлении 50 МПа при комнатной температуре, 800 °C и 900 °C (а), изображение радиально расходящихся трещин на обратной стороне от прикладываемого давления (б), увеличенное изображение области рисунка 3.11б (в), поверхность разрушения (г)

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Получены прекерамические бумаги с наполнителем из твердостворной МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ с содержанием наполнителя 70, 80 и 90 мас. %.

2. Методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг получены композиты на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ при температурах 1150, 1250 и 1350 °С и давлении прессования 50 и 100 МПа. Полученные композиты представляют собой трехфазную систему, состоящую из МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, TiC и Al_2O_3 .

3. Содержание МАХ-фазы в композитах зависит от температуры спекания и соотношения органических составляющих и порошкового наполнителя в бумагах. Композиты, полученные из прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 90 мас. %, имеют в своем составе более 80 об. % МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ при температуре спекания 1150 и 1250 °С. Повышение температуры спекания до 1350 °С приводит к снижению доли МАХ-фазы, вследствие ее частичного разложения.

4. Микроструктура композитов характеризуется пластинчатыми зернами МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, глобулярными зернами TiC и зернами Al_2O_3 , расположенными вдоль границ зерен МАХ-фазы. Композиты, полученные из прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 90 мас. % при температуре спекания 1150 и 1250 °С, характеризуются плотной и однородной микроструктурой (пористость менее 1 %). Повышение температуры спекания и понижение содержания порошкового наполнителя приводит к увеличению пористости композитов.

5. Установлено, что процесс разложения МАХ-фазы сопровождается изменением соотношения Al и Si в «А» слоях МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и изменением параметров кристаллической решетки. При увеличении температуры и уменьшении содержания порошкового наполнителя соотношение Al к Si может

изменяться от 2,75 до 0,41. Вследствие испарения Al из А-слоев МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$.

6. Механические свойства композитов имеют зависимость от содержания в них МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и их пористости. Композиты, полученные при температурах 1150 и 1250 °С из прекерамических бумаг с содержанием наполнителя 90 мас. % демонстрируют наибольшие значения прочности при изгибе (более 900 МПа) и трещиностойкости (5,4 МПа·м^{1/2}). Увеличение доли TiC приводит к увеличению твердости композитов с 10,2 до 11,2 ГПа.

7. Высокотемпературные испытания на изгиб показали, что композиты на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ при 900 °С претерпевают переход механизма разрушения с хрупкого на пластичный.

ГЛАВА 4. Функциональные градиентные материалы на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C, полученные путем искрового плазменного спекания прекерамических бумаг

4.1 Градиентные по составу функциональные материалы

4.1.1 Подготовка материалов. Формирование градиентной структуры

Функциональные градиентные материалы на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C были подготовлены путем различной укладки прекерамических бумаг разного состава в пресс-форму для спекания. Три вида ФГМ отличались толщиной слоев, образованных прекерамическими бумагами разного элементного состава (рисунок 4.1). Были использованы произведенные бумаги 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). Каждый лист прекерамической бумаги имел толщину около 300 мкм. Общее количество слоев в заготовках составляло 24 для каждого типа ФГМ. Детальное описание схемы укладки приведено в таблице 4.1.

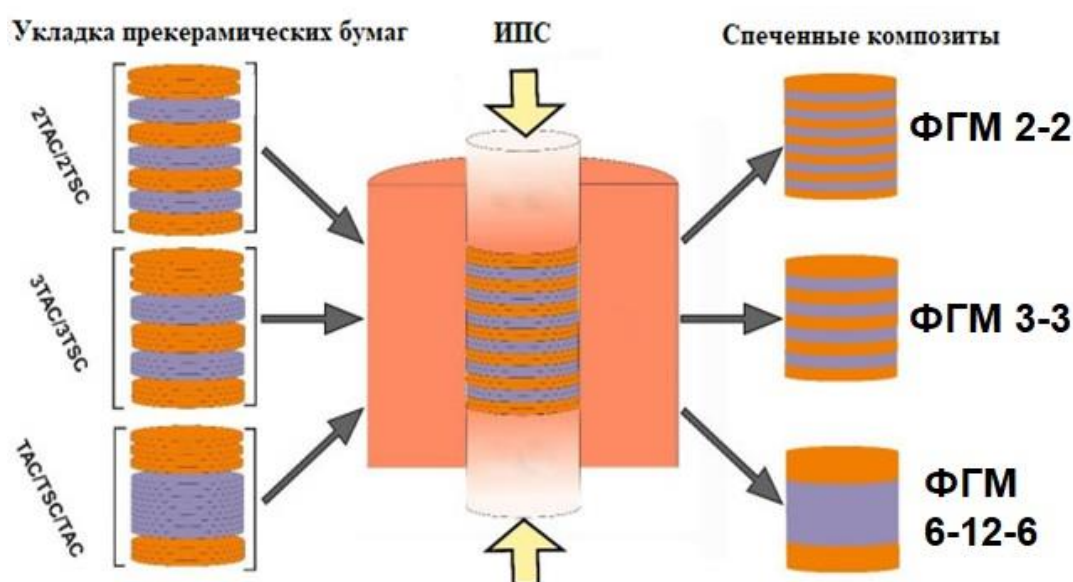


Рисунок 4.1– Схематичное изображение подготовки ФГМ на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C из прекерамических бумаг

Таблица 4.1– Обозначение градиентных по составу композитов и режимы их спекания

Название образца	Укладка	Параметры спекания	Описание
ФГМ2-2	(2ТАС/2ТSC) ₆	T=1250 °C Скорость нагрева 180 °C/мин	Слои прекерамической бумаги ТSC и ТАС укладывались 2 через 2 слоя с шестикратным повторением
ФГМ3-3	(3ТАС/3ТSC) ₄	P=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		Композит представляет собой систему из внутреннего слоя ТSC, состоящего из 12 слоев прекерамической бумаги, и внешних слоев ТАС, состоящих из 6 слоев прекерамической бумаги

4.1.2 Микроструктура и фазовый состав

Анализ распределения элементов методом ЭДС показал, что титан и углерод в слоистых композитах ФГМ2-2 и ФГМ3-3 распределены равномерно по их толщине (рисунок 4.2). Состав слоев изменяется в зависимости от соотношения Al/Si, которое колеблется от 3 до 0,25 при перемещении от Al-обогащенных слоев к Si-обогащенным слоям. Также было обнаружено небольшое присутствие железа (~2 ат. %) в слоях, обогащенных кремнием, что связано с использованием коммерчески доступного порошка $Ti_3Si(Al)C_2$ с небольшой примесью железа. Карты ЭДС показывают, что железо мигрирует к границам между слоями и присутствует внутри слоев на основе $Ti_3Si(Al)C_2$. Предположительно, железо в основном присутствует в составе силицидной фазы $(Ti, Fe)Si_2$, которая образуется при разложении МАХ-фазы $Ti_3Si(Al)C_2$ в процессе спекания [139].

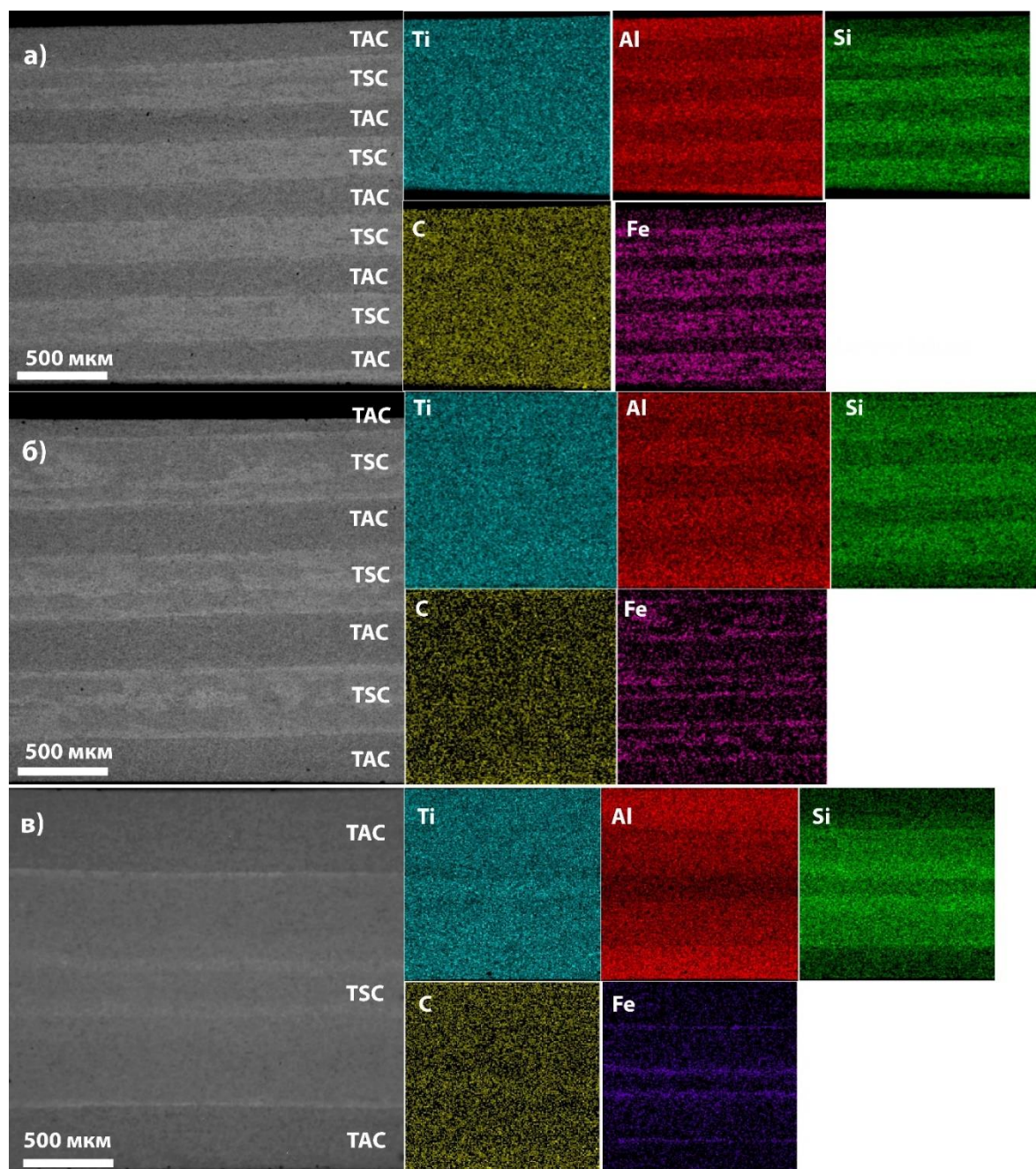


Рисунок 4.2 – СЭМ изображения и соответствующие карты ЭДС функциональных градиентных материалов ФГМ 2-2 (а), ФГМ 3-3 (б) и ФГМ 6-12-6 (в)

Следует отметить, что примесь железа может снижать температуру спекания композитов, но его количество должно быть минимальным из-за возможного образования низкотемпературной эвтектики в системе Ti-Fe-Si. Композит ФГМ6-12-6 имеет трехслойную структуру, включающую внешние слои, обогащенные Al,

и внутренний слой, обогащенный кремнием (рисунок 4.2 в). Важно отметить, что в середине слоя, обогащенного кремнием, наблюдается область с пониженным содержанием как Al, так и Si, что указывает на образование в этой области карбида титана. Предполагается, что образование TiC обусловлено частичным разложением МАХ-фазы в результате взаимной диффузии элементов А-слоя (Si и Al) между Al- и Si-обогащенными слоями.

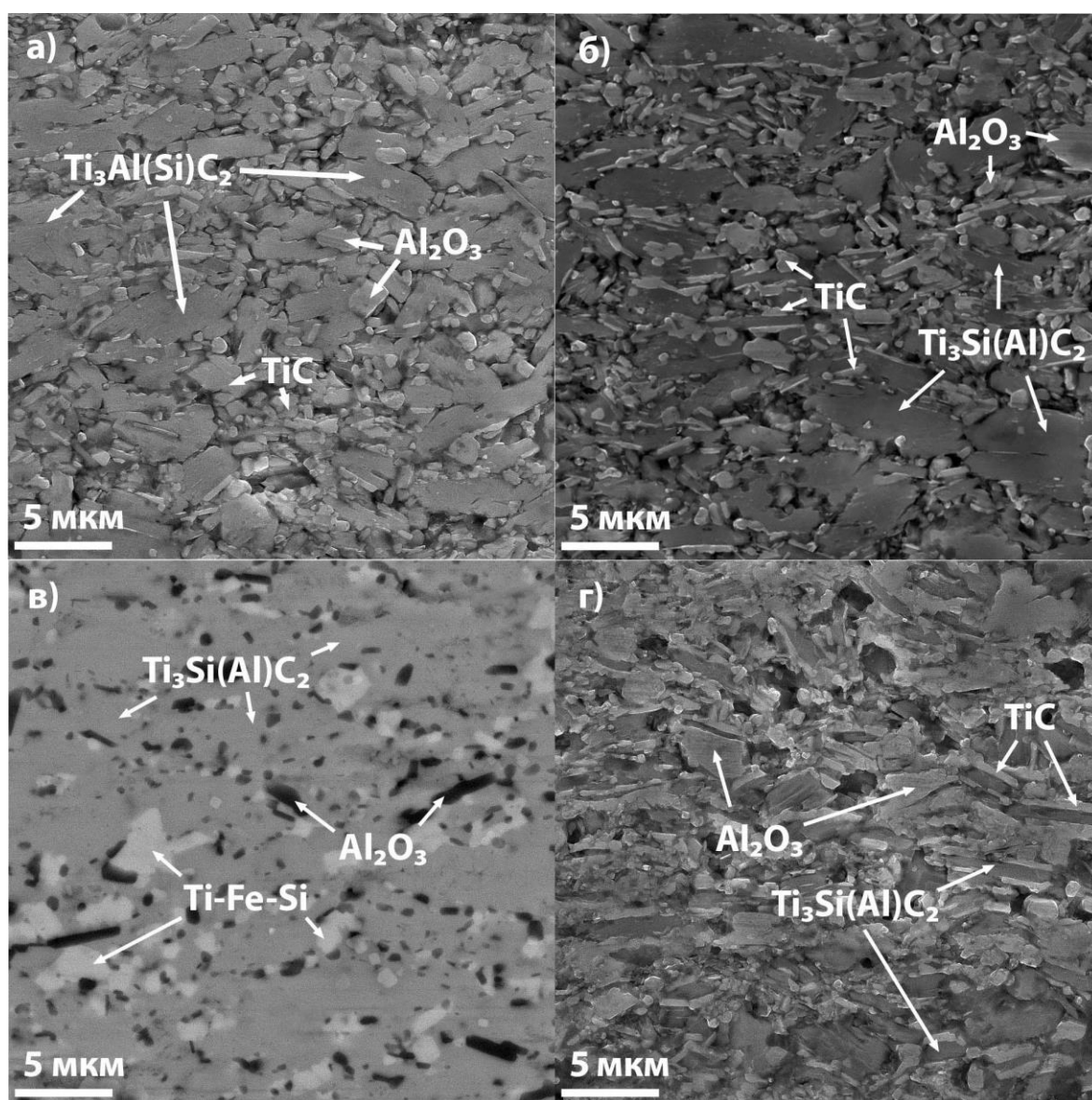


Рисунок 4.3 – СЭМ изображения микроструктуры ФГМ: (а) – Al-обогащенный слой после химического травления, (б) – Si-обогащенный слой после химического травления, (в) – область границы раздела без травления, (г) – область границы раздела после травления

Типичные изображения поперечного сечения слоистых композитов после химического травления приведены на рисунке 4.3. В микроструктуре слоя на основе МАХ-фазы, обогащенной Al, можно наблюдать пластинчатые зерна $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ шириной от 0,5 до 4 мкм и длиной от 2 до 10 мкм, а также глобулярные и пластинчатые зерна TiC внутри и вдоль границ МАХ-фазы, а также зерна Al_2O_3 размером до 2 мкм (рисунок 4.3 а). Похожая микроструктура наблюдалась в слоях на основе кремний-обогащенной МАХ-фазы. Однако в нем формировались более вытянутые пластинчатые зерна МАХ-фазы шириной до 0,5-4 мкм и длиной до 15 мкм, а также более выраженные зерна TiC в глобулярной и пластинчатой формах (рисунок 4.3 б). Пластины TiC также формируются вдоль пластинчатых зерен МАХ-фазы. Детальный анализ микроструктуры также подтверждает, что силициды образуются на границе раздела слоев ТАС и ТSC (рисунок 4.3 в). Однако, наблюдать силицидную фазу возможно только на химически не травленной поверхности. Раствор для травления на основе HF легко вытравливает силицидную фазу, что приводит к образованию ямок травления, напоминающих поры (рисунок 4.3 г).

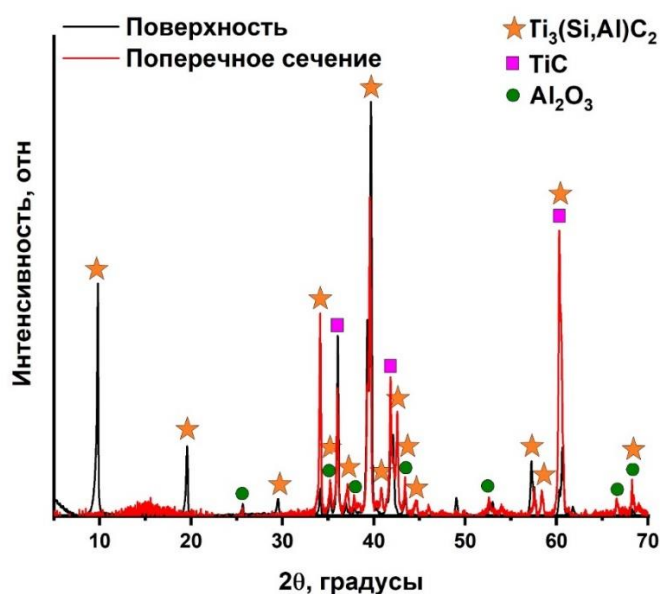


Рисунок 4.4 – Результаты дифракционных исследований, проведенных на поверхности ФГМ 3-3 и на поперечном сечении

Пластинчатые зерна в составе композитов предпочтительно ориентированы в направлении, перпендикулярном к приложенному давлению во время процесса спекания, особенно в случае слоев, состоящих из обогащенной кремнием МАХ-фазы. Этот факт также подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (рисунок 4.4), где можно наблюдать различия в кристаллографической текстуре МАХ-фазы между дифрактограммами, полученными с поверхности и поперечного сечения ФГМ.

4.1.3 Анализ механических свойств функциональных градиентных материалов

Измерения твердости, выполненные на поперечных сечениях композитов ФГМ3-3 и ФГМ6-12-6, указывают на наличие градиента твердости (рисунок 4.5). Отмечено, что твердость слоев, обогащенных Si, варьируется в диапазоне от 7,3 до 8,2 ГПа, в то время как твердость слоев, обогащенных Al, выше и колеблется от 8,8 до 10,2 ГПа. Границы между слоями имеют в целом более высокие значения твердости по сравнению со слоями, обогащенными Si, что, вероятно, связано с наличием в них более твердых силицидных и карбидных фаз.

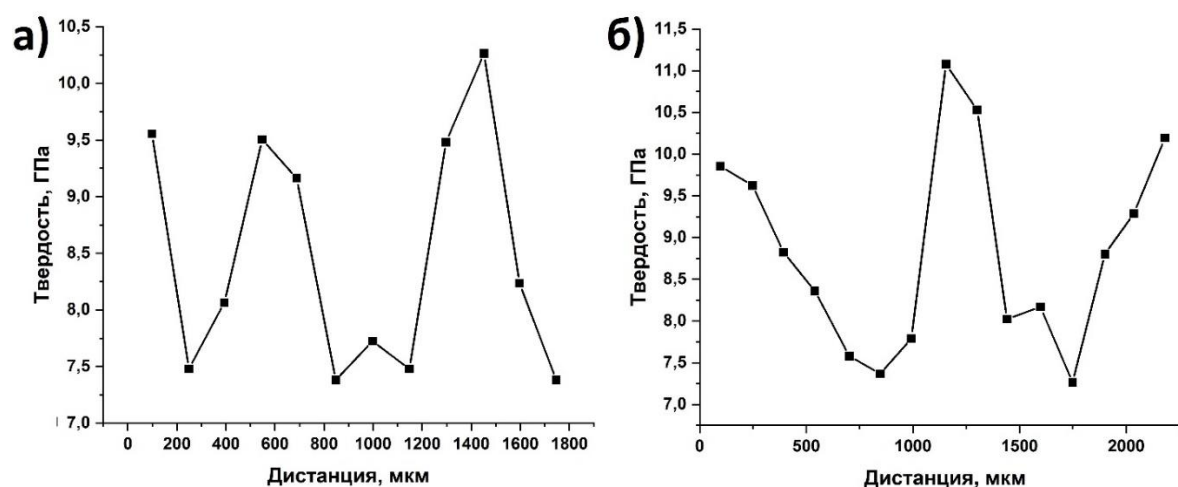


Рисунок 4.5 – Результаты измерения твердости вдоль поперечного сечения для ФГМ 3-3 (а) и ФГМ 6-12-6 (б)

Для композита ФГМ6-12-6 наблюдалось плавное снижение твердости при переходе от внешних слоев, обогащенных Al, к внутреннему слою, обогащенному Si. Однако в центральной части слоя, обогащенного Si, значения твердости возрастают, что связано с более высоким содержанием фазы TiC в этой области, как показано на рисунке 4.2. Полученные ФГМ демонстрируют заметно более высокие значения твердости, чем монокристаллические МАХ-фазы Ti_3SiC_2 с их максимальной твердостью в 5,5 ГПа или Ti_3AlC_2 с твердостью 4,8 ГПа. Повышение твердости ФГМ на основе МАХ-фазы достигается, благодаря присутствию вторичных фаз TiC и Al_2O_3 . Кроме того, образование твердых растворов $\text{Ti}_3(\text{Al}, \text{Si})\text{C}_2$ также способствует повышению твердости по сравнению с чистыми фазами Ti_3SiC_2 или Ti_3AlC_2 [140, 141]. Таким образом, высокая твердость полученных ФГМ объясняется в первую очередь наличием вторичных фаз TiC и Al_2O_3 , а также твердорастворным упрочнением и мелкозернистой структурой, формирующейся в результате ИПС. Повышенная твердость слоев, обогащенных Al, связана с большей долей вторичных фаз. Градиент твердости по поперечному сечению обусловлен содержанием вторичных фаз и соотношением Al/Si в зернах МАХ-фазы.

Результаты измерений микротвердости методом Виккерса подтвердили наличие выраженной анизотропии механических свойств. Индентирование проводилось на поверхности и поперечном сечении образцов. На рисунке 4.6 показаны типичные отпечатки индентора, полученные на поверхности и на поперечном сечении. Диагонали отпечатков на поверхности практически одинаковы, в то время как на поперечном сечении отпечатки имеют ромбическую форму при одинаковой нагрузке индентирования. На отпечатках на поперечном сечении можно выявить некоторые локальные повреждения, особенно вблизи углов вертикальной диагонали вызванные выдавливанием зерен МАХ-фазы. Результаты измерений твердости представлены в таблице 4.2. Для слоев, обогащенных алюминием, средняя твердость на поверхности составила 10,7 ГПа, в то время как на поперечном сечении она составила 9,5 ГПа. Для анализа микротвердости слоев, содержащих кремний, внешние слои обогащенные Al были

механически удалены с поверхности. Аналогичная тенденция наблюдается и для слоев обогащенных Si: средняя твердость на поверхности составила 8,7 ГПа, а на поперечном сечении – 7,8 ГПа. Таким образом, разница в твердости между поверхностью и поперечным сечением составляет от 11 до 13 %, что свидетельствует о явной взаимосвязи между микроструктурой и анизотропными механическими свойствами полученных композитов.

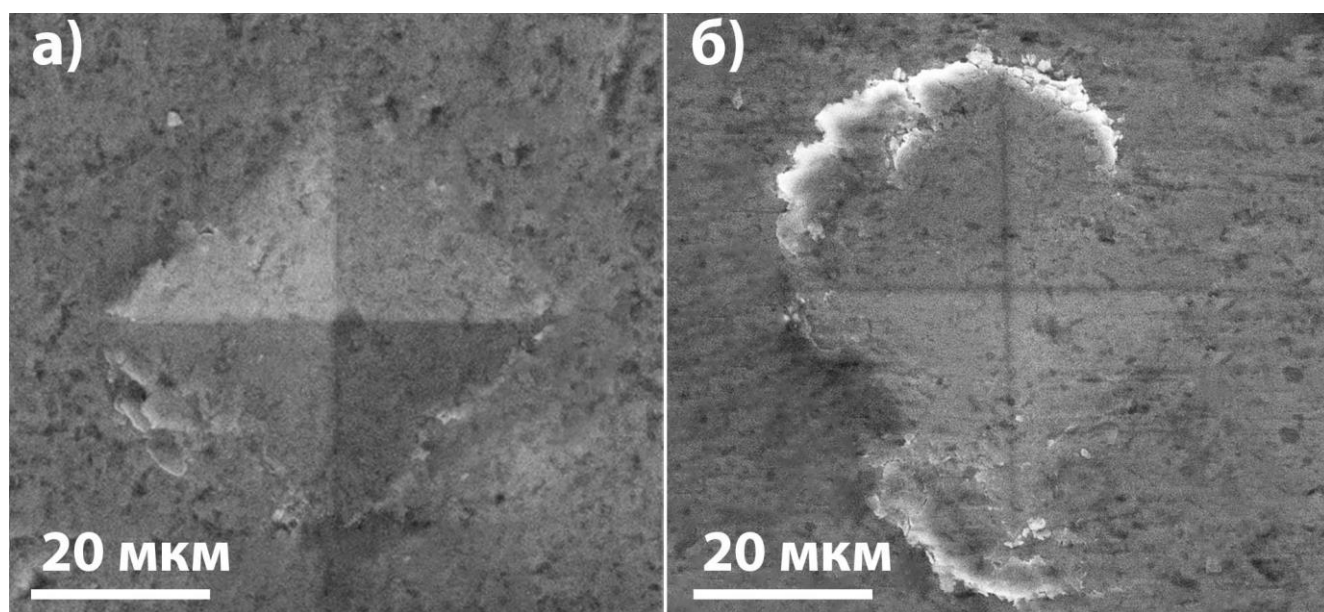


Рисунок 4.6 – Типичные отпечатки индентора при измерении твердости методом Виккерса на поверхности ФГМ (а) и на поперечном сечении (б)

Полученные ФГМ демонстрируют высокую прочность при изгибе, как показано в таблице 4.1.3.1. Отмечено, что прочность при изгибе выше у ФГМ 3-3 и ФГМ 2-2 по сравнению с ФГМ6-12-6. Максимальная прочность при изгибе, превышающая 600 МПа, была достигнута для ФГМ3-3. Прочность ФГМ 6-12-6 немного ниже, однако она сопоставима с прочностью твердорастворных МАХ-фаз $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ [116, 142]. Для многослойных керамических материалов характерно увеличение прочности с увеличением числа слоев или уменьшением их толщины, что связано с поглощением энергии разрушения за счет многократного отклонения трещин на границах между слоями. Для исследуемых материалов реализация этого механизма осложнена из-за сходства механических свойств

МАХ-фаз $Ti_3Al(Si)C_2$ и $Ti_3Si(Al)C_2$. Тем не менее, как было показано, процесс спекания приводит к формированию ярко выраженной микроструктуры на границе раздела между слоями $Ti_3Al(Si)C_2$ и $Ti_3Si(Al)C_2$. Кроме того, формируются силицидные включения, которые могут способствовать отклонению трещин при разрушении. В результате этого ФГМ 2-2 и ФГМ 3-3 демонстрируют более высокую прочность по сравнению с ФГМ 6-12-6. Однако увеличение числа слоев и, следовательно, увеличение доли границ раздела, вероятно, является основной причиной снижения прочности на изгиб для композита ФГМ 2-2 по сравнению с композитом ФГМ 3-3. Наименьшее значение модуля упругости (таблица 4.2) для ФГМ 2-2 также может указывать на большую долю силицидных фаз, которые обладают более низким модулем упругости. Для композитов ФГМ 3-3 и ФГМ 6-12-6 модуль упругости составляет около 320 ГПа, что близко к значениям для МАХ-фаз $Ti_3(Si, Al)C_2$. Для всех полученных образцов ФГМ измеренное значение деформации составило около 0,2 %, что характерно для хрупких материалов.

Таблица 4.2 – Механические свойства ФГМ на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C

Образец	Прочность при изгибе, МПа	Относительная деформация, %	Модуль упругости, ГПа	Твердость поперечника ТАС, ГПа	Твердость поверхности ТАС, ГПа	Твердость поперечника ТSC, ГПа	Твердость поверхности ТSC, ГПа
ФГМ 2-2	520±50	0,21±0,01	300±30	10,7±0,4	9,5±0,6	8,8±0,5	8,0±0,6
ФГМ 3-3	660±70	0,24±0,06	325±15	10,7±0,3	9,6±0,5	8,6±0,4	7,7±0,3
ФГМ 6-12-6	485±35	0,19±0,02	319±3	10,9±0,4	9,5±0,5	8,7±0,5	7,8±0,4

На рисунке 4.7 представлены типичные изображения поверхности разрушения композитов ФГМ. Можно увидеть наноламинатные зерна МАХ-фазы,

которые ориентированы в основном перпендикулярно к направлению приложенного давления в процессе спекания. Эти зерна МАХ-фазы демонстрируют характерные для слоистых материалов механизмы разрушения, такие как расслоение, перегиб, коробление и вытаскивание зерен (рисунок 4.7). Карбид титана представлен в виде агломератов и пластинчатых зерен вдоль границ зерен МАХ-фазы (рисунок 4.7 е).

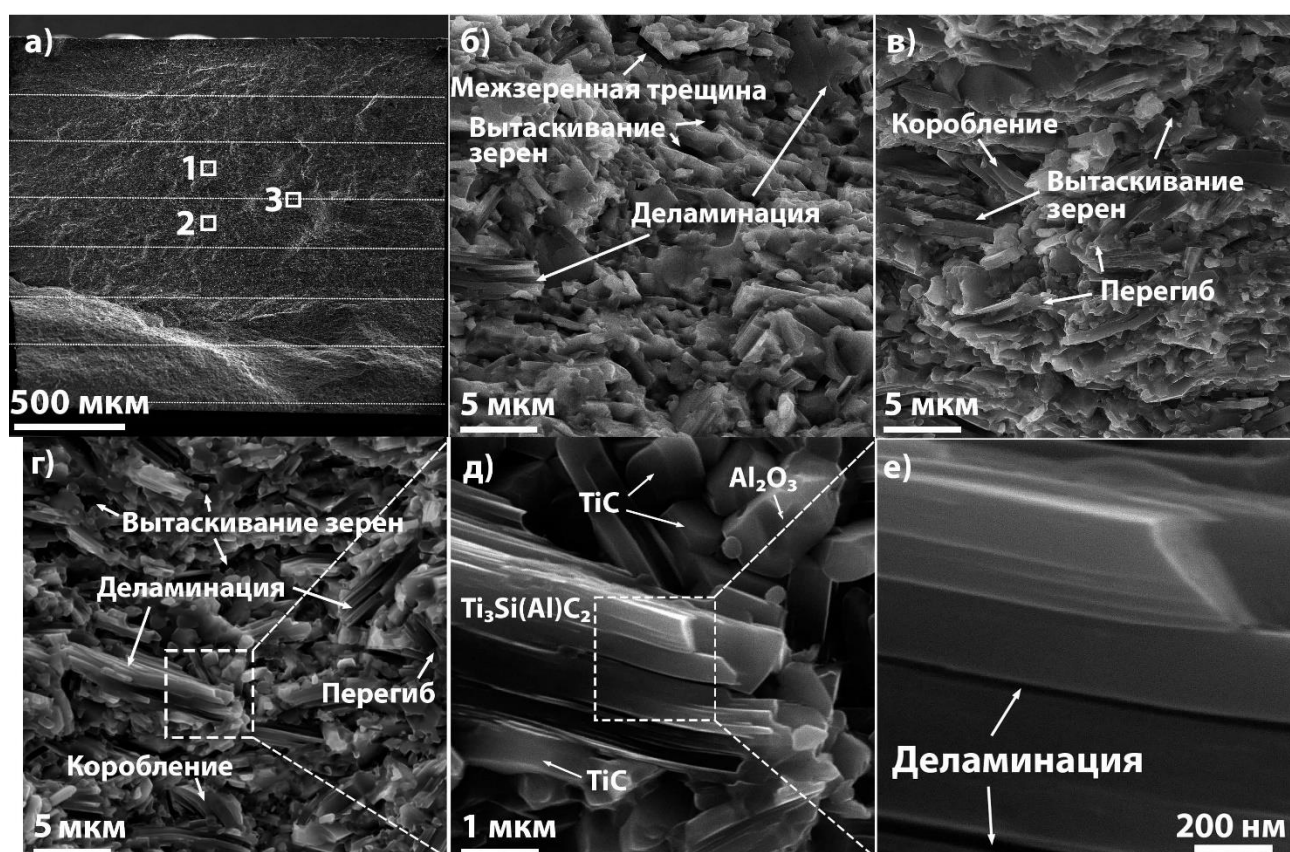


Рисунок 4.7 – СЭМ изображения поверхностей разрушения ФГМ 2-2 : (а) общий вид, пунктиром показаны границы раздела слоев; (б) Si-обогащенный слой (область 1); (в) граница раздела (область 3); (г) Al-обогащенный слой (область 2); (д) увеличенное изображение области, указанной на рисунке 4.7 (г); (е) увеличенное изображение области, указанной на рисунке 4.7 (д)

Разрушение композитов происходит по смешанному механизму, который включает транскристаллитное и межкристаллитное разрушение. Высокую прочность при изгибе обеспечивают несколько факторов, такие как упрочнение за

счет вторичных фаз TiC и Al_2O_3 , сложный механизм деформации наноламинатных зерен МАХ-фазы, а также мелкозернистая структура композитов, формирующаяся в процессе ИПС. Архитектура слоев может оказывать влияние на разрушения композитов на макроуровне, включая отклонение трещин на границах между слоями (рисунок 4.7 а). Исследования показали, что из-за диффузионных процессов, происходящих при спекании, межслоевые границы имеют различную микроструктуру и состав, что может способствовать отклонению трещины. Тем не менее, из-за незначительных различий в твердости и высокой адгезии между слоями, отклонение трещины происходит в основном в первых слоях, независимо от архитектуры композита.

4.1.4 Высокотемпературное окисление ФГМ на воздухе

На рисунке 4.8 представлены данные коррозионного привеса образцов ФГМ после 5 часов окисления на воздухе при температуре 1300°C . Для оценки устойчивости композитов ФГМ к окислению, их коррозионный привес сравнивали с композитами, 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 композиты 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 композитам на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ (рисунок 4.7). Различие в приросте массы между ФГМ и композитами на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ связано с окислением боковой поверхности.

На рисунке 4.9 представлены рентгенограммы окисленных композитов. Стоит отметить, что 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). 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

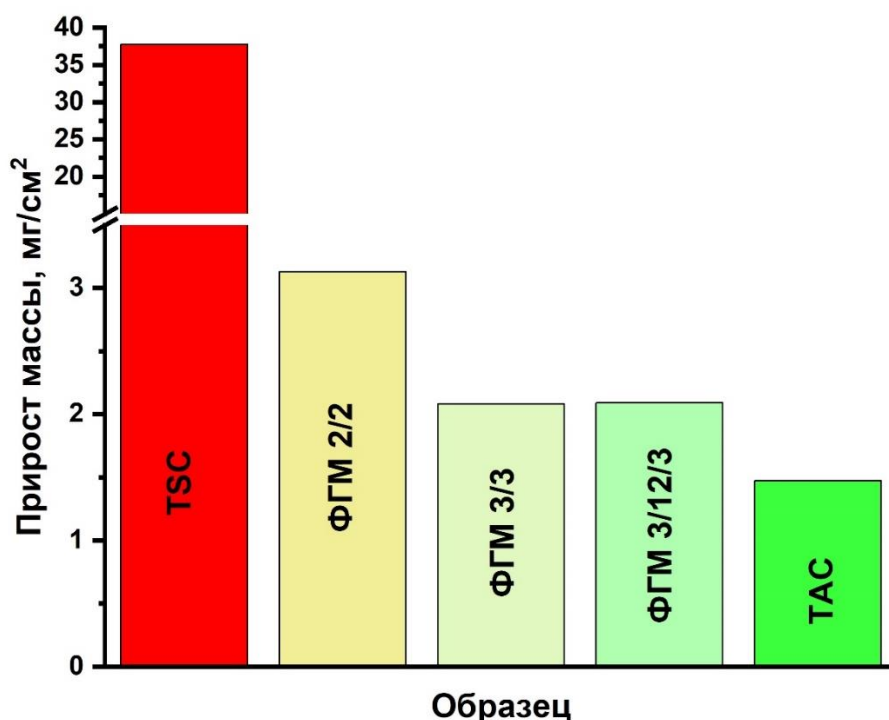


Рисунок 4.8 – Коррозионный привес ФГМ по сравнению с композитами на основе $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ и $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ после окисления на воздухе при температуре 1300 °C в течение 5 ч

На рисунке 4.10 представлена микроструктура окисленных образцов, отмечены оксидные фазы, определенные по результатам ЭДС анализа. Окисление композита на основе $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ приводит к образованию на поверхности толстого оксидного слоя. Этот слой состоит из верхнего пористого слоя толщиной около 190-200 мкм, состоящего из TiO_2 и Al_2TiO_5 , пористого слоя TiO_2 и SiO_2 толщиной около 160-180 мкм, а также внутреннего слоя исходного композита с локальными окисленными участками. Оксидный слой характеризуется наличием

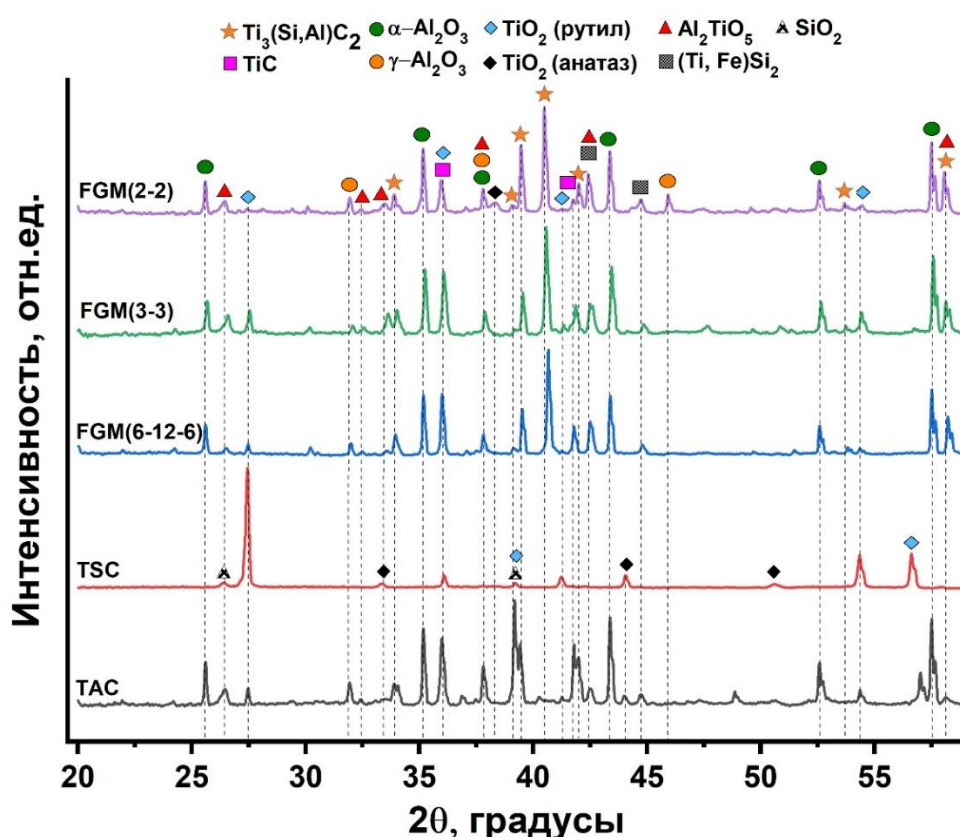


Рисунок 4.9 – Дифракционные исследования ФГМ и композитов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ после высокотемпературного окисления

многочисленных пор и трещин, которые возникают в результате выделения углекислого газа (CO) при окислении. Также трещины могут образовываться из-за релаксации внутренних напряжений, вызванных фазовыми превращениями и разницей в коэффициентах теплового расширения. Процесс окисления композита на основе $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ контролируется диффузией кислорода внутрь и диффузией элементов Ti , Si , Al и C к поверхности. Замена кремния на алюминий в А-слоях способствует увеличению коррозионной стойкости МАХ-фазы благодаря образованию защитного сплошного слоя Al_2O_3 . Однако нехватка Al в $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ приводит к образованию Al_2TiO_5 вместо газоплотного, защитного Al_2O_3 . Для предотвращения этих негативных процессов, ФГМ были разработаны с внешним слоем МАХ-фазы, обогащенной Al , для улучшения устойчивости к окислению композитов при высоких температурах.

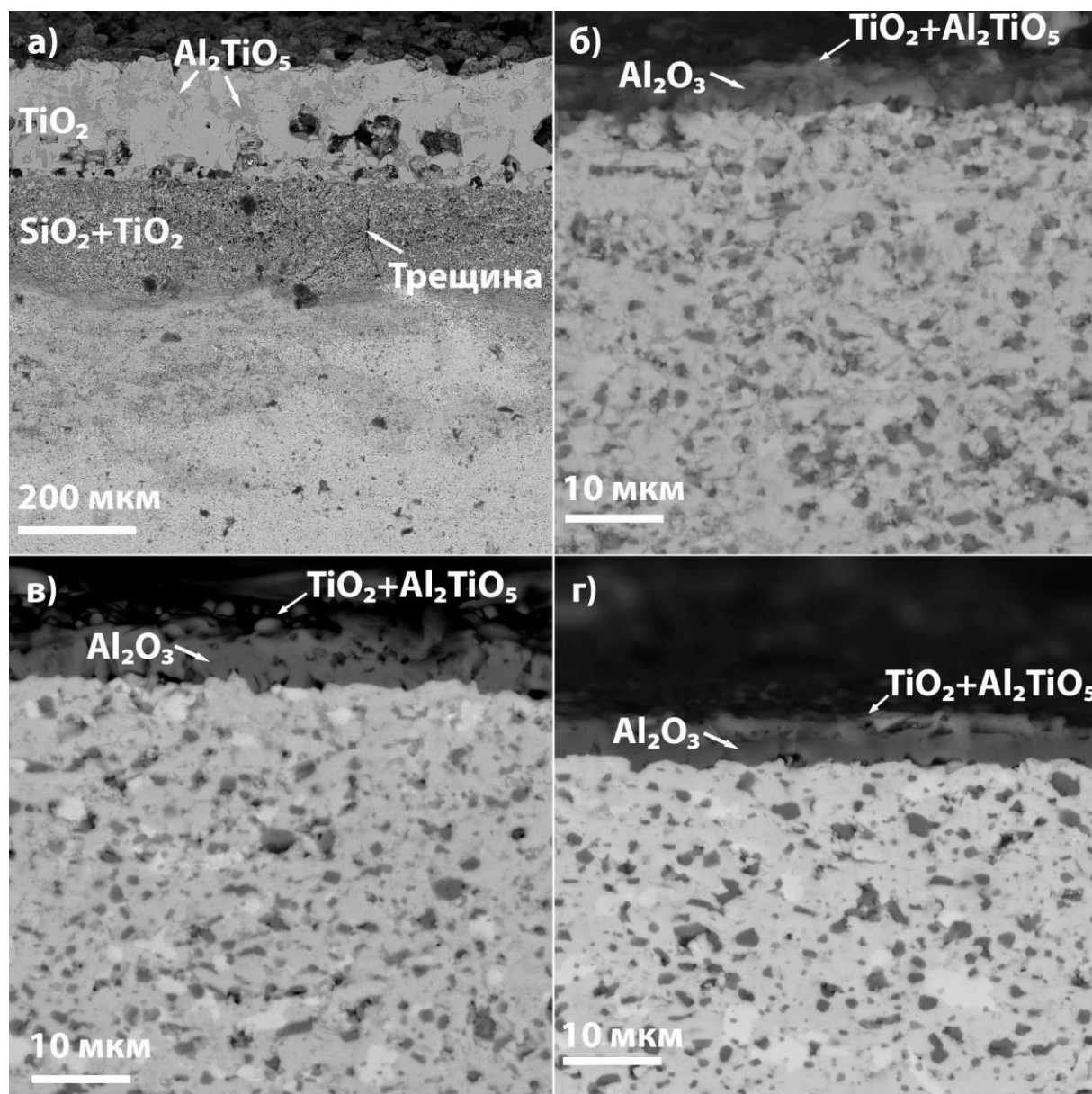


Рисунок 4.10 – СЭМ-изображения поперечного сечения окисленных композитов:
(а) на основе $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$; (б) ФГМ 2-2; (в) ФГМ 3-3 и (г) ФГМ 6-12-6

Микроструктурный анализ окисленных ФГМ подтвердил их высокую устойчивость к окислению на воздухе (рисунок 10). На поверхности всех ФГМ-композитов 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 композитов 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 композита на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$.

4.5 Высокотемпературные испытания на изгиб

Механические испытания, проведенные при температурах 25 °С и 1050 °С, выявили характерное для МАХ-фаз явление перехода механизма разрушения с хрупкого на пластический. Образцы ФГМ, испытанные при 25 °С, демонстрировали хрупкое разрушение с деформацией ~0,2 %, также наблюдаемое для композитов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, описанных в Главе 3. Предел прочности при изгибе составлял 510, 580 и 670 МПа для образцов ФГМ 6-12-6, ФГМ 2-2 и ФГМ 3-3 соответственно.

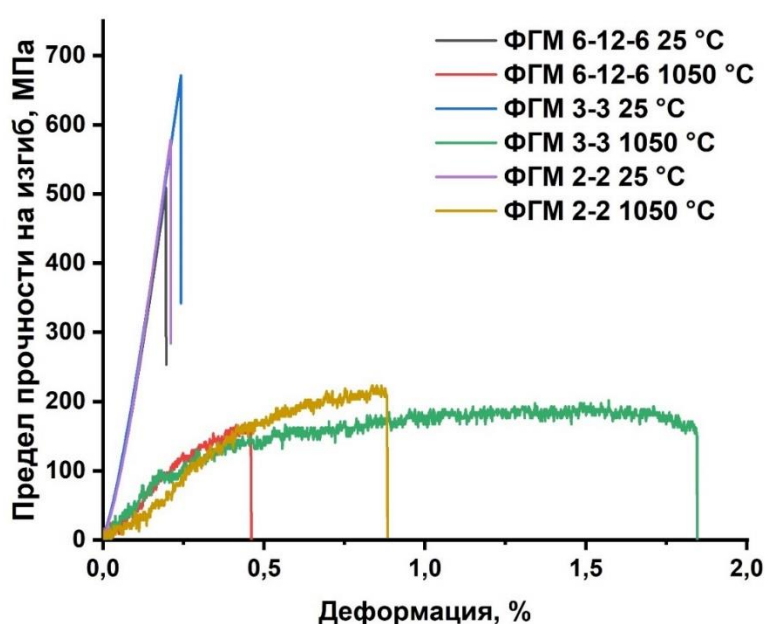


Рисунок 4.11 – Деформационные кривые для образцов ФГМ после испытаний при изгибе при комнатной температуре и при температуре 1050 °С

При температуре испытаний 1050 °С значения прочности снижаются до ~200 МПа для всех архитектур ФГМ. При этом изменение величины деформации было различным: ФГМ 6-12-6 демонстрирует деформацию ~0,5 %, ФГМ 3-3 ~1,7 %, а

ФГМ 2-2 $\sim 0,8\%$ (рисунок 4.11). Разница в деформации для различных архитектур ФГМ может быть связана с количеством и микроструктурой границ между слоями, например, с образованием силицидов. Из диаграммы разрушения также видно, что при повышении температуры до $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ наклон кривой изменяется, что свидетельствует об изменении упругих свойств композитов

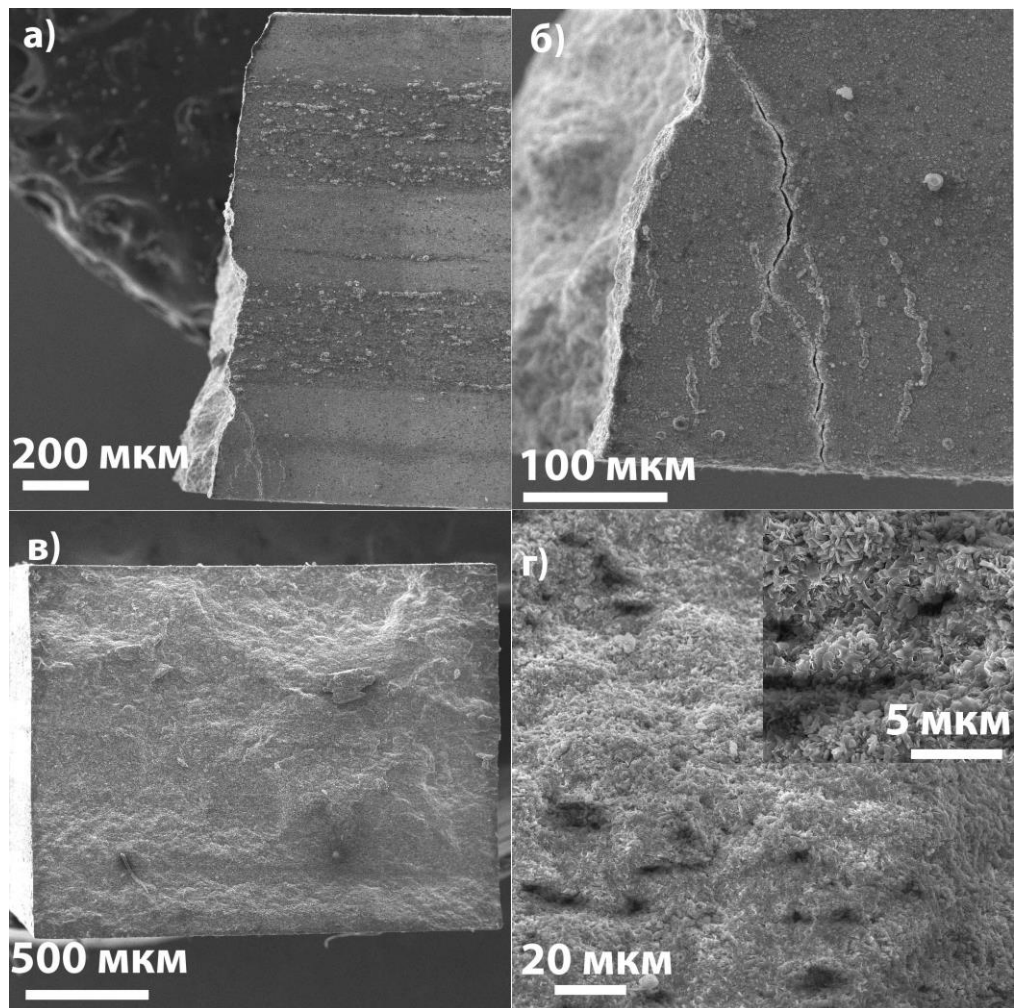


Рисунок 4.12 – СЭМ изображения ФГМ 3-3 после высокотемпературных испытаний: (а) боковая сторона ФГМ, (б) нижняя часть боковой поверхности ФГМ, подверженная растягивающим напряжениям во время испытаний, (в) поверхность разрушения (ФГМ), (г) увеличенное СЭМ изображения поверхности разрушения

Анализ фрактографических изображений СЭМ для образца ФГМ 3-3 показал, что распространение трещины через образец имело нелинейный характер, отмечено отклонение трещин, поверхность излома имеет развитую морфологию (рисунок 4.12 а, в). У поверхности образца подверженной растягивающим нагрузкам, противоположной стороне с приложенной нагрузкой, наблюдается множество нераскрытых трещин, заполненных оксидными соединениями (рисунок 4.12 б). Более того поверхность разрушения характеризуется наличием большого количества «ямок» размерами от 1 до 10 мкм (рисунок 4.12 г). Наличие такой характерной морфологии разрушения может являться следствием вытягивания зерен или отдельных ламелей МАХ-фазы $Ti_3Si(Al)C_2$, при этом количество «ямок» связано с высокой температурой испытаний, вследствие которой пластичность МАХ-фазы значительно возрастает.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Продemonстрирован способ получения функционально-градиентных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг разного состава.
2. Сформированы функционально-градиентные материалы с различной архитектурой, содержащие слои МАХ-фазы $Ti_3(Si,Al)C_2$ с Si-обогащенными и Al-обогащенными слоями, где соотношение Al/Si варьировалось от 3 до 0,25.
3. Показано, что формирование внешнего слоя Al-обогащенной МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ повышает коррозионную стойкость композитов на основе $Ti_3Si(Al)C_2$ на воздухе при температуре 1300 °С. Высокая стойкость полученных ФГМ к высокотемпературному окислению связана с ростом непрерывного и плотного оксидного слоя Al_2O_3 . Композиты на основе $Ti_3Si(Al)C_2$ имеют низкую коррозионную стойкость при 1300 °С из-за роста пористого оксидного слоя $R-TiO_2+Al_2TiO_5/R-TiO_2+SiO_2$.

4. Полученные ФГМ обладают высокими механическими свойствами, которые определяются микроструктурой и составом отдельных слоев, а также архитектурой композитов. Механизм разрушения ФГМ имеет сложную межкристаллитную и транскристаллитную природу, связанную с особенностями деформации МАХ-фаз, отклонением и разветвлением трещин на вторичных фазах и границах раздела слоев. Установлено, что в результате ИПС происходит текстурирование зерен МАХ-фазы в ФГМ перпендикулярно приложенному давлению, что приводит к анизотропным механическим свойствам материала.

5. Предложенный способ с использованием прекерамических бумаг различного состава может быть применен для разработки высокопрочных коррозионностойких материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационной работы были получены следующие основные результаты:

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 масс. % до 80 и 70 масс. % 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 использованных источников

1. Barsoum M.W. The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates / M.W. Barsoum // Progress in Solid State Chemistry. – 2000. – Т. 28. – The $M_{N+1}AX_N$ phases. – № 1. – С. 201-281.
2. Barsoum M.W. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. MAX Phases / M.W. Barsoum. – 1. – Wiley, 2013.
3. Zhou Y. New MAX-Phase Compounds in the V–Cr–Al–C System / Y. Zhou, F. Meng, J. Zhang // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Т. 91. – № 4. – С. 1357-1360.
4. M_2YSi (M=Rh, Ir): Theoretically predicted damage-tolerant MAX phase-like layered silicides / Y. Zhou [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – Т. 101. – M_2YSi (M=Rh, Ir). – № 1. – С. 365-375.
5. Theoretical prediction, synthesis, and crystal structure determination of new MAX phase compound V_2SnC / Q. Xu [et al.] // Journal of Advanced Ceramics. – 2020. – Т. 9. – № 4. – С. 481-492.
6. Получение пористого карбосилицида титана и его жаростойкость / А.А. Сметкин [и др.] // Новые огнеупоры. – 2020. – Т. 0. – № 1. – С. 57-62.
7. Сметкин А.А. Получение Макро И Микропористого Карбосилицида Титана / А.А. Сметкин, М.Н. Каченюк, И.С. Крапивин // Химия. Экология. Урбанистика. – 2019. – Т. 2. – С. 557-561.
8. Сметкин А. А., Оглезнева С. А., Каченюк М. Н. Эволюция структуры композиционного материала на основе карбосилицида титана при плазменно-искровом спекании // Синтез и консолидация порошковых материалов. – 2018. – С. 657-660.
9. Исследование состава и свойств материала на основе МАХ-фазы Cr_2AlC , полученного методом СВС-металлургии / В.А. Горшков [и др.] // Физика Металлов И Металловедение. – 2019. – Т. 120. – № 5. – С. 512-517.

10. Синтез, структура и свойства материала на основе МАХ-фазы V_2AlC / В.А. Горшков [и др.] // Физика Металлов И Металловедение. – 2020. – Т. 121. – № 8. – С. 842-848.
11. Fabrication of Ti_3SiC_2 and Ti_4SiC_3 MAX phase ceramics through reduction of TiO_2 with SiC / P. Istomin [et al.] // Ceramics International. – 2017. – Т. 43. – № 18. – С. 16128-16135.
12. Десилицирование МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в атмосфере CO и SiO / Е.И. Истомина [и др.] // Неорганические Материалы. – 2020. – Т. 56. – № 12. – С. 1285-1293.
13. Fabrication of Ti_3SiC_2/SiC_p multiport minichannel plates for high-temperature applications / P. Istomin [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Т. 39. – № 15. – С. 4602-4608.
14. Istomin P. V. et al. Fabrication and characterization of $Ti_3SiC_2-TiB_2-(TiC)-SiC$ composites through carbosilicothermic reduction of leucoxene concentrate // Ceramics International. – 2022. – Т. 48. – №. 19. – С. 28480-28488.
15. Арлашкин И.Е. Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 сравнительный анализ физико-механических свойств, перспективы использования в области утилизации ядерных отходов / И.Е. Арлашкин, С.Н. Перевислов // Материаловедение. – 2023. – № 6. – С. 16-21.
16. Perevislov S.N. Physical and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 -Based Materials / S.N. Perevislov, I.E. Arlashkin, A.S. Lysenkov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2022. – Т. 63. – № 2. – С. 215-219.
17. Perevislov S.N. The Ti_3SiC_2 max phases as promising materials for high temperature applications: Formation under various synthesis conditions / S.N. Perevislov, T.V. Sokolova, V.L. Stolyarova // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – Т. 267. – The Ti_3SiC_2 max phases as promising materials for high temperature applications. – С. 124625.

18. Арлашкин И.Е. Синтез и исследование плотных материалов в системе Zr-Al-C / И.Е. Арлашкин, С.Н. Перевислов, В.Л. Столярова // Журнал Общей Химии. – 2023. – Т. 93. – № 4. – С. 622-627.
19. Preceramic Paper-Derived Ceramics / N. Travitzky [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Т. 91. – № 11. – С. 3477-3492.
20. Processing and characterization of paper-derived Ti_3SiC_2 based ceramic / J. Schultheiß [и др.] // Ceramics International. – 2015. – Т. 41. – № 10, Part A. – С. 12595-12603.
21. Preceramic Paper Derived Alumina/Zirconia Ceramics / B. Gutbrod [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2011. – Т. 13. – № 6. – С. 494-501.
22. Dermeik B. Laminated Object Manufacturing of Ceramic-Based Materials / B. Dermeik, N. Travitzky // Advanced Engineering Materials. – 2020. – Т. 22. – № 9. – С. 2000256.
23. Shirzadi A., Jackson S. (ed.). Structural alloys for power plants: Operational challenges and high-temperature materials. – 2014.
24. Manufacturing Properties of Turbine Blades of Carbon Fiber-Reinforced SiC Composite Based on Stereolithography / Z.L. Lu [et al.] // Materials and Manufacturing Processes. – 2014. – Т. 29. – № 2. – С. 201-209.
25. From structural ceramics to 2D materials with multi-applications: A review on the development from MAX phases to MXenes / A. Zhou [et al.] // Journal of Advanced Ceramics. – 2021. – Т. 10. – From structural ceramics to 2D materials with multi-applications. – № 6. – С. 1194-1242.
26. Zhou A., Wang C. A., Hunag Y. Synthesis and mechanical properties of Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering // Journal of materials science. – 2003. – Т. 38. – С. 3111-3115.
27. Synthesis, microstructure, and properties of high purity $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$ ceramics fabricated by spark plasma sintering / Y. Niu [et al.] // Journal of Advanced Ceramics. – 2020. – Т. 9. – № 6. – С. 759-768.

28. Mechanism for abnormal thermal shock behavior of Cr_2AlC / S. Li [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – Т. 34. – № 5. – С. 1083-1088.
29. Abnormal thermal shock behavior of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 / H.B. Zhang [et al.] // Journal of Materials Research. – 2006. – Т. 21. – № 09. – С. 2401-2407.
30. Synthesis and oxidation resistance of V_2AlC powders by molten salt method / B. Wang [et al.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2017. – Т. 14. – № 5. – С. 873-879.
31. Preparation and arc erosion properties of $\text{Ag}/\text{Ti}_2\text{SnC}$ composites under electric arc discharging / J. Ding [et al.] // Journal of Advanced Ceramics. – 2019. – Т. 8. – № 1. – С. 90-101.
32. Crack healing induced electrical and mechanical properties recovery in a Ti_2SnC ceramic / S. Li [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Т. 36. – № 1. – С. 25-32.
33. Oxidation-induced crack healing in Ti_3AlC_2 ceramics / G.M. Song [и др.] // Scripta Materialia. – 2008. – Т. 58. – № 1. – С. 13-16.
34. Multiple crack healing of a Ti_2AlC ceramic / S. Li [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Т. 32. – № 8. – С. 1813-1820.
35. On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review / Z. Zhang [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Т. 41. – On the formation mechanisms and properties of MAX phases. – № 7. – С. 3851-3878.
36. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Boron-Containing MAX-Phase / A.P. Amosov [et al.] // Key Engineering Materials. – 2017. – Т. 746. – С. 207-213.
37. Physical properties of new MAX phase borides M_2SB ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ and Nb) in comparison with conventional MAX phase carbides M_2SC ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ and Nb): Comprehensive insights / M.A. Ali [и др.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Т. 11. – Physical properties of new MAX phase borides M_2SB ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ and Nb) in comparison with conventional MAX phase carbides M_2SC ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ and Nb). – С. 1000-1018.

38. Physical properties of a novel boron-based ternary compound Ti_2InB_2 / M.M. Ali [и др.] // *Materials Today Communications*. – 2020. – Т. 25. – С. 101600.
39. Barsoum M.W. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 / M.W. Barsoum, T. El-Raghy // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 79. – Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic. – № 7. – P. 1953-1956.
40. Fu L. MAX Phases as Nanolaminate Materials: Chemical Composition, Microstructure, Synthesis, Properties, and Applications / L. Fu, W. Xia // *Advanced Engineering Materials*. – 2021. – Vol. 23. – MAX Phases as Nanolaminate Materials. – № 4. – P. 2001191.
41. Barsoum M.W. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ / M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2000. – Т. 31. – № 7. – С. 1857-1865.
42. Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr_2AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders / X. Duan [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Т. 35. – № 5. – С. 1393-1400.
43. Yembadi R. Thermodynamic Assessments and mechanically activated synthesis of ultrafine Cr_2AlC MAX phase powders / R. Yembadi, B.B. Panigrahi // *Advanced Powder Technology*. – 2017. – Т. 28. – № 3. – С. 732-739.
44. Synthesis of Cr_2AuC via thermal substitution reaction in Au-covered Cr_2GaC and Cr_2GeC thin films / Y. Shi [и др.] // *Results in Materials*. – 2023. – Т. 18. – С. 100403.
45. Thomas T. Effect of particle size on the formation of Ti_2AlC using combustion synthesis / T. Thomas, C.R. Bowen // *Ceramics International*. – 2016. – Т. 42. – № 3. – С. 4150-4157.
46. Sonochemical combustion synthesis of purer Ti_2AlC from Ti–Al–C system / Z. Liu [и др.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Т. 288. – С. 532-538.

47. Development of the phase composition and the properties of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX-phase thin films – A multilayer approach towards high phase purity / C. Torres [и др.] // *Applied Surface Science*. – 2021. – Т. 537. – С. 147864.
48. Synthesis and microstructure of Ti_2AlN ceramic by thermal explosion / Y. Liu [и др.] // *Ceramics International*. – 2017. – Т. 43. – № 16. – С. 13618-13621.
49. Fabrication of Ti_2AlN ceramics with orientation growth behavior by the microwave sintering method / W. Liu [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Т. 35. – № 5. – С. 1385-1391.
50. Molten salt dynamic sealing synthesis of MAX phases (Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 et al.) powder in air / Z. Liu [и др.] // *Ceramics International*. – 2023. – Т. 49. – № 1. – С. 168-178.
51. Synthesis of Ti_3SiC_2 by infiltration of molten Si / S.S. Hwang [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Т. 509. – № 35. – С. L336-L339.
52. Rapid fabrication of Ti_3SiC_2 –SiC nanocomposite using the spark plasma sintering-reactive synthesis (SPS-RS) method / J. Zhang [и др.] // *Scripta Materialia*. – 2007. – Т. 56. – № 3. – С. 241-244.
53. Ti_3GaC_2 and Ti_3InC_2 : First bulk synthesis, DFT stability calculations and structural systematics / D.T. Cuskelly [и др.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – Т. 230. – Ti_3GaC_2 and Ti_3InC_2 . – С. 418-425.
54. Reactive spark plasma sintering of Ti_3SnC_2 , Zr_3SnC_2 and Hf_3SnC_2 using Fe, Co or Ni additives / T. Lapauw [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Т. 37. – № 15. – С. 4539-4545.
55. Synthesis of the novel Zr_3AlC_2 MAX phase / T. Lapauw [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Т. 36. – № 3. – С. 943-947.
56. Synthesis of a new MAX phase in the Ti–Zr–Al–C system / D.Yu. Kovalev [и др.] // *Mendeleev Communications*. – 2017. – Т. 27. – № 1. – С. 59-60.
57. Rapid synthesis of bulk Ti_3AlC_2 by laser melting / D. Chen [и др.] // *Materials Letters*. – 2014. – Т. 129. – С. 98-100.

58. An optimized method for synthesizing phase-pure Ti_3AlC_2 MAX-phase through spark plasma sintering / M. Yunus [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Т. 42. – № 2. – С. 354-363.
59. Pressureless manufacturing of high purity Ti_3AlC_2 MAX phase material: Synthesis and characterisation / V. Desai [и др.] // Vacuum. – 2023. – Т. 214. – Pressureless manufacturing of high purity Ti_3AlC_2 MAX phase material. – С. 112221.
60. Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti_3C_2 / Z. Li [и др.] // Materials Science and Engineering: B. – 2015. – Т. 191. – С. 33-40.
61. Introduction to MXenes: synthesis and characteristics / O. Salim [и др.] // Materials Today Chemistry. – 2019. – Т. 14. – Introduction to MXenes. – С. 100191.
62. Detailed Analysis of the Synthesis and Structure of MAX Phase $(\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25})_5\text{AlC}_4$ and Its MXene Sibling $(\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25})_5\text{C}_4$ / R.M. Snyder [и др.] // ACS nano. – 2023. – Т. 17. – № 13. – С. 12693-12705.
63. High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Ti_4AlN_3 , or $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ Revisited / M.W. Barsoum [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – Т. 82. – № 9. – С. 2545-2547.
64. High-resolution transmission electron microscopy of some $\text{Ti}_{n+1}\text{AX}_n$ compounds ($n=1, 2$; $\text{A}=\text{Al}$ or Si ; $\text{X}=\text{C}$ or N) / L. Farber [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1999. – Т. 86. – № 5. – С. 2540-2543.
65. Wang Z. Compressibility and pressure-induced phase transformation of Ti_3GeC_2 / Z. Wang, C.S. Zha, M.W. Barsoum // Applied Physics Letters. – 2004. – Т. 85. – № 16. – С. 3453-3455.
66. Ab initio study of polymorphism in layered ternary carbide M_4AlC_3 ($\text{M}=\text{V}$, Nb and Ta) / J. Wang [и др.] // Scripta Materialia. – 2008. – Т. 58. – № 12. – С. 1043-1046.
67. High-temperature stability of $\alpha\text{-Ta}_4\text{AlC}_3$ / N.J. Lane [и др.] // Materials Research Bulletin. – 2011. – Т. 46. – № 7. – С. 1088-1091.
68. Synthesis and thermal and electrical properties of bulk Cr_2AlC : Viewpoint set no. 39: Statistical mechanics and coarse graining of dislocation behavior for

continuum plasticity / W. Tian [и др.] // Scripta Materialia. – 2006. – Т. 54. – № 5. – С. 841-846.

69. Intermediate phases in synthesis of Ti_3SiC_2 and $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ solid solutions from elemental powders / H.B. Zhang [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Т. 26. – № 12. – С. 2373-2380.

70. Theoretical Prediction and Synthesis of $(\text{Cr}_{2/3}\text{Zr}_{1/3})_2\text{AlC}$ i-MAX Phase / L. Chen [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2018. – Т. 57. – № 11. – С. 6237-6244.

71. Tzenov N.V. Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 / N.V. Tzenov, M.W. Barsoum // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Т. 83. – № 4. – С. 825-832.

72. Wang X. Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti_3AlC_2 ceramic / X. Wang, Y. Zhou // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – Т. 12. – № 3. – С. 455-460.

73. A novel route for preparing Ti_3AlC_2 ceramics / K. Chen [и др.] // RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING. – 2002. – Т. 31. – С. 22-23.

74. Synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 by hot-pressing (HP) / J. Zhu [et al.] // Journal of Materials Science Letters. – 2003. – Т. 22. – № 15. – С. 1111-1112.

75. Zhou A. A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 / A. Zhou, C. Wang, Y. Huang // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Т. 352. – № 1. – С. 333-339.

76. Khoptiar Y. Pressure-Assisted Combustion Synthesis of Dense Layered Ti_3AlC_2 and its Mechanical Properties / Y. Khoptiar, I. Gotman, E.Y. Gutmanas // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – Т. 88. – № 1. – С. 28-33.

77. Synthesis and mechanical properties of Ti_3AlC_2 by hot pressing TiC_x/Al powder mixture / J.-H. Han [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Т. 28. – № 5. – С. 979-988.

78. Crystal structure and formation mechanism of $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ MAX phase / Z. Liu [и др.] // Acta Materialia. – 2014. – Т. 73. – С. 186-193.

79. Kisi E. H. et al. Inter-conversion of $M_{n+1}AX_n$ phases in the Ti–Al–C system // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – T. 90. – № 6. – C. 1912-1916.
80. *In Situ* Reaction Synthesis and Mechanical Properties of V_2AlC/C . Hu [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – T. 91. – № 12. – C. 4029-4035.
81. Fabrication of Ti_3AlC_2 Powder with High-Purity by Pressureless Sintering / C.Q. Peng [et al.] // Materials Science Forum. – 2005. – T. 475-479. – T. 1247-1250.
82. Synthesis of Ti_3AlC_2 Powders Using Sn as an Additive / A. Mingxing [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Vol. 89. – № 3. – P. 1114-1117.
83. Ouabadi N. et al. Formation mechanisms of Ti_3SnC_2 nanolaminate carbide using Fe as additive // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – T. 96. – № 10. – C. 3239-3242.
84. Guillon O. et al. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments // Advanced Engineering Materials. – 2014. – T. 16. – № 7. – C. 830-849.
85. Mechanical properties of pulse discharge sintered Cr_2AlC at 25–1000 °C / W. Tian [и др.] // Materials Letters. – 2009. – T. 63. – № 8. – C. 670-672.
86. Rapid synthesis of Ti_2AlC by spark plasma sintering technique / W.B. Zhou [и др.] // Materials Letters. – 2005. – T. 59. – № 1. – C. 131-134.
87. Synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering (SPS) technique / W. Zhou [et al.] // Journal of Materials Science. – 2005. – T. 40. – № 8. – C. 2099-2100.
88. Zhou W. Effect of tin on the reaction synthesis of ternary carbide Ti_3AlC_2 / W. Zhou, B. Mei, J. Zhu // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2009. – T. 24. – № 2. – C. 283-286.
89. Low temperature synthesis of single-phase Ti_3AlC_2 through reactive sintering Ti/Al/C powders / Y. Zou [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – T. 473. – № 1-2. – C. 90-95.

90. Rapid synthesis of single-phase Ti_3AlC_2 through pulse discharge sintering a $\text{TiH}_2/\text{Al}/\text{TiC}$ powder mixture / Y. Zou [et al.] // Scripta Materialia. – 2007. – T. 56. – № 9. – C. 725-728.
91. Mechanical Behavior of Ti_3AlC_2 Prepared by Pulse Discharge Sintering Method / Y. Zou [et al.] // MATERIALS TRANSACTIONS. – 2007. – T. 48. – № 9. – C. 2432-2435.
92. Synthesis reactions for Ti_3AlC_2 through pulse discharge sintering $\text{Ti}/\text{Al}_4\text{C}_3/\text{TiC}$ powder mixture / Y. Zou [et al.] // Scripta Materialia. – 2006. – T. 55. – № 9. – C. 767-770.
93. Low-temperature synthesis of high-purity Ti_3AlC_2 by MA-SPS technique / C. Yang [и др.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – T. 29. – № 1. – C. 181-185.
94. Ghosh N.C. Phase analysis and wear behavior of in-situ spark plasma sintered Ti_3SiC_2 / N.C. Ghosh, S.P. Harimkar // Ceramics International. – 2013. – T. 39. – № 6. – C. 6777-6786.
95. Barsoum M.W. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases / M.W. Barsoum, M. Radovic // Annual Review of Materials Research. – 2011. – T. 41. – № 1. – C. 195-227.
96. On the elastic properties and mechanical damping of Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{C}_2$ and Ti_2AlC in the 300–1573K temperature range / M. Radovic [и др.] // Acta Materialia. – 2006. – T. 54. – № 10. – C. 2757-2767.
97. Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained Ti_3SiC_2 / C.J. Gilbert [и др.] // Scripta Materialia. – 2000. – T. 42. – № 8. – C. 761-767.
98. Wang X.H. Layered Machinable and Electrically Conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 Ceramics: a Review / X.H. Wang, Y.C. Zhou // Journal of Materials Science & Technology. – 2010. – T. 26. – Layered Machinable and Electrically Conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 Ceramics. – № 5. – C. 385-416.
99. Mechanical Properties of Cr_2AlC Ceramics / W. Tian [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – T. 90. – № 5. – C. 1663-1666.

100. Duval P., Ashby M. F., Anderman I. Rate-controlling processes in the creep of polycrystalline ice // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1983. – Т. 87. – №. 21. – С. 4066-4074.
101. Microstructure and mechanical properties of porous Ti_3SiC_2 / Z.M. Sun [и др.] // *Acta Materialia*. – 2005. – Т. 53. – № 16. – С. 4359-4366.
102. Barsoum M.W. Layered machinable ceramics for high temperature applications / M.W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy // *Scripta Materialia*. – 1997. – Т. 36. – № 5. – С. 535-541.
103. Barsoum M. W., Farber L., El-Raghy T. Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of Ti_3SiC_2 // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1999. – Т. 30. – С. 1727-1738.
104. Kink Formation through Creep Deformation and Possibility of Kink Strengthening in Ti_3SiC_2 MAX Phase / D. Matsui [et al.] // *MATERIALS TRANSACTIONS*. – 2022. – Т. 63. – № 7. – С. 1055-1064.
105. Barsoum M.W. Room-temperature ductile carbides / M.W. Barsoum, T. El-Raghy // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1999. – Т. 30. – № 2. – С. 363-369.
106. $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiAl}_3$ composite fabricated by reactive melt infiltration / S. He [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2009. – Т. 19. – № 5. – С. 1215-1221.
107. Faber K.T. Crack deflection processes—I. Theory / K.T. Faber, A.G. Evans // *Acta Metallurgica*. – 1983. – Т. 31. – № 4. – С. 565-576.
108. Faber K.T. Crack deflection processes—II. Experiment / K.T. Faber, A.G. Evans // *Acta Metallurgica*. – 1983. – Т. 31. – № 4. – С. 577-584.
109. Evans A.G. Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics / A.G. Evans // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – Т. 73. – № 2. – С. 187-206.
110. Becher P.F. Microstructural Design of Toughened Ceramics / P.F. Becher // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – Т. 74. – № 2. – С. 255-269.

111. Chen J.X. Strengthening of Ti_3AlC_2 by incorporation of Al_2O_3 / J.X. Chen, Y.C. Zhou // *Scripta Materialia*. – 2004. – Т. 50. – № 6. – С. 897-901.
112. Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 : II, Effect of Grain Size and Deformation Temperature / T. El-Raghy [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – Т. 82. – Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 . – № 10. – С. 2855-2860.
113. Thermal shock behavior of Ti_3AlC_2 from between 200°C and 1300°C / Y.W. Bao [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – Т. 25. – № 14. – С. 3367-3374.
114. Li H. Cyclic thermal shock behaviour of a Cr_2AlC ceramic / H. Li, S. Li, Y. Zhou // *Materials Science and Engineering: A*. – 2014. – Т. 607. – С. 525-529.
115. Cyclic Fatigue-Crack Growth and Fracture Properties in Ti_3SiC_2 Ceramics at Elevated Temperatures / D. Chen [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – Т. 84. – № 12. – С. 2914-2920.
116. Effect of grain size, notch width, and testing temperature on the fracture toughness of $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ and Ti_3AlC_2 using the chevron-notched beam (CNB) method / D.T. Wan [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – Т. 28. – № 3. – С. 663-669.
117. Tensile creep of fine grained (3–5 μm) Ti_3SiC_2 in the 1000–1200°C temperature range / M. Radovic [и др.] // *Acta Materialia*. – 2001. – Т. 49. – № 19. – С. 4103-4112.
118. Tensile properties of Ti_3SiC_2 in the 25–1300°C temperature range / M. Radovic [и др.] // *Acta Materialia*. – 2000. – Т. 48. – № 2. – С. 453-459.
119. A New Method to Improve the High-Temperature Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 by Substituting Ti with Zr, Hf, or Nb / D.-T. Wan [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Т. 93. – № 6. – С. 1749-1753.
120. Evidence of dislocation cross-slip in MAX phase deformed at high temperature / A. Guitton [et al.] // *Scientific Reports*. – 2014. – Т. 4. – № 1. – С. 6358.

121. Liao T. Ab initio modeling of the formation and migration of monovacancies in Ti_2AlC / T. Liao, J. Wang, Y. Zhou // Scripta Materialia. – 2008. – T. 59. – № 8. – C. 854-857.
122. Liao T. First-principles investigation of intrinsic defects and (N, O) impurity atom stimulated Al vacancy in Ti_2AlC / T. Liao, J. Wang, Y. Zhou // Applied Physics Letters. – 2008. – T. 93. – № 26. – C. 261911.
123. Interfacial microstructure of Ti_3AlC_2 and Al_2O_3 oxide scale / Z.J. Lin [et al.] // Scripta Materialia. – 2006. – T. 54. – № 10. – C. 1815-1820.
124. Oxidation behavior of Ti_3AlC_2 at 1000–1400 °C in air // Corrosion Science. – 2003. – T. 45. – № 5. – C. 891-907.
125. Comparison of thermal stability in MAX 211 and 312 phases / W.K. Pang [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – T. 251. – C. 012025.
126. Sobczak J.J. Metallic Functionally Graded Materials: A Specific Class of Advanced Composites / J.J. Sobczak, L. Drenchev // Journal of Materials Science & Technology. – 2013. – T. 29. – Metallic Functionally Graded Materials. – № 4. – C. 297-316.
127. Kieback B. Processing techniques for functionally graded materials: Papers from the German Priority Programme (Functionally Graded Materials) / B. Kieback, A. Neubrand, H. Riedel // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – T. 362. – № 1. – C. 81-106.
128. Graded coatings for thermal, wear and corrosion barriers : Papers from the German Priority Programme (Functionally Graded Materials) / U. Schulz [и др.] // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – T. 362. – № 1. – C. 61-80.
129. Udupa G. Functionally Graded Composite Materials: An Overview : International Conference on Advances in Manufacturing and Materials Engineering, ICAMME 2014 / G. Udupa, S.S. Rao, K.V. Gangadharan // Procedia Materials Science. – 2014. – T. 5. – Functionally Graded Composite Materials. – C. 1291-1299.

130. Функционально-градиентный керамический материал, полученный методом искрового плазменного спекания (SPS) / А.А. Качаев [и др.] // Журнал Прикладной Химии. – 2017. – Т. 90. – № 7. – С. 907-911.

131. A novel functionally graded material in the $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ and ZrO_2 system by spark plasma sintering : International Conference on Recent Advances in Composite Materials (ICRACM 2007) / С.-Q. Hong [и др.] // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Т. 498. – № 1. – С. 437-441.

132. ГОСТ 2999-75 (СТ СЭВ 470-77) Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу (с Изменениями N 1, 2)

133. Börger A. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc / A. Börger, P. Supancic, R. Danzer // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Т. 22. – The ball on three balls test for strength testing of brittle discs. – № 9. – С. 1425-1436.

134. ГОСТ Р 56810-2015 Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов

135. International A. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials //ASTM D790-07. – 2007.

136. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements / G.R. Anstis [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 1981. – Т. 64. – A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness. – № 9. – С. 533-538.

137. STRUCTURE AND CRYSTAL CHEMISTRY OF Ti_3SiC_2 / E.H. Kisi [и др.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1998. – Т. 59. – № 9. – С. 1437-1443.

138. Myhra S. Crystal-chemistry of the Ti_3AlC_2 and Ti_4AlN_3 layered carbide/nitride phases—characterization by XPS / S. Myhra, J.A.A. Crossley, M.W. Barsoum // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2001. – Т. 62. – № 4. – С. 811-817.

139. Preceramic paper-derived $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ -based composites obtained by spark plasma sintering / D.G. Krotkevich [и др.] // *Ceramics International*. – 2021. – Т. 47. – № 9. – С. 12221-12227.
140. Zhou W. Fabrication of high-purity ternary carbide Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering (SPS) technique / W. Zhou, B. Mei, J. Zhu // *Ceramics International*. – 2007. – Т. 33. – № 7. – С. 1399-1402.
141. Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering / N.F. Gao [и др.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – Т. 22. – № 13. – С. 2365-2370.
142. High strengthening effects and excellent wear resistance of $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ solid solutions / S. Wo [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2019. – Т. 16. – № 6. – С. 2398-2408.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITYТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)



УТВЕРЖДАЮ

И. о. проректора по
образовательной деятельности ТПУ

М.А. Соловьев

18.12. 2023 г.

АКТ

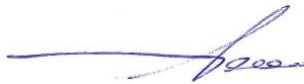
внедрения результатов диссертационной работы

Кроткевича Дмитрия Георгиевича

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

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы Кроткевича Д.Г. «Формирование керамических композитов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-Al-C из прекерамических бумаг», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы, используются в учебном процессе в Отделении экспериментальной физики Томского политехнического университета в методических материалах следующих дисциплин: «Металлы и полупроводники: технологии и процессы», «Приборы и установки для анализа твердого тела» а также при выполнении УИРС, НИРС, выпускных квалификационных работ и магистерских диссертаций студентами, обучающимися по направлениям 03.03.02 «Физика», 03.04.02 «Физика».

Зав.-каф. – руководитель ОЭФ ИЯТШ
(на правах кафедры)



А.М. Лидер