

УДК 666.3 – 127

**ПОЛУЧЕНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ ИЗ
ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ**Ю.Р. Мингазова

Научный руководитель: заведующий лабораторией ЛПМОБВЭ ИЯТШ, Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: yula.mingazova@mail.ru**PREPARATION OF GRADIENT COMPOSITES FROM PRECERAMIC PAPERS BASED ON MAX-
PHASES**Y.R. Mingazova

Scientific Supervisor: Head of Laboratory LPMOBVE SNSE, E.B. Kashkarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: yula.mingazova@mail.ru

***Abstract.** This article is devoted to fabrication of novel preceramic paper-derived functionally graded composites (FGM) based on Ti_3SiC_2 MAX-phase. Functional materials with a porosity gradient were fabricated by spark plasma sintering of stacked preceramic papers at 1050 °C for 5 min. Phase composition, microstructure and hardness were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and the Vickers method, respectively.*

Введение. МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений, соответствующих условной формуле: $M_{n+1}AX_n$ ($n=1,2,3\dots$), где M – переходный металл d -группы; A – металл p -группы; X – углерод или азот. Данные соединения обладают уникальным сочетанием свойств, характерных как для металлов, так и для керамики: низкая плотность; высокая тепло- и электропроводность; высокая прочность; коррозионная стойкость в агрессивных средах; хорошая механическая обрабатываемость; высокая температура плавления и химическая стабильность при температурах выше 1000 °C [1].

Для повышения физико-механических свойств и функционализации материалов на основе МАХ-фаз могут создаваться функционально-градиентные материалы (ФГМ) на их основе [2]. ФГМ являются мультифункциональными материалами, в которых путем варьирования состава и/или микроструктуры достигаются необходимые свойства. Для получения ФГМ применяются различные методы, такие как порошковая металлургия, методы центробежного/ленточного литья, ламинирование, искровое плазменное спекание и т.д.

В настоящей работе для формирования ФГМ на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 предлагается новый подход, основанный на формировании ламинатов из прекерамических бумаг разного состава с последующим искровым плазменным спеканием. Применение прекерамических бумаг позволяет регулировать состав каждого слоя, легко задавать форму листов и обеспечивать равномерную укладку слоев материала [3]. На сегодняшний день в литературе наблюдается лишь несколько работ по получению

ФГМ на основі МАХ-фаз, одним із напрямків дослідження яких є синтез композитів з градієнтом пористості. ФГМ з градієнтом пористості можуть бути виготовлені для широкого спектра застосувань як різного роду каталізатори, теплообмінники, фільтруючі елементи і т.д. Таким чином метою даної роботи є дослідження можливості отримання ФГМ з пористою структурою на основі МАХ-фази Ti_3SiC_2 із прекерамічних паперів.

Матеріали і методи дослідження. Для створення ФГМ використовувалась прекерамічний папір з порошковим наповнювачем на основі МАХ-фази Ti_3SiC_2 . Прекерамічні папіри виготовлялись з допомогою папіроделальної машини D7 (Sumet Systems GmbH, Денклінген, Німеччина). Використовувались 2 схеми, в першій схемі концентрація порошкового наповнювача в зовнішніх шарах становила 70%, в внутрішньому – 90% (Зразок: 70-90-60). В другій схемі зовнішні шари містили 90% порошкового наповнювача, а внутрішній – 70% (Зразок: 90-70-90). Загальна кількість шарів в «стеці» становила 24, т.е. концентрація порошкового наповнювача змінювалась через 8 шарів.

Синтез підготовлених стежок паперів вироблявся методом іскрового плазменного спекання на установці Advanced Technology SPS 10-4. Спекання проходило в середі вакуума при температурі 1050 °С і тиску 10 МПа впродовж 5 хвилин.

Аналіз фазового складу зразків здійснювався методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) на дифрактометрі Shimadzu XRD 7000S. Дослідження мікроструктури бокової поверхні і поперечного шліфа проводилось з допомогою скануючого електронного мікроскопа Vega 3. Твердість спеканих зразків визначалась методом Віккерса на мікротвердомірі КВ 30S при навантаженні 9,8 Н.

Результати і обговорення. На рисунку 1 представлені результати РСА бокових граней спеканих композитних матеріалів. Верхня дифрактограма отримана для зразка 90-70-90, бокова грань якого містить 90% порошкового наповнювача на основі Ti_3SiC_2 . Нижня дифрактограма – результати вимірювання бокової грані зразка 70-90-70 з вмістом порошкового наповнювача 70%. Аналіз дифракційних даних виявив закономірність зміни вмісту фаз в залежності від частки органічного наповнювача в прекерамічному папері. Згідно з цим, виявлено, що в даних зразках крім МАХ-фази Ti_3SiC_2 , присутні фази карбіда і силіцида титану (TiC і Ti_5Si_3 відповідно). Крім того, при порівнянні інтенсивності відповідних рефлексів на двох представлених дифрактограмах, видно, що вміст карбідної фази зменшується вдвічі при збільшенні концентрації порошкового наповнювача, що забезпечує більшу частку МАХ-фази в шарах композита, отриманих із прекерамічного паперу з 90 мас.% наповнювача.

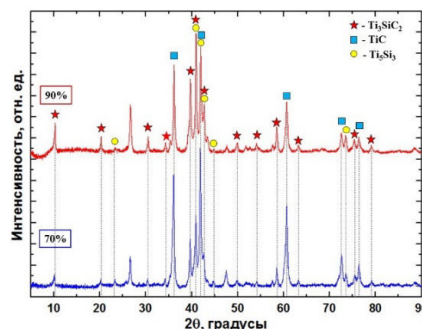


Рис. 1. Дифрактограми бокових граней ФГМ на основі МАХ-фази: 90% – бокова грань зразка 90-70-90 з вмістом порошкового наповнювача 90%; 70% – бокова грань зразка 70-90-70 з вмістом порошкового наповнювача 70%

Исследование поперечного шлифа образцов с различной архитектурой укладки (рис.2) показало заметную разницу в микроструктуре материала в зависимости от концентрации порошкового наполнителя в прекерамической бумаге. Изменение доли порошкового наполнителя в исходном сырье ведет к изменению пористости материала, тем самым способствуя получению требуемого градиента. Также стоит заметить значительное различие в усадке центральной части композита в зависимости от концентрации порошкового наполнителя. Так учитывая исходную толщину листов бумаги, усадка для композитов с концентрацией порошкового наполнителя 70 масс.% составляет 75%, а для слоев с концентрацией порошкового наполнителя 90 масс. % – 65%.

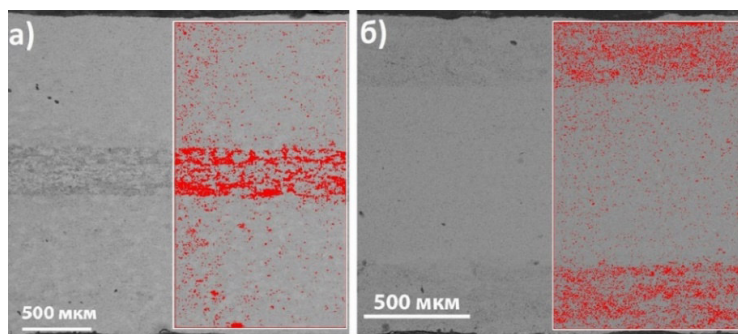


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного шлифа градиентного композита на основе Ti_3SiC_2 , где красным цветом заполнены поры: а) 90-70-90; б) 70-90-70

Механические свойства исследуемых образцов оценивались на основании измерения твердости методом Виккерса, индентирование производилось вдоль поперечного шлифа с шагом в 150 мкм. Для образца 70-90-70 при переходе от внешнего слоя с меньшим содержанием МАХ-фазы к внутреннему слою значение твердости увеличилось от 6,4 до 7,7 ГПа. Для образца 90-70-90 при переходе от внутреннего слоя к внешнему значение твердости изменилось от 5,4 до 9,3 ГПа. Наблюдаемые изменения обусловлены в основном различием пористости, однако также необходимо учитывать влияние более твердой фазы карбида титана в пористых слоях композита.

Заключение. В рамках исследования продемонстрирована возможность получения функциональных градиентных материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 методом искрового плазменного спекания. На основании результатов РСА установлено, что повышение массовой доли порошкового наполнителя в прекерамической бумаге приводит к увеличению содержания Ti_3SiC_2 и снижению карбидной фазы. Результаты СЭМ поперечного шлифа исследуемых образцов наглядным образом продемонстрировали полученный градиент пористости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, проект № FSWW-2021-0017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M. W. The MN+ 1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Progress in solid state chemistry. – 2000. – V. 28. – №. 1-4. – P. 201-281.
2. Kashkarov E. B. et al. Functionally graded laminated composites fabricated from MAX-phase filled preceramic papers: Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance // Journal of the European Ceramic Society. – 2022.
3. Zhu X., Schoenitz M., Dreizin E. L. Oxidation of aluminum particles in mixed CO₂/H₂O atmospheres // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – №. 44. – P. 18925-18930.