

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

На правах рукописи

Кашкаров Егор Борисович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ
ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
Доктор технических наук, профессор
Лидер Андрей Маркович

ТОМСК – 2024

Содержание

Введение.....	8
ГЛАВА 1. Анализ современного состояния экспериментальных исследований в области получения керамических материалов на основе МАХ–фаз.....	26
1.1 Технологии получения керамических материалов на основе МАХ–фаз	28
1.1.1 Горячее прессование и горячее изостатическое прессование.....	29
1.1.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	30
1.1.3 Искровое плазменное спекание	32
1.1.4 Получение пористых и градиентных материалов на основе МАХ–фаз	35
1.1.5 Технологии получения керамических матричных композитов на основе МАХ–фаз	39
1.2 Структурно-фазовое состояние материалов на основе МАХ–фаз.....	40
1.2.1 Микроструктура материалов на основе МАХ–фаз	40
1.2.2 Фазовый состав синтезируемых и спекаемых МАХ–фаз	46
1.3 Физико-механические свойства материалов на основе МАХ–фаз.....	50
1.3.1 Влияние размера зерна и пористости на физико-механические свойства МАХ–фаз и композитов на их основе.....	56
1.3.2 Влияние вторичных фаз на физико-механические свойства МАХ–фаз и композитов на их основе	60
1.3.3 Механические свойства армированных и ламинированных композитов на основе МАХ–фаз	65
1.4 Коррозионное поведение титансодержащих МАХ–фаз	71
1.5 Выводы по главе 1.....	78
ГЛАВА 2. Получение и экспериментальные исследования композитных материалов на основе МАХ–фаз из прекерамических бумаг.....	80
2.1 Получение прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе МАХ–фаз	80

2.2	Получение материалов на основе МАХ–фаз методом искрового плазменного спекания.....	87
2.3	Методика получения композитов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз.....	89
2.3.1	Получение однородных композитов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз.....	91
2.3.2	Получение градиентных по составу композитов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз.....	92
2.3.3	Получение градиентных по пористости композитов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз.....	93
2.4	Методика подготовки и получения композиционных материалов на основе $\text{SiC/Ti}_3\text{SiC}_2$ и $\text{SiC/Ti}_3\text{Al(Si)C}_2$, армированных непрерывными волокнами.....	95
2.5	Методика подготовки и получения композиционных металл-керамических материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз и фольг тугоплавких металлов.....	98
2.6	Подготовка материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз для исследований.....	99
2.7	Структурно-фазовые исследования материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз.....	100
2.8	Измерение физико-механических свойств полученных материалов	102
2.8.1	Измерение плотности и пористости.....	102
2.8.2	Измерения твёрдости.....	103
2.8.3	Прочность при изгибе.....	104
2.8.4	Испытания на трещиностойкость.....	105
2.9	Высокотемпературные коррозионные испытания.....	106
2.10	Экспериментальные измерения теплофизических свойств композитных материалов.....	107

2.11 Математическое моделирование нагрева и прогнозирование теплофизических свойств ламинированных металл-керамических композитов	108
2.11.1 Постановка задачи прогрева с выходом на стационарный режим типичного образца ламинированного композита	108
2.12 Краткое описание метода первопринципных расчётов атомной и электронной структуры твёрдорастворной МАХ–фазы $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$	116
2.13 Основные результаты и выводы по главе 2	121
ГЛАВА 3 Получение, структура и свойства композитных материалов на основе МАХ–фаз, получаемых из прекерамических бумаг методом искрового плазменного спекания	123
3.1 Получение композитных материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2	123
3.1.1 Особенности уплотнения композитов при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2	125
3.1.2 Влияние параметров искрового плазменного спекания на фазовый состав композитов, полученных из прекерамических бумаг на основе Ti_3SiC_2	131
3.1.3 Влияние давления и температуры спекания на микроструктуру композитов на основе Ti_3SiC_2	137
3.1.4 Механические свойства и механизмы разрушения композитов на основе Ti_3SiC_2	145
3.2 Формирование композитов на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$	150
3.2.1 Особенности уплотнения композитов при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$	151
3.2.2 Влияние температуры и давления спекания на фазовый состав и микроструктуру композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$	154
3.2.3 Механические свойства и механизмы разрушения композитов, полученных из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$	158
3.3 Термическая стабильность композитов на основе Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$	163

3.4 Первопринципные расчёты влияния элементного состава А–слоя на параметры решетки и энергию связи Al и Si в твёрдорастворной МАХ–фазе $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$	167
3.5 Основные результаты и выводы по главе 3.....	175
ГЛАВА 4 Функциональные градиентные по составу и пористости материалы на основе МАХ–фаз.....	179
4.1 Градиентные по составу материалы на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$	179
4.1.1 Макроструктура и усадка градиентных композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$	180
4.1.2 Микроструктура градиентных композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$	185
4.1.3 Механические свойства градиентных композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$	188
4.1.4 Коррозионная стойкость градиентных композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$	195
4.2 Градиентные по пористости композитные материалы на основе МАХ–фаз	203
4.2.1 Исследование влияния доли целлюлозных волокон в прекерамической бумаге на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 на микроструктуру и пористость композитов	205
4.2.2 Получение градиентных пористых композитов на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2	210
4.2.3 Получение градиентных пористых композитов на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$	214
4.3 Основные результаты и выводы по главе 4.....	219
ГЛАВА 5 Композиционные материалы из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз.....	222
5.1 Композиционные материалы на основе SiC/Ti_3SiC_2 и $SiC/Ti_3Al(Si)C_2$	222

5.1.1 Структурно-фазовое состояние КМК на основе SiC/Ti ₃ SiC ₂ и SiC/Ti ₃ Al(Si)C ₂	224
5.1.2 Формирование КМК с различной укладкой волокон.....	227
5.1.3 Взаимодействие волокон SiC с керамической матрицей.....	229
5.1.4 Механические свойства КМК на основе SiC/Ti ₃ SiC ₂ и SiC/Ti ₃ Al(Si)C ₂	235
5.1.5 Механизмы разрушения КМК на основе на основе SiC/Ti ₃ SiC ₂ и SiC/Ti ₃ Al(Si)C ₂	238
5.2 Композиционные металл-керамические материалы на основе Nb/Ti ₃ Al(Si)C ₂	242
5.2.1 Формирование ламинированных композитов с различной архитектурой.....	243
5.2.2 Фазовый состав металл-керамических композитов на основе Nb/Ti ₃ Al(Si)C ₂	246
5.2.3 Особенности формирования и эволюции реакционного слоя на границе раздела металл/керамика	248
5.2.4 Механические свойства и деформационное поведение ламинированных композитов на основе Nb/Ti ₃ Al(Si)C ₂	257
5.2.5 Высокотемпературное окисление композитов на основе Ti ₃ Al(Si)C ₂ и ламинированных композитов на основе Nb/Ti ₃ Al(Si)C ₂	270
5.2.5.1 Эволюция реакционного слоя в ламинированных композитах при высокотемпературном воздействии при испытаниях на окисление.....	270
5.2.5.2 Влияние температуры на коррозионную стойкость металл-керамических композитов Nb/Ti ₃ Al(Si)C ₂	272
5.2.5.3 Фазовый состав и микроструктура ламинированных металл-керамических композитов после высокотемпературного окисления.....	274
5.2.5.4 Окисление металлических слоёв и механизм разрушения металл-керамических композитов Nb/Ti ₃ Al(Si)C ₂	278
5.2.6 Теплофизические свойства ламинированных металл-керамических КОМПОЗИТОВ	283

5.2.6.1 Экспериментальные данные по теплофизическим свойствам керамических композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ и ламинированных композитов на основе Nb/ $Ti_3Al(Si)C_2$	283
5.2.6.2 Результаты численного моделирования распределения температуры и выхода на стационарный режим металл-керамических композитов при нагреве	286
5.2.6.3. Результаты численного моделирования теплофизических свойств ламинированных композитов в зависимости от их архитектуры и толщины	289
5.3 Основные результаты и выводы по главе 5.....	296
Заключение	300
Сокращения и условные обозначения	302
Список использованных источников	304
Приложение А. Акт внедрения.....	346
Приложение Б. Акт испытаний материалов.....	347

Введение

Актуальность работы.

Одним из важнейших направлений современной науки и промышленности является разработка и получение мультифункциональных материалов, способных к работе в экстремальных условиях при высоких температурах, механических нагрузках и агрессивной коррозионной среде. Перспективными с данной точки зрения являются материалы на основе термодинамически стабильных, тугоплавких, наноламинатных МАХ–фаз, представляемых 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. Сочетая в себе преимущества керамики и металлов, МАХ–фазы имеют высокую термическую и коррозионную стойкость, прочность, стойкость к термическому удару, относительно высокую электро- и теплопроводность, легкость в механической и электроэрозионной обработке. Физико-механические свойства МАХ–фаз могут быть повышены за счёт формирования твёрдых растворов путём замещения атомов в М–, А– и Х–слоях, а также создания композитных материалов, упрочненных частицами вторичных фаз, например TiC, Al₂O₃, SiC и др.

На сегодняшний день, композитные материалы на основе МАХ–фаз являются многообещающими кандидатами для применения в энергетических и транспортных отраслях, например в качестве высоконагруженных деталей узлов и агрегатов машин, элементов высокотемпературных пар трения, токоприемников для электротранспорта, нагревательных элементов, армирующих добавок для композиционных материалов, катализаторов и др.

Несмотря на то, что при повышенных температурах и механических нагрузках МАХ–фазам присуща пластическая деформация, при комнатных температурах они являются макроскопически хрупкими. Существуют разные подходы для повышения вязкости разрушения (трещиностойкости) материалов на основе МАХ–фаз, включающие армирование металлической

фазой или непрерывными волокнами (C, SiC). Другим перспективным подходом является получение ламинированных (многослойных) композитов с повышенной вязкостью разрушения. Многослойная структура ламинированных материалов позволяет послойно контролировать их состав и микроструктуру, обеспечивая возможность формирования функциональных градиентных материалов (ФГМ) с плавным или ступенчатым изменением свойств при переходе от одного слоя к другому. Для получения ФГМ или ламинированных композитов могут быть использованы различные методы, такие как 3D-печать, шликерное или плёночное литье, ламинирование, методы спекания порошков и др.

В настоящей работе для получения функциональных материалов на основе МАХ-фаз был предложен новый подход, основанный на использовании высоконаполненных прекерамических бумаг – композиционного материала, состоящего из целлюлозных волокон и порошкового наполнителя, с последующим формированием из них многослойных структур путём послойной укладки и консолидации методом искрового плазменного спекания (ИПС). Такой подход обеспечивает возможность управления составом и микроструктурой материала за счёт послойного изменения состава или доли порошкового наполнителя в прекерамических бумагах. Технология ИПС, рассматриваемая в работе, может обеспечивать высокоскоростное спекание материалов и снижение реакционного взаимодействия между армирующими компонентами (непрерывными волокнами и металлической фазой) и матрицей на основе МАХ-фаз. Таким образом, исследование и разработка перспективных функциональных материалов на основе МАХ-фаз, является актуальной задачей материаловедения.

Степень разработанности темы исследований.

Впервые МАХ-фазы были обнаружены Nowotny и Jeitschko ещё в 1960-х годах. Однако особый интерес к материалам на основе МАХ-фаз начал проявляться с 2000 года, когда научный коллектив в Дрексельском

университете под руководством Barsoum и El-Raghy синтезировали первые объёмные образцы МАХ–фаз методом горячего изостатического прессования. На сегодняшний день синтезировано множество МАХ–фаз различных систем и классов как зарубежными, так и российскими научными группами. Так, например, в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, были получены и охарактеризованы МАХ–фазы систем Cr–Al–C, V–Al–C, Mn–Al–C и Ti–Si–C. В работах С.Н. Перевислова по синтезу МАХ–фаз была показана возможность получения материалов с высоким содержанием Ti_3SiC_2 и высокими механическими свойствами из смеси исходных порошков Ti/Si/C, Ti/Si/TiC, Ti/SiC/C и Ti/SiC/TiC путём синтеза методом спекания с последующим горячим прессованием. Значительный вклад в развитие технологий синтеза МАХ–фаз внесли научные коллективы из США, Китая, Японии, Бельгии, Швеции и России: М. Radovic, Y. Zhou, Z. Sun, М. Sokol, Р. Eklund, Т. Lapaуw, Р. Persson, Е.А. Левашов, С.Н. Перевислов, В.А. Горшков, Д.Ю. Ковалев, А.А. Сметкин, А.М. Столин и др. В области получения материалов на основе МАХ–фаз методом искрового плазменного спекания можно выделить ряд отечественных работ авторов П.В. Истомина, А.В. Надуткин, О. Шичалин, В.Г. Гилёв, Д.В. Гращенко и др.

Исследование коррозионной стойкости материалов на основе МАХ–фаз также является одной из важнейших задач для определения эксплуатационных характеристик конструкционных изделий. В данной области значительный вклад внесли исследователи J. Gonzalez-Julian, Z. Zhang, J. Cormier, Y. Tan, М. Steinbrueck, С. Guo, Н.В. Севостьянов, А.В. Старостина и др. Коллектив ФГУП ВИАМ установил закономерности высокотемпературного окисления МАХ–фазы Ti_3SiC_2 , синтезированной методом ИПС, на воздухе при температуре 1200 °С. В ряде работ было показано влияние состава М и А слоя в МАХ–фазах на их коррозионную стойкость на воздухе и в потоке пара. Было также установлено, что диффузия атомов из А–слоя МАХ–фаз и образование

их оксидов в ряде случаев может заполнять существующие микротрещины, тем самым обеспечивая их самозалечивание.

Основоположником технологии изготовления прекерамических бумаг является Н. Травицкий из университета Эрлангена-Нюрнберга. В работах коллектива под руководством Н. Травицкого изучены основные этапы производства прекерамических бумаг с различными порошковыми наполнителями, включая SiC, Al₂O₃, Si₃N₄ и МАХ–фазы Ti₃SiC₂ и Ti₃AlC₂. Также установлены особенности физико-химического взаимодействия органических и неорганических компонентов прекерамических бумаг. Проведены исследования и установлены закономерности спекания прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы Ti₃SiC₂ в вакуумных печах.

В последние годы ведутся разработки композиционных материалов на основе МАХ–фаз (Ti₃SiC₂, Ti₃(Si,Al)C₂ и Ti₃AlC₂), где МАХ–фазы могут выступать как в качестве армирующей добавки, так и в качестве основной матрицы, армированной вискерами или непрерывными волокнами (C, SiC). В направлении получения композиционных материалов на основе МАХ–фаз, армированных короткими и непрерывными волокнами известны лишь работы авторов из Китая, США и Германии: С. Spencer, S. Guo, J. Gonzalez-Julian, L. Zhang, J. Yang, С. Liu. К основным результатам стоит отнести выявленные особенности реакционного взаимодействия волокон SiC с матрицей при спекании методами горячего прессования, а также определения влияния типа и доли волокон на физико-механические свойства композитов.

Объекты исследования. Керамические композиты на основе МАХ–фаз Ti₃SiC₂ и Ti₃Al(Si)C₂, полученные методом искрового плазменного спекания с использованием прекерамических бумаг; металл-керамические ламинированные композиты на основе МАХ–фазы Ti₃Al(Si)C₂ с ниобиевыми металлическими слоями; керамические матричные композиты на основе МАХ–фаз, армированные непрерывными карбидокремневыми волокнами.

Предмет исследования. Фазовый состав, микроструктура, физико-механические свойства, механизмы разрушения, теплофизические свойства,

механизмы реакционного взаимодействия при спекании, атомная и электронная структура твёрдорастворных, механизмы коррозии при высокотемпературном окислении на воздухе композитных и композиционных материалов на основе МАХ–фаз.

Цель диссертационной работы: разработка научных основ получения функциональных керамических материалов на основе МАХ–фаз с применением высоконаполненных прекерамических бумаг и установление закономерностей формирования их структуры и свойств при искровом плазменном спекании.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи:**

1. Разработка нового подхода к получению функциональных композитных и композиционных материалов, отличающегося от известных применением в качестве исходного сырья прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе МАХ–фаз и метода искрового плазменного спекания.

2. Установить особенности искрового плазменного спекания композитных материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$.

3. Установить закономерности изменения структурно-фазового состояния, микроструктуры, физико-механических свойств, а также механизмы разрушения получаемых керамических композитов на основе МАХ–фаз в зависимости от параметров спекания.

4. Установить закономерности формирования структуры и свойств в градиентных по составу и пористости композитах на основе МАХ–фаз, получаемых из прекерамических бумаг с разным составом и долей порошкового наполнителя.

5. Определить возможность получения керамических матричных композитов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ путём послойного армирования непрерывными карбидокремниевыми волокнами; установить

закономерности реакционного взаимодействия между матрицей и волокнами при искровом плазменном спекании, а также механизмы разрушения армированных композитов.

6. Определить возможность получения металл-керамических ламинированных композитов на основе Nb/MAX-фаза ($Ti_3Al(Si)C_2$) с повышенной вязкостью разрушения из прекерамических бумаг и металлических фольг; установить закономерности реакционного взаимодействия на границах раздела слоёв при искровом плазменном спекании, влияния архитектуры композитов на их физико-механические и теплофизические свойства, а также механизмы разрушения.

7. Установить в рамках разработанной численной модели возможность прогнозирования теплофизических свойств, температурных полей и длительности прогрева металл-керамических композитов при конвективном теплообмене с окружающей средой.

8. Установить закономерности высокотемпературной коррозии композитных материалов на основе MAX-фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$, и металл-керамических ламинированных композитов на основе Nb/MAX-фаза.

9. Провести численные расчёты энергии связи и подвижности элементов в A-слое в зависимости от его состава; установить влияние элементного состава A-слоя на реакционное взаимодействие и частичное разложение MAX-фаз в процессе искрового плазменного спекания, а также коррозионную стойкость композитов, получаемых из прекерамических бумаг.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые предложен и экспериментально реализован подход к получению градиентных композитных материалов на основе MAX-фаз, основанный на консолидации слоистых заготовок из прекерамических бумаг методом искрового плазменного спекания. Разработанный подход лёг в основу нового научного направления: создания функциональных градиентных материалов из прекерамических бумаг на основе MAX-фаз с управляемыми структурой и свойствами. По работе были сформулированы следующие пункты научной новизны:

1. Установлены закономерности изменения микроструктуры и физико-механических свойств композитных материалов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$, получаемых из прекерамических бумаг, в зависимости от температуры и давления искрового плазменного спекания, что обеспечивает получение материалов с различной пористостью и фазовым составом.

2. Установлено, что при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг происходит частичное разложение МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ с образованием карбида титана, обусловленное наличием остаточного углерода, образующегося при термическом разложении целлюлозных волокон; частичное разложение МАХ–фаз интенсифицируется с ростом температуры спекания и сопровождается деинтеркаляцией атомов А–слоя, преимущественно алюминия за счёт меньшей энергии связи в сравнении с атомами кремния, что приводит к изменению соотношения Al/Si и увеличению соотношения параметров решетки с/а в ГПУ структуре МАХ–фаз.

3. Установлены закономерности спекания градиентных по составу слоистых композитов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ с соотношением Al/Si от 0,25 до 3, характеризующиеся формированием анизотропной микроструктуры с ориентированными перпендикулярно прикладываемому давлению пластинчатыми зёрнами МАХ–фаз, что также приводит к анизотропии механических свойств композитов.

4. Установлено, что снижение доли порошкового наполнителя от 90 до 60 масс. % и соответствующее увеличение доли целлюлозных волокон в прекерамических бумагах приводит к формированию более пористой микроструктуры керамических композитов и значительному разложению МАХ–фаз.

5. Определены механизмы разрушения керамических матричных композитов при изгибе, характеризующиеся комплексным межзёренным и внутризёренным разрушением, сопровождающимся многократным отклонением и разветвлением трещин на границах раздела вторичных фаз, деламинацией, вытаскиванием пластин и деформацией зёрен МАХ–фаз,

отклонением распространения трещин на границе слоёв, армированных волокнами, вытягиванием и разрывом волокон SiC.

6. Проведены исследования и предложены механизмы высокотемпературного окисления на воздухе при температуре 1300 °С композитных материалов на основе МАХ–фаз, обусловленные формированием пористого внутреннего слоя TiO_2 и SiO_2 с внешним слоем TiO_2 для МАХ–фазы Ti_3SiC_2 , и плотного внутреннего слоя Al_2O_3 и внешнего слоя TiO_2 и Al_2TiO_5 в случае композитов на основе МАХ–фазы Ti_3AlC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$.

7. Установлены закономерности реакционного взаимодействия при искровом плазменном спекании ламинированных металл-керамических композитов на основе $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$, обусловленные формированием гетерофазного реакционного слоя за счёт частичного разложения МАХ–фаз и последующей взаимной диффузии элементов А–слоя и ниобия.

8. На основе первопринципных расчётов установлено влияние соотношения Al/Si на параметры кристаллической решетки, электронную структуру и диффузионную подвижность атомов А–слоя в твёрдорастворной МАХ–фазе $Ti_3(Al,Si)C_2$.

9. Разработана математическая модель и проведено численное моделирование температурных полей и времён выхода на стационарный тепловой режим процесса нагрева ламинированных металл-керамических композитов в условиях конвективного теплообмена с окружающей средой.

Теоретическая значимость работы. Результаты, представленные в работе, имеют фундаментальный научный характер и вносят вклад в развитие физики конденсированного состояния, так как включают теоретико-экспериментальные исследования получения и свойств керамических композитных материалов и гетероструктур на их основе. Проведённые исследования позволили выявить механизмы формирования микроструктуры и свойств функциональных материалов на основе МАХ–фаз, получаемых искровым плазменным спеканием прекерамических бумаг, в зависимости от

состава исходных материалов и параметров спекания. Полученные результаты позволили выявить особенности разложения и реакционного взаимодействия МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$, в том числе в присутствии дополнительного углерода от термического разложения целлюлозных волокон. На основе первопринципных расчётов установлено влияние соотношения Al/Si в А–слое твёрдорастворной МАХ–фазы $Ti_3(Al,Si)C_2$ на её параметры кристаллической решетки, а также подтверждена преимущественная деинтерколяция атомов алюминия в А–слое, что обуславливает реакционное взаимодействие в керамических матричных композитах и ламинированных металл-керамических композитов на основе МАХ–фаз. Проведенные исследования позволили сформировать научные основы структурного дизайна композитных материалов на основе МАХ-фаз с послойно-задаваемыми свойствами.

Практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в:

1. Разработке подхода и методики получения композитных и композиционных материалов на основе МАХ–фаз, основанном на послойном формировании заготовки из прекерамических бумаг с порошковым наполнителем, в том числе с межслойным армированием непрерывными волокнами или металлической фазой, и последующем искровым плазменным спеканием.

2. Определении оптимальных параметров искрового плазменного спекания и состава прекерамических бумаг для получения композитных материалов с высоким содержанием МАХ–фаз, контролируемой пористостью, микроструктурой и физико-механическими свойствами.

3. Разработке градиентных керамических материалов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ с высокими коррозионной стойкостью на воздухе при температуре 1300 °С и физико-механическими характеристиками: пределом прочности на изгиб 485–660 МПа, модулем Юнга 300–325 ГПа и относительной деформацией 0,19–0,21 %.

4. Разработке ламинированных металл-керамических материалов на основе Nb/МАХ–фаза с повышенной трещиностойкостью (более $10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и пределом прочности на изгиб более 350 МПа; определении оптимальной архитектуры металл-керамических композитов, обеспечивающей реализацию хрупко-вязкого механизма разрушения с многократным образованием трещин в керамических слоях и относительной деформацией более 2 %; определении теплофизических свойств композитов Nb/МАХ–фаза и разработке математической модели для прогнозирования температурных полей в условиях конвективного нагрева композитов, а также значений их теплоёмкости и теплопроводности в зависимости от архитектуры.

5. Использовании результатов экспериментальных исследований в учебном процессе бакалавров и магистров, а также подготовке диссертационных работ аспирантов, обучающихся в инженерных школах ТПУ (Приложение 1); формировании научно-технического задела для производства изделий из материалов на основе МАХ–фаз для обеспечения технологического суверенитета РФ.

Работа выполнена при поддержке ряда государственных фондов и программ: Российский научный фонд (проекты 23-19-00109 «Разработка научно-технических основ получения металл-керамических ламинированных композитов Me/МАХ из прекерамических бумаг и тугоплавких металлов с управляемой структурой и свойствами» и 19-19-00192 «Разработка научных основ синтеза градиентных керамических материалов на основе МАХ–фаз из прекерамической бумаги методом искрового плазменного спекания»), Государственное задание «Наука» (проекты FSWW-2021-0017 «Лаборатория перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем» и 11.3683.2017/ПЧ по теме «Разработка технологии исследования образцов из композиционных материалов методами неразрушающего контроля»), Совет по грантам Президента РФ (проект № МК-1048.2022.4 «Получение новых функциональных металл-керамических ламинированных композитов из прекерамических бумаг»).

Методология диссертационной работы.

Методология состоит в использовании большого комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов и созданий, на основе полученных экспериментальных результатов, новых представлений о физико-химических процессах, протекающих при формировании функциональных композитных материалов на основе МАХ-фаз при искровом плазменном спекании высоконаполненных прекерамических бумаг. Планирование, проведение серий экспериментов, а также обработка данных проводились с использованием методов математической статистики.

В диссертационной работе применялись следующие методы анализа структурно-фазового состояния и элементного состава исходных и получаемых материалов: сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия. Анализ плотности и пористости материалов проводился методом гидростатического взвешивания. Измерения механических характеристик материалов проводились следующими методами: индентирование по методу Виккерса, наноиндентирование, испытания на изгиб, испытания на трещиностойкость при статическом нагружении. Для исследования коррозионной стойкости проводились испытания на высокотемпературное окисление на воздухе при нормальном атмосферном давлении. Теплофизические свойства материалов (теплоёмкость, теплопроводность, температуропроводность) измерялись по методу лазерной вспышки. Математическая модель процесса нагрева ламинированных металл-керамических композитов описана системой нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных с краевыми условиями, решение которой основано на методе конечных разностей. Алгоритм решения системы дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими начальными и граничными условиями реализован с использованием равномерных пространственных разностных сеток и процедуры проверки консервативности используемых

разностных схем (пространственных и временных). Программная реализация алгоритма численного решения краевой задачи на ЭВМ выполнена в среде моделирования MATLAB с использованием разработанного оригинального программного кода. Теоретические исследования кристаллической структуры и миграции элементов А–слоя МАХ–фаз проводились из первых принципов с использованием псевдопотенциала и теории функционала плотности в программном пакете ABINIT.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Искровое плазменное спекание прекерамических бумаг на основе Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ сопровождается частичным разложением МАХ–фаз с образованием карбида титана и дисилицида титана (для Ti_3SiC_2), обусловленным формированием дополнительного углерода от разложения целлюлозных волокон и деинтерколяцией атомов А–слоя МАХ–фазы; изменение соотношения Al/Si в твёрдорастворной МАХ–фазе $Ti_3Al(Si)C_2$ и пониженная термическая стабильность композитов на её основе обусловлена более высокой подвижностью атомов Al за счёт снижения их энергии связи и зарядового состояния при добавлении кремния в А–слой.

2. Искровое плазменное спекание прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ приводит к формированию композитов, упрочнение которых достигается за счёт уплотнения материала при давлении 50 МПа и температурах не менее 1200 °С (Ti_3SiC_2) и 1150 °С ($Ti_3Al(Si)C_2$), и образования частиц вторичных фаз TiC и Al_2O_3 , что обуславливает реализацию в них комплексного механизма межзёренного и внутризёренного разрушения.

3. Послойная укладка прекерамических бумаг на основе Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ обеспечивает при искровом плазменном спекании формирование высокопрочных функционально-градиентных материалов с анизотропными механическими свойствами и стойкостью в условиях окисления на воздухе при температуре 1300 °С, обеспечиваемой формированием защитного слоя Al_2O_3 на поверхности внешнего слоя, содержащего $Ti_3Al(Si)C_2$.

4. Межслойное армирование непрерывными волокнами SiC обеспечивает повышение прочности и вязкости разрушения получаемых из прекерамических бумаг композиционных материалов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ за счёт реализации механизмов, связанных с многократным отклонением и разветвлением трещин на макро- и микроуровнях, вытягиванием и разрывом волокон SiC; осаждение защитного углеродного покрытия на волокна SiC приводит к снижению их реакционного взаимодействия с матрицей на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ при температуре спекания 1250 °С.

5. Послойная укладка прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ и металлических фольг Nb позволяет получать методом искрового плазменного спекания композиционные металл-керамические материалы с повышенной вязкостью разрушения, в которых реализуется квазипластичный механизм деформации за счёт пластической деформации ниобия, многократного растрескивания керамических слоёв при толщинах не более 265 мкм и реакционных слоёв, механизм формирования которых основан на частичном разложении МАХ–фазы и взаимной диффузии элементов А–слоя (Al, Si) и ниобия с образованием гетерофазной многослойной структуры на основе алюминидов и силицидов ниобия.

6. Закономерности формирования оксидных слоёв и разрушения ламинированных металл-керамических композитов на основе Nb/ $Ti_3Al(Si)C_2$ при высокотемпературном окислении на воздухе, заключающиеся в формировании защитного слоя Al_2O_3 при температурах 800–1100 °С и неоднородного пористого оксидного слоя, состоящего из TiO_2 , SiO_2 и Al_2TiO_5 при температурах 1200–1300 °С; боковое окисление слоёв Nb приводит к расслаиванию и растрескиванию композитов за счёт значительного объёмного расширения при фазовом превращении Nb в Nb_2O_5 и различием коэффициентов термического расширения.

Достоверность результатов диссертационного исследования обеспечивается корректностью постановки решаемых задач и их физической

обоснованностью, использованием современных методов исследования и метрологически аттестованной контрольно-измерительной аппаратуры, повторяемостью экспериментов, большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой, отсутствием противоречий с известными литературными и экспериментальными данными.

Личный вклад автора состоит в постановке научной проблемы, цели и задач исследования, проведении основных экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, подготовке и опубликовании научных статей, представлении результатов работы на международных и всероссийских мероприятиях. Результаты, представленные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии, в рамках ряда проектов в сотрудничестве с коллективами образовательных и научных подразделений Томского политехнического университета. В ходе выполнения исследований автором была сформирована молодежная научная группа и лаборатория перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем ТПУ, ведущая в том числе исследования в области композитных материалов из прекерамических бумаг.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на ведущих международных и российских конференциях: 21-я Международная школа-конференция им. Б.А. Калина «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования», Москва, 2023 г.; 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM–8), Новосибирск, 2023 г.; Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения», Томск, 2023 г.; Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии», Томск, 2023 г.; Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Водород. Технологии. Будущее», Казань, 2022 г.; XII конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2022», Екатеринбург,

2022 г.; XXIII Всероссийская научно-техническая конференция «Наука. Промышленность. Оборона», Новосибирск, 2021 г.; Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы развития металломатричных композиционных материалов», Москва, 2021 г.; Международная научно-техническая конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2021», Севастополь, 2021 г.; XII Всероссийская научно-технической конференция «Наука. Промышленность. Оборона», Новосибирск, 2021 г.; Materials Science and Engineering Congress (MSE 2020), Дармштадт, 2020 г.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 42 работы, из них 4 рецензируемые публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, 24 публикации в изданиях, индексируемых базами данных Scopus или Web of Science (в том числе 14 статей первого и второго квартилей, определяемых по SJR Scopus), 14 публикаций в сборниках трудов конференций.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 350 страницах основного текста, состоит из введения, пяти глав, основных выводов, заключения, списка используемой литературы, двух приложений; работа содержит 139 рисунков, 36 таблиц; список литературы состоит из 369 наименований.

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

В первой главе рассмотрены основные вопросы, касающиеся формирования структурно-фазового состояния, микроструктуры и физико-механических свойств материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Si-C и Ti-Al-C. Рассмотрены различные методы получения МАХ-фаз, включающие горячее прессование, горячее изостатическое прессование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, искровое плазменное спекание. Приведено описание подходов для формирования

пористых и градиентных материалов на основе МАХ–фаз. Описаны основные закономерности влияния размера зерна, пористости, вторичных фаз и армирующих добавок на физико-механические свойства и механизмы разрушения материалов на основе МАХ–фаз. Описаны механизмы высокотемпературного окисления титансодержащих МАХ–фаз. Проведённый анализ литературы даёт основание утверждать, что предложенные в работе подходы с применением прекерамических бумаг и технологии искрового плазменного спекания являются уникальными и перспективными для разработки конструкционных и функциональных материалов на основе МАХ–фаз, устойчивых в условиях высоких температур и механических нагрузок.

Во второй главе представлены материалы и методы теоретических и экспериментальных исследований. Приведено описание экспериментального оборудования, методик экспериментальных исследований, технологии получения прекерамических бумаг, подходов для формирования заготовок из прекерамических бумаг, режимов и условий искрового плазменного спекания материалов, теории функционала электронной плотности для моделирования атомной и электронной структуры твёрдорастворных МАХ–фаз, а также модели для расчёта нагрева ламинированных металл-керамических композитов.

В третьей главе приведены результаты исследований влияния параметров искрового плазменного спекания фазовый состав, микроструктуру и механические свойства композитных материалов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$, получаемых из прекерамических бумаг. Выявлены основные особенности усадки и термического разложения органических компонентов при спекании прекерамических бумаг. Показано влияние температуры спекания и формирующегося углеродного остатка на частичное разложение МАХ–фаз при искровом плазменном спекании, а также состава А–слоя МАХ–фаз на термическую стабильность получаемых композитов. На основе теоретических расчётов из первых принципов установлены закономерности влияния состава А–слоя (соотношения Al/Si) на параметры

кристаллической решётки, энергию связи и диффузионную подвижность элементов А-слоя в твёрдорастворной МАХ-фазе $Ti_3(Al,Si)C_2$.

Четвертая глава посвящена исследованию закономерностей формирования структуры и свойств функциональных градиентных материалов на основе МАХ-фаз, получаемых из прекерамических бумаг. Показана возможность получения градиентных по составу композитных материалов с изменяющимся соотношением Al/Si в А-слое МАХ-фазы путём послойной укладки прекерамических бумаг. Установлены закономерности формирования анизотропной микроструктуры и её влияние на механические свойства получаемых градиентных по составу материалов. Выявлены механизмы высокотемпературной коррозии на воздухе градиентных по составу композитов на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$. Показана возможность получения градиентных по пористости композитов за счёт применения прекерамических бумаг с разной долей порошкового наполнителя. Установлены закономерности влияния доли порошкового наполнителя в прекерамических бумагах на пористость и содержание МАХ-фаз в спекаемых композитах.

В пятой главе приведены результаты исследований композиционных материалов на основе МАХ-фаз, получаемых из прекерамических бумаг с межслойным армированием непрерывными карбидокремниевыми волокнами или металлическими фольгами из ниобия. Установлены механизмы реакционного взаимодействия волокон SiC с керамической матрицей на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$. Предложен подход для снижения реакционного взаимодействия путём формирования углеродного покрытия на поверхности волокон методом химического осаждения из паровой фазы. Определены механизмы разрушения керамических матричных композитов на основе SiC/ Ti_3SiC_2 и SiC/ $Ti_3Al(Si)C_2$. Показана возможность формирования ламинированных металл-керамических композитов различной архитектуры из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ и фольг из ниобия. Установлены закономерности формирования реакционного слоя в металл-керамических

композитах при искровом плазменном спекании. Определены особенности деформационного поведения и механизмы разрушения ламинированных композитов, а также теоретическая и экспериментальная критическая толщина керамического слоя для реализации в нём механизма многократного растрескивания. Описаны механизмы высокотемпературной коррозии и деградации ламинированных композитов при окислении на воздухе в диапазоне температур 800–1300 °С. Приведены результаты численного моделирования нагрева и выхода на стационарных тепловой режим металл-керамических композитов при конвективном теплообмене с окружающей средой.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному консультанту д.т.н., профессору А.М. Лидеру за участие в обсуждении полученных результатов, поддержку и помощь в подготовке диссертационной работы; д.т.н., профессору Н. Травицкому, д.т.н., доценту Д.О. Глушкову, к.т.н. М.С. Сыртанову, к.ф.-м.н. Н.С. Пушилиной, к.т.н. А.С. Ивашутенко, к.ф.-м.н. Т.Л. Мурашкиной, к.т.н. Е.П. Седановой, А. Насырбаеву за помощь в проведении ряда исследований, консультации и плодотворное обсуждение результатов.

ГЛАВА 1. Анализ современного состояния экспериментальных исследований в области получения керамических материалов на основе МАХ–фаз

Материалы на основе МАХ–фаз представляют из себя сравнительно новый класс слоистых тройных соединений. В 2000 году Barsoum опубликовал обзорную статью о таких керамических материалах и впервые ввел понятие « $M_{n+1}AX_n$ фаза» (сокращенно МАХ–фаза) для общего обозначения этого типа керамических материалов [1], где М – переходный металл, А – *p*-элемент, обычно относящийся к IIIA и IVA группам периодической таблицы, Х – углерод и/или азот, $n = 1...3$. К настоящему времени экспериментально синтезировано более 80 тройных МАХ–фаз, а общее их количество составляет более 150, включая те, которые представлены теоретическими исследованиями [2]. Возможное сочетание элементов представлено в таблице Менделеева на рисунке 1.1.

	IA																				VIII A	
1	H	II A																				2
3	Li	Be																				10
11	Na	Mg																				18
19	K	Ca	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IB	II B	III A	IVA	V A	VI A	VII A							36
21	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
37	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
55	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
87	Fr	Ra	Ac																			
Лантаноиды			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
Актиноиды			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Рисунок 1.1 – Распределение возможных М, А, Х–элементов, известных на сегодняшний день [3, 4]

В настоящее время возможные элементы М–группы расширены от ранних переходных металлов, таких как Ti, V до редкоземельных элементов,

таких как Se, Pr; А–элементы также расширены от хорошо известных элементов IIIA и IVA групп до поздних переходных металлов, таких как Au, Ir, Zn и Cu; бор добавлен к группе X–элементов (например, соединения Ti_2InB_2 , V_2AlB) [3, 4].

Изучение электронной структуры МАХ–фаз показывает, что связь М–Х характеризуется сильным ковалентным или ионным типом связи, что в целом характерно для бинарных соединений МХ. Слабая ковалентная связь (подобная слабым Ван-дер-Ваальсовым силам между слоистым графитом) или металлическая связь между атомными слоями М–Х и атомным слоем А (связь М–А) позволяет атомам А более легко отделяться от слоя М–Х. Кроме того, установлено, что металлическая связь существует между элементами М [5]. Благодаря вышеуказанным уникальным характеристикам структуры, МАХ–фазы отличаются от традиционных керамических и металлических материалов [6]. Как и металлы, МАХ–фазы демонстрируют хорошую электро- и теплопроводность при комнатной температуре (обычно лучше, чем соответствующие чистые металлы). Кроме того, МАХ–фазы поддаются механической обработке благодаря слоистой структуре, устойчивы к тепловому удару (~1400 °С) и пластической деформации при высоких температурах [5]. В МАХ–фазах также проявляются типичные для керамических материалов свойства, такие как высокая твёрдость и жесткость (гораздо более высокая жесткость, чем у исходных металлов), высокая температура плавления, низкая плотность, коррозионная стойкость, высокая термостабильность, высокая прочность при повышенных температурах [5, 7]. Более значимым является тот факт, что МАХ–фазы обладают даже лучшими самосмазывающимися свойствами, чем графит. Все эти уникальные свойства МАХ–фаз, делают их перспективными для применения в электромеханике, приборостроении, металлургии, автомобильной, морской, аэрокосмической, ядерной и других областях промышленности в качестве объёмных материалов или тонких пленок/покрытий [8–10]. В настоящее время основные исследования направлены на изучение процесса синтеза, приготовление

различных порошков и плотных материалов, получение композиционных материалов на основе МАХ–фаз, а также исследование различных свойств, например стойкости в условиях высокотемпературного окисления, трибологических свойств, высокотемпературного самозалечивания, радиационной стойкости и т.д.

1.1 Технологии получения керамических материалов на основе МАХ–фаз

Керамические материалы обычно изготавливаются не путём пластической деформации, механической обработки или литья, а путём формования порошков и последовательной консолидации при высоких температурах [8]. Последний процесс, обычно определяемый как спекание, требует активации механизмов массопереноса, которые обуславливают образование «мостиков» между частицами порошка, уплотнение и рост зёрен. Спекание необходимо проводить при высоких температурах, чтобы обеспечить достаточную подвижность атомов. Во время спекания происходят два фундаментальных явления: (1) частицы скрепляются, образуя так называемые «шейки», в основании которых происходит поверхностная диффузия и испарение/конденсация; (2) расстояние от центра до центра частиц уменьшается, вызывая тем самым объёмную усадку и уплотнение [11]. Соответствующие способы спекания различных МАХ–фаз представлены в обзоре Naemers с соавторами [7], из которого можно сделать вывод, что относительно традиционным методом спекания является безнапорное спекание (на англ. *pressureless sintering*, PLS) [12]. Технология спекания без давления наиболее подходит для промышленного производства с низкой стоимостью и простыми условиями эксплуатации, однако полученные данным способом керамические материалы имеют крупный размер зерна, низкую плотность и относительно низкие механические свойства [2, 13]. Кроме того, для некоторых МАХ–фаз, например Cr_2AlC , без использования

мелкодисперсных порошков полное уплотнение не может быть достигнуто ни одностадийным, ни двухстадийным спеканием без давления. Поэтому для получения высокоплотных материалов используются методы спекания под давлением, например горячее прессование (ГП), искровое плазменное спекание (ИПС) или горячее изостатическое прессование (ГИП), которые способствуют полному уплотнению без использования мелкодисперсных порошков. Квазистатическое сжимающее напряжение, приложенное в процессе спекания, приводит к улучшению контакта между частицами, изменяет количество и морфологию этих контактов, усиливает существующие механизмы уплотнения, уже присутствующие при свободном спекании (зернограничная диффузия, диффузия в кристалле и вязкое течение) или активирует новые механизмы, такие как пластическая деформация или зернограничное скольжение [14].

Для ускоренного уплотнения порошковых компактов в процессе спекания используют внешние поля, импульсные токи, электроискровую плазму и микроволны [15]. С развитием технологий спекания в последние годы стало возможным спекать МАХ–фазы с высокой плотностью, высокой чистотой и механическими свойствами. Тем не менее, спекание МАХ–фаз с контролируемой микроструктурой, фазовым составом и свойствами всё ещё считается открытой проблемой.

1.1.1 Горячее прессование и горячее изостатическое прессование

В настоящее время большинство МАХ–фаз производится с помощью технологий порошковой металлургии, таких как ГП и ГИП [13, 16], которые являются развитыми технологиями спекания под давлением. Рабочие характеристики ГП позволяют снизить давление прессования всего на 1/10 от давления холодного прессования, уменьшить температуру спекания и сократить время спекания, что позволяет подавить рост зёрен и повысить плотность и чистоту материала без использования специальных добавок. Хотя

ГП является хорошо развитым методом, он имеет ограничения, связанные со сложными процессами и оборудованием, строгими требованиями к контролю производства и формам материала, высоким потреблением энергии, низкой эффективностью производства и высокой себестоимостью. Кроме того, следует отметить, что одноосное прессование, используемое в ГП, обычно приводит не только к значительному трению между порошками и пресс-формой, но и к потере давления вдоль направления прессования, ввиду чего плотность каждой части спрессованного образца может быть не однородной. В отличие от одноосного прессования при ГП, в случае ГИП к образцу прикладывается изостатическое давление газами (например, азотом или аргоном) в герметичных сосудах при температурах (900~2000) °С и давлениях (100~200) МПа. Это делает ГИП более сложным, однако широко распространенным методом уплотнения материала, который позволяет эффективно удалять дефекты и поры в образцах. Ещё одним преимуществом ГИП является возможность получения керамики различных размеров и форм.

1.1.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Одной из перспективных технологий получения МАХ-фаз является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) из смеси порошков отдельных элементов [17–19]. В процессе СВС происходит смешивание и прессование двух и более видов порошков с последующим локальным воспламенением на воздухе или в защитной атмосфере. Тепло, выделяющееся при экзотермической реакции, образует самораспространяющуюся волну горения. После прохождения волны горения образуются новые соединения. Следует отметить, что СВС возможен только при соблюдении следующих условий:

- 1) в общем случае невозможно поддерживать непрерывность слабозкотермической реакции без внешнего подвода энергии, поэтому реакция должна быть сильно экзотермической, чтобы выделяемого при

реакции тепла было достаточно для нагрева до температуры горения оставшейся непрореагировавшей части;

2) в процессе реакции реагент должен быть способен переходить в жидкое или газообразное состояние, что позволяет облегчить диффузию и массоперенос, чтобы реакция могла быть проведена быстро;

3) потери тепла (конвекция, излучение, теплопроводность) в процессе реакции должны быть меньше, чем увеличение экзотермической теплоты реакции, чтобы обеспечить непрерывную реакцию.

Данный метод обладает рядом практических преимуществ:

1) короткое время спекания: волна горения может распространиться на всю реакционную систему всего за несколько секунд;

2) низкое потребление энергии: энергия для поддержания процесса реакции получается только из экзотермического тепла в реакционной системе, и внешняя энергия не требуется или требуется в небольшом количестве;

3) малый размер зерна: из-за быстрой реакции горения, большого градиента температуры и быстрой скорости охлаждения, размер зерна синтезированного продукта мал, и может образоваться метастабильная фаза, которую трудно получить другими методами;

4) низкая стоимость: необходима только химическая печь для самораспространяющейся реакции без большого количества вспомогательного оборудования.

Тем не менее, за счёт быстрой волны горения, быстрой скорости охлаждения и высокой выделяемой энергии, СВС является сложным многоступенчатым процессом, который достаточно трудно контролировать, в результате чего в продуктах могут образовываться некоторые примесные фазы [20–22]. Материалы, приготовленные методом СВС, обычно имеют поры и другие дефекты из-за улетучивания продуктов горения. Для получения уплотнённых образцов с более высоким содержанием чистой фазы и более однородной структурой возможно использовать комбинацию технологий механоактивации (МА) и СВС–прессования [23].

1.1.3 Искровое плазменное спекание

Cuskelly с соавторами [24] классифицировали производство МАХ–фаз на две отдельные части: синтез и формование (спекание). При традиционном спекании МАХ–фаз без давления в процессе синтеза образуются крупные поры из-за отсутствия дополнительной силы для уплотнения образцов. Этого эффекта можно избежать с помощью двухэтапного процесса, в котором сначала синтезируется чистая фаза, а процесс уплотнения осуществляется на следующем отдельном этапе. Очевидно, это приведет к увеличению времени спекания, особенно если на обеих стадиях используется безнапорное спекание. Искровое плазменное спекание, также известное как электроимпульсное плазменное спекание, представляет собой метод высокоскоростного спекания материалов под действием импульсного тока и давления [25, 26]. ИПС прочно вошел в лабораторную и промышленную практику как одностадийный метод спекания и уплотнения объёмных керамических образцов, обеспечивающий высокие скорости спекания, контроль микроструктуры и фазового состава спеченных материалов [14, 26, 27]. Процесс ИПС, принципиальная схема которого представлена на рисунке 1.2, обычно проводится в диапазоне давлений от 50 до 250 кН [14]. Известны также работы по применению ИПС без давления [28].

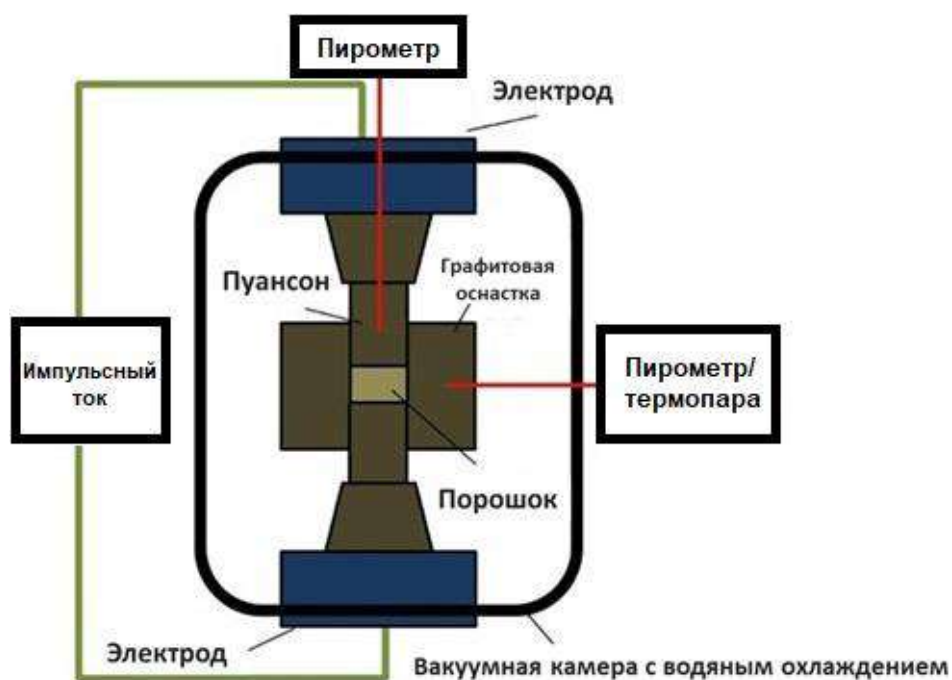


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема процесса ИПС [14]

Несмотря на то, что процесс ИПС подробным образом исследован и широко используется для спекания различных материалов, лежащие в его основе механизмы до сих пор полностью не изучены [29–32]. Считается, что сложность этих механизмов обусловлена комбинированными механическими, тепловыми и электрическими явлениями [33]. В настоящее время предполагается, что полный процесс ИПС состоит в основном из двух этапов.

1) Активация плазмы. От пуансонов импульсный постоянный ток протекает через графитовые пресс-формы и порошки. Ток, проходящий через графитовые пресс-формы, производит большое количество джоулевой теплоты, являясь одним из источников нагрева порошков. В то время как ток, протекающий через порошки, образует плазму в результате искрового разряда некоторых молекул газа в зазоре между порошками, образуя высокоскоростные частицы (электроны и положительные ионы), текущие в обратном направлении, которые активируют поверхность частиц [34].

2) Пластическая деформация. В результате воздействия разряда в бесконтактной зоне и джоулевой теплоты в зоне контакта между порошками мгновенно формируется высокотемпературное поле. Это поле приводит к плавлению и испарению на поверхности частиц порошка, обеспечивая

образование перешейков вокруг зоны контакта (между частицами) и значительно увеличивая диффузию атомов частиц порошка. Коэффициент диффузии атомов в этом случае намного больше, чем при обычном горячем прессовании, что обеспечивает быстрое спекание порошков, уменьшение времени и температуры спекания, а также уплотнение порошков без чрезмерного роста зерна [35]. На механизм уплотнения при ИПС влияют скорость нагрева, температура спекания, давление спекания, импульсный ток, время спекания, атмосфера спекания и другие параметры.

Несмотря на некоторые разногласия среди исследователей о физических процессах ИПС и существовании искровой плазмы, анализ литературных данных свидетельствует о том, что порошкообразные материалы, в том числе нанокompозитные порошки, могут быть успешно консолидированы данным методом в плотные материалы, которые сохраняют микроструктуру и обладают уникальными свойствами [29, 36]. Основные преимущества ИПС по сравнению с традиционными методами спекания заключаются в следующем:

- 1) благодаря геометрии пресс-форм и пуансонов, а также характерному импульсному току длительностью порядка нескольких миллисекунд, процесс нагрева можно контролировать и обеспечивать высокую скорость нагрева до 1000 град./мин;

- 2) плазменная активация поверхности и приложенное внешнее давление позволяют снизить температуру и время спекания для получения материалов с высокой плотностью с сохранением мелкозернистой структуры;

- 3) процесс ИПС не требует использования связующих добавок;

- 4) размер зерна и микроструктуру спеченных материалов можно контролировать путём регулирования температуры спекания и конфигурации пресс-формы с осевым давлением и т.д.

Несмотря на преимущества ИПС среди многочисленных методов спекания, нельзя игнорировать основные проблемы этой перспективной технологии:

1) сложность определения параметров в режиме реального времени, что не позволяет проводить точный анализ процесса спекания, механизма уплотнения и влияющих на них факторов;

2) сложные и дорогостоящие источники питания, а также высокая стоимость пресс-форм затрудняют крупномасштабное производство.

Раньше методы ИПС не позволяли получать компакты различных форм и больших размеров, однако, в настоящее время некоторые из этих проблем могут быть решены за счёт использования новых исходных материалов и процессов производства графитовых оснасток. Например, в качестве исходного сырья может использоваться прекерамическая бумага, которая за счёт своих свойств может легко формоваться в многослойные ламинаты или более сложные формы [37, 38]. Известно, что традиционно спеченные композиты на основе Ti_3SiC_2 , полученные из прекерамической бумаги, имеют пористую структуру, а процесс спекания занимает длительное время [39, 40]. Данные проблемы могут быть решены за счёт применения метода ИПС для получения плотных мелкозернистых материалов на основе МАХ–фаз.

1.1.4 Получение пористых и градиентных материалов на основе МАХ–фаз

Для достижения уникальных физико-механических свойств материалов на основе МАХ–фаз усилия исследователей направлены на разработку композитов на их основе, которые в зависимости от области применения могут иметь градиентную структуру. Отдельным направлением является создание композитов на основе МАХ–фаз с градиентом пористости. Пористые структуры на основе МАХ–фаз обладают определённым сочетанием свойств, таких как низкая плотность, высокая коррозионная стойкость, высокая удельная площадь поверхности, обрабатываемость, высокие механические свойства и электропроводность. Количество и размер пор можно контролировать в зависимости от способов получения, которые делятся на три

основные группы: добавление порообразователя, метод реплики и прямое вспенивание (рис. 1.3) [41]. Возможно также использование методов спекания под давлением, но в данном случае более сложно контролировать пористость при получении высокопористых материалов (рис. 1.4) [42, 43].

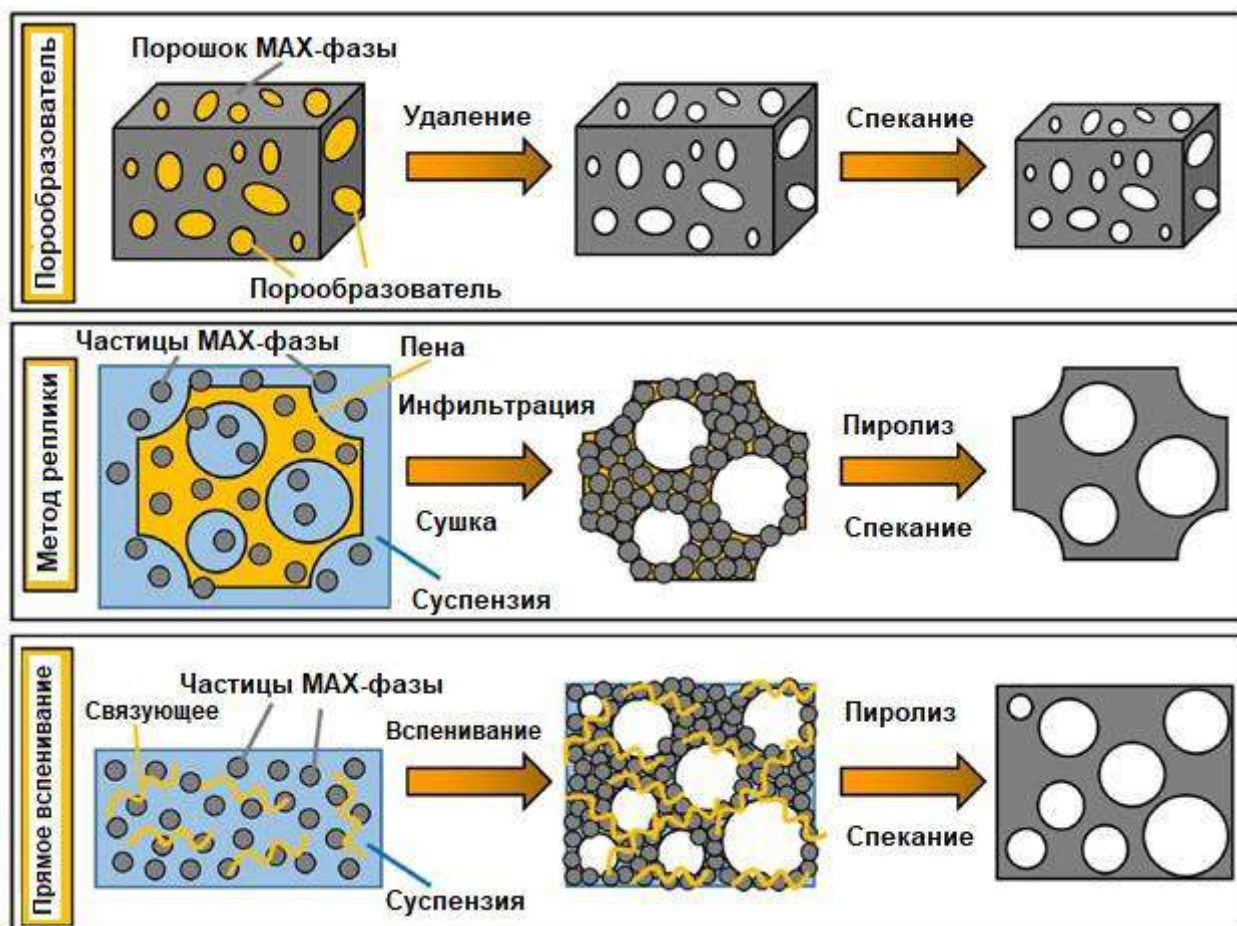


Рисунок 1.3 – Схема основных способов получения пористых материалов на основе МАХ-фаз [44]

Наиболее распространенным является метод добавления порообразователя. Данный метод основан на смешивании порошков МАХ-фазы с порообразователем (например, NaCl) с определённым размером частиц (рис. 1.4). Затем смесь прессуется и производится удаление порообразователя для получения заготовки с определённой пористостью. Удаление порообразователя может осуществляться путём промывки, т.е. с использованием различных растворов или путём пироллиза. После этого пористые заготовки спекаются без давления. Например, таким способом были получены пористые материалы на основе Ti_2AlC с пористостью от 10 до

80 об. % и размером пор от 42 до 1000 мкм [45, 46], Ti_3SiC_2 с пористостью 60 об. % и размером пор до 1 мм [47], Cr_2AlC с пористостью от 35 до 75 об. % и размером от 90 до 400 мкм [48] и др.

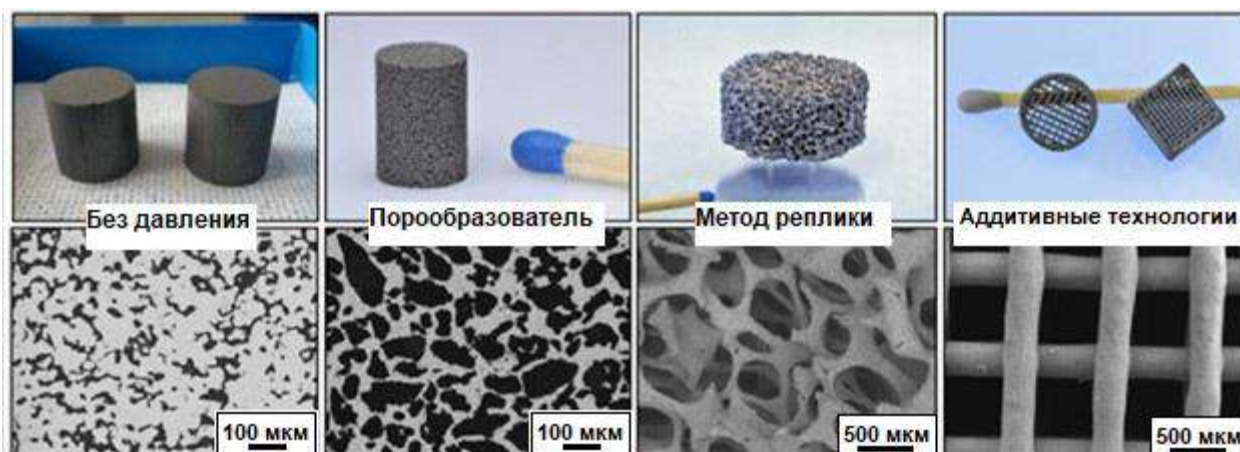


Рисунок 1.4 – Фотографии и СЭМ–микрофотографии пористых структур Cr_2AlC , полученных методом спекания без давления, с использованием порообразователя, метода реплик и аддитивным производством [44]

Метод реплики основан на инфильтрации суспензии, содержащей керамический порошок, в полимерную губку (рис. 1.4). Суспензия должна обладать определённой вязкостью, чтобы обеспечивать полную инфильтрацию, но при этом оставаться в губке. После инфильтрации полимерная губка подвергается пиролизу с последующим спеканием без давления. Sun с соавторами [49] получили первую губку из МАХ–фазы методом реплики с использованием порошка Ti_3AlC_2 , полиакриловой кислоты в качестве диспергатора, коллоидного кремнезема в качестве связующего и коммерческих полиуретановых губок с порами 120 ppi (пор на дюйм). После удаления губчатого шаблона сетчатые структуры имели открытую пористость 80 об. % с хорошо выраженной и однородной структурой. Также данным способом были получены материалы на основе Ti_2AlC [50] и Cr_2AlC [51].

Методом прямого вспенивания или гелевым литьем можно получать материалы на основе МАХ–фаз с пористостью более 90 % [52, 53]. Гелевое литье основано на приготовлении суспензии, содержащей гелеобразователь, например агарозу (рис. 1.4). Вспенивание осуществляется путём перемешивания (или продувки воздухом), после чего вспененная суспензия

заливается в холодную форму для образования прочной и связанной сети. Твёрдое тело высушивается, органика пиролизуется, и пена спекается в атмосфере аргона. Данным методом были получены материалы на основе Ti_2AlC с пористостью до 93 об. % и со средним размером ячеек от 335 до 615 мкм [52].

Другой альтернативой для создания структур на основе МАХ–фаз с контролируемой пористостью является использование аддитивного производства (рис. 1.4). Этот подход может позволять получать изделия сложной формы с управляемой пористостью. Недавно были получены сложные структуры из Ti_2AlC с общей пористостью от 44 до 63 об. % и Cr_2AlC с пористостью от 60 до 64 % [54, 55].

Методы, позволяющие осуществлять точный и послойный контроль пористости, могут использоваться для создания материалов с градиентной структурой. Так, Feу с соавторами в своей работе [53] изготовили и описали процесс создания пены Ti_2AlC со ступенчатым изменением пористости, матрица которой заполнялась четырьмя различными слоями с объёмным содержанием порообразователя NaCl 0, 20, 40 и 60 % (рис. 1.5) [46].

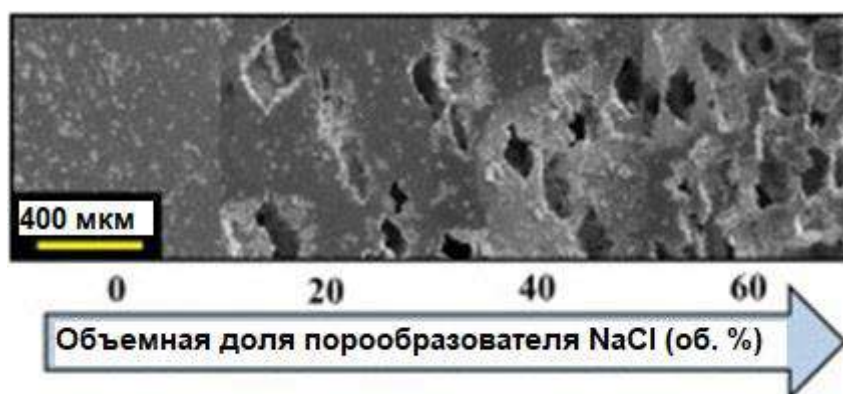


Рисунок 1.5 – Микрофотография пористого образца Ti_2AlC со ступенчатым изменением пористости [46]

Однако, стоит отметить, что на сегодняшний день не так много детальных исследований пористых градиентных композитов на основе МАХ–фаз, несмотря на большой интерес к их синтезу и использованию в условиях агрессивных сред посредством контроля количества, размера и распределения пор в материале.

1.1.5 Технологии получения керамических матричных композитов на основе МАХ–фаз

Для улучшения механических и трибологических характеристик МАХ–фазы могут быть армированы частицами металлической или керамической фаз, непрерывными или дискретными волокнами. Как правило, исходные компоненты смешиваются в точных количествах для достижения максимального выхода МАХ–фазы, минимизируя содержание вторичных фаз, в частности карбидов или нитридов. Однако для создания керамических матричных композитов (КМК) содержание этих вторичных фаз можно регулировать с помощью изменения соотношения исходных порошков или непосредственного введения этих частиц в смесь. Некоторые композиты, их свойства и способы получения приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Состав, способ синтеза и свойства керамических матричных композитов

КМК	Способ и режимы синтеза	Эффект	Ссылка
Ti_3SiC_2/TiC	ИПС при (1250–1400) °С, давлении 50 МПа в течение 15 минут	Включение 40 об. % частиц TiC увеличивает твёрдость с 5 ГПа до ~11 ГПа, и увеличивает предел прочности на изгиб с ~350 МПа до ~575 МПа	[56]
$Ti_3SiC_2 + 30$ об. % SiC или 30 об. % TiC	ГИП при температурах до 1600 °С	Включение частиц TiC повышает механические свойства	[57]
Ti_3SiC_2/TiC	ИПС при (1250–1350) °С, давлении 70 МПа в течение 10 минут	С увеличением объёмного содержания TiC увеличивается твёрдость по Виккерсу, улучшается вязкость разрушения и прочность на изгиб, снижается теплопроводность	[58]
$Ti_3SiC_2 + TiB_2$ и TiC	ГП при 1500°С в течение 2 часов	Добавление частиц TiB ₂ повышает стойкость к окислению до 1200 °С	[59]
Ti_3AlC_2/Al_2O_3	ГП при (1400–1500) °С, давлении 25 МПа в течение 30 минут	Включения Al ₂ O ₃ повышают твёрдость, прочность и ударную вязкость	[60]

Новых возможностей по созданию устойчивой к повреждениям керамики на основе МАХ–фаз можно достичь путём формирования многослойных ламинированных композитов, которые состоят из твёрдой матрицы с высокой несущей способностью и промежуточного слоя,

обеспечивающего пластическую деформацию. Для получения градиентных или слоистых композитов используются различные методы, такие как аддитивные технологии [61], методы пленочного литья [62], спекание подготовленных слоистых материалов [63] и др.

В последние годы было проведено много исследований металл-керамических композитов со слоистой структурой, таких как $\text{HfB}_2\text{-SiC/Nb}$, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}_w/\text{BN}$, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}_w/\text{Ti}$, HfC-SiC/G , $\text{Ti-(SiC}_f/\text{Al}_3\text{Ti)}$ [64–68]. Перечисленные структуры синтезируются аналогичными методами спекания, как и однофазные материалы, с определёнными особенностями укладки слоёв. Например, многослойные ламинаты на основе $\text{HfB}_2\text{-SiC/Nb}$ синтезированы методом ИПС из композита $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ с добавлением металлической фольги ниобия [64]. Формирование металл-керамических композитов позволяет существенно повысить вязкость разрушения материалов, при этом не приводя к значительному снижению их прочностных характеристик.

При создании керамических композитов, армированных волокнами, зачастую возникают сложности изготовления высокотемпературных керамоматричных композитов с высокой плотностью из-за низкой стойкости волокон и возможного изменения фазового состава матрицы. Однако, при использовании метода ИПС более низкая температура спекания и короткая длительность процесса открывает перспективы получения высокоплотных КМК на основе МАХ-фаз без деградации волокон.

1.2 Структурно-фазовое состояние материалов на основе МАХ-фаз

1.2.1 Микроструктура материалов на основе МАХ-фаз

МАХ-фазы имеют слоистую гексагональную структуру с симметрией $R\bar{6}_3/mmc$ и двумя формульными единицами на элементарную ячейку (ЭЯ). Классификация МАХ-фаз основана главным образом на значении числа n , которое характеризует порядок слоёв в данных соединениях, а именно число

укладки ламелей М–Х. Так, по обобщённой химической формуле фаз $M_{n+1}AX_n$ при $n=1$ стехиометрическая формула имеет вид M_2AX_1 («211»), при $n=2$ – M_3AX_2 («312»), при $n=3$ – M_4AX_3 («413»), кристаллические структуры которых представлены на рисунке 1.6 [5].

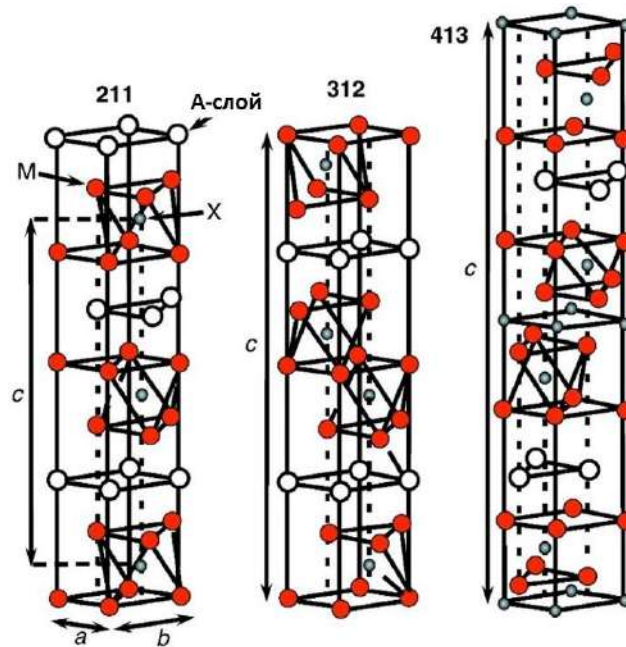


Рисунок 1.6 – Кристаллические структуры элементарных ячеек МАХ–фаз «211» ($n = 1$), «312» ($n = 2$) и «413» ($n = 3$) [5]

В каждом из случаев «211», «312» и «413» плотноупакованные слои М чередуются со слоями элемента группы А, а октаэдрические узлы между ними заполняют атомы элемента Х. Основным различием в структурах, представленных на рисунке 1.6, является количество слоёв М, разделяющих слои А: в системе «211» их два, «312» – три, «413» – четыре. Этот факт играет ключевое значение и влияет на свойства МАХ–фаз [1]. С увеличением n свойства этих фаз становятся более похожими на свойства соответствующих бинарных нитридов или карбидов. Так, структура «211» с большим повторением А–слоёв имеет более металлические и лучшие электро- и теплопроводные свойства, чем фазы «312» и «413», которые имеют свойства ближе к карбидным или нитридным материалам [5]. Это указывает на то, что характеристики МАХ–фазы можно контролировать, регулируя толщину ламелей М–Х. Влияние электронной структуры и химической связи элементов на макроскопические свойства МАХ–фаз было рассмотрено в работе [5].

Между тем, известно о некоторых МАХ–фазах с большими числом n , таких как Ta_6AlC_5 и Ti_7SnC_6 .

Помимо классических МАХ–фаз могут образовываться дополнительные твёрдорастворные МАХ–фазы, большинство из которых являются МАХ–фазами с замещенными атомами в слоях М [22, 69, 70], А [21, 71–73] и Х [74]. Кроме того, известно и о синтезе двойных твёрдых растворов в МАХ–фазах [75]. Условия синтеза твёрдорастворных МАХ–фаз не являются строгими, они могут быть синтезированы с помощью методов ГП, спеканием без давления, СВС и ИПС. МАХ–фазы $(M^1, M^2)_{n+1}AlC_n$, сохраняют $R\bar{6}_3/mmc$ симметрию, поскольку элементы M^1 и M^2 случайно распределены в позициях атомов М–слоя [76]. В отличие от замещения атомов М–элемента, для твёрдорастворных МАХ–фаз с замещением атомов А–слоя, помимо изоструктурных твёрдых растворов, наблюдается также понижение симметрии. Например, Nechiche с соавторами [71] обнаружили, что добавление атомов Си в позиции атомов Al для соединения Ti_3AlC_2 сопровождается искажением решетки, что приводит к понижению симметрии от гексагональной до моноклинной структуры. Такая симметрия была обусловлена за счёт отклонения положения А–элемента от положения $(0, 0, 1/4)$ в пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$ исходной структуры Ti_3AlC_2 . Семейство МАХ–фаз ещё более расширилось благодаря недавнему открытию четвертичных внутри и внеплоскостных упорядоченных МАХ–фаз. Стоит отметить, что твёрдорастворные МАХ–фазы с замещением М–позиций могут быть синтезированы с разной упорядоченной структурой: i –МАХ фазы [77, 78] и o –МАХ фазы [69]. Во всех i –МАХ–фазах распространены твёрдофазные упорядоченные «211»–фазы, принадлежащие к моноклинной пространственной группе $C2/c$, например, $(Zr_{1/3}V_{2/3})_2AlC$, $(Y_{1/3}Mo_{2/3})_2AlC$ и др. [78]. Известно также о существовании кристаллических моноклинных структур $C2/m$ в семействе i –МАХ–фаз, таких как $(Mo_{2/3}RE_{1/3})_2AlC$, где $RE = Ce$ и Pr [77]. В то время как среди o –МАХ–фаз распространены твёрдофазные упорядоченные «312»–фазы, принадлежащие к

пространственной группе $R\bar{6}_3/mc2$, такие как $(Ti_{1/3}Cr_{2/3})_3AlC_2$ [69]. Общая формула о-МАХ-фаз следующая: $(M', M'')_{n+1}AlC_n$, где M' (внешние слои) и M'' (внутренние слои) обозначают ранние переходные металлы, занимающие разные плоскости (рис. 1.7 в), при этом число n только 2 или 3 [3]. Химическая формула i-МАХ-фаз аналогична формуле о-МАХ-фаз, но поскольку $n = 1$, они лучше всего описываются как $(M'_{2/3}, M''_{1/3})_2AlC$, где два вида атомов M занимают одну плоскость (рис. 1.7 б), а отношение $M':M''$ всегда равно 2. В этих фазах атомы M' расположены в гексагональной структуре, в центрах которой находятся атомы M'' [3].

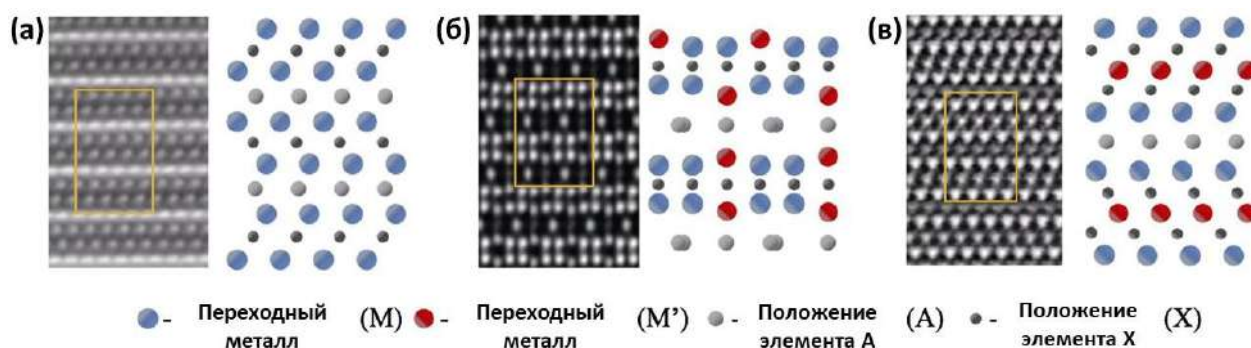


Рисунок 1.7 – Изображения атомных слоёв в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии для МАХ-фазы (а), i-МАХ-фазы (б) и о-МАХ-фазы (в) [4]

Стоит отметить, что углубленное изучение микроструктуры МАХ-фаз позволило выделить МАХ-фазы, кристаллизующиеся в пространственной группе $R\bar{3}m$ [79], с формой укладки «...211|312|211|312...» и «...312|413|312|413...». Данные фазы можно рассматривать как фазы с дефектами упорядочения или гибридные структуры. В настоящее время данные фазы наблюдались в тонких пленках или объёмных образцах, таких как $Ti_5Al_2C_3$, $(V_{0.5}Cr_{0.5})_5Al_2C_3$, $Ti_5Si_2C_3$, $Ti_5Ge_2C_3$, $Hf_5Al_2C_3$, $Ti_7Si_2C_5$ и $Ti_7Ge_2C_5$.

В последнее время несколько исследовательских групп сосредоточили свои усилия на разработке твёрдых растворов МАХ-фаз с Al. Например, твёрдые растворы Al-МАХ $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$, $Ti_3(Al_xSn_{1-x})C_2$ и $Ti_2Al(C_{1-x}N_x)$ показали улучшение механических свойств за счёт эффекта твёрдорастворного упрочнения [80–83]. В то время как другие твёрдые растворы, такие как $Cr_2(Al_{1-x}Si_x)C$ и $(Ti,Nb)_2AlC$, демонстрируют

противоположный эффект [84]. Причины этих наблюдений в настоящее время неясны, однако такое поведение свидетельствует о возможности управления свойствами некоторых МАХ–фаз на основе алюминия путём формирования твёрдых растворов.

Рост зёрен МАХ–фазы является анизотропным (рис. 1.8), поэтому, независимо от методов спекания, МАХ–фазы обычно имеют пластинчатую морфологию [85–87]. Сочетание прочной М–Х и слабой М–А связей отвечает за характерную слоистую структуру МАХ–фаз с уникальным сочетанием свойств, характерных керамике и металлам.

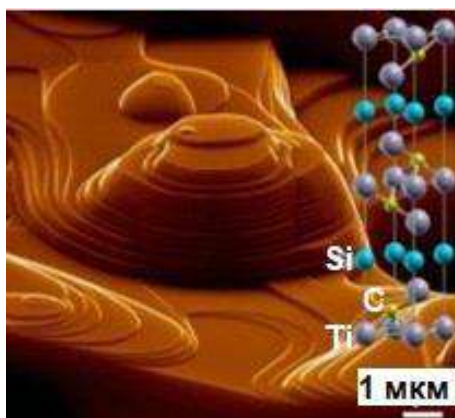


Рисунок 1.8 – СЭМ–изображение внутри пористой микроструктуры Ti_3SiC_2 , демонстрирующее предпочтительный рост зёрен в направлении а [85]

Изображения типичной микроструктуры поверхности разрушения Ti_3SiC_2 , полученного горячим прессованием, представлены равномерно распределённым рядом пластинчатых зёрен Ti_3SiC_2 , показанных на рисунке 1.9 [87]. В частности, наноламинатная структура зёрен Ti_3SiC_2 дополнительно способствует поглощению энергии при растрескивании и улучшению механических свойств.

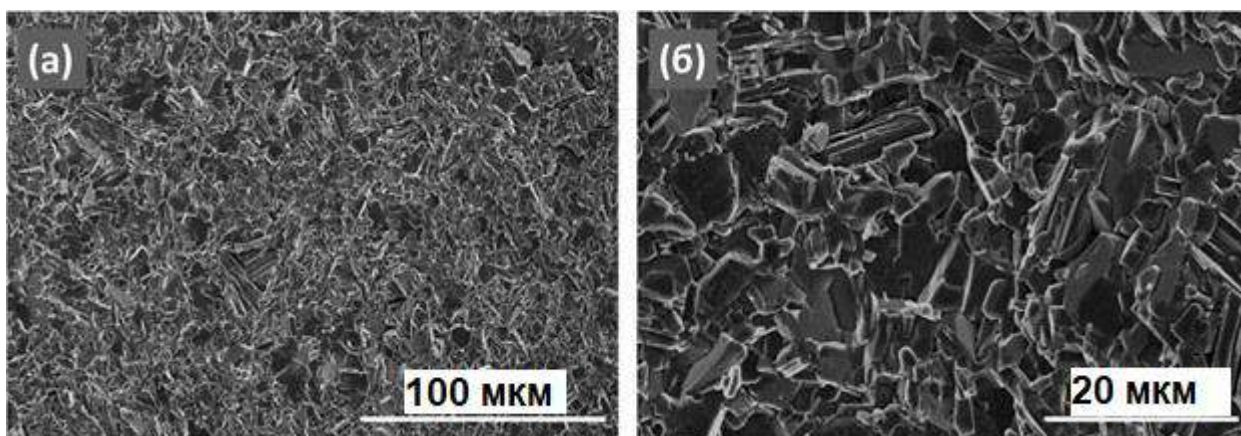


Рисунок 1.9 – Изображения сканирующей электронной микроскопии поверхности разрушения горячепрессованной керамики Ti_3SiC_2 : (а) малое увеличение; (б) большое увеличение [87]

Помимо экспериментального синтеза систем на основе МАХ–фаз необходимо применять методы теоретических расчётов для поиска стабильных систем из большого количества элементов М, А и Х. Расчёты *ab initio* на основе теории функционала плотности (ТФП) считаются пригодными для определения стабильности МАХ–фазы путём сравнения рассчитанной энтальпии образования МАХ–фазы с энтальпией образования конкурентной фазы в системе. Недавно из рассчитанных энергий образования для очень большого числа фаз M_2AX было обнаружено, что фазы, содержащие $M = Ti$, $A =$ элементы группы 13 и $X = C$, составляют наибольшее число стабильных фаз M_2AX [88]. Также считается, что твёрдорастворные МАХ–фазы более стабильны [88, 89].

В результате оценки стабильности о–МАХ–фазы Mo_2ScAlC_2 с помощью ТФП, Meshkian с соавторами [90] предположили, что по сравнению с химически неупорядоченным твёрдым раствором, химический порядок в четвертичной МАХ–фазе способствует её стабильности. Теоретическое исследование на основе ТФП, проведённое Dahlqvist с соавторами [91] для «312» и «413» о–МАХ–фаз $(M', M'')AX$ ($M', M'' = Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W$; $A=Al$; $X=C$), предполагает, что небольшая разница в размерах между M' и M'' , а также большая разница в электроотрицательности между M' и Al способствуют образованию о–МАХ–фаз. На основе расчётов энергий образования 10530 композиций M_2AX , Ashton и Hennig [88] были сделаны

аналогичные эмпирические правила прогнозирования стабильных соединений МАХ: выбор элементов А с похожими радиусами и элементов М с похожей валентностью и электроотрицательностью. В отличие от М и А позиций, Ashton и Hennig не обнаружили значительных связей между Х позициями и энергией образования [88]. Это согласуется с результатами работы [92], в которой показано, что, несмотря на незначительное увеличение общей энергии кристалла вследствие уменьшения числа валентных электронов и появления более слабых связей Ti–В в структуре состава $Ti_3AlC_{2-x}B_x$ ($0,5 \leq x \leq 2$), структура системы остается термодинамически стабильной с отрицательной общей энергией кристалла вплоть до полного замещения атомов углерода атомами бора. Также Burr с соавторами [93] предположили, что $(M, M')_{n+1}AX_n$ МАХ–фазы со слоистым упорядочением М на $2a$ участках и М' на $4f$ участках будут демонстрировать повышенную стабильность из-за образования прочной связи М'–С.

Chen с соавторами [94] считают, что *ab initio* расчёты на основе ТФП не могут дать полной информации о стабильности МАХ–фаз, поскольку получаются результаты при температуре 0 К. Для того чтобы предсказать стабильность МАХ–фаз при различных температурах, авторы разработали подход CALPHAD (расчёт фазовых диаграмм) в сочетании с расчётами *ab initio*. Используя этот новый подход, авторы предсказали термодинамическую стабильность фаз Ti_2AuC , Ti_2IrC , Ti_2ZnC , Ti_3AuC_2 , Ti_3IrC_2 и Ti_3ZnC_2 и подтвердили термодинамическую стабильность синтезированных МАХ–фаз Ti_3AuC_2 , Ti_3IrC_2 , Ti_3ZnC_2 и Ti_2ZnC .

1.2.2 Фазовый состав синтезируемых и спекаемых МАХ–фаз

Известно, что в зависимости от метода, при синтезе МАХ–фаз могут формироваться различные вторичные фазы. Стехиометрическое соотношение исходных материалов играет важную роль в синтезе, поэтому для получения чистой МАХ–фазы необходимо строго контролировать молярное

соотношение фактически прореагировавших элементов и стехиометрический состав желаемой МАХ–фазы. В работе Shamsipour с соавторами [16] избыточное количество порошка Al использовалось для того, чтобы компенсировать испарение Al из системы в процессе помола и ИПС [95]. При этом изменяя температуру спекания сложно получить материалы с высокой чистотой и плотностью. С одной стороны, более высокие температуры позволяют ускорить процесс диффузии атомов, что приводит к снижению пористости и повышению плотности образцов; с другой стороны, из-за различия температур плавления исходных материалов, более высокие температуры могут привести к испарению элемента с низкой температурой плавления (например, алюминия), что оказывает негативное влияние на процесс спекания, приводя к образованию нежелательных фаз [16, 96]. Кроме того, высокая склонность алюминия к окислению и наличие оксидного слоя на поверхности порошков Al также свидетельствуют о необходимости изоляции образцов от кислорода и использования избытка Al в процессе активации и спекания [97]. Таким образом, хотя номинальное стехиометрическое соотношение Cr:Al:C должно составлять 2:1:1 для изготовления Cr₂AlC, добавление Al должно быть немного больше 1, особенно в длительном процессе с применением методов спекания без давления [98, 99]. Та же проблема наблюдалась и при синтезе методом СВС фазы Cr₂AlC из порошковых смесей CaCrO₄+Al+C, когда образование газообразных продуктов (CO, CO₂, Al, AlO и Al₂O) вызывало дефицит этих элементов по сравнению со стехиометрическим составом. Это приводит к тому, что образования алюминида хрома Cr₅Al₈ и низшего карбида Cr₇C₃ вместо высшего карбида хрома Cr₃C₂ невозможно избежать без добавления избыточного углерода в исходную смесь [20, 100]. Это также может объяснить образование вторичной фазы Cr₇C₃ в композите Cr₂AlC, полученного методом ИПС, в работах [16, 98]. В отличие от синтеза Cr₂AlC методом СВС, в случае синтеза фазы Ti₃AlC₂ путём СВС из элементарных порошков наблюдалась значительная потеря Al, что приводило к образованию более высокого

побочного продукта карбида титана TiC [101]. Хотя на основании экспериментальных результатов горячего прессования Ta₂AlC [102] и V₂AlC [103] было предложено, что уменьшение количества углерода, т.е. менее 1, является благоприятным для получения высокочистых фаз M₂AlC, в случае Cr₂AlC нельзя игнорировать тот факт, что недостаток углерода может увеличить риск образования соединений Cr–Al. Редким успешным примером применения вышеупомянутого предложения для Cr₂AlC является Cr₂AlC, полученный ИПС, в работе Ge с соавторами [104] со строгими условиями для молярных соотношений исходных материалов, температуры спекания и времени выдержки. Исчезновение соединений Cr–Al в образце Cr₂AlC может быть вызвано поглощением C из графитовых матриц [105], т.е. испарение Al, поглощение C из графитовых матриц и тщательно подобранный исходный состав (Cr:Al:C=2:1.3:0.9) приводят к синтезу стехиометрического Cr₂AlC. Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА) показали, что порошки Ti/TiC/Al 1:1.9:1 (т.е. Ti:Al:C=2.9:1:1.9), активированные шаровым размолотом, позволяют получить 100 % чистую фазу Ti₃AlC₂ по технологии ГИП [81]. Это свидетельствует о том, что молярные соотношения исходных материалов следует выбирать в соответствии с условиями технологии спекания, чтобы получить МАХ–фазы с высокой чистотой.

Как упоминалось выше, ИПС характеризуется быстрой скоростью нагрева, что может препятствовать росту зёрен МАХ–фазы. Однако, основываясь на результатах рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии фазы Cr₂AlC, полученной ИПС, несколько авторов показали, что быстрая скорость нагрева, а также короткое время выдержки часто являются ограничивающим фактором в образовании чистых МАХ–фаз [98, 106]. Gonzalez-Julian с соавторами [98], используя соотношение составляющих элементов Cr:Al:C = 2:1,1:1 и метод ИПС со скоростью нагрева 100°C/мин. и временем выдержки 10 минут, синтезировали высокоплотный Cr₂AlC с вторичными фазами. Авторы объясняют образование вторичных фаз

быстрым нагревом и коротким временем, что ограничивает кинетику реакции для образования Cr_2AlC или других промежуточных фаз, тем самым препятствуя образованию чистой фазы [98]. В отличие от этого, Ge с соавторами [104], используя четыре различных молярных соотношения Cr, Al и C в качестве прекурсоров, синтезировали фазы Cr_2AlC методом искрового плазменного спекания без давления и исследовали влияние параметров синтеза на чистоту с помощью РСА. Результаты РСА показали, что в случае $\text{Cr}:\text{Al}:\text{C}=2:1,3:0,9$ и скорости нагрева $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ чистота Cr_2AlC сначала увеличивается, а затем уменьшается с увеличением температуры ($700 \sim 1450\text{ }^\circ\text{C}$) и времени выдержки ($0 \sim 30\text{ мин}$), чистый однородный и пористый Cr_2AlC появляется при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 минут, что указывает на более высокий коэффициент разложения Cr_2AlC при высокой температуре с увеличением трещин и зазоров, наблюдаемых в слоистой структуре и увеличением доли других фаз. Сравнивая работы авторов Ge [104] и Gonzalez-Julian [98], можно сделать вывод, что чистота и плотность МАХ-фаз может регулироваться молярными соотношениями исходных материалов, скоростью нагрева, временем выдержки и вспомогательным давлением. То есть для высокой плотности МАХ-фаз следует применять высокую скорость нагрева и высокое давление, а для синтеза МАХ-фаз с высокой чистотой в первую очередь следует рассмотреть меньшее давление и более длительное время выдержки. Этот вывод показывает ещё одно «явление конкуренции» между высокой чистотой и высокой плотностью, контролируемой давлением, и может быть частично подтвержден данными из работы [98], где чистые сыпучие материалы Cr_2AlC , но с низкой плотностью были синтезированы методом спекания без давления, а также указывает на перспективу применения двухстадийного процесса. Вместо спекания без давления, Namn с соавторами [107] провели СВЧ нагрев для синтеза однофазного V_4AlC_3 в качестве первого шага с последующей обработкой в ИПС и оценили чистоту полученных продуктов с помощью рентгеновского дифракционного анализа. Результаты демонстрируют способность СВЧ-нагрева синтезировать

практически однофазный продукт V_4AlC_3 , который был получен после 60 минут СВЧ-нагрева при 1000 Вт. Уточнение по Ритвельду данных рентгеновской дифракции показало, что состав, прошедший ИПС-обработку, состоит из 98 масс.% V_4AlC_3 и 2 масс.% VC. Ожидается, что внедрение технологии СВЧ в двухстадийный процесс повысит эффективность приготовления МАХ-фаз с высокой чистотой и плотностью по сравнению с двухстадийным процессом, включающим безнапорное спекание. В дополнение к ИПС, можно ожидать, что ГИП может быть использован на втором этапе (уплотнения/спекания) в двухэтапном процессе благодаря приложению равномерного давления со всех сторон. Здесь необходимо сделать важное замечание относительно двухэтапного процесса, касающееся температуры спекания, высокое значение которой может вызвать разложение МАХ-фазы, тем самым снижая ее чистоту. Kozak с соавторами [108] провели исследование композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных двухстадийным процессом (СВС-синтезированные порошки + ГП). Было установлено, что количество Ti_3SiC_2 в синтезированных методом СВС порошках со средним размером зерна 8 мкм и 20 мкм уменьшается с 75,3 масс. % до 52,2 и 61,3 масс. % после ГП спекания (1500 °С, 25 МПа, 1 ч), соответственно. Детали результатов исследования части выбранных выше работ по микроструктуре и фазовому составу МАХ-фаз, синтезированных различными методами спекания, представлены в [109].

1.3 Физико-механические свойства материалов на основе МАХ-фаз

За счёт слоистой структуры и уникальных характеристик химической связи МАХ-фазы обладают уникальным набором механических свойств, таких как высокий модуль упругости, прочность и вязкость разрушения, которые возникают из-за сильной ковалентной связи М-Х, и более низкий модуль сдвига и твёрдость, которые возникают из-за слабого взаимодействия между слоем М-Х и атомным слоем А. В случае слабой связи между слоем

атомов А и слоем М–Х в кристаллической структуре, например, Nb₄AlC₃, легко возникает образование и скольжение дислокаций, что вызывает образование полос перегиба в зёрнах, демонстрирующих «квазипластичное» поведение [110].

Физико-механические свойства некоторых МАХ–фаз при комнатной температуре, определённые в работе [74], представлены в таблице 1.2. В большинстве случаев МАХ–фазы обладают высоким модулем упругости, в сочетании с относительно низкой плотностью (4–5 г/см³ для некоторых МАХ–фаз), значения их удельной жесткости могут быть также высокими. Например, удельная жесткость Ti₃SiC₂ сравнима с жесткостью Si₃N₄ и примерно в три раза превышает жесткость Ti. Коэффициент Пуассона для всех МАХ–фаз составляет ~0,2, что ниже значения для чистого титана (0,3) и ближе к значению для стехиометрического TiC (0,19).

Таблица 1.2 – Плотность, модуль сдвига G, модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν некоторых МАХ–фаз [74]

МАХ–фазы	Плотность, г/см ³	G, МПа	E, МПа	ν
Ti ₂ AlC	4,1	118	277	0,19
Ti ₂ AlC _{0,5} N _{0,5}	4,2	123	290	0,18
Cr ₂ AlC	5,24	102	245	0,20
Nb ₂ AlC	5,1	117	286	0,21
Ta ₂ AlC	6,34	121	292	
Ti ₃ SiC ₂	11,46	139	343–339	0,20
Ti ₃ GeC ₂	4,52	142	340–347	0,19
Ti ₃ (Si,Ge)C ₂	4,35	136,8	322	0,18
Ti ₃ AlC ₂	4,2	124	297	0,20
Ti ₃ AlCN	4,5	137	330	0,21

В таблице 1.3 представлены основные физико-механические свойства титансодержащих МАХ–фаз Ti₃SiC₂ и Ti₃AlC₂ [1, 5, 111–113]. Коэффициенты термического расширения практически идентичны и близки к чистому титану. Удельная теплопроводность Ti₃AlC₂ меньше, чем у Ti₃SiC₂, но выше, чем у чистого титана (2,33 · 10⁶ См/м) и TiC (1,63 · 10⁶ См/м). Модуль Юнга и модуль сдвига для каждого материала также сопоставимы, но Ti₃SiC₂ немного жёстче. Прочность на изгиб для материалов сильно зависит от способа синтеза и может варьироваться в широком диапазоне.

Таблица 1.3 – Физико-механические свойства Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2

Характеристика	Ti_3SiC_2	Ti_3AlC_2
Плотность, г/см ³	4,52	4,24
Удельная теплоёмкость при 20 °С, Дж/кг·К	650	720
Удельная проводимость, 10 ⁶ См/м	4,5	2,9
Термический коэффициент линейного расширения, 10 ⁶ К ⁻¹	9,1	9,3
Электросопротивление, мОм	0,227	0,345
Твёрдость по Виккерсу, ГПа	4-6	3,5-5,5
Модуль упругости, ГПа	330	300
Модуль сдвига, ГПа	140	124
Предел прочности при изгибе, МПа	350–600	300–450

Radovic и соавторы [80] определили модуль Юнга и модуль сдвига нескольких МАХ–фаз при очень малых деформациях с помощью резонансной ультразвуковой спектроскопии в диапазоне температур от 27 до 1300 °С. Было показано, что упругие свойства некоторых МАХ–фаз, содержащих Al, и Ti_3SiC_2 практически не зависят от температуры, например, для Ti_3AlC_2 модули сдвига и Юнга составляют $\approx 88\%$ от их значений при комнатной температуре.

МАХ–фазы демонстрируют более высокую устойчивость к повреждениям, чем традиционная керамика. Этот эффект можно наблюдать при проведении индентирований по Виккерсу. Обычно углубления от пирамидки Виккерса в хрупких твёрдых телах приводят к трещинам, отходящим от углов отпечатка, что в свою очередь, приводит к резкому снижению прочности. В случае МАХ–фаз вместо образования и распространения трещин активизируются другие механизмы, такие как расслоение, образование полос перегиба и вытягивание отдельных ламелей или зёрен (рис. 1.10) [44]. То есть можно сказать, что основной причиной такой стойкости к повреждениям является способность МАХ–фаз сдерживать и ограничивать степень повреждения в локальных областях за счёт механизмов пластической деформации.

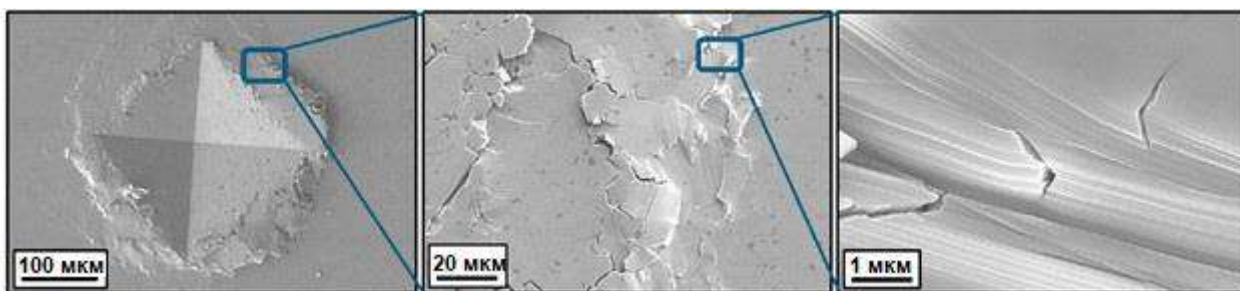


Рисунок 1.10 – СЭМ–изображения при различных увеличениях поверхности Cr_2AlC после индентирования по Виккерсу [44]

Высокая устойчивость МАХ–фаз к повреждениям подтверждается высоким модулем Вейбулла, характеризующим изменения прочности (устойчивости) хрупких материалов. Вао с соавторами [114] обнаружили, что модуль Вейбулла для Ti_3SiC_2 равен 29, что является высоким показателем для монолитной поликристаллической керамики с зёрнами одинакового размера. При неоднократных ударах большим стальным молотком по поверхности спеченного без давления блока Ti_2AlC образуются поверхностные вмятины, аналогичные тем, что наблюдаются для металлов. Такая высокая устойчивость МАХ–фаз к повреждениям может обеспечить существенное снижение образования возможных дефектов при механической обработке и эксплуатации изделий.

Ограничение движения дислокаций базальными плоскостями провоцирует образование полос перегиба (на англ. kink band), характерных для МАХ–фаз [44]. МАХ–фазы обладают высоким модулем Юнга со значениями около 300 ГПа, но являются относительно мягкими материалами со значениями твёрдости в диапазоне от 3 до 7 ГПа. Интересно, что МАХ–фазы демонстрируют нелинейное упругое поведение, что не типично для большинства жесткоствких материалов. Например, поликристаллический Ti_3SiC_2 , циклически нагруженный сжатием до 1 ГПа при комнатной температуре, полностью восстанавливается при снятии нагрузки, при этом рассеивается около 25 % механической энергии ($0,7 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$) [115]. Вязкость разрушения – одно из свойств, которое вызывает наибольший интерес. Обычно коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} поликристаллических МАХ–фаз составляет от 5 до 8 $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, хотя для некоторых МАХ–фаз,

например Nb_4AlC_3 , были получены и более высокие значения [116]. Наибольшее значение получено для текстурированного Nb_4AlC_3 , где K_{IC} составляет 17,9 и 11,5 МПа·м^{1/2} при приложении нагрузки перпендикулярно или параллельно базальным плоскостям [117].

Механическое поведение при повышенных температурах особенно интересно при исследовании МАХ–фаз в связи с переходом от хрупкого к пластичному механизму деформации. В зависимости от состава и микроструктуры МАХ–фазы демонстрируют переход при температурах около (1000–1100) °С, ниже которых они макроскопически хрупкие как керамика, а выше которых – пластичны, с деформационным разрушением до 25 % при малых скоростях нагружения [74, 118]. Разрушение происходит в основном за счёт накопления повреждений в виде кавитаций, пор, микротрещин и расслоений [119–121]. Сопротивление ползучести отмечено для таких МАХ–фаз, как Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Cr_2AlC и Ti_2AlN [119, 121, 122]. Первичная, вторичная и третичная ползучесть протекает в интервале температур от 1000 до 1300 °С, энергия активации составляет от 400 до 550 кДж/моль, экспонента напряжения (n) ~ 2 , что указывает на механизм ползучести, контролируемый зернограничным скольжением. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) свидетельствуют об образовании многочисленных дефектов упаковки, дислокаций, локализованных в основном в базальных плоскостях, и оригинальных линзовидных непланарных дефектов [122]. Кроме того, МАХ–фазы устойчивы к тепловому удару, при котором остаточная прочность закаленных образцов постепенно снижается без полного хрупкого разрушения. Этот эффект наблюдался для Cr_2AlC , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_4AlN_3 , V_2AlC и Ti_3GeC_2 [123–125]. Интересно, что для большинства этих композиций было обнаружено «аномальное» поведение при термоударе при температурах выше 900 °С, когда прочность закаленных образцов увеличивалась с ростом температуры. Механизмы этого явления до сих пор остаются дискуссионными, но их связывают с эффектом самовосстановления

МАХ–фаз и сжимающими напряжениями на поверхности образцов, вызванными образованием оксидного слоя [125].

На примере Ti_3SiC_2 показано, что при механических испытаниях на одноосное сжатие в интервале температур от 20 до 1300 °С [126] происходит изменение деформационного поведения. Так, при нагрузке в заданном интервале материал проходит через две критические температуры, которые характеризуются величиной остаточной деформации (рис. 1.11).

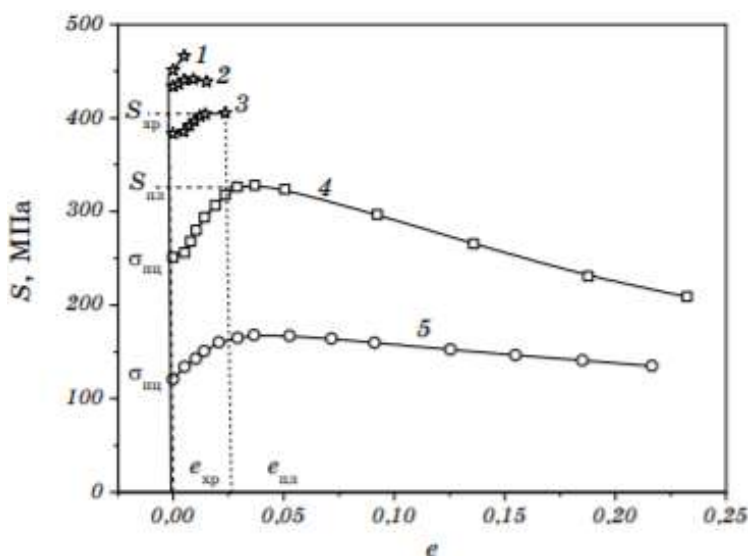


Рисунок 1.11 – Диаграммы деформации спеченного Ti_3SiC_2 при одноосном сжатии, ограниченные областью равномерной деформации, при разных температурах (°С): 1 – 1050, 2 – 1100, 3 – 1150, 4 – 1200, 5 – 1300 [126]

Первая критическая температура (T_1) 1050 °С соответствует переходу от хрупкого разрушения к инструментально измеряемой остаточной деформации, которая при повышении температуры до 1150 °С находится на уровне значений (5–7) %. Вторая критическая температура (T_2) 1200 °С соответствует динамическому разупрочнению материала, в результате чего его остаточная деформация может достигать значений (50 – 70) %. Таким образом, выделяют три состояния материала при повышении температуры нагружения: хрупкое ($T_1 < 1050$ °С), хрупкопластичное ($T_1 < T < T_2$) и пластичное ($T_2 > 1200$ °С). При этом, в интервале температур от 20 до 1300 °С в процессе непрерывного нагружения в материале одновременно действуют два типа механизмов релаксации внутренних напряжений: первый – зёрнограничный –

образование и распространение межзёренных микротрещин (в меньшей степени – внутризёренных); второй – внутризёренный – термоактивируемые механизмы (дислокационные и диффузионные), действующие внутри зёрен.

Стоит отметить, что физико-механические свойства МАХ–фаз и композитов на их основе зависят не только от метода синтеза, но и от размера зерна, пористости и включений вторичных фаз, которые, зачастую, связаны непосредственно со способом спекания, либо варьируются исходным составом.

1.3.1 Влияние размера зерна и пористости на физико-механические свойства МАХ–фаз и композитов на их основе

Ни с соавторами исследовали влияние пористости и размера пор на модули упругости при комнатной температуре, прочность на сжатие и теплопроводность пористого Ti_2AlC синтезированного методом ИПС при температуре (1100–1200) °С и давлении (50–100) МПа в течение 20 минут [46]. Показано, что с увеличением пористости уменьшаются модули упругости, что хорошо согласуется с экспоненциальной моделью и моделью Хассельмана. Кроме того, с увеличением пористости и с увеличением размера пор снижается прочность на сжатие. Однако из-за образования полос перегиба это уменьшение более умеренное, чем в типичных пористых хрупких материалах. Теплопроводность пористого Ti_2AlC при комнатной температуре уменьшалась с увеличением пористости, но практически не менялась с увеличением размера пор.

Как было сказано выше, методы спекания влияют на микроструктуру синтезируемых фаз из-за различных скоростей нагрева, времени выдержки и других характеристик, что приводит к изменению размеров зёрен подготовленной МАХ–фазы (рис. 1.12), которые тем самым оказывают влияние на механические свойства [106, 110].

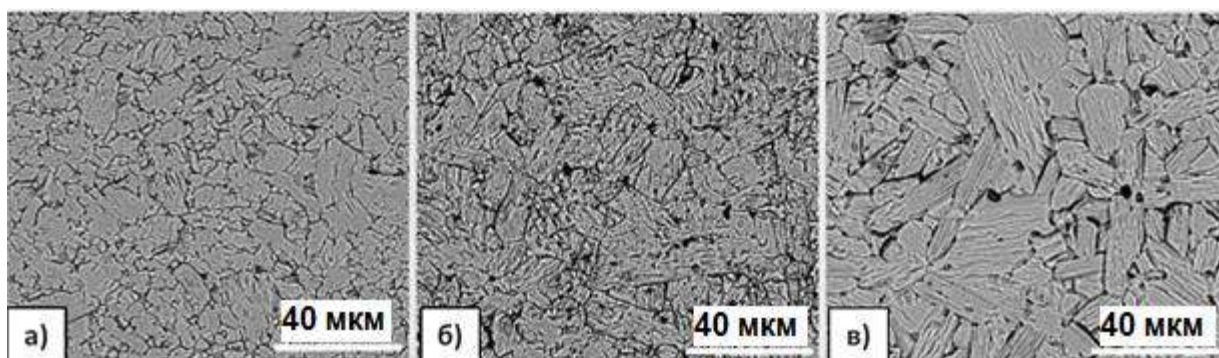


Рисунок 1.12 – СЭМ изображения образцов с различным размером зерна: мелкозернистые (МЗ) образцы Ti_2AlC , полученные спеканием без давления + ИПС (а); среднезернистые (СЗ) образцы Ti_2AlC , полученные спеканием без давления с обработкой образцов высокоскоростным спеканием в течение 8 ч (б) и крупнозернистые (КЗ) образцы Ti_2AlC , полученные спеканием без давления с обработкой образцов высокоскоростным спеканием в течение 24 ч (в), согласно [110]

Размер зерна влияет на механические характеристики и характер разрушения МАХ–фаз. В частности, более крупнозернистые материалы менее прочные, однако имеют более высокую вязкость разрушения (табл. 1.4). Можно также отметить, что вне зависимости от микроструктуры прочность на изгиб обычно на $\approx 50\%$ ниже, чем прочность на сжатие [74]. Циклические испытания на сжатие или растяжение образцов Ti_3SiC_2 демонстрируют резкое различие в отклике в зависимости от размера зерна: мелкозернистый образец при 250 МПа значительно жёстче (выше модуль Юнга), чем крупнозернистый образец [74].

Таблица 1.4 – Прочность при комнатной температуре и вязкость разрушения плотных материалов из МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 [74]

МАХ–фаза	Микроструктура	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	σ , МПа	
Ti_3SiC_2	–	7	720	Изгиб
	Мелкозернистая	8–9,5	298	Растяжение
			1050	Сжатие
			600	Изгиб
	Крупнозернистая	8,5–16	180	Растяжение
			720	Сжатие
350			Изгиб	
Ti_3AlC_2	–	6,9	340	Изгиб
	Мелкозернистая	7,8	320	Изгиб
	Крупнозернистая	9,5	169	Изгиб
			–	764

Незначительная разница в плотности также оказывает влияние на типичные кривые напряжения–деформации при сжатии. Так, образец Ti_2AlC с плотностью 90 % рассеивает больше энергии на единицу объема в абсолютном масштабе за цикл, чем полностью плотный материал. Для объяснения наблюдаемого нелинейного упругого поведения предложена модель, основанная на образовании, росте и аннигиляции зарождающихся полос перегиба во время циклических нагрузок. Данная модель исключает все механизмы, такие как обратимые скопления дислокаций, которые масштабируются непосредственно с объемом тестируемого материала [74].

Общепризнанно, что крупнозернистые материалы из МАХ–фаз демонстрируют более высокую вязкость разрушения по сравнению с мелкозернистыми из-за прогиба трещин и расслоения одиночных зёрен, в результате чего может наблюдаться интенсивное развитие процессов деформации зёрен (рис. 1.13 а) [116, 127]. Таким образом, при получении МАХ–фаз с высокой вязкостью разрушения необходим тщательный подбор параметров ИПС. Кроме того, было высказано предположение, что размер зерна МАХ–фазы оказывает значительное влияние на деформацию (коробление) зёрен МАХ–фаз (рис. 1.13 б [42]): чем больше размер зерна, тем легче реализуется механизм формирования полос перегиба [118, 123]. Следует отметить, поскольку перегиб является формой пластической деформации, то отсутствие ограничений при увеличении пористости может приводить к снижению пороговых напряжений, необходимых для образования зарождающейся полосы перегиба. Это должно способствовать образованию большего количества полос перегиба [42, 116, 128]. Поэтому можно прогнозировать, что в МАХ–фазах, изготовленных методом спекания без давления, будет образовываться больше полос перегиба, чем в МАХ–фазах, спеченных по технологиям спекания под давлением.

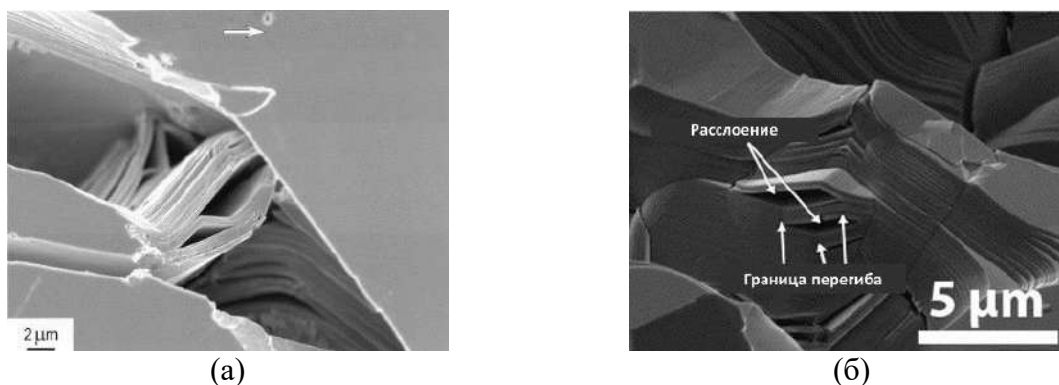


Рисунок 1.13 – СЭМ–изображение трещины в крупнозернистом Ti_3SiC_2 (а): деформированные ламели, а также значительное расслоение и перегибы (стрелка указывает направление распространения трещины) [116]; образование полос перегиба и расслаивание (стрелками указаны границы перегиба и расслаивания) в Ti_3SiC_2 (б) [42]

Parrkar с соавторами исследовали влияние микроструктуры на механические характеристики плотного Ti_2AlC , обработанного реакционным спеканием [129] и двухэтапным процессом спекания без давления + ИПС [110]. Было обнаружено, что рост зёрен приводит к снижению температуры разрушения и наблюдается корреляция с зависимостью Холла-Петча между прочностью на сжатие и длиной зерна. Laruw с соавторами [130] обнаружили, что увеличение размера зерна в $(Nb_{0.85},M_{0.15})_4AlC_3$ ($M = Ti, Zr$ и Hf) в случае $M = Zr$ приводит к снижению прочности на изгиб при комнатной температуре $(Nb_{0.85},M_{0.15})_4AlC_3$ (490 МПа) по сравнению с Nb_4AlC_3 (573 МПа).

Влияние размера зерна на ползучесть МАХ–фазы было описано Radovic с соавторами [119] на основе экспериментального исследования ползучести при растяжении крупнозернистого и мелкозернистого (3–5 мкм) Ti_3SiC_2 в диапазоне температур от 1000 до 1200 °С. Было обнаружено, что крупнозернистый Ti_3SiC_2 демонстрирует более низкую скорость ползучести и более длительное время до разрушения, чем мелкозернистый (3–5 мкм) Ti_3SiC_2 . Авторы объяснили это способностью крупных зёрен, базальные плоскости которых нормальны к приложенной нагрузке, образовывать прочные деформационные ламели поперек трещины путём расслаивания и образования полос перегиба. Это говорит о преимуществе технологии ИПС для приготовления МАХ–фаз, которые потенциально могут быть

использованы в качестве конструкционных материалов для высокотемпературных применений.

1.3.2 Влияние вторичных фаз на физико-механические свойства МАХ-фаз и композитов на их основе

Процесс деформации композитных материалов на основе МАХ-фаз ключевым образом зависит от значений пористости и фазового состава синтезированных образцов, в частности от наличия таких вторичных фаз, как TiC, Al₂O₃, SiC и TiB₂. Данные вторичные фазы оказывают существенное влияние на деформационное поведение и прочностные свойства материалов на основе МАХ-фаз.

Kozak с соавторами [108] приготовили материалы на основе Ti₃SiC₂ с различной чистотой и размером зерна методами ИПС коммерчески доступного порошка и ГП порошка, полученного методом СВС, соответственно. Результаты испытаний на изгиб с использованием акустической эмиссии (АЭ), проведённых на материалах на основе Ti₃SiC₂ с различным количеством Ti₃SiC₂ (от 52 до 72 масс. %) и различным средним размером зерна (от 8 до 20 мкм), показали, что чем ниже содержание вторичных фаз (TiC, TiSi₂), тем выше механическая прочность, в то время как для крупнозернистого материала наблюдалось снижение механической прочности. Увеличение массового содержания доли карбида титана с 2 до 99 % в составе МАХ-фазы Ti₃AlC₂ приводит к увеличению нанотвёрдости и модуля Юнга с 2,0 до 23,6 ГПа и от 137 до 447 ГПа соответственно [131]. Материалы с большим (70 %) содержанием МАХ-фазы Ti₃AlC₂ обладают высокой трещиностойкостью.

Показано, что композиты Ti₃SiC₂-TiC, синтезированные ИПС при 1280 °С (скорость нагрева 100 °С/мин, время выдержки 10 мин, давление 70 МПа), продемонстрировали более высокие механические характеристики по сравнению с однофазным Ti₃SiC₂ [58]. Твёрдость по Виккерсу

увеличивалась с ростом содержания TiC и достигала значений 13 ГПа для композита Ti_3SiC_2 с 40 об. % TiC (рис. 1.14 а). Вязкость разрушения и прочность на изгиб также увеличивались при увеличении содержания TiC до 30 об. %, но снижались при содержании TiC 40 об. % (рис. 1.14 б, в). Причиной такого резкого изменения являются образование кластеров TiC, снижение плотности и переход режима разрушения от межзёрненного к внутризёрнному.

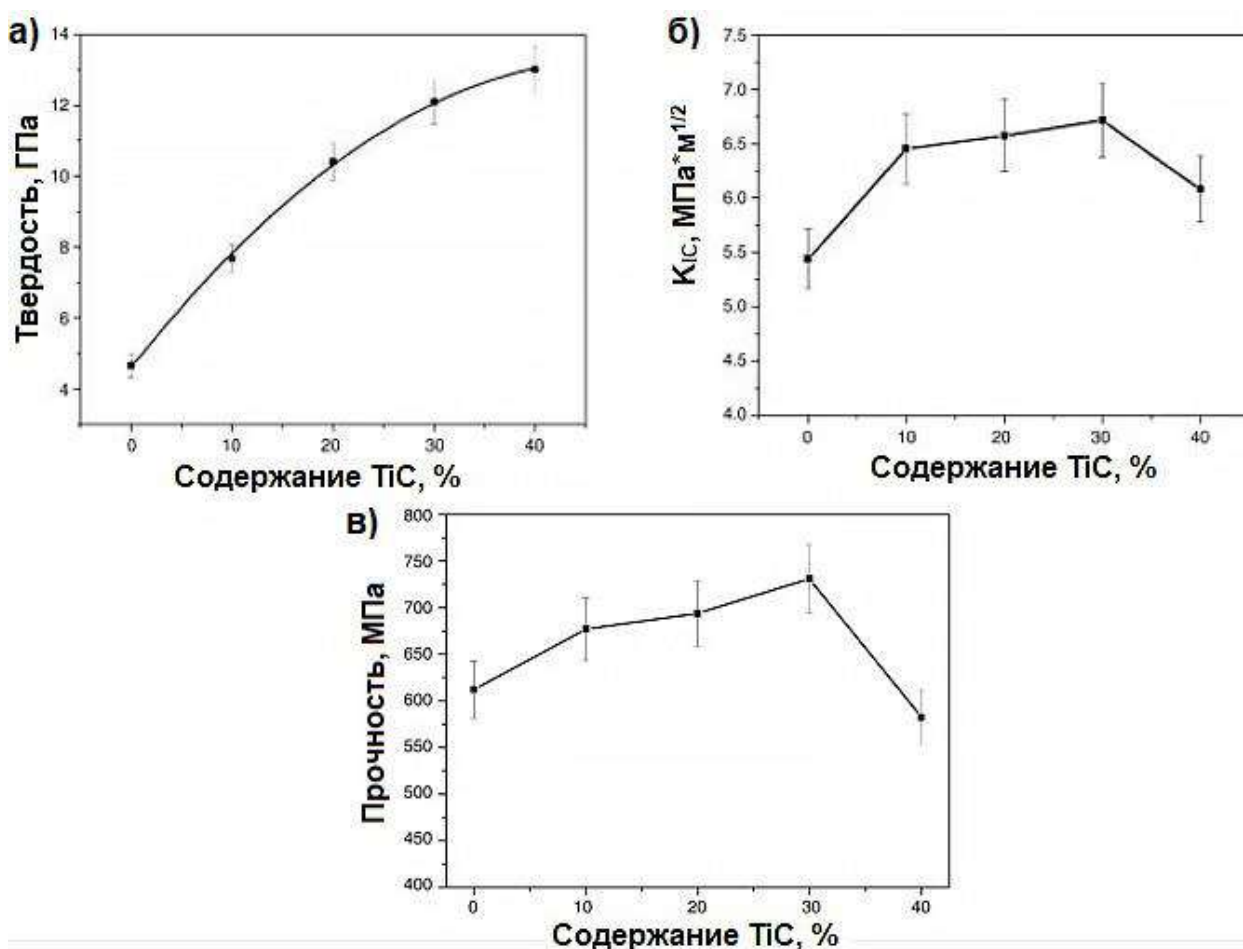


Рисунок 1.14 – Твёрдость по Виккерсу (а), вязкость разрушения (б) и прочность на изгиб (в) композитов Ti_3SiC_2 -TiC с различным объёмным содержанием TiC [58]

Добавление вторичной фазы SiC позволяет повысить такие свойства, как твёрдость и износостойкость МАХ-фазы $Ti_3Si(Al)C_2$. Zhang с соавторами [132] показали, что в диапазоне температур от 1150 до 1300 °C композит $Ti_3Si(Al)C_2/SiC$ достиг критического размера зерна 5 мкм для Ti_3SiC_2 и 100 нм для SiC, что привело к повышению прочности на изгиб и твёрдости по Виккерсу при комнатной температуре (рис. 1.15 а). Однако Ti_3SiC_2 -30 об. %

SiC продемонстрировал более низкую вязкость разрушения по сравнению с Ti_3SiC_2 –20 об. % SiC из-за меньшей плотности и кластерообразования SiC в композите. Поэтому улучшение свойств достигается лишь при определенных содержаниях вторичных фаз (рис. 1.15 б).

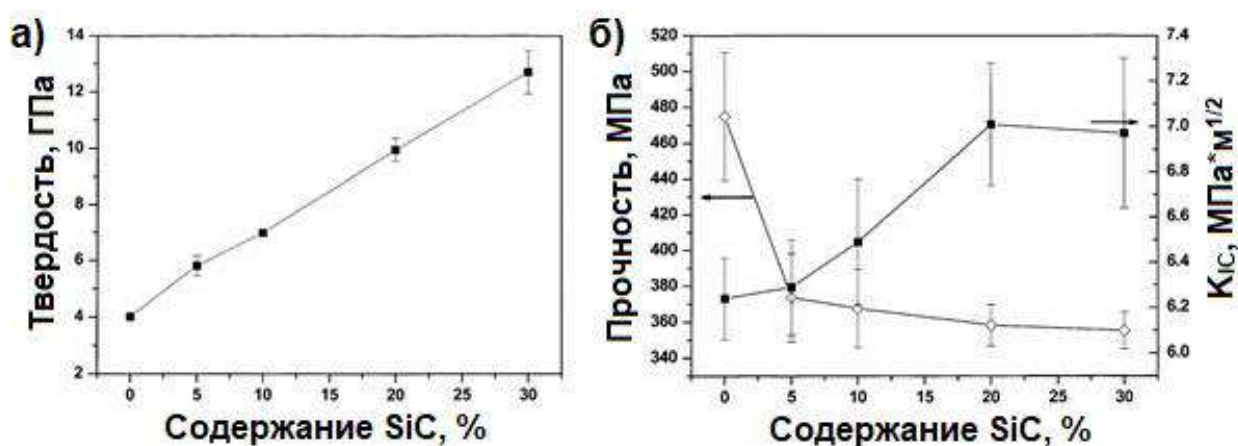


Рисунок 1.15 – Твёрдость по Виккерсу (а), прочность на изгиб и вязкость разрушения (K_{IC}) при 9,8 Н (б) в зависимости от содержания SiC в композите $Ti_3Si(Al)C_2/SiC$ [132]

Wan с соавторами [133] обнаружили, что по сравнению с монолитным $Ti_3Si_{0.95}Al_{0.05}C_2$, композиты $Ti_3Si_{0.95}Al_{0.05}C_2-SiC$, армированные частицами SiC, имеют более высокий модуль упругости, твёрдость по Виккерсу, вязкость разрушения, улучшенное сопротивление износу и окислению, но при этом более низкую прочность при изгибе.

Стоит отметить, что для армирования Ti_3SiC_2 наиболее подходит вторичная фаза TiC, поскольку разница в коэффициентах теплового расширения между TiC и Ti_3SiC_2 очень мала, чем SiC и Ti_3SiC_2 . Таким образом, из-за несоответствия коэффициентов теплового расширения SiC и Ti_3SiC_2 , при высоких температурах могут возникать значительные напряжения в материале.

Вторичные фазы и размер зерна оказывают различное влияние на механические свойства материалов на основе МАХ-фаз. Например, на основании исследования влияния процесса механической активации на механические свойства объёмной МАХ-фазы Ti_2AlN , полученной реактивным методом ГП Salvo с соавторами [134] полагают, что частицы Ti_5Si_3 и Al_2O_3 , диспергированные в матрице, являются основным фактором,

обуславливающим повышенную твёрдость по Виккерсу механоактивированного Ti_2AlN , в то время как наибольшую вязкость разрушения, полученную немеханически активированным Ti_2AlN , авторы объясняют большим средним размером зерна.

Добавление частиц Al_2O_3 в МАХ–фазы Ti_3SiC_2 также способствует повышению их твёрдости, износостойкости и механических характеристик по сравнению с монолитным Ti_3SiC_2 . Wang с соавторами [135] описали механические свойства композитов $Ti_3SiC_2-Al_2O_3$ с различным содержанием Al_2O_3 , полученных методом ИПС в интервале температур от 1200 до 1400 °С при давлении 40 МПа и времени выдержки 5–15 мин. Твёрдость по Виккерсу композитов достигает максимального значения при содержании Al_2O_3 около 20 об. % Добавление Al_2O_3 в количестве более 10 об. % приводило к незначительному снижению прочности при изгибе и вязкости разрушения из-за агломерации частиц Al_2O_3 . Luo и др. [136] также синтезировали композиты $Ti_3SiC_2-Al_2O_3$ и показали, что твёрдость по Виккерсу композита увеличивается, а вязкость разрушения и прочность на изгиб снижаются с увеличением содержания Al_2O_3 (рис. 1.16).

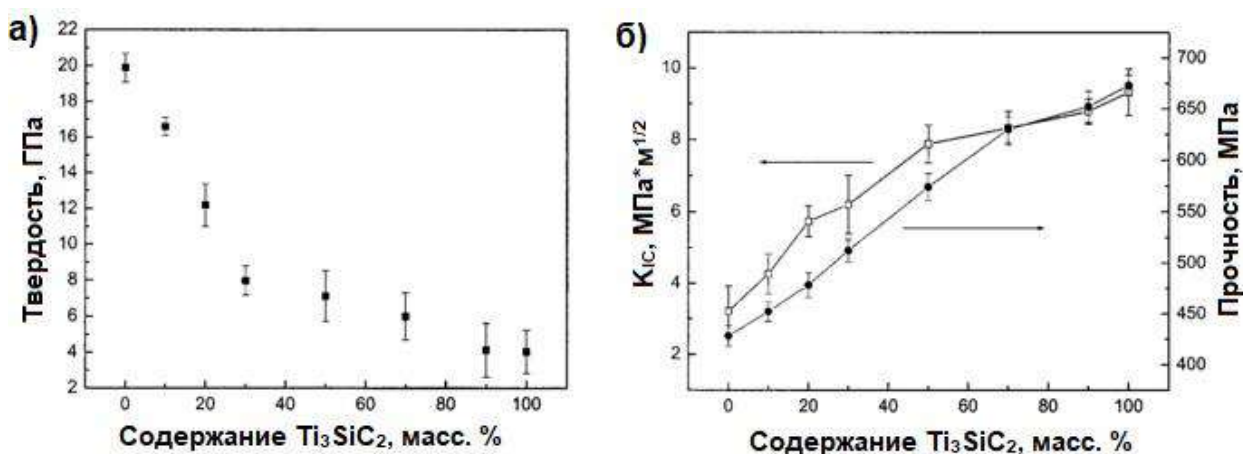


Рисунок 1.16 – Зависимость твёрдости (а), вязкости разрушения и прочности на изгиб (б) от состава композиционных материалов $Al_2O_3-Ti_3SiC_2$ [136]

Исследования по добавлению в МАХ–фазы Ti_3AlC_2 вторичной фазы TiB_2 (ИПС при температуре 1250 °С, времени выдержки 8 мин и одноосном давлении 30 МПа) показали, что при добавлении 10 об. % TiB_2 твёрдость по

Виккерсу, прочность на изгиб и вязкость разрушения достигли максимальных значений 10,5 ГПа, 700 МПа и 7 МПа·м^{1/2}, соответственно (рис. 1.17) [137].

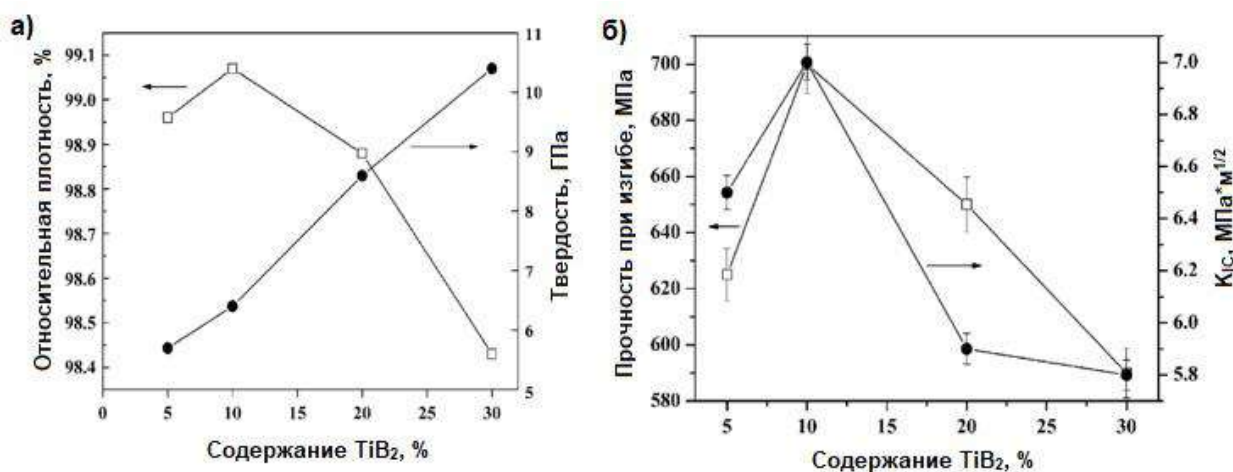


Рисунок 1.17 – Влияние добавления TiB₂ на относительную плотность и твёрдость по Виккерсу (а), прочность и вязкость разрушения композита (б) Ti₃AlC₂/TiB₂ [137]

Таким образом, добавление некоторых вторичных фаз в керамические композиты позволяет улучшить механические свойства МАХ–фаз. Стоит отметить, что для данных применений технология ИПС является перспективной, поскольку путём соответствующего увеличения скорости нагрева и сокращения времени спекания можно получить керамические композиты на основе МАХ–фазы с малым размером зерна, высокой плотностью, «желаемыми» примесными или специально введенными фазами. Механизмы, на основе которых МАХ–фазы могут быть эффективно упрочнены частицами вторичных фаз, могут быть обобщены следующим образом. Во-первых, разница в коэффициенте теплового расширения между вторичной фазой и матрицей. Вторичная фаза с более низким коэффициентом термического расширения (КТР) по сравнению с матрицей создаёт остаточные напряжения во время подготовки композита (процесс охлаждения), что приводит к уменьшению локальных напряжений и полей деформации в вершине трещины. Поэтому разветвление и отклонение трещин в матрице могут быть более вероятны из-за наличия остаточных растягивающих напряжений [138]. Во-вторых, чистые и чёткие границы зёрен между армирующими элементами и матрицей. Как показано на рисунке 1.18, очень

близкое межатомное расстояние между плоскостями фаз TiC (0,3055 нм) и TiB_2 (0,3028 нм) указывает на образование когерентной границы раздела с сильной энергией связи [139]. Следовательно, в данном случае может протекать внутризёрненное разрушение. Более того, увеличение остаточных сжимающих напряжений также может происходить из-за несоответствия КТР, что может привести к увеличению сопротивления распространению трещины. В-третьих, небольшие включения вторичных фаз могут препятствовать движению дислокаций.

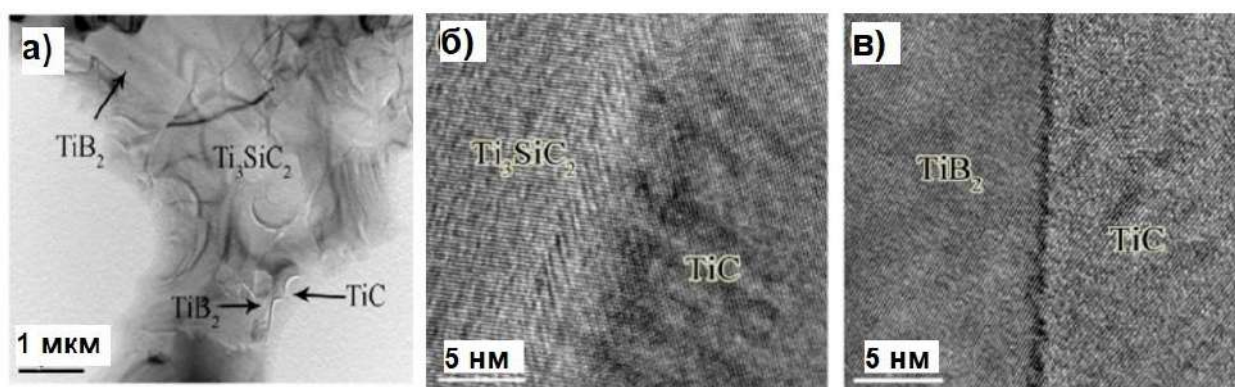


Рисунок 1.18 – ПЭМ-изображение композита $(\text{TiB}_2+\text{TiC})/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ с 10 об. % TiB_2 (а) и ПЭМ-изображения высокого разрешения структуры интерфейса $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ (б) и TiB_2/TiC (в) [139]

1.3.3 Механические свойства армированных и ламинированных композитов на основе МАХ–фаз

Помимо добавления вторичной фазы повышение механических свойств композитов на основе МАХ–фаз может быть достигнуто путём армирования, например, частицами, нитевидными кристаллами (вискерами), непрерывными волокнами или непрерывной металлической фазой. В работах [140, 141] продемонстрировано, что армирование волокном, значительно повышает прочность и вязкость керамических материалов. Вискеры и волокна могут быть использованы в качестве армирующих элементов для повышения вязкости разрушения материалов на основе МАХ–фаз. Однако высокая реакционная способность между волокнами и матрицей из МАХ–фаз сужает

круг исследований по изучению упрочнения МАХ–фаз волокнами или нитевидными кристаллами [142]. Вместо нитевидных или волокнистых армирующих элементов можно применять подходы для текстурирования материала благодаря их высокой эффективности для упрочнения МАХ–фаз [117, 143, 144].

Механические свойства композитов зависят от волокна, границы раздела волокно/матрица и матрицы. Методами горячего прессования и горячего изостатического прессования при температурах до 1500 °С получены матричные композиты с добавлением волокон $Ti_2AlC-Al_2O_3$, $Ti_2AlC-SiC$ и $Ti_3SiC_2-TiC-SiC$ [145]. При 1300 °С были получены плотные композиты $Ti_2AlC-Al_2O_3$, в которых волокна не спекались друг с другом, в то время как при 1500 °С волокна оксида алюминия агломерировались и спекались вместе, теряя структурную целостность. При этих же температурах волокна SiC вступают в реакцию с матрицей Ti_2AlC , также теряя целостность. Однако в случае композита $Ti_3SiC_2-TiC-SiC$, синтезированного при 1500 °С, не было обнаружено признаков реакционного взаимодействия. Граница SiC/ Ti_3SiC_2 оставалась чёткой и безреакционной. Эти образцы были полностью плотными. Предварительные результаты показали, что ≈ 6 об. % волокон SiC, снизили скорость деформации при испытаниях на ползучесть (1100 °С) и увеличили время до разрушения. На основании этого авторы сделали вывод, что включение непрерывных волокон SiC в матрицу Ti_3SiC_2 приводит к снижению ползучести последнего при высоких температурах, и, таким образом, продлевает срок службы материалов на основе Ti_3SiC_2 при высокотемпературных нагрузках. Результаты электронной микроскопии образцов композитов после механических испытаний показали разное положение волокон по глубине относительно поверхности матрицы, что свидетельствует о частичном вытягивании волокон (рис. 1.19). Данный факт может способствовать дополнительному упрочнению композита и, таким образом, увеличивать время до разрушения и снизить скорость деформации образца.

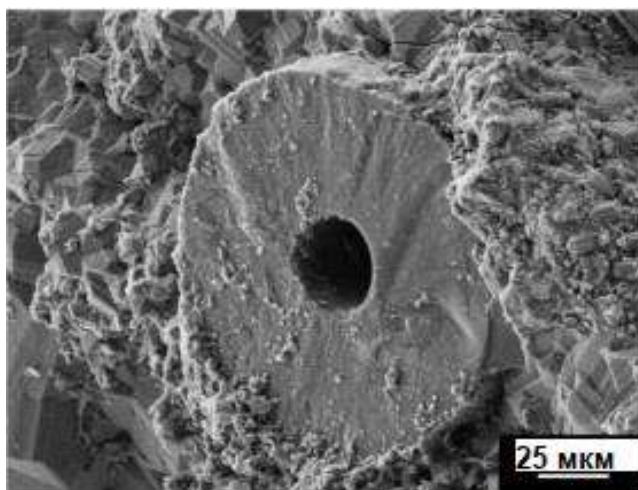


Рисунок 1.19 – Выдергивание волокон SiC из матрицы Ti_3SiC_2 после механических испытаний [145]

Учитывая реакцию на границе раздела, возникающую во время синтеза композитов на основе Ti_2AlC и Ti_3SiC_2 , армированных волокном SiC (SCS-0), методами ГП и ГИП при температуре от 1300 °С до 1550 °С, Spencer с соавторами сделали вывод, что наиболее подходящей матрицей для волокон SiC является Ti_3SiC_2 [146].

Важным аспектом при армировании волокон является промежуточный межфазный реакционный слой (РС), для чего зачастую на волокна предварительно наносят защитные покрытия. Например, методом ГП при 1250 °С и 1300 °С были синтезированы армированные волокном карбида кремния (SiC) матричные композиты Ti_3AlC_2 с разной концентрацией волокон [147]. Результаты механических испытаний при комнатной температуре показали, что композит SiC(SCS-6)/ Ti_3AlC_2 , полученный при 1300 °С, продемонстрировал типичное хрупкое разрушение, независимо от объёмной доли волокон. В свою очередь, композит SiC(SCS-6)/ Ti_3AlC_2 , полученный при 1250 °С, с содержанием волокон 15 об. % показал неполное разрушение. Интерфейс реакционного слоя формируется в результате процессов диффузии элементов композита и зависит от температуры спекания. Схематично процесс диффузии и формирования реакционного слоя в процессе ГП композитов Ti_3AlC_2 -SiC представлен на рисунке 1.20.

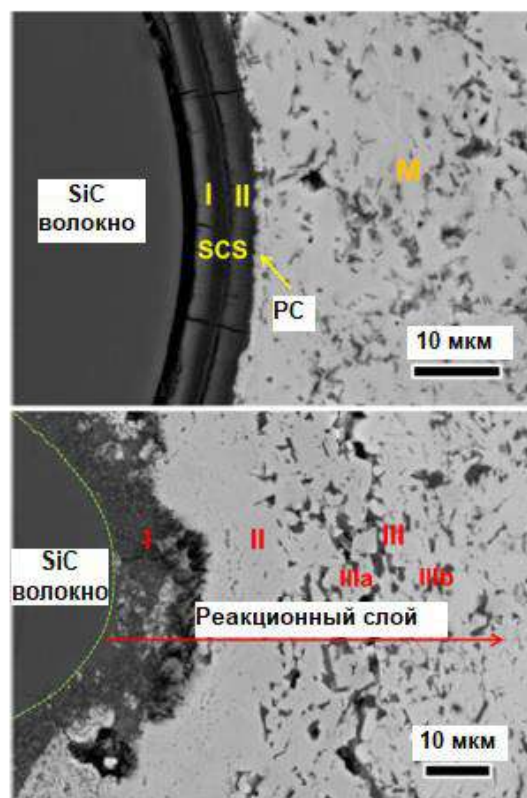
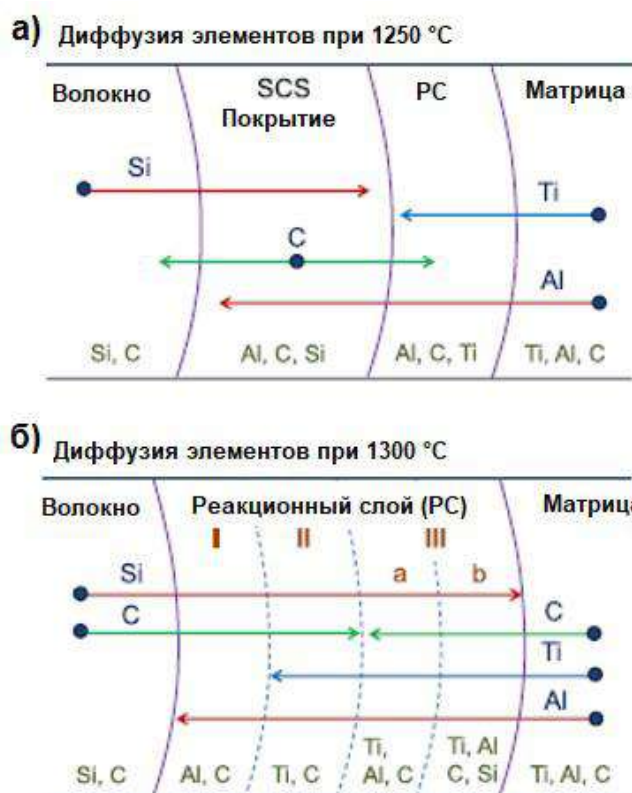


Рисунок 1.20 – Схематическое изображение характерного диффузионного поведения легирующих элементов вблизи границы раздела и микрофотографии реакционного слоя на границе раздела композитов Ti_3AlC_2 -SiC

Для предотвращения диффузии Al к волокнам SiC могут использоваться защитные покрытия, например из титана, что также может обеспечивать сохранение высоких механических характеристик. Например, прочность композитов SiC(SCS-6)/Ti/ Ti_3AlC_2 составила 460 МПа для образцов, синтезированных при температуре 1250 и 1300 °С, что сопоставимо с прочностью монолитной матрицы Ti_3AlC_2 (426 МПа) [148].

Стоит отметить, что на прочность на изгиб и устойчивость к повреждениям влияет также диаметр волокон. В частности, композиты, содержащих волокна меньшего диаметра показывают значительно лучшие характеристики [149]. Изображения армированных композитов SiC(SCS-6)/ Ti_3AlC_2 после испытаний на 4-х точечный изгиб демонстрируют ступенчатое разрушение образца в результате образования трещин на границах раздела волокно/матрица и последующим их распространением с образованием расслоений вдоль слоёв с волокнами (рис. 1.21). Подобный

режим разрушения характерен для слоистых материалов со слабой межфазной СВЯЗЬЮ.

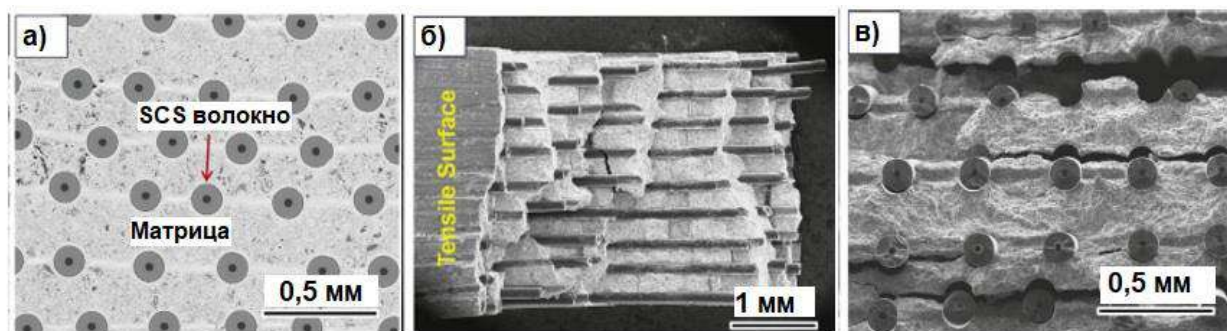


Рисунок 1.21 – СЭМ-изображения поперечного шлифа (а) и поверхностей разрушения композита $\text{SiC(SCS-6)/Ti}_3\text{AlC}_2$ (б, в)

Как было сказано ранее, армирование волокнами и формирование слоистой структуры позволяет повысить механические свойства материалов, в частности их вязкость разрушения. Кроме того, межслойное армирование непрерывной металлической фазой может также применяться для повышения трещиностойкости композитов. Однако в литературе отсутствуют работы по формированию ламинированных (со слоистой макроструктурой) материалов на основе МАХ-фаз, в том числе армированных непрерывной металлической фазой. Поэтому далее будут рассмотрены некоторые результаты по деформационному поведению композиционных материалов с непрерывным армированием на примере металл-керамического ламинированного композита $\text{HfB}_2\text{-SiC/Nb}$.

Vai и др. [64] исследовали возможность формирования и повышения вязкости разрушения композиционных материалов на основе $\text{HfB}_2\text{-SiC}$, получаемых методом ИПС, путём добавления фольги ниобия между керамическими слоями. На рисунке 1.22 представлены траектории распространения трещин монолитной керамики $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ и ламинированного композита $\text{HfB}_2\text{-SiC/Nb}$. Распространение трещины в $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ характеризуется хрупким механизмом разрушения (рис. 1.22 а). При испытаниях на трещиностойкость при статическом нагружении ламинированного композита $\text{HfB}_2\text{-SiC/Nb}$ трещина распространяется по зигзагообразной траектории. Промежуточный слой ниобия способствует

снятию напряжений в вершине трещины, в результате чего может изменяться её направление и происходить расслоение композита. С увеличением прикладываемой нагрузки в процессе испытания происходит дальнейшее разрушение композита, сопровождающееся формированием повторяющихся параллельных и вертикальных трещин, способствующих рассеиванию энергии разрушения. Таким образом за счёт того, что значительная работа разрушения затрачивается на процесс расслоения, отклонения и разветвления распространяющихся трещин, происходит повышение вязкости разрушения ламинированного композита $\text{HfB}_2\text{-SiC/Nb}$ ($14,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) в сравнении с монолитной керамикой $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ($6,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$).

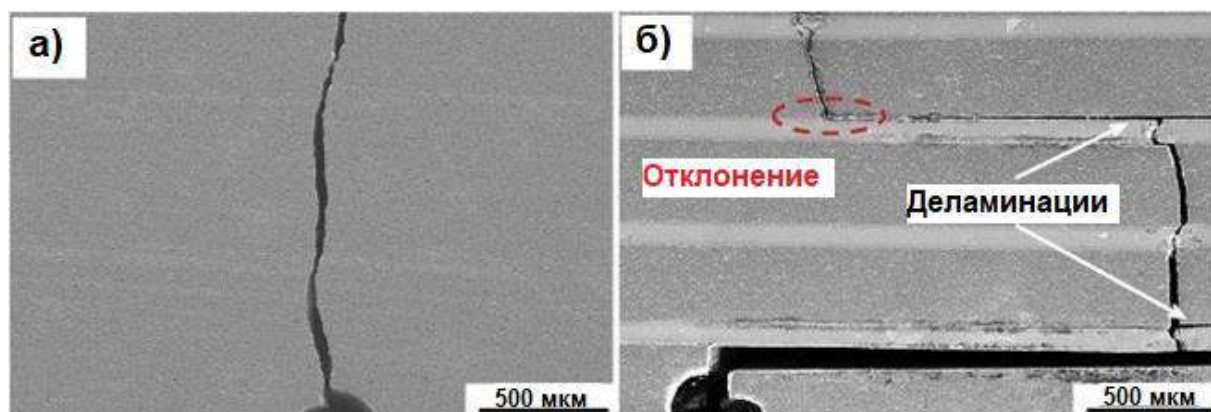


Рисунок 1.22 – СЭМ-изображения распространения трещин (а) в монолитной керамике $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ и (б) ламинированном композите $\text{HfB}_2\text{-SiC/Nb}$ после испытаний на трещиностойкость [64]

Кривые нагрузка–смещение при испытаниях на трещиностойкость монолитной керамики $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ и ламинированных композитов $\text{HfB}_2\text{-SiC/Nb}$ представлен на рисунке 1.23. Для монолитной керамики наблюдается характерный одиночный пик, подтверждающий хрупкий механизм разрушения. Для ламинированных композитов $\text{HfB}_2\text{-SiC/Nb}$ наблюдается ступенчатый характер разрушения, свидетельствующий о послойном разрушении, что также подтверждает зигзагообразную траекторию распространения трещины. Кроме того, наличие нескольких пиков на кривой нагружения свидетельствует о том, что композит $\text{HfB}_2\text{-SiC/Nb}$ может подвергаться многократным нагрузкам без полного разрушения. При этом

прочность на изгиб керамики $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (470 ± 16 МПа) снижается незначительно (до 447 ± 12 МПа) при добавлении слоёв ниобия.

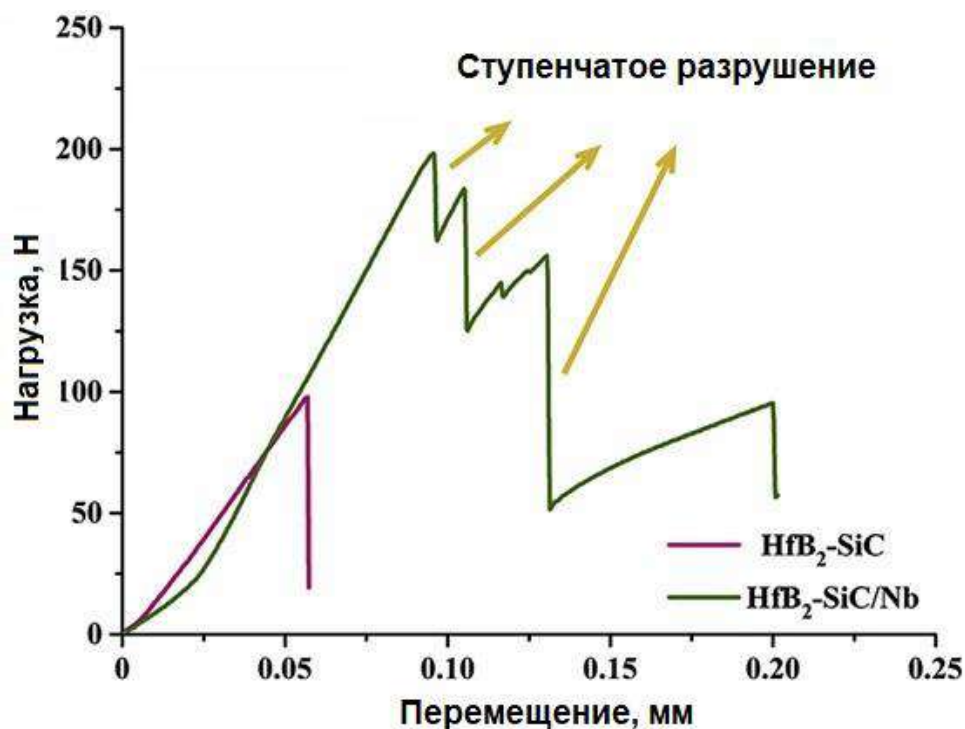


Рисунок 1.23 – Кривые «нагрузка–перемещение» для монокристаллической керамики $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ и ламинированного композита $\text{HfB}_2\text{-SiC/Nb}$ при испытаниях на трещиностойкость [64]

1.4 Коррозионное поведение титансодержащих МАХ–фаз

В общем случае МАХ–фазы окисляются при относительно низкой температуре (~ 600 °С) в соответствии со следующей реакцией (1.1):



Поэтому большинство из МАХ–фаз не пригодны для высокотемпературного применения в окислительной атмосфере. Однако некоторые составы, содержащие Al в качестве А элемента, способны образовывать плотный адгезионный слой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, препятствующий дальнейшей диффузии кислорода вглубь материала при температурах до 1400 °С [150]. Такие слои оксида алюминия достаточно устойчивы к коррозионным средам, термоударами и термоциклированию. К сожалению, не все МАХ–фазы на основе Al образуют внешний защитный слой оксида алюминия из-за «конкуренции» между окислением элементов М и А [7].

Например, фазы Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 и Cr_2AlC образуют защитные «чешуйки» Al_2O_3 , в то время как V_2AlC , Ta_2AlC и Nb_2AlC при низких температурах от 600 до 900 °C образуют M-оксиды, такие как V_2O_5 , Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , соответственно [151, 152]. Поэтому считается, что только Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 и Cr_2AlC могут длительно работать в агрессивных средах при высоких температурах в диапазоне от 900 до 1400 °C. После значительных дискуссий в научном сообществе было показано, что рост оксидного слоя контролируется зернограничной диффузией, что зачастую приводит к кубической кинетике окисления вместо параболической [150, 153]. Таким образом, кубическая кинетика окисления чаще наблюдается при формировании сплошного слоя Al_2O_3 , в то время как параболическая – при росте несплошного слоя Al_2O_3 [154]. Кроме того, на реакцию окисления сильно влияют такие факторы, как размер частиц, ориентация, вторичные фазы (карбиды и интерметаллиды, а также элементы Si, Fe или S), соотношение Al/M и шероховатость поверхности [7, 150, 155].

MAX-фаза Ti_2AlC является наиболее изученной с точки зрения окисления и привлекает большое внимание со стороны промышленности. Так, в 2004 г. Sundberg с соавторами уже сообщали о нагревательных элементах из Ti_2AlC , которые демонстрировали высокую стойкость после 8000 термических циклов при температуре 1350 °C на воздухе [156]. В этом случае в процессе эксплуатации на поверхности образовался защитный слой оксида алюминия толщиной ~15 мкм. Адгезия оксидного слоя имеет большое значение для высокотемпературных применений. Высокотемпературные сплавы обычно имеют высокие коэффициенты теплового расширения $> 13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, в то время как $\alpha-Al_2O_3$ имеет меньшее значение – $8-10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Несоответствие КТР создаёт термические напряжения на границе раздела, что приводит к разрушению (растрескиванию) оксидного слоя. Для Ti_2AlC эти термические напряжения заметно снижаются, ввиду близкого значения КТР ($8,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Однако, основным недостатком Ti_2AlC , как и Ti_3AlC_2 , является окисление элемента M при температурах до 600 °C с образованием рутила (TiO_2). В

результате, при температурах в диапазоне от 1000 до 1300 °С, внешняя поверхность оксидного слоя состоит из оксида алюминия, содержащего включения TiO_2 . Такая конфигурация достаточно стабильна до 1350 °С в течение длительного времени (>100 часов), однако при более высоких температурах происходит образование Al_2TiO_5 и трещин [157]. Соединение Cr_2AlC также демонстрирует высокую стойкость к окислению при температурах от 1000 до 1300 °С и кубическую кинетику окисления. Основным преимуществом Cr_2AlC по сравнению с Ti_2AlC является ограниченное окисление элемента М. Вследствие этого при температурах до 1300 °С в окислительной атмосфере образуется плотный, сплошной и адгезионно-прочный слой оксида алюминия [9]. С другой стороны, основным недостатком является образование пористого слоя Cr_7C_3 между оксидом алюминия и Cr_2AlC при температурах выше 1150 °С. Этот пористый слой является критическим при длительной выдержке при температуре 1300 °С [158], таким образом, реальная рабочая температура для Cr_2AlC не превышает 1200 °С. Кроме того, Cr_2AlC имеет более высокий КТР ($12,0-13,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) в сравнении с другими МАХ-фазами, содержащими алюминий [9]. Присутствие водяного пара при высокотемпературном окислении, по-видимому, не оказывает существенного влияния на кинетику роста оксидного слоя [155, 159].

Дополнительное легирование в слоях М, А или Х может применяться для улучшения физико-механических и термических свойств МАХ-фаз. Например, Гао с соавторами [82] показали, что прочность $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$ можно повысить более чем на 30 % по сравнению с нелегированным Ti_3AlC_2 , не снижая при этом его стойкость к окислению.

Высокотемпературное окисление на воздухе монолитной керамики из Ti_3AlC_2 , полученной методом жидкофазного спекания в процессе ГП при 1500 °С, давлении 25 МПа в течение 5 мин было исследовано Wang с соавторами [160]. Показано, что в процессе окисления при температуре ниже 1300 °С формируется сплошной внутренний слой $\alpha-Al_2O_3$ и наружный слой из

оксида титана TiO_2 (при $1200\text{ }^\circ\text{C}$) или смеси фаз Al_2TiO_5 и TiO_2 (при $1300\text{ }^\circ\text{C}$). Зависимость коррозионного привеса от времени окисления образцов в диапазоне температур от 1000 до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ представлена на рисунке 1.24. При температурах ($1000\text{--}1300$) $^\circ\text{C}$ наблюдается медленное увеличение массы со временем окисления. Даже при повышении температуры до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ конечный коррозионный привес после окисления в течение 20 ч составляет всего $3,5 \cdot 10^{-2}\text{ кг/м}^2$, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости Ti_3AlC_2 . Анализ кинетики окисления Ti_3AlC_2 показал, что рост защитной оксидной пленки подчиняется параболическому закону. Константа скорости реакции (k_p) увеличивается от $4,1 \cdot 10^{-11}$ до $1,7 \cdot 10^{-8}\text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4}\text{ с}^{-1}$ при повышении температуры от 1000 до $1400\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. В общем случае реакция окисления проходит согласно уравнению (1.2), а при достижении температур более $1300\text{ }^\circ\text{C}$ – по уравнению (1.3) с образованием комплексного оксидного слоя.

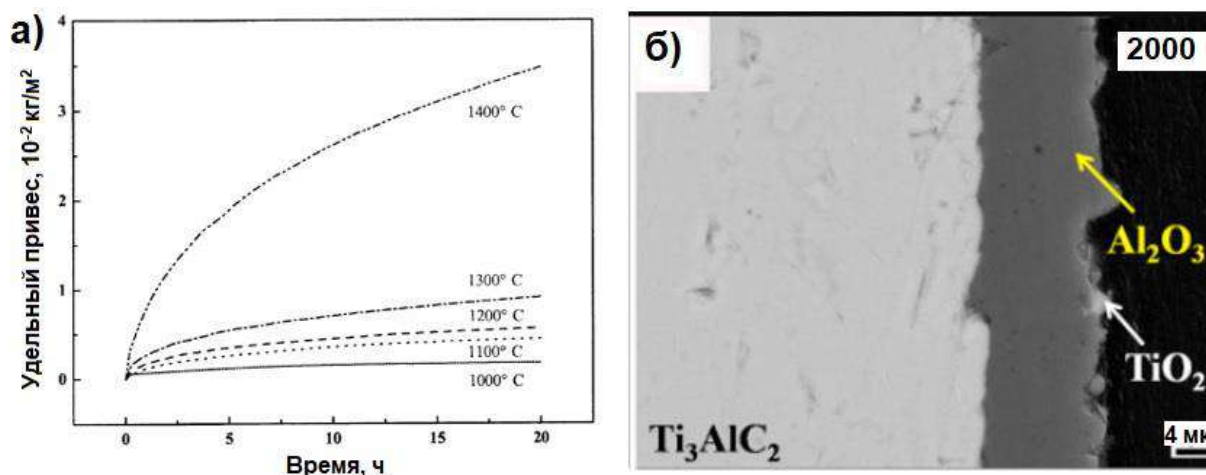
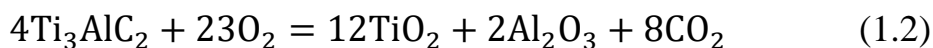


Рисунок 1.24 – Кривые зависимости прироста массы единицы поверхности от времени окисления Ti_3AlC_2 , окисленного при ($1000\text{--}1400$) $^\circ\text{C}$ на воздухе (а) [160]; СЭМ–изображение поперечного сечения Ti_3AlC_2 , окисленного при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 2000 ч (б) [161]

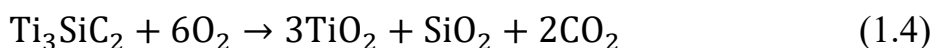
Li с соавторами исследовали длительное изотермическое окисление при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе до 4000 ч МАХ–фазы Ti_3AlC_2 , полученной методом горячего прессования при $1480\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 минут [161]. Было

показано, что кинетика окисления соответствует кубическому закону до 3000 ч и далее переходит к линейному закону. Типичная морфология поперечного сечения окисленных образцов представлена на рисунке 1.24б. Окисление в течение 3250 ч приводит к формированию оксидного слоя на поверхности Ti_3AlC_2 , состоящего из сплошного слоя Al_2O_3 и дискретных зёрен TiO_2 во внешнем оксидном слое. С увеличением времени окисления наблюдался рост оксидного слоя Al_2O_3 . Кроме того, Wang с соавторами [160] провели 100 циклов окисления Ti_3AlC_2 на воздухе при температуре 1300 °С и показали, что на начальном этапе прирост массы быстро увеличивается, после чего наблюдается устойчивый рост оксидного слоя. При этом оксидный слой сохраняет хорошую адгезию к материалу и не отслаивается при многократных циклах окисления.

В работе [162] было показано, что размер зерна МАХ–фазы Ti_3AlC_2 может существенно влиять на её стойкость к окислению. В данной работе мелкозернистые материалы были синтезированы методом ИПС при температуре 1450 °С, в то время как крупнозернистые – методом ГИП при такой же температуре. Было показано, что при окислении в интервале температур от 900 до 1000 °С на поверхности мелкозернистых образцов происходит формирование оксидной пленки Al_2O_3 , а на поверхности крупнозернистых образцов – смешанного слоя $TiO_2+Al_2O_3$, который менее стойкий к окислению. Предполагается, что высокая плотность границ зёрен в мелкозернистом материале увеличивает количество путей диффузии Al, что обуславливает рост плотного и непрерывного слоя Al_2O_3 . Кроме того, для мелкозернистого материала оксидный слой растет медленнее, чем для крупнозернистого. Наличие пористости и примеси TiC негативно влияют на стойкость к окислению Ti_3AlC_2 в интервале температур от 800 до 1000 °С, способствуя образованию TiO_2 . Lee с соавторами [163] при высокотемпературном окислении на воздухе до 1200 °С мелкозернистой и крупнозернистой МАХ–фазы Ti_3AlC_2 , синтезированной методом ГП, наблюдали эффект текстурирования пластинчатых зёрен, что приводило к

различной скорости окисления зёрен. Такое поведение обусловлено различной скоростью диффузии элементов (Ti и Al) вдоль базальной плоскости Ti_3AlC_2 и перпендикулярно ей, что приводит к предпочтительному росту Al_2O_3 или TiO_2 .

Высокотемпературное окисление на воздухе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 было исследовано в работе [164] при температурах от 1000 до 1500 °С. Анализ кинетических кривых изменения коррозионного привеса (рис. 1.25) показал, что образцы МАХ–фазы Ti_3SiC_2 продемонстрировали высокую стойкость к окислению при температурах вплоть до 1200 °С. При повышении температуры до 1300 °С и выше, происходит значительное ускорение кинетики окисления. Относительный коррозионный привес составляет до 40 % при окислении образца при температуре 1500 °С в течение 18 ч. Общая реакция окисления может быть представлена следующим выражением:



Таким образом, основной проблемой при окислении МАХ–фазы Ti_3SiC_2 является образование комплексного слоя из TiO_2 и SiO_2 [165]. Типичная микроструктура поперечного сечения окисленных образцов Ti_3SiC_2 представлена двумя слоями из TiO_2 и TiO_2+SiO_2 (рис. 1.25) [166]. При этом как во внешнем, так и во внутреннем слоях могут формироваться дефекты (трещины и поры), ввиду различия коэффициентов термического расширения TiO_2 и SiO_2 , а также образованием газообразных продуктов в процессе окисления. При более низких температурах и длительных временах наблюдается аналогичная морфология оксидного слоя, но более тонких, с меньшим размер пор.

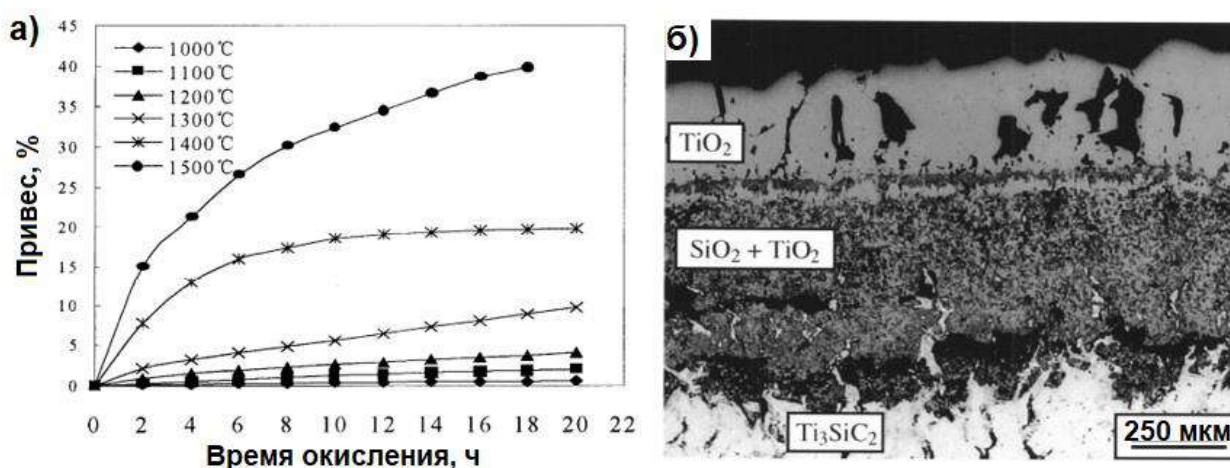


Рисунок 1.25 –График зависимости прироста массы от времени процесс окисления Ti_3SiC_2 (а) [164]; морфология поперечного сечения образца Ti_3SiC_2 после окисления на воздухе при 1100 °С в течение 360 ч (б) [166]

Длительное окисление (до 1500 ч) на воздухе мелко- и крупнозернистых образцов Ti_3SiC_2 и композитов Ti_3SiC_2 –30 об. % TiC и Ti_3SiC –30 об. % SiC в интервале температур от 875 до 1200 °С показало формирование во всех случаях двухслойного оксидного слоя: внешний TiO_2 (рутил) и внутренний TiO_2 (рутил) + SiO_2 [166]. В основном кинетика окисления первоначально является параболической, но при температурах более 1000 °С и длительности выдержки более 30 ч становится линейной. Лимитирующей скоростью при параболической кинетике окисления, скорее всего, является диффузия реагирующих элементов. Полученные результаты также свидетельствуют о том, что энергия активации диффузии кислорода и титана в рутиле практически одинаковы, по крайней мере, в интервале температур от 1000 до 1200 °С. Средняя энергия активации окисления Ti_3SiC_2 , SiC/Ti_3SiC_2 и TiC/Ti_3SiC_2 составляет (300 ± 15) кДж/моль.

Сравнение кинетики окисления МАХ–фаз Ti_3AlC_2 с кинетикой окисления Ti_3SiC_2 показывает, что параболические константы скорости Ti_3SiC_2 в одинаковых температурных диапазонах на 2–4 порядка выше, чем у Ti_3AlC_2 [166]. Это свидетельствует о том, что Ti_3AlC_2 имеет значительно более высокую стойкость к окислению, чем Ti_3SiC_2 преимущественно за счёт формирования непрерывного защитного слоя оксида алюминия.

1.5 Выводы по главе 1

В настоящее время существует множество методов подготовки материалов на основе МАХ–фаз, среди которых можно выделить метод искрового плазменного спекания благодаря следующим преимуществам: высокая плотность синтезируемых материалов, высокая скорость нагрева, низкая длительность и пониженная температура спекания относительно традиционных методов. Метод ИПС хорошо подходит для изготовления материалов на основе МАХ–фаз с малым размером зерна, что способствует увеличению их механической прочности, твёрдости и стойкости к высокотемпературному окислению. Однако следует отметить, что, как и при других методах спекания, материалы, полученные методом ИПС, могут содержать определённые вторичные фазы. Образование вторичных фаз может происходить из-за изменения стехиометрического состава в процессе спекания, взаимодействия с углеродом из графитовой матрицы, а также конкуренцией между параметрами спекания, обеспечивающими получение материалов с высокой чистотой фаз и высокой плотностью.

На основании рассмотренных работ можно отметить уникальное сочетание физико-механических свойств материалов на основе титансодержащих МАХ–фаз, таких как низкая плотность, высокая прочность, термическая и структурная стабильность, а также тепло- и электропроводность, что делает их привлекательными для многих применений. Повышение механических характеристик может быть достигнуто путём твёрдорастворного упрочнения в М–, А– и Х–слоях, внедрения вторичных фаз (TiC , SiC , Al_2O_3), армирования непрерывными волокнами (C , SiC) или металлической фазой.

Особенный интерес представляет получение функциональных градиентных материалов на основе МАХ–фаз, в которых свойства материала можно варьировать путём постепенного или послойного изменения его состава и/или микроструктуры. Для получения функциональных-градиентных

материалов на основе МАХ–фаз могут быть использованы различные подходы, включающие технологии порошковой металлургии, аддитивного производства, ламинирования и др. Перспективным подходом является получение слоистых (ламинированных) материалов из прекерамических бумаг, обеспечивающий возможность формирования градиентных (по составу и пористости) материалов на основе МАХ–фаз, в том числе со сложной формой. Градиентные материалы на основе МАХ–фаз могут обладать повышенными механическими свойствами благодаря слоистой структуре, обеспечивающей ряд дополнительных механизмов повышения вязкости разрушения, а также повышенной коррозионной и термической стойкостью, которая может быть достигнута за счёт проектирования многоуровневой структуры с постепенно изменяющимся составом и коэффициентом теплового расширения. В то же время механические свойства материалов на основе МАХ–фаз могут быть улучшены за счёт армирования волокнами или металлической фазой. В традиционном процессе спекания требуемая высокая температура и длительное время спекания, как правило, приводят к деградации волокон из-за химической реакции между волокном и матрицей. В этом контексте, благодаря быстрому процессу и пониженным температурам спекания, метод ИПС может быть использован для получения армированных волокнами и непрерывной металлической фазой композиционных материалов на основе МАХ–фаз.

ГЛАВА 2. Получение и экспериментальные исследования композитных материалов на основе МАХ–фаз из прекерамических бумаг

2.1 Получение прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе МАХ–фаз

Прекерамическая бумага представляет собой композиционный материал, состоящий преимущественно из органических волокон (целлюлозы) и неорганического наполнителя. Технология её производства схожа с технологией, применяемой для получения писчей бумаги. Прекерамические бумаги были разработаны коллективом под руководством Травицкого Н., подробное описание технологии представлено в работе [37, 167]. По сравнению с писчей бумагой, прекерамическая бумага содержит значительно более высокую долю наполнителя из неорганического порошка, что обеспечивает её высокую плотность (>300 г/м²). Для производства прекерамической бумаги, тип используемой волокнистой массы может зависеть от желаемого состава керамического изделия. Для производства карбидной керамики, волокнистый полуфабрикат, достигающий повышенного выхода содержания углерода после пиролиза, предпочтителен для увеличения выхода керамики в целом. Получение прекерамической бумаги включает в себя три основных этапа:

- 1) подготовка водной суспензии, содержащей порошковый наполнитель и волокна целлюлозы;
- 2) обеспечение коагуляции волокон и наполнителя в суспензии с использованием полимерных добавок;
- 3) формирование бумажного полотна путём дегидратации сырья.

Основной комплекс оборудования фирмы Sumet GmbH (Германия) для получения прекерамических бумаг представлен на рисунке 2.1. В него входит динамический листоотливной аппарат HandSheet Former DBS7, сушильная

установка STH9 для сушки листов, валковый пресс STP8 и дезинтегратор пульпы.

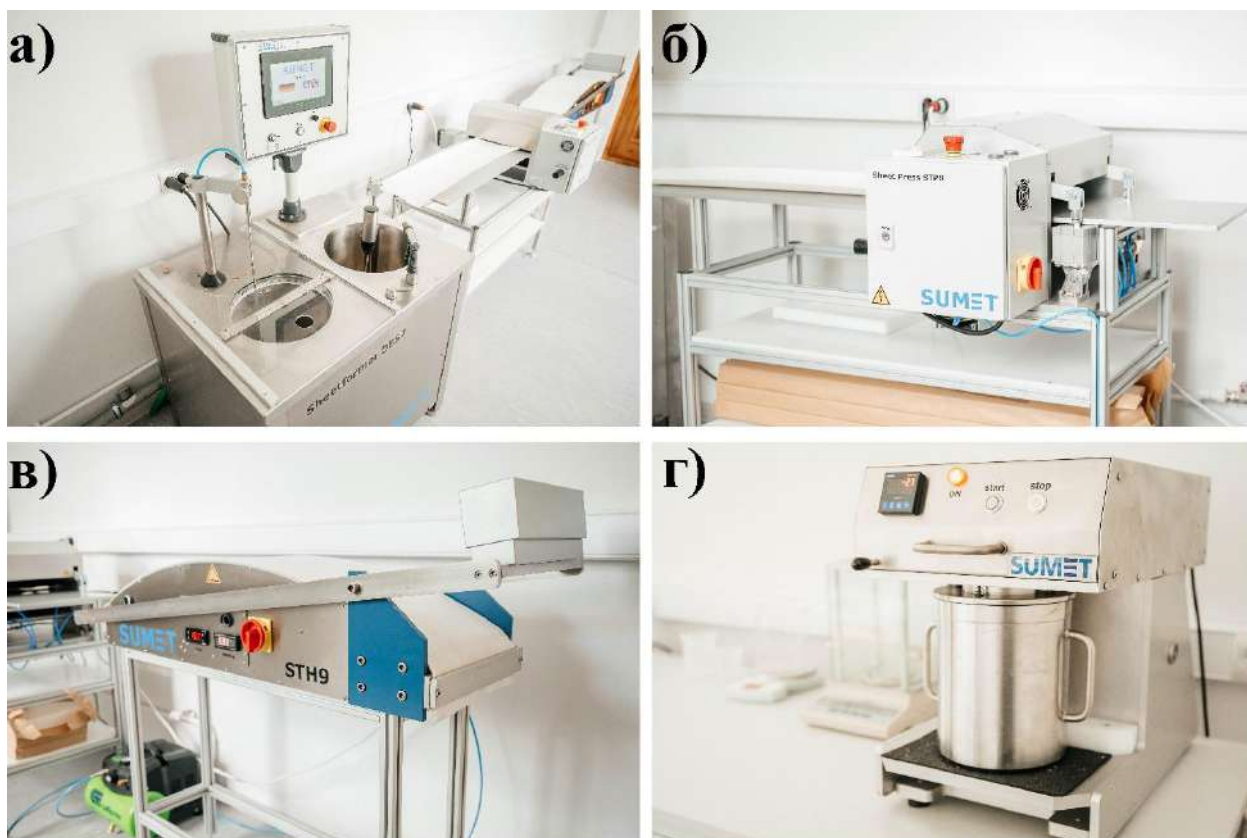


Рисунок 2.1 – Комплекс оборудования лаборатории ТПУ для получения прекерамических бумаг: динамический листоотливной аппарат SheetFormer DBS7 (а); пресс STP8 (б); сушильная установка STH9 (в) и дезинтегратор пульпы (г)

При получении прекерамических бумаг необходимо сохранить как можно больше наполнителя в листе. В высушенном состоянии массовое соотношение наполнителя к волокну может достигать 10/1. Таким образом, для обеспечения высокой прочности и гибкости (формуемости) необходимо контролировать в прекерамической бумаге взаимодействие наполнителя с наполнителем и наполнителя с волокном. Для этого при производстве прекерамических бумаг используются специальные добавки. В настоящей работе в качестве добавок использовались катионный (Fibraffin K72, Südstärke GmbH, Германия) и анионный крахмал (Fibraffin A5, Südstärke GmbH, Германия), а также неионный флокулянт на основе полиакриламида (Percol 121L, BASF, Германия).

На начальном этапе производится подготовка суспензии низкой концентрации (содержание твёрдого вещества 0,5–5 масс. %). В состав суспензии входят волокна целлюлозы, порошковый наполнитель и добавки для удержания. Для приготовления водной суспензии использовалась вода (рН: 7,6, концентрация щелочноземельных металлов: 2,9 ммоль/л) и пульпа, состоящая из 40 масс. % не измельченной целлюлозы из мягкой древесины (средний диаметр: 22 мкм, средняя длина: 1665 мкм) и 60 масс. % не измельченной целлюлозы из твёрдой древесины (средний диаметр 15 мкм, средняя длина: 657 мкм). Для разделения волокон целлюлозы при подготовке начальной пульпы использовался дезинтегратор. Следующим важным шагом являлось химическое удерживание частиц за счёт процессов коагуляции и флокуляции. Волокна на основе лигноцеллюлозы, используемые для изготовления бумаги, развивают отрицательный поверхностный заряд в воде в результате диссоциации карбоксильной и сульфокислотной групп. Поэтому после подготовки водной пульпы, в неё добавляются катионный и анионный крахмал. Далее добавляется 50 % водный раствор порошкового наполнителя. Концентрация порошкового наполнителя варьировалась от 60 до 90 масс. % твёрдого вещества. На конечном этапе подготовки суспензии добавлялся флокулянт.

Подготовленная суспензия переносилась в бумагоделательную машину, где путём дегидратации формировалось бумажное полотно. Во время получения бумажного полотна происходит распыление водной суспензии на металлическое сито, расположенное на поверхности перфорированного вращающегося барабана (рис. 2.2). Скорость вращения барабана составляла 1000 об/мин. Вода удалялась посредством дренажа через поры в металлической сетке. В результате формировалось пластичное полотно, состоящее из волокнистого полуфабриката и частиц наполнителя.

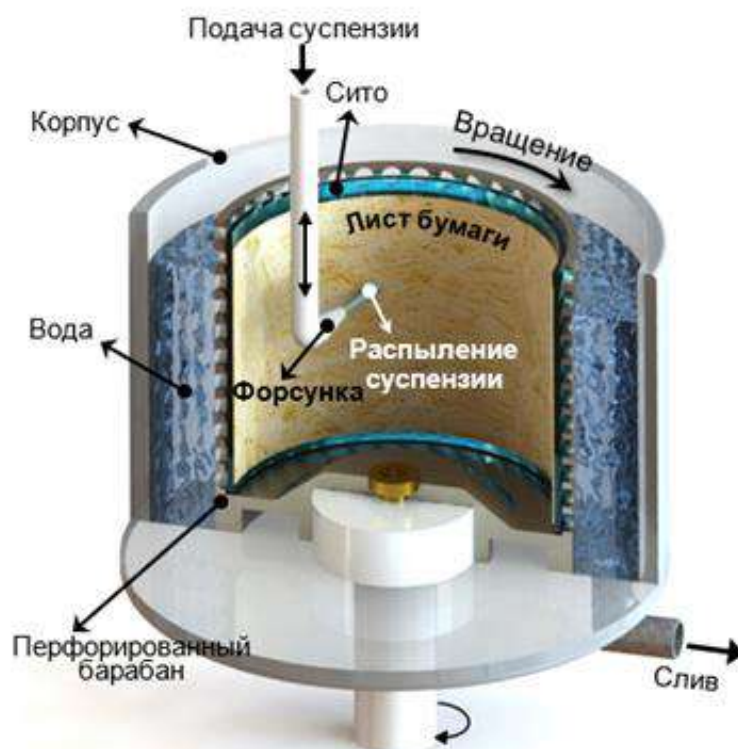


Рисунок 2.2 – Схема формирования бумажного полотна с использованием динамической бумагоделательной машины [168]

На следующем этапе бумажное полотно переносилось на специальную сушильную установку, где производилось высушивание полотен при температуре 110 °С в течение 15 минут. После этапа сушки, содержание воды в полотне прекерамической бумаги составляло около 5 масс. %. Далее проводилось выравнивание прекерамической бумаги с использованием валкового пресса при максимальной нагрузке 100 Н/мм, температуре 80 °С и скоростью подачи бумаги 0,5 мм/мин.

Составы полученных в настоящей работе прекерамических бумаг приведены в таблице 2.1. В качестве наполнителя использовался порошок двух типов МАХ-фаз: Ti_3SiC_2 (далее TSC) и $Ti_3Al(Si)C_2$ (далее TAC), производства Beijing Jinhezhi Materials Co. Ltd., Китай. Средний размер частиц порошка составлял 2,4 мкм.

Таблица 2.1 – Состав полученных прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе МАХ–фаз

Наименование прекерамических бумаг	Порошковый наполнитель, масс. %	Волокна целлюлозы, масс. %	Катионный крахмал, масс. %	Анионный крахмал, масс. %	Флокулянт, масс. %
TSC–60	60	37,3	0,97	0,97	0,76
TSC–70	70	27,3			
TSC–80	80	17,3			
TSC–90	90	7,3			
TAC–70	70	27,3			
TAC–80	80	17,3			
TAC–90	90	7,3			

Анализ морфологии и состава полученных прекерамических бумаг был проведён методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. На рисунке 2.3 представлено изображение прекерамической бумаги на основе Ti_3SiC_2 (TSC) с содержанием неорганического наполнителя от 60 до 90 масс. %. Видно, что структура прекерамических бумаг представляет собой переплетенные волокна целлюлозы с различной ориентацией в плоскости полотна и частицы порошкового наполнителя, плотно удерживающиеся друг с другом и расположенными внутри волокнистой матрицы. Частицы порошка Ti_3SiC_2 имеют нерегулярную форму, а их размер варьируется в диапазоне от нескольких сотен нанометров до 10 мкм, средний размер частиц порошка составил 2,4 мкм. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в состав порошка входит 48,1 ат. % Ti, 16,3 ат. % Si, 34,5 ат. % C и 1,1 ат. % Fe. С увеличением доли порошкового наполнителя наблюдается уменьшение содержания целлюлозных волокон в прекерамической бумаге. При концентрации порошкового наполнителя 90 масс. % наблюдаемое расстояние между целлюлозными волокнами в плоскости полотна составляет более 100 мкм.

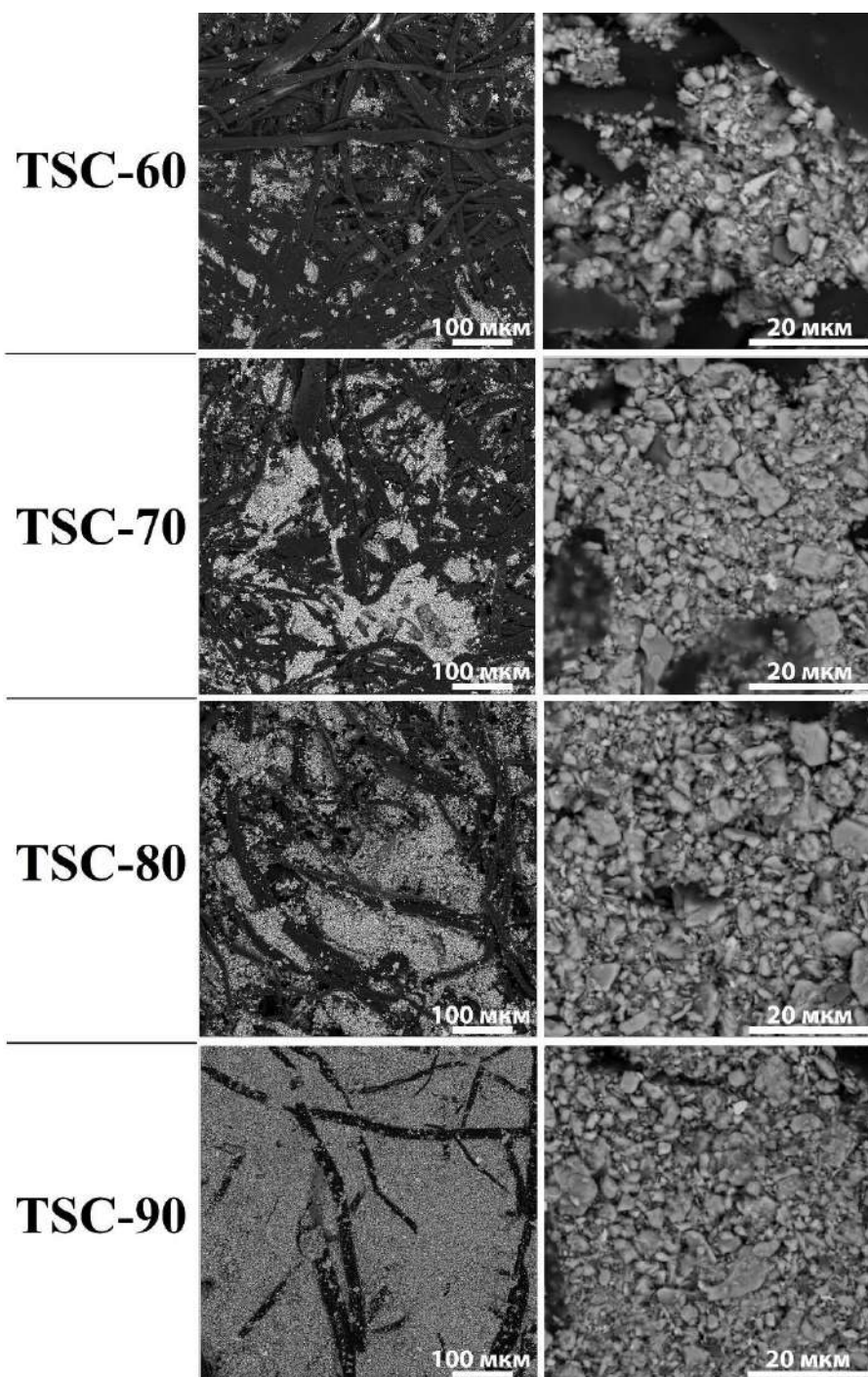


Рисунок 2.3 – СЭМ–изображение прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 (TSC) с долей порошкового наполнителя от 60 до 90 масс. %

На рисунке 2.4 приведены изображения микроструктуры прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС) с долей порошкового наполнителя от 70 до 90 масс. %. Прекерамические бумаги на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ имеют схожую структуру с хаотично ориентированными волокнами целлюлозы и однородным распределением порошкового наполнителя. Частицы порошка имеют хорошее сцепление друг с другом, что

также подтверждается возможностью формования бумаги без осыпания или потери частиц наполнителя. Увеличение доли порошкового наполнителя в исходной подготовленной суспензии приводит к уменьшению доли органических волокон целлюлозы в прекерамических бумагах. Стоит отметить, что массовое содержание порошкового наполнителя относительно органических компонент определялось путём термического удаления органической составляющей из прекерамической бумаги и последующем расчёте соотношения масс сухого порошкового остатка и высушенной исходной прекерамической бумаги.

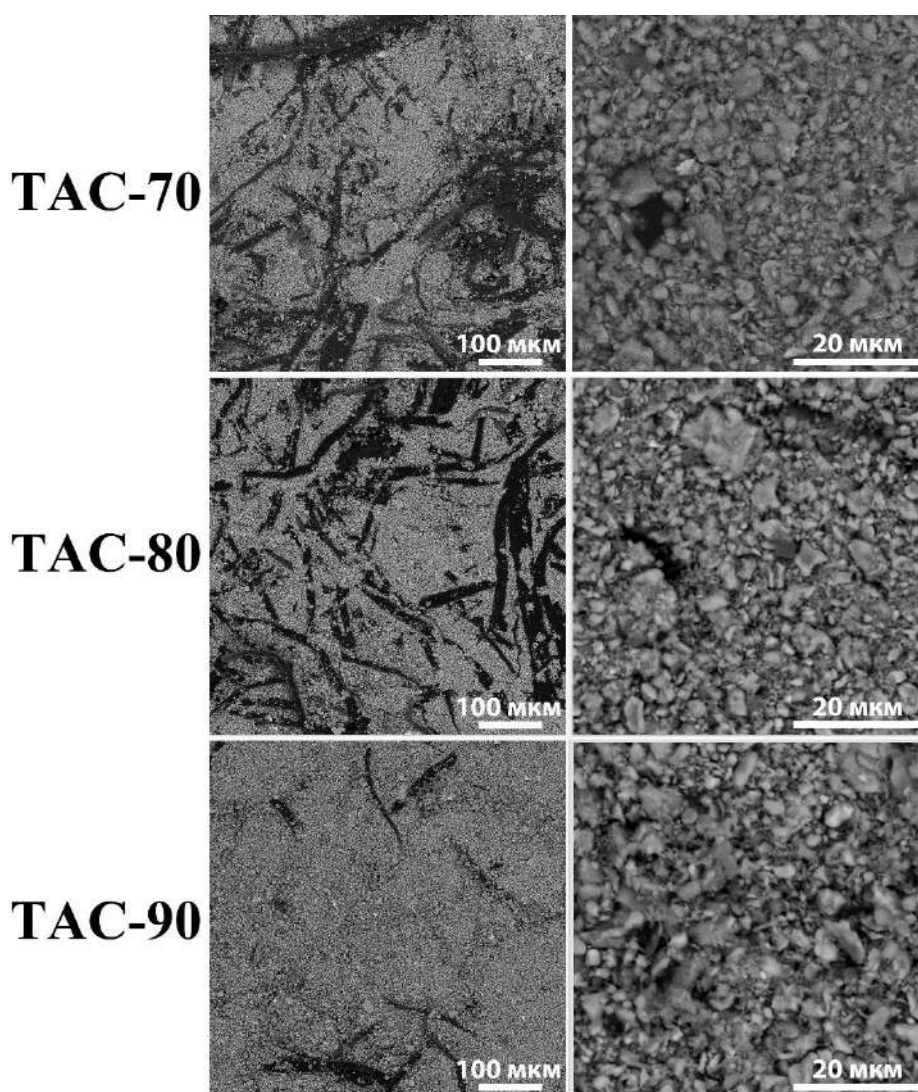


Рисунок 2.4 – СЭМ–изображение прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС) с долей порошкового наполнителя от 70 до 90 масс. %

При точечном анализе частиц порошка МАХ–фазы, было установлено, что его состав соответствует твёрдорастворной МАХ–фазе $Ti_3(Al_{0,75}Si_{0,25})C_2$, в

которой соотношение элементов Al/Si в составе А-слоя МАХ-фазы составляет примерно 3/1. Кроме того, в составе порошка встречаются мелкие частицы оксида алюминия, вероятно попавшие при измельчении порошка в мельницах на заводе изготовителя. Размер таких частиц не превышает (2–3) мкм.

2.2 Получение материалов на основе МАХ-фаз методом искрового плазменного спекания

Получение керамических материалов из прекерамических бумаг осуществлялось методом искрового плазменного спекания с использованием установки SPS 10-4 (GT Advanced Technologies, США). Внешний вид установки приведен на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Внешний вид установки искрового плазменного спекания SPS 10-4

Данная установка позволяет проводить спекание материалов в вакууме или инертной атмосфере при температуре до 2200 °С и нагрузке до 10 тонн. Более подробные характеристики установки приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные характеристики установки искрового плазменного спекания SPS 10-4 (Advanced Technologies)

Характеристика	Значение
Максимальная нагрузка	10 тонн
Максимальная температура спекания	2200 °С
Предельный уровень вакуума	0,1 Па
Используемые технологические газы	аргон/азот
Внутренние размеры камеры	304 × 342 × 355 мм ³
Источник питания	
Импульсный источник постоянного тока	4×1000 А, 10 В
Вакуумная система	
Насос	Пластинчато-роторный форвакуумный насос Pfeiffer DUO 20M
Контрольно-измерительные приборы и автоматика	
Контроллер	Eurotherm модель 2704
ПО	SpecView

В настоящей работе для спекания материалов использовались пресс-формы из высокопрочного графита марки С-7 (ЗАО «Виго Смит», г. Челябинск, РФ). Использовались матрицы с внутренним диаметром 12,7 мм (для анализа теплофизических свойств) и 20 мм (для всех остальных исследований). Высота графитовых пуансонов диаметрами 12,4 и 19,7 мм, соответственно, подбиралась исходя из высоты подготовленных заготовок для спекания. Для предотвращения взаимодействия спекаемого материала с пресс-формой и обеспечения хорошей проводимости между заготовкой и матрицей, а также пуансонами, прокладывалась графитовая бумага толщиной 100 мкм по 2 слоя сверху и снизу заготовки, и один слой толщиной 150 мкм внутри графитовой матрицы. Для уменьшения тепловых потерь и обеспечения однородного температурного поля внутри пресс-формы, внешнюю поверхность матрицы покрывали графитовым войлоком толщиной 8 мм. Далее готовую пресс-форму помещали в рабочую камеру установки ИПС. Все образцы спекались в вакууме, остаточное давление в камере установки перед началом процесса нагрева и спекания составляло не более 10 Па. Откачка осуществлялась форвакуумным пластинчато-роторным насосом DUO 20M (Pfeiffer, Германия). Контроль температуры образцов осуществлялся посредством оптического пирометра с диапазоном рабочих температур (400 – 3000) °С. Для проведения пирометрического контроля температуры в матрице

пресс-формы было выполнено глухое отверстие диаметром 2,5 мм и глубиной 5,9 мм.

Управление установкой осуществлялось через программное обеспечение SpecView, обеспечивающее автоматизированный процесс спекания материалов. Производилось задание условий и параметров спекания, включающих остаточное давление в камере, скорость нагрева, давление прессования, температуру спекания, длительность спекания и т.д. При достижении необходимого остаточного давления в камере (~ 10 Па) на пуансоны прикладывалась минимальная нагрузка (5 МПа), необходимая для обеспечения надежного контакта между токоведущими поршнями установки и пуансонами пресс-формы. Далее производилось включение генератора импульсного тока и постепенная подпрессовка заготовки до заданного давления. Скорость нагружения пуансонов составляла ~ 40 МПа/мин. Для всех спекаемых материалов длительность импульсов тока и их скважность составляли 25 и 5 мс, соответственно. После достижения заданной температуры проводилась изотермическая выдержка образцов под постоянным давлением прессования. На финальной стадии проводилось охлаждение спеченных образцов и снятие прикладываемого давления.

Регистрация параметров во всём процессе спекания проводилась контрольно-измерительным устройством Eurotherm. В работе осуществлялся анализ следующих параметров: давление в камере, ток через пресс-форму, давление прессования, температура спекания, перемещение верхнего пуансона. Последнее использовалось при расчёте линейной усадки материалов при спекании.

2.3 Методика получения композитов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз

Схематичное изображение получения композитных материалов из прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе МАХ–фаз

представлено на рисунке 2.6 и заключалась в следующем. На первоначальном этапе получали прекерамические бумаги с порошковым наполнителем из Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ согласно процедуре, описанной в разделе 2.1. В зависимости от доли порошкового наполнителя толщина листов прекерамической бумаги составила 85 мкм (60 масс. %), 150 мкм (70 масс. %), 200 мкм (80 масс. %) и 300 мкм (90 масс. %). На следующем этапе проводилась подготовка прекерамических бумаг для последующего ИПС. Из листов прекерамической бумаги вырезались диски диаметром 20 мм с использованием стальной просечки. Вырезанные диски укладывались в стопку и помещались в пресс-форму. После этого проводилось спекание полученной заготовки методом ИПС при заданных параметрах согласно процедуре, описанной в разделе 2.2.

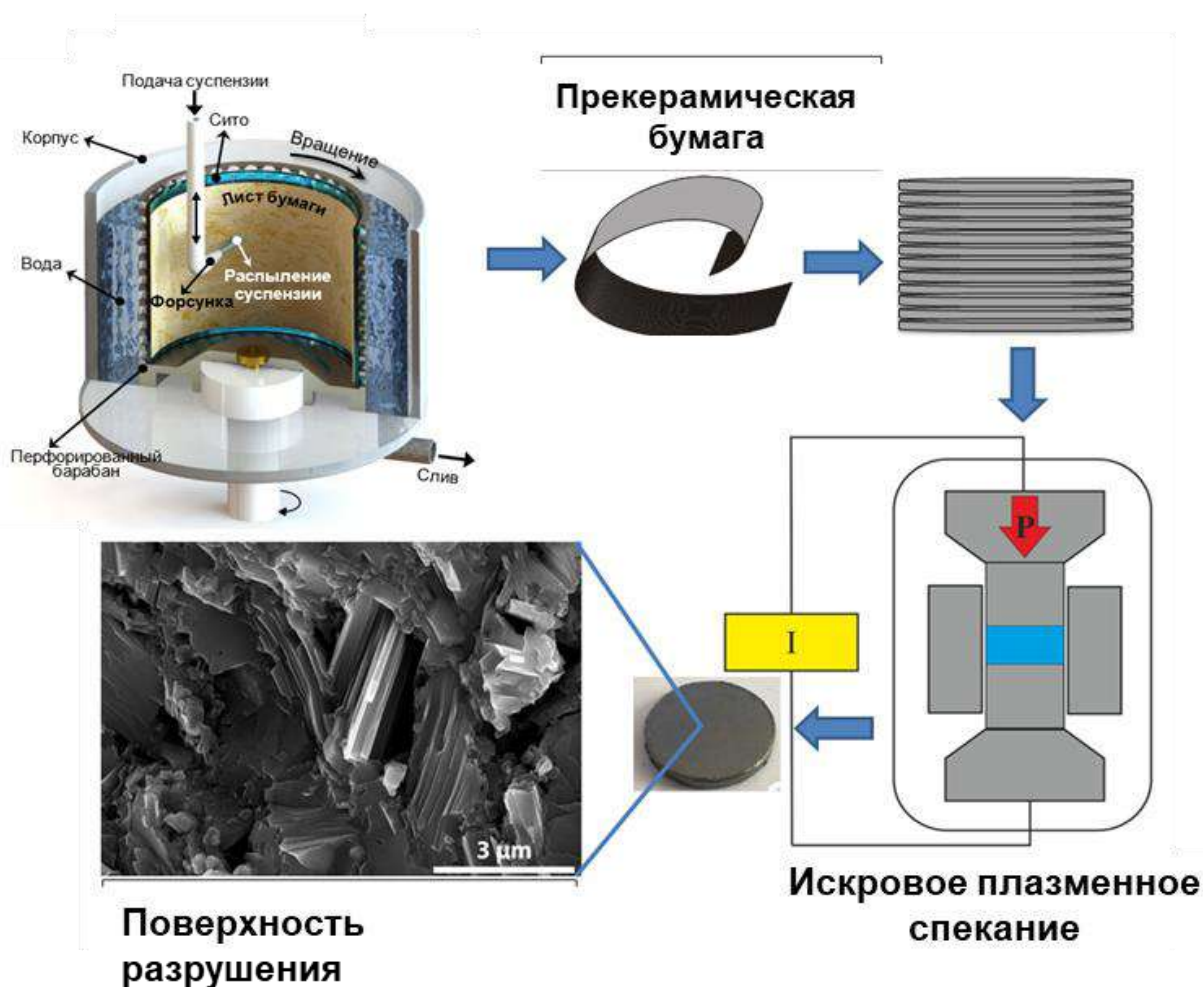


Рисунок 2.6 – Схема получения керамических композитов на основе МАХ-фаз из прекерамических бумаг

Для проведения исследований, направленных на оценку возможностей и установление закономерностей формирования композитных материалов на основе МАХ–фаз из прекерамических бумаг, были изготовлены образцы с однородным составом, с градиентом по составу и пористости, армированные непрерывными карбидокремниевыми волокнами и образцы ламинированных металл-керамических композитов.

2.3.1 Получение однородных композитов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз

Получение однородных по составу образцов осуществлялось с применением прекерамических бумаг одного состава и долей порошкового наполнителя 90 масс. % с общим количеством слоёв 24, что составило 7,2 мм по толщине заготовки. Параметры ИПС получения однородных композитов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Параметры ИПС керамических образцов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$

МАХ–фаза	Параметры ИПС			Образец
	Температура, °С	Давление, МПа	Время, мин	
Ti_3SiC_2	1100	50	10	TSC–90–1100
	1200	50	10	TSC–90–1200
	1300	50	10	TSC–90–1300
	1200	40	10	TSC–90–40
	1200	30	10	TSC–90–30
Ti_3AlC_2	1150	50	10	TAC–90–1150
	1250	50	10	TAC–90–1250
	1350	50	10	TAC–90–1350
	1150	40	10	TAC–90–40
	1150	30	10	TAC–90–30

2.3.2 Получение градиентных по составу композитов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз

Получения градиентных по составу материалов осуществлялось путём послойной укладки прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе МАХ–фаз $Ti_3Si(Al)C_2$ (TSC) и $Ti_3Al(Si)C_2$ (TAC). Соотношение Si/Al в А–слое МАХ–фаз было 9 и 0,33 для исходных порошков TSC и TAC, соответственно. Доля порошкового наполнителя в прекерамических бумагах составляла 90 масс. %. Три серии композитов с различной архитектурой слоёв были получены путём различной укладки прекерамических бумаг TSC и TAC, как показано на рисунке 2.7.

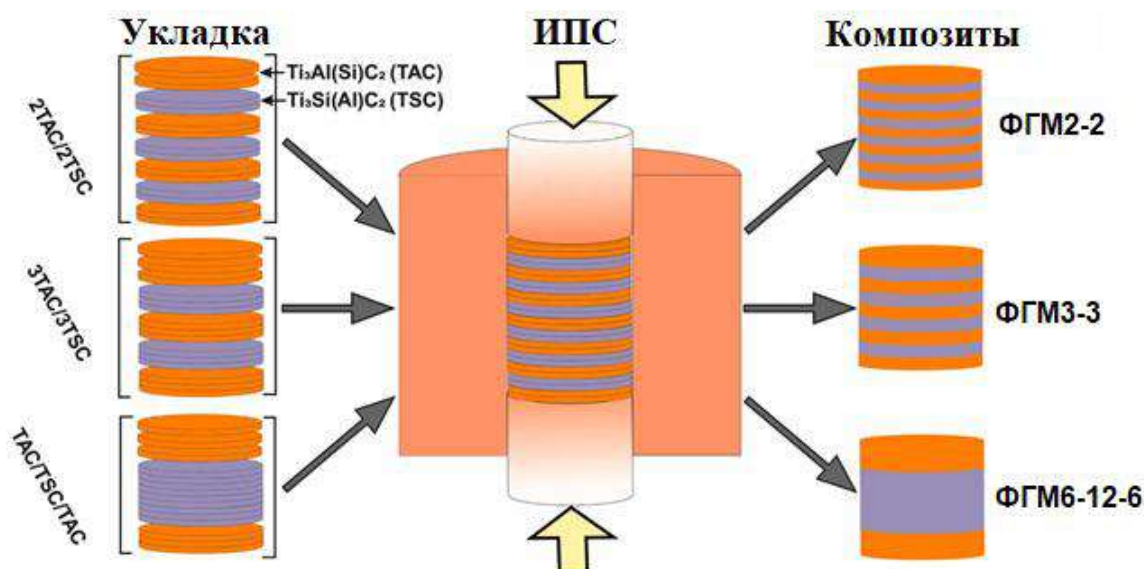


Рисунок 2.7 – Схема получения градиентных по составу керамических композитов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$

Общее количество листов прекерамической бумаги при получении градиентных по составу композитов составило 24, толщина отдельных слоёв – около 300 мкм. Порядок укладки прекерамических бумаг и параметры ИПС приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Наименования образцов, порядок укладки прекерамических бумаг и параметры спекания градиентных по составу образцов на основе МАХ–фаз

Образец	Прекерамическая бумага	Порядок укладки	Общее количество слоёв	Параметры ИПС
ФГМ2–2	TSC 90 масс. %, TAC 90 масс. %	(2TAC/2TSC) ₆	24	T = 1250 °C Скорость нагрева 180 °C/мин P = 50 МПа t = 5 мин
ФГМ3–3		(3TAC/3TSC) ₄		
ФГМ6–12–6		6TAC/12TSC/6TAC		

2.3.3 Получение градиентных по пористости композитов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз

Получение градиентных пористых материалов (ГПМ) осуществлялось путём подготовки многослойной заготовки из прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$. Для создания необходимого градиента пористости использовались различные схемы укладки слоёв.

В первой серии экспериментов осуществлялась укладка прекерамических бумаг долей порошкового наполнителя Ti_3SiC_2 от 60 до 90 масс. %. Изменение доли порошкового наполнителя в прекерамических бумагах производилось через каждые три слоя, соответственно, формируя многослойную композицию с соотношением 60/70/80/90 масс. % (далее образец ГПМ60–90), как представлено на рисунке 2.8. Подготовленная композиция помещалась в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 20 мм. Графитовая бумага прокладывалась по два слоя сверху и снизу заготовки, а также в один слой внутри графитовой матрицы. Спекание осуществлялось в вакууме при температуре 1200 °C, давлении 50 МПа в течение 10 мин. Скорость нагрева составляла 100 °C/мин. Спеченные при указанном режиме образцы представляли собой монолитные диски толщиной 2–3 мм.

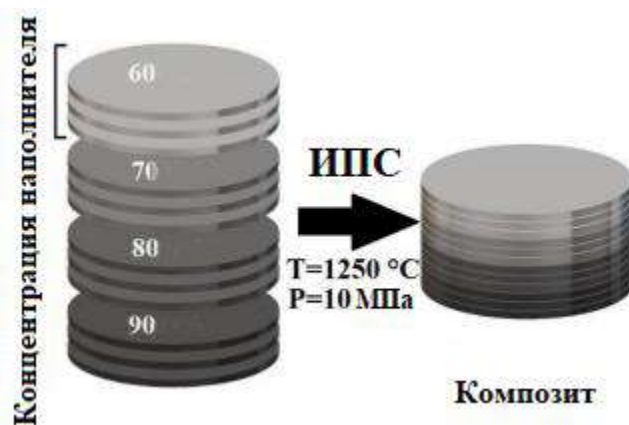


Рисунок 2.8 – Схема укладки слоёв при получении градиентных материалов с использованием прекерамических бумаг Ti_3SiC_2 с содержанием порошкового наполнителя 60, 70, 80 и 90 масс. % (ГПМ60–90)

Во второй серии экспериментов использовались 2 схемы укладки слоёв прекерамической бумаги $Ti_3Al(Si)C_2$ с целью создания структур с пористыми внешними и плотным внутренним слоями, а также с плотными внешними и пористым внутренним слоями. В первом случае во внешних слоях использовалась прекерамическая бумага с долей наполнителя 70 масс. %, во внутренних – 90 масс. % наполнителя (далее образец ГПМ70–90–70). Во втором случае во внешних слоях использовалась прекерамическая бумага с 90 масс. % наполнителя, во внутренних – 70 масс. % (далее образец ГПМ90–70–90). Использовалось по 8 слоёв прекерамической бумаги каждого состава. Общее количество слоёв составляло 24. Схема укладки приведена на рисунке 2.9. Толщина отдельных листов прекерамической бумаги с концентрацией наполнителя 70 масс. % составила 150 мкм, с концентрацией 90 масс. % – 300 мкм. Для спекания образцов использовались графитовые пресс-формы с внутренним диаметром 20 мм. Спекание осуществлялось в вакууме при температуре 1050 °С, давлении 10 МПа в течение 5 мин. Скорость нагрева составляла 100 °С/мин.

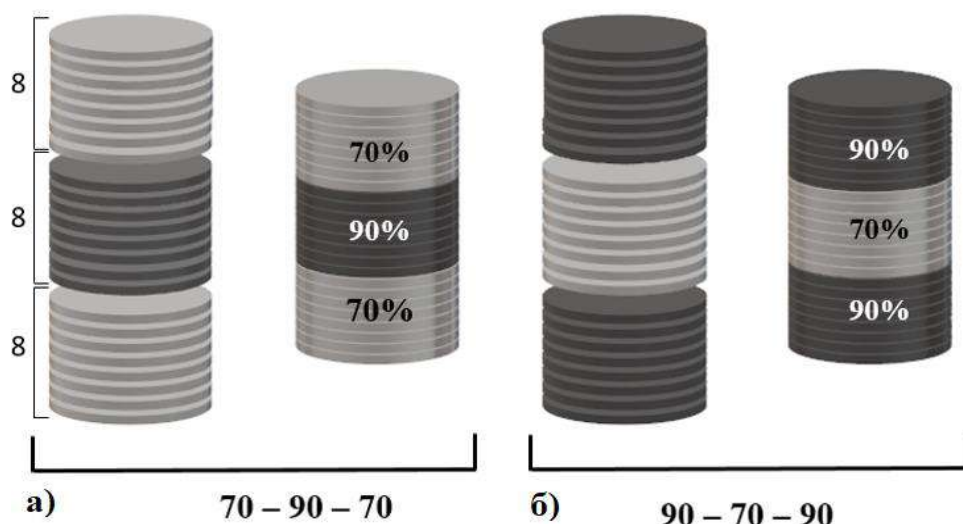


Рисунок 2.9 – Схема укладки листов прекерамической бумаги для спекания градиентных композитов на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$: ГПМ70–90–70 (а) и ГПМ90–70–90 (б)

2.4 Методика подготовки и получения композиционных материалов на основе SiC/Ti_3SiC_2 и $SiC/Ti_3Al(Si)C_2$, армированных непрерывными волокнами

При получении композиционных материалов, армированных карбидокремниевыми волокнами, в качестве исходного материала использовалась прекерамическая бумага с порошковым наполнителем из МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$, а также непрерывные волокна из карбида кремния. Прекерамическая бумага также изготавливалась на динамическом листоотливном аппарате D7 по методике, описанной в разделе 2.1. Толщина листов прекерамической бумаги составляла 300 мкм, а доля порошкового наполнителя 90 масс. %. Были подготовлены четыре серии образцов, детальные данные которых представлены в таблице 2.5 и на рисунке 2.10.

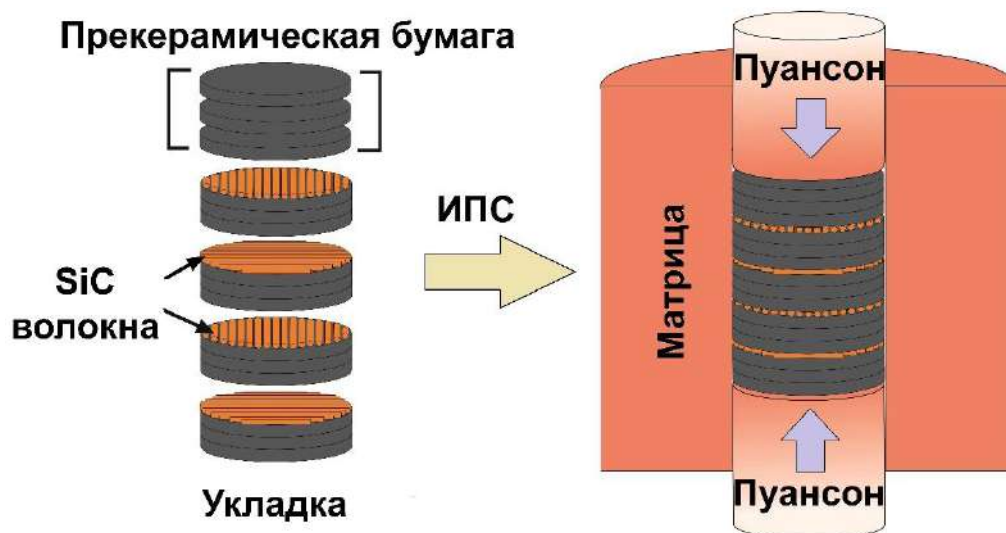


Рисунок 2.10 – Схема получения композиционных керамических материалов на основе $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ и $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ из прекерамических бумаг и покрытых (углеродом) и непокрытых волокон SiC

Для первой серии листы прекерамической бумаги с порошковым наполнителем на основе Ti_3SiC_2 и $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ укладывались в 12 слоёв диаметром 20 мм. Для второй серии между каждыми тремя слоями листов прекерамической бумаги с наполнителем Ti_3SiC_2 и помещались волокна из SiC с разными углами ориентировок (рис. 2.10). Между двумя соседними слоями волокон задавался угол 90° (образцы $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$) и $45^\circ/90^\circ/45^\circ$ ($\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2-45$). В третьей серии образцов использовалась прекерамическая бумага на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, а угол ориентации волокон между соседними слоями изменялся на 90° . Были рассмотрены два типа волокон: без защитного покрытия (образцы $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$) и с защитным покрытием из углерода толщиной ~ 4 мкм (образцы $\text{C}/\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$). В качестве армирующего материала использовались непрерывные волокна SiC (HI-NICALON, Nippon Carbon, Япония) с линейной плотностью около 0,21 г/м. Основные параметры, обозначения и состав образцов представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Обозначения образцов, состав прекерамических бумаг и параметры искрового плазменного спекания композиционных материалов на основе МАХ–фаз

Серия образцов	Наименование образца	Наличие защитного покрытия	Угол ориентировки волокон SiC, °	Параметры спекания
1	Ti ₃ SiC ₂	нет	нет волокон	Т = 1250 °С Р = 50 МПа t = 5 мин среда: вакуум
	Ti ₃ Al(Si)C ₂			
2	SiC/Ti ₃ SiC ₂	нет	90	
	SiC/Ti ₃ SiC ₂ -45		45/90/45	
3	SiC/Ti ₃ Al(Si)C ₂	нет	90	
	C/SiC/Ti ₃ Al(Si)C ₂	да	90	

Разработанная в настоящей работе методика также успешно применялась для получения из прекерамических бумаг композиционных материалов на основе SiC/SiC, обладающих повышенными механическими характеристиками и стойкостью к радиационным повреждениям [169–171].

Для снижения возможной реакции волокон SiC с керамической матрицей на основе МАХ–фаз проводилось нанесение углеродного покрытия методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) на исследовательской установке в Научно-производственной лаборатории Импульсно-пучковых, электроразрядных и плазменных технологий ТПУ [172]. Детальное изображение пучка карбидокремниевых волокон и отдельного волокна с защитным покрытием из углерода приведено на рисунке 2.11. По данным ЭДС покрытие представляло собой чистый углерод, а его толщина составляла ~4 мкм. Средний диаметр волокон SiC составлял 10 мкм.

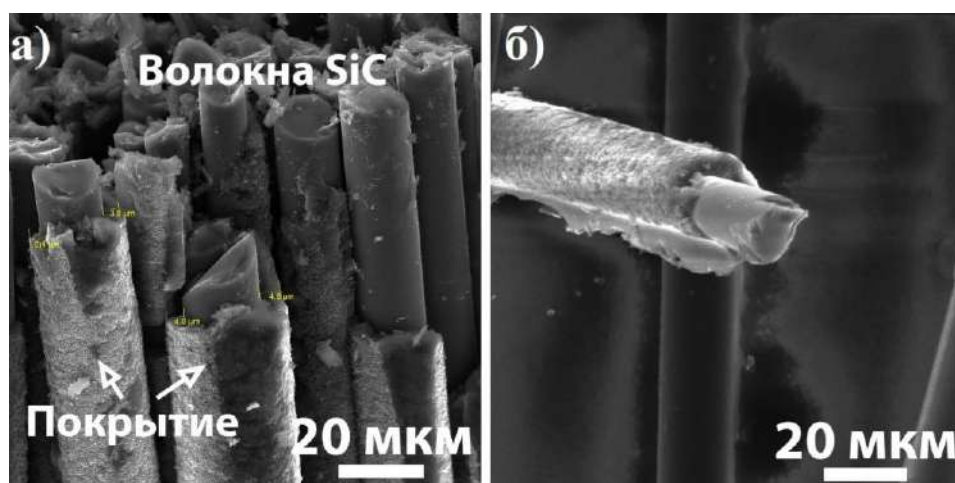


Рисунок 2.11 – СЭМ–изображения волокон SiC с защитным углеродным покрытием, полученным методом химического осаждения из паровой фазы: пучок волокон (а) и отдельное волокно (б)

2.5 Методика подготовки и получения композиционных металл-керамических материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ-фаз и фольг тугоплавких металлов

Композиционные металл-керамические материалы представляют собой многослойные (ламинированные) структуры, состоящие из слоёв прекерамической бумаги с порошковым наполнителем МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ и металлической фольги Nb чистотой 99,95 %. Толщины исходных прекерамической бумаги и Nb фольги составляли 300 и 100 мкм, соответственно. Различной укладкой прекерамической бумаги и ниобиевой фольги было сформировано три варианта архитектуры композитов (различная толщина металлического слоя из ниобия по отношению к слою из прекерамических бумаг): 1/1; 1/2; 1/3, схема которых представлены на рисунке 2.12. Режимы спекания ламинированных композитов были подобраны таким образом, чтобы была обеспечена высокая плотность композитов с минимальным разложением МАХ-фазы в процессе спекания. Температура спекания составила 1250 °С, время выдержки 5 мин, давление 50 МПа и скорость нагрева 100 °С/мин.

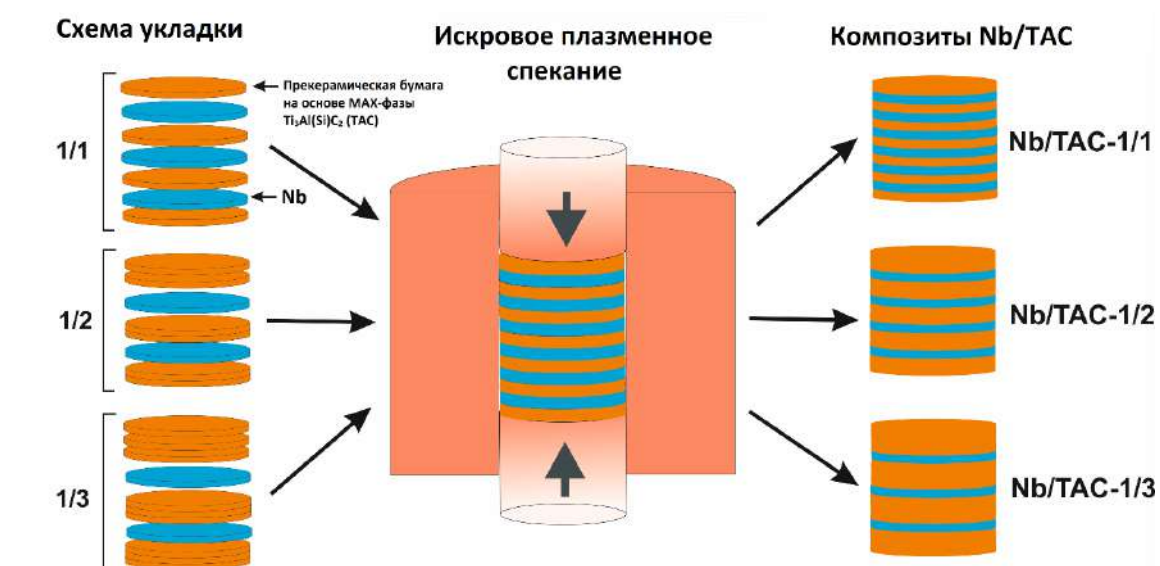


Рисунок 2.12 – Схемы укладки и получения образцов ламинированных композитов Nb/TAC из предварительно подготовленных прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ и фольг Nb

Для испытаний на изгиб были подготовлены монолитные образцы $Ti_3Al(Si)C_2$ при тех же условиях, что и образцы ламинированных композитов.

2.6 Подготовка материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз для исследований

Спеченные методом ИПС керамические материалы представляют собой плотные монолитные диски диаметром 20 мм, поверхность которых покрыта графитовой оболочкой. С целью удаления графитовой бумаги и снижения шероховатости поверхности, образцы на основе МАХ–фаз подвергались механической обработке карбидокремниевыми бумагами с маркировками по ISO от 600 до 4000, а также алмазными суспензиями с размером частиц до 6 мкм с использованием шлифовальной машины MP-1S (Laizhou Lyric Testing Equipment Co, Ltd., Китай). Образцы промывались в ультразвуковой ванне с ацетоном в течение 15 мин.

Для проведения механических и микроструктурных исследований методами сканирующей электронной микроскопии поверхность образцов полировалась с использованием алмазных суспензий (до 6 мкм). Для выявления и анализа зёрненной структуры поверхность образцов подвергалась химическому травлению раствором $HF:HNO_3:H_2O$ (1:2:3) при комнатной температуре в течение 1-2 мин.

Пробоподготовку образцов для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии осуществляли методом ионного утонения на установке Ion Slicer EM-09100 IS (Jeol, Япония). Предварительная пробоподготовка для Ion Slicer заключалась в изготовлении образца размерами 2,8 мм×0,50 мм×0,1 мм, который затем закрывался с тонкого широкого конца специальной защитной лентой и утонялся пучком ионов аргона. Энергия пучка не превышала 8 кэВ, а угол падения – 6° по отношению к наибольшей грани образца. Это позволяло минимизировать радиационные

повреждения и тем самым сохранить исходные структуру и фазовый состав образца.

2.7 Структурно-фазовые исследования материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз

Анализ микроструктуры и элементного состава осуществлялся методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась на приборе Vega 3 (TESCAN, Чехия), оснащённом приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Съёмка осуществлялась при ускоряющем напряжении 20 кВ в режимах с использованием детекторов обратно отраженных электронов и вторичных электронов.

Исследование тонкой структуры образцов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводилось на приборе JEM–2100F (Jeol, Япония) с термополевой пушкой Шоттки. Яркий электронный пучок диаметром менее нанометра позволяет проводить анализ образцов с субнанометровым разрешением и высокой чувствительностью.

Исследование структуры проводили следующими методами:

- получение светлопольных (СП) изображений структуры;
- дифракция в выбранной области отдельных структурных элементов;
- получение тёмнопольных (ТП) изображений;
- просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР);
- сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) и энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС) на EX-24063JGT.

Идентифицирование электронограмм проводился с использованием программного обеспечения Digital Micrograph (Gatan Inc., Япония) и кристаллографической базы данных ICDD PDF-4+.

Исследование фазового состава и кристаллической структуры образцов проводилось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре XRD 7000S (Shimadzu, Япония) в геометрии Брэгга-Брентано при напряжении 40 кВ, токе 30 мА и длине волны 1,5410 Å (Cu-K_α). Рентгеноструктурный анализ был проведён на поперечном сечении образцов. Для идентификации фаз использовалась база данных PDF4+ 2021 и программное обеспечение SLeve (ICDD, США). Были использованы следующие PDF-карты: Ti₃SiC₂ (#00-059-0189), TiC (#00-031-1400), TiSi₂ (#03-065-2522), Ti₃AlC₂ (#04-012-0632) и Al₂O₃ (#00-046-1212), Nb (#00-034-0370). Фазовый состав и параметры решетки были рассчитаны методом Ритвельда.

Структурно-фазовые исследования с разрешением по времени (*in situ*) проводились для оценки термической стабильности композитов на основе МАХ-фаз. *In situ* дифракционные измерения проводились на станции «Прецизионная дифрактометрия II» Института ядерной физики СО РАН на канале № 6 синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3. Исследования фазовых превращений при линейном нагреве проводились с использованием высокотемпературной камеры НТК 2000N (Anton Paar, Австрия). В качестве нагревателя была использована платиновая пластина, нагрев которой осуществлялся резистивным методом. При дифракционных измерениях в вакууме камера откачивалась до остаточного давления 10⁻³ Па. Нагрев исследуемых композитов от комнатной температуры до 1500 °С осуществлялся в 2 этапа. На первом этапе (25–800 °С) скорость нагрева составляла 20 °С/мин, на втором (800–1500 °С) – 5 °С/мин. Далее образцы выдерживали при температуре 1500 °С в течение 30 минут. Регистрация дифрактограмм осуществлялась широкоугольным детектором ОД-3М (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Время экспозиции каждой дифрактограммы составляло 1 мин/кадр.

Для изучения процессов, протекающих при термообработке прекерамических бумаг, осуществлялся термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Измерения

проводились на приборе Netzsch 449F3 TG/DSC. Нагрев осуществлялся в атмосфере аргона от 40 до 1000 °С со скоростью 20 °С /мин. В качестве образцов были использованы прекерамические бумаги с наполнителем из Ti_3SiC_2 .

Макроструктуру и дефекты в спеченных композиционных материалах исследовали методом рентгеновской компьютерной томографии (КТ) на установке «Орел-МТ» (ТПУ, Томск, Россия). Комплекс КТ оснащен рентгеновской трубкой XWT-160-TC (X-RAY WorX GmbH, Garbsen, Германия), рентгеновским детектором PaxScan-2520V (Varian, Palo Alto, CA, США) и системой позиционного управления. Параметры сканирования были следующими: ток 27 мкА, напряжение 130 кВ, число проекций 1200.

2.8 Измерение физико-механических свойств полученных материалов

2.8.1 Измерение плотности и пористости

Измерение кажущейся плотности и открытой пористости синтезированных материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз осуществлялось методом гидростатического взвешивания, согласно ГОСТ 24409–80 [173] с использованием аналитических весов ME 235 S (Sartorius, Германия). Предварительно для испытаний образцы полученных материалов были насыщены жидкостью – керасином с последующим вакуумированием в вакуумном посту в течение 15–20 минут каждый для полного удаления воздуха с поверхности и заполнения открытых пор жидкостью. Измерение состояло из трёхкратного взвешивания сухих образцов и насыщенных керасином на воздухе при 20 °С. Для определения плотности использовалось соотношение (2.1), а открытой пористости соотношение (2.2):

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_k}{(m_a - m_k)} \quad (2.1)$$

где m – масса сухого образца на воздухе, m_k – масса образца, насыщенного в керосине, m_a – масса насыщенного керосином образца на воздухе, ρ_k – плотность керосина. Плотность керосина измерялась ареометром АНТ2.

$$П = \frac{(m_a - m)}{(m - m_k)} \cdot 100\%. \quad (2.2)$$

Водопоглощение рассчитывалось по соотношению (2.3):

$$W = \frac{(m_a - m)}{m} \cdot 100\%. \quad (2.3)$$

2.8.2 Измерения твёрдости

Микротвёрдость изготовленных образцов была определена на микротвёрдомере КВ 30S (Pruftechnik, Германия) методом Виккерса. Твёрдость монолитных образцов на основе МАХ-фаз измерялась на полированной поверхности при нагрузке 29,4 Н, а твёрдость ламинированных образцов определялась при нагрузке 0,98 Н для слоёв Nb и 9,8 Н для керамических слоёв на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС). Время выдержки при индентациях составляло 15 с. При измерении твёрдости индентирование проводилось вдоль поперечного шлифа исследуемых образцов. Средние значения твёрдости были рассчитаны по не менее десяти индентациям, которые были сделаны в каждом слое композита. Анализ механических свойств в реакционных слоях композитов был выполнен методом наноиндентирования с использованием нанотвёрдомера ННТ-2 (CSM Instruments, Швейцария). Нагрузка на индентор составляла 30 мН. Перед измерением твёрдости поверхность образцов была отполирована алмазной пастой (1 мкм). Твёрдость и модуль Юнга рассчитывались по методу Оливера-Фарра [174].

2.8.3 Прочность при изгибе

Оценка прочности при изгибе изготовленных композитных материалов на основе МАХ–фаз осуществлялась двумя методами: трёхточечным методом и small punch test (SPT). Оба испытания на изгиб проводились с использованием испытательной машины А1-7000М (GOTECH, Тайвань). Для механических испытаний методом трёхточечного изгиба были подготовлены образцы прямоугольного сечения (балки) длиной 18 мм, шириной 2 мм и толщиной 1,7 мм. Расстояние между опорами составляло 16 мм, а скорость траверсы – 0,5 мм/мин. Перед изгибом поверхности образцов были отполированы алмазной пастой (6 мкм). Все расчёты были проведены в соответствии со стандартом ГОСТ Р 56810-2015 для испытаний на трёхточечный изгиб [175].

Для оценки напряжения при изгибе было использовано следующее уравнение (2.4):

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2}, \quad (2.4)$$

где P – приложенная нагрузка (в Н), L – расстояние между опорами (в мм), b – ширина балки (в мм), d – толщина балки (в мм). Для расчёта относительной деформации было использовано уравнение (2.5):

$$\varepsilon = \frac{6Dd}{L^2}, \quad (2.5)$$

где D – прогиб в середине пролета балки (в мм), d – толщина балки (в мм), L – расстояние между опорами (в мм).

Для механических испытаний методом SPT были подготовлены образцы в форме диска диаметром 7,9 мм и толщиной не более 0,7 мм. Для оценки максимального напряжения на нагруженной поверхности образца при разрушении методом SPT использовалось следующее эмпирическое уравнение (2.6) [176]:

$$\sigma_{max} = \frac{F}{t^2} \left\{ (1 + \nu) \left[0,485 \ln \left(\frac{R_d}{t} \right) + 0,52 \right] + 0,48 \right\}, \quad (2.6)$$

где F – нагрузка при разрушении, t – толщина круглых образцов, ν – коэффициент Пуассона измеряемого материала, R_d – радиус образца. Замещающими параметрами в данной работе были $\nu = 0,19$ и $R_d = 3,95$ мм.

Высокотемпературные механические испытания при трёхточечном изгибе проводились на испытательной машине LFM-125 (Walter&Bai AG, Швейцария), оснащенной высокотемпературной муфельной печью. Использовались высокотемпературные оснастки из диоксида циркония. Температура при испытаниях поддерживалась постоянной и составляла 800 и 1000 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин. Скорость перемещения траверсы составляла 0,1 мм/мин.

Модуль упругости при поперечном изгибе E_{II}^{Π} определялся согласно соотношению (2.7):

$$E_{II}^{\Pi} = \frac{L^3 m}{4bh^3}, \quad (2.7)$$

где m – тангенс угла наклона касательной к первоначальному линейному участку диаграммы деформирования образца к оси деформаций.

2.8.4 Испытания на трещиностойкость

Испытания на трещиностойкость проводились двумя методами: при индентировании и при трёхточечном изгибе. Измерение трещиностойкости однородных по составу образцов проводилось при индентировании методом Виккерса. Осуществлялось прямое измерение длин трещин, образовавшихся после индентации, при 800-кратном увеличении на сканирующем электронном микроскопе. Расчёт значения трещиностойкости производился согласно выражению (2.8) [177]:

$$K_{1c} = 0,016 \cdot (E/HV)^{0,5} (P/c^{1,5}), \quad (2.8)$$

где E – модуль упругости, HV – значение твёрдости по Виккерсу, P – нагрузка при индентации, c – длина трещины.

Трещиностойкость (вязкость разрушения) композитов на основе МАХ–фаз была определена при кратковременных статических нагрузках методом трёхточечного изгиба на образцах с центральным надрезом на установке А1-7000М (GOTECH, Тайвань). Образцы имели прямоугольную форму с размерами 18×2×2,9 мм³. Центральный надрез был нанесен методом проволочной электроэрозионной резки, ширина надреза составляла 200 мкм, глубина 950 мкм. Расстояние между нижними опорами составило 16 мм, скорость траверсы составляла 0,05 мм/мин. Расчёты трещиностойкости проводились согласно стандарту ISO 15732 по соотношениям (2.9) и (2.10):

$$K_{Ic} = \frac{PS}{BW^{3/2}} \left[\frac{3}{2} \left(\frac{a}{W} \right)^{1/2} Y \left(\frac{a}{W} \right) \right], \quad (2.9)$$

$$Y \left(\frac{a}{W} \right) = \frac{1.99 - \frac{a}{W} \left(1 - \frac{a}{W} \right) \left[2.15 - 3.93 \left(\frac{a}{W} \right) + 2.7 \left(\frac{a}{W} \right)^2 \right]}{\left(1 + 2 \frac{a}{W} \right) \left(1 - \frac{a}{W} \right)^{3/2}}, \quad (2.10)$$

где P – максимальная нагрузка в ходе испытаний, S – расстояние между нижними опорами, B – ширина образца, W – высота образца, a – глубина надреза.

Работа разрушения была определена по формуле (2.11) [178, 179]:

$$\gamma_{WOF} = \frac{1}{2A} \int P d\delta \quad (2.11)$$

где A – площадь поперечного сечения образца, $\int P d\delta$ – площадь под кривой на графике нагрузка–перемещение.

2.9 Высокотемпературные коррозионные испытания

Коррозионная стойкость однородных и градиентных по составу материалов на основе МАХ–фаз оценивалась по результатам высокотемпературного окисления на воздухе при температуре 1300 °С в течение 5 ч. Температура окисления металл-керамических композитов Nb/МАХ варьировалась в диапазоне от 800 до 1300 °С, время окисления составляло 2 ч. Для всех испытаний использовалась высокотемпературная печь STG-100-17 (SAFTherm, Китай). Образцы диаметром 20 мм и толщиной

1,4 мм помещались в корундовый тигель, в котором они нагревались до заданной температуры со скоростью 6 °С/мин. Затем образцы подвергались изотермическому окислению и охлаждались до комнатной температуры со скоростью 8–10 °С/мин. Все испытания на окисление проводились при нормальном атмосферном давлении. Температура окисления контролировалась термопарой, расположенной вблизи образца. Коррозионный привес при окислении оценивали с помощью аналитических весов CP124 S (Sartorius AG, Геттинген, Германия) с точностью 10^{-4} г. После высокотемпературных испытаний образцы разрезались методом электроэрозионной резки. Далее подготавливался поперечный шлиф путём шлифовки и полировки. Анализ формирующихся оксидных слоёв проводился методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

2.10 Экспериментальные измерения теплофизических свойств композитных материалов

Были измерены теплофизические свойства однородных композитов ТАС, полученных из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, и ламинированных металл-керамических композитов Nb/ТАС, полученных из прекерамических бумаг и металлических фольг ниобия. Измерения теплофизических характеристик (коэффициент температуропроводности, коэффициент теплопроводности и удельная теплоёмкость) осуществлялись на установке DLF-1200 (TA Instruments, США) методом лазерной вспышки в диапазоне температур от 100 до 800 °С в среде азота. Образцы для измерений представляли собой цилиндры с диаметром 12,7 мм и высотой 3 мм. Перед измерениями производилась пробоподготовка образцов: шлифовка образцов с использованием шлифовальной бумаги SiC и последующая полировка с использованием полировальных тканей и соответствующих алмазных суспензий (до 1 мкм) с помощью шлифовально-полировального станка

Forcipol 1V. Для снижения потерь на отражения лазерного излучения наносился тонкий слой графитового аэрозоля («GRAPHITE 200», Cramolin, Германия), который полностью высушивался до загрузки образцов в установку.

2.11 Математическое моделирование нагрева и прогнозирование теплофизических свойств ламинированных металл-керамических композитов

Использование конструкционных материалов для применения в условиях повышенных температур требует знания и прогнозирования их теплофизических свойств. В случае ламинированных композитов, задача определения их теплофизических свойств усложняется тем, что в их состав входят материалы с различными теплофизическими свойствами. Для возможности оценки теплофизических свойств ламинированных композитов были разработаны модели, позволяющие проводить расчёт распределения температуры в композитах при их нагреве, времени выхода на стационарный температурный режим, а также определения теплофизических свойств (теплопроводность, теплоёмкость, температуропроводность) композитов в зависимости от их архитектуры и общей толщины.

2.11.1 Постановка задачи прогрева с выходом на стационарный режим типичного образца ламинированного композита

Физическая модель

В качестве объекта исследования задавался ламинированный композит, включающий заданное количество (от 10 до 240) чередующихся металлических (Nb) и керамических (ТАС) слоёв (рис. 2.13). Первым слоем являлся слой керамики. Толщина всех слоёв одного материала была одинакова в пределах одного расчёта. Толщины пластин каждого материала

варьировалась, обеспечивая заданное соотношение керамики и металла в композите. Соотношение толщин индивидуальных слоёв ТАС/Nb варьировалось от 0,1 до 10. В качестве источника энергии была рассмотрена газовая (воздушная среда, коэффициент теплоотдачи $k = 40 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$) с заданной температурой $T_e = 1573 \text{ К}$, воздействующая на одну из поверхностей ламинированного композита (на внешний керамический слой). В результате конвективной теплопередачи происходил прогрев поверхностного керамического слоя. Теплота отводится путём теплопередачи от нагреваемого внешнего слоя композита вглубь материала, имеющего начальную температуру $T_0 = 300 \text{ К}$.

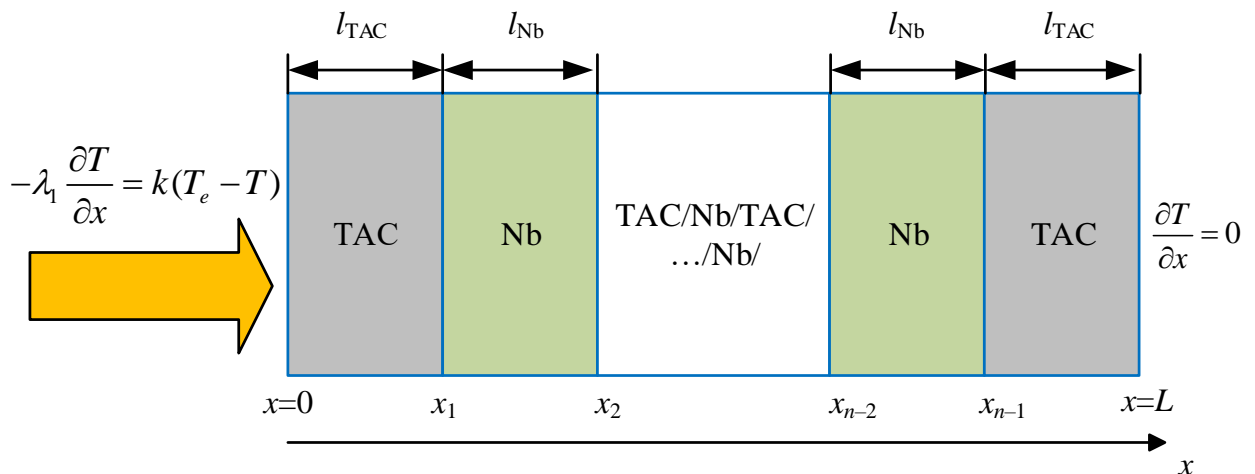


Рисунок 2.13 – Схема области решения задачи теплопередачи для многослойного металлокерамического ламинированного композита

Теплофизические свойства многослойных металл-керамических ламинированных композитов были заданы послойно с учётом зависимости от температуры (табл. 2.6). При расчёте использовались температурные зависимости изменения теплофизических свойств для слоёв ниобия из [180], для керамического композита ТАС – на основе полученных экспериментальных данных.

Таблица 2.6 – Теплофизические свойства материалов в зависимости от температуры

Материал	Плотность, кг/м ³	Теплоёмкость (T в К), Дж/(кг·К)	Теплопроводность (T в К), Вт/(м·К)
ТАС	4400	15,2 при $T < 373$ К $-392,9 \cdot \exp(-(T-273)/308,2) + 913,3$ при $T \geq 373$ К	635 при $T < 373$ К $-4,74 \cdot \exp(-(T-273)/562,7) + 19,16$ при $T \geq 373$ К
Nb	8570	53,5 при $T < 373$ К $256,5 \cdot \exp(0,0002 \cdot T)$ при $T \geq 373$ К	254 при $T < 373$ К $-3 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,018 \cdot T + 47,85$ при $T \geq 373$ К

Математическая модель

Нестационарный перенос теплоты в области решения задачи (рис. 2.13) описывается уравнением Фурье–Кирхгофа, устанавливающим связь между временным и пространственным изменением температуры в любой точке тела:

$$\rho_i c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_i(T) \frac{\partial T_i}{\partial x} \right), 0 < x < L, \quad (2.12)$$

где ρ – плотность материала (кг/м³), c – удельная теплоёмкость (Дж/(кг·К)), λ – коэффициент теплопроводности (Вт/(м·К)), i – обозначение материала: $i=1$ – ТАС; $i=2$ – Nb.

Начальные и граничные условия (ГУ) следующие:

$$t = 0: T = T_0, 0 \leq x \leq L; \quad (2.13)$$

$$\begin{cases} x = 0: -\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} = k(T_e - T), t > 0; \\ x = L: \frac{\partial T}{\partial x} = 0, t > 0, \end{cases} \quad (2.14)$$

где T_e – температура окружающей среды (К), k – коэффициент теплоотдачи (Вт/(м²·К)).

$$x = x_j: -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}, T_1 = T_2, j = 1 \dots (n - 1), t > 0 \quad (2.15)$$

где n – количество слоёв в композите, x_j – координата границы между пластинами материалов.

Для решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими начальными и граничными условиями разработан алгоритм (рис. 2.14), основанный на применении группы численных методов: конечных разностей, локально-одномерного, итераций и прогонки с использованием неявной

четырёхточечной разностной схемы [181]. Условием останова расчёта являлось условие достижения температурным полем композита стационарного состояния. Стационарным считалось состояние, при котором температура на правой границе (рис. 2.13) между последовательными шагами по времени изменялась не более чем на 0,01 %.

Верификация разработанных математической модели, алгоритма численного решения (рис. 2.14) и оценка достоверности результатов численного моделирования выполнены проверкой консервативности используемой разностной схемы. Погрешность выполнения закона сохранения энергии в области решения задачи теплопередачи (рис. 2.13) вычислялась на каждом шаге по времени. При варьировании в достаточно широких диапазонах значений шага по пространственной координате ($\Delta x=0,1-1$ мкм) и шага по времени ($\Delta t=0,01-100$ мс) установлено, что относительно небольшая погрешность выполнения баланса энергии (интегральное значение не превышало 2,4 %) в рассматриваемой системе (рис. 2.13) наряду с малыми вычислительными затратами по определению характеристик достигается при шагах $\Delta x=1$ мкм и $\Delta t=1$ мс.

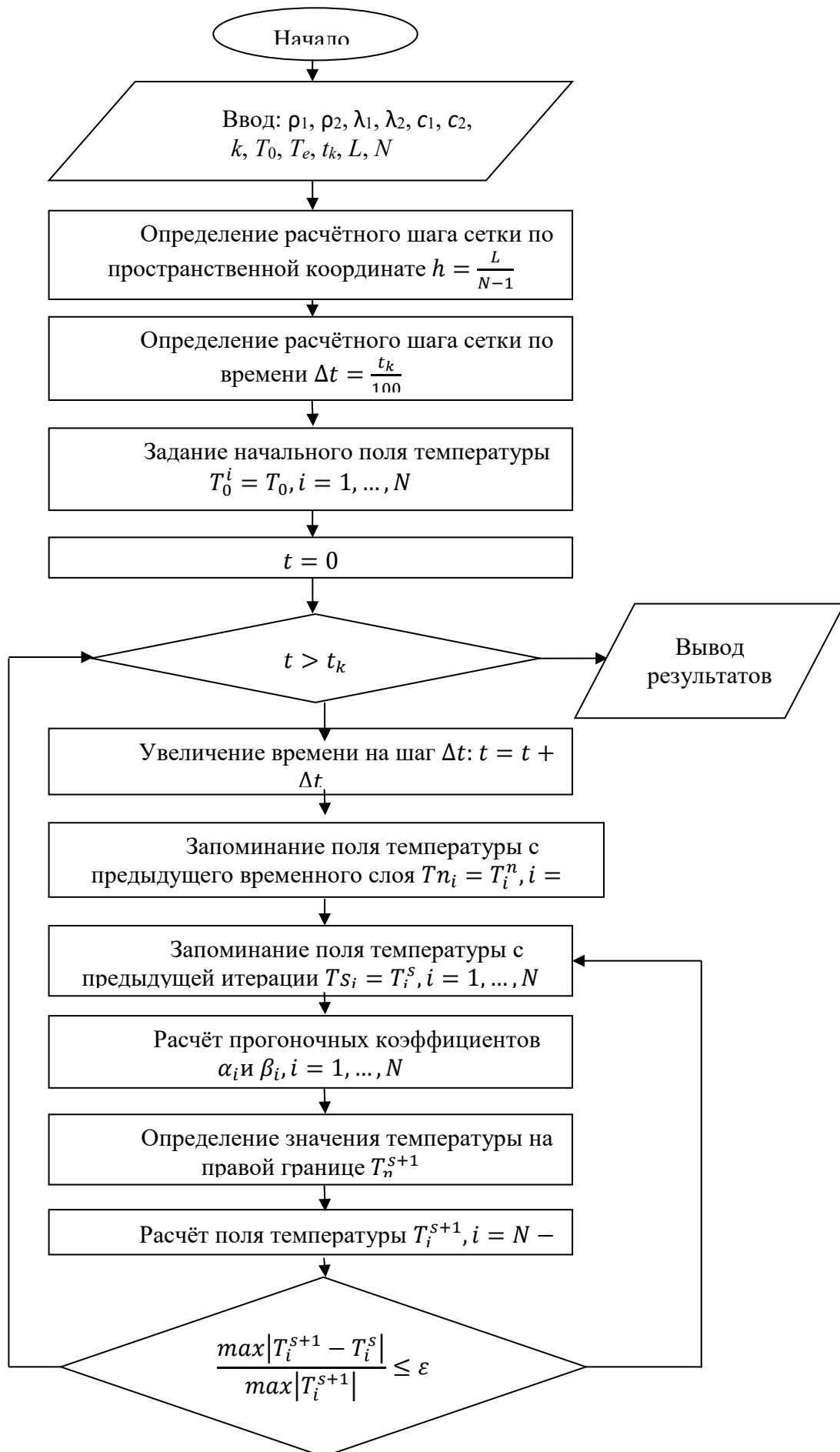


Рисунок 2.14 – Блок–схема алгоритма решения задачи методом конечных разностей

Оценка применимости эффективных значений теплофизических свойств композитного материала при расчёте характеристик процесса теплопередачи

Учитывая перспективу численного моделирования процессов теплопередачи для композитов, содержащих большое количество слоёв (сотни и тысячи), была рассмотрена задача снижения требований к вычислительным ресурсам и времени расчёта. Для решения этой задачи были рассмотрены 3 способа задания эффективных значений теплофизических свойств и оценена сходимость результатов численного моделирования.

1. Расчёт эффективных теплофизических свойств ламинированных композитов методом аддитивности с учётом их зависимости от температуры.

Для задания теплофизических свойств слоистых металл-керамических композитов применялись эффективные значения теплопроводности, теплоёмкости, плотности и температуропроводности. Данный подход не учитывает гетерогенную структуру композита (отдельные слои), а предполагает использование свойств, усреднённых по всему его объёму. Расчёты теплофизических свойств слоистых металл-керамических композитов могут быть проведены с применением аддитивного подхода, в рамках которого рассчитываются эффективные теплофизические характеристики на основе теоретических или экспериментальных данных о свойствах индивидуальных слоёв материала.

При аддитивном подходе определяются эффективные значения теплофизических параметров материала, включающие теплопроводность, теплоёмкость, температуропроводность.

Эффективный коэффициент теплопроводности ($\lambda_{эф}$) определяется как:

$$\lambda_{эф} = \frac{1}{\frac{\omega_{Nb}}{\lambda_{TAC}} + \frac{\omega_{TAC}}{\lambda_{Nb}}} \quad (2.16)$$

где ω_{Nb} и ω_{TAC} – относительные доли Nb и TAC в композите, определяемые с учётом вклада компонентов в объём композита ($\omega_{Nb} + \omega_{TAC} = 1$); λ_{Nb} и λ_{TAC} – коэффициенты теплопроводности Nb и TAC (Вт/(м²·К)).

Эффективное значение удельной теплоёмкости ($c_{эф}$) композита можно определить по следующему соотношению:

$$c_{эф} = \omega_{ТАС} \cdot c_{ТАС} + \omega_{Nb} \cdot c_{Nb} \quad (2.17)$$

где c_{Nb} и $c_{ТАС}$ – удельные теплоёмкости Nb и ТАС (Дж/(кг·К)).

Тогда эффективное значение плотности ($\rho_{эф}$) композита можно найти, используя следующее соотношение:

$$\rho_{эф} = \omega_{ТАС} \cdot \rho_{ТАС} + \omega_{Nb} \cdot \rho_{Nb} \quad (2.18)$$

где ρ_{Nb} и $\rho_{ТАС}$ – плотность Nb и ТАС (кг/м³).

В качестве исходных данных использовались теплофизические свойства индивидуальных слоёв ламинированных композитов с учётом температурной зависимости (табл. 2.6) в каждой точке температурного диапазона от 373 К и выше. Далее зависимости теплофизических свойств от температуры аппроксимировались квадратичной функцией (табл. 2.7). Свойства материалов при температурах ниже 373 К принимали постоянные значения, соответствующие значениям при температуре 373 К.

Таблица 2.7 – Значения эффективных теплофизических свойств композита (31 слой, соотношение ТАС/Nb=1) в зависимости от температуры, рассчитанные на основе свойства аддитивности компонентов

Плотность, кг/м ³	Теплоёмкость (T в К), Дж/(кг·К)	Теплопроводность (T в К), Вт/(м·К)
6471,2	445,76 при $T < 373$ К $-3 \cdot 10^{-4} \cdot (T-273)^2 + 0,4821 \cdot (T-273) + 406,23$ при $T \geq 373$ К	23,59 при $T < 373$ К $-5 \cdot 10^{-6} \cdot (T-273)^2 + 0,0104 \cdot (T-273) + 22,63$ при $T \geq 373$ К

2. Задание эффективных теплофизических свойств ламинированных композитов в соответствии с экспериментальными данными с учётом их зависимости от температуры.

Для данного похода используются экспериментально полученные зависимости теплофизических свойств композита (31 слой, соотношение ТАС/Nb=1) от температуры (табл. 2.8). Свойства композита при температурах

ниже 373 К принимали постоянные значения, соответствующие значениям при температуре 373 К.

Таблица 2.8 – Значения эффективных теплофизических свойств композита (31 слой, соотношение ТАС/Nb=1) в зависимости от температуры, полученные на основе экспериментальных данных

Плотность, кг/м ³	Теплоёмкость (Т в К), Дж/(кг·К)	Теплопроводность (Т в К), Вт/(м·К)
6471,2	474,08 при $T \leq 373$ К $-0,0004 \cdot (T-273)^2 + 0,574 \cdot (T-273) + 424,4$ при $T > 373$ К	23,59 при $T \leq 373$ К $-4 \cdot 10^{-6} \cdot (T-273)^2 + 0,00986 \cdot (T-273) + 15,1$ при $T > 373$ К

3. Задание эффективных теплофизических свойств ламинированных композитов в соответствии с экспериментальными данными без учета их зависимости от температуры

Для оценки влияния на результаты моделирования температурной зависимости теплофизических свойств материалов композита значения теплопроводности и теплоёмкости принимались постоянными во всём температурном диапазоне. Значения выбирались в соответствии с экспериментально полученными данными при одной (табл. 2.9) из трех температур окружающей среды (373, 673 и 1073 К).

Таблица 2.9 – Значения эффективных теплофизических свойств композита (31 слой, соотношение ТАС/Nb=1), полученные экспериментально, без учета их зависимости от температуры

Температура, К	Плотность, кг/м ³	Теплоёмкость, Дж/(кг·К)	Теплопроводность, Вт/(м·К)
373	6471,2	474,08	16,04
673	6471,2	595,66	18,35
1073	6471,2	656,46	20,50

2.12 Краткое описание метода первопринципных расчётов атомной и электронной структуры твёрдорастворной МАХ–фазы $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$

Описание электронной структуры МАХ–фаз требует решения непростой задачи о взаимодействии множества тел, что, в свою очередь, требует применения ряда определённых приближений. Так, одним из ключевых приближений, которое позволяет достаточно точно описать электронную структуру кристаллов, является одноэлектронное приближение, в рамках которого рассматривают взаимодействие электрона с некоторым внешним потенциалом, моделирующим воздействие ядер и других электронов системы на рассматриваемый электрон. В рамках настоящей работы была использована теория функционала электронной плотности (ТФП), которая является на настоящий момент наиболее распространённым и достаточно надёжным приближением. Основной причиной широкого успеха применения *ab initio* методов для решения задач описания структуры и свойств кристаллических систем является независимость этих методов от каких-либо эмпирически установленных параметров и возможность предсказывать характеристики и физико-химические свойства твёрдых материалов исходя лишь из их кристаллической структуры и порядкового номера химических элементов, формирующих исследуемую систему. Основанная на идее описания взаимодействия электронов через электронную плотность, ТФП обеспечивает эффективное решение уравнения Шрёдингера для расчёта атомной и электронной структур МАХ–фаз.

Ключевым параметром в ТФП является электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$, определяемая как сумма вероятностей обнаружить электрона в окрестности точки, определяемой радиус-вектором \mathbf{r} . Основной задачей ТФП является нахождение функционала электронной плотности $E[\rho]$, который связывает электронную плотность с полной энергией рассматриваемой системы [182]. Это позволяет сформулировать задачу оптимизации кристаллической

структуры как поиск минимума функционала $E[\rho]$. Переход от волновой функции к электронной плотности в ТФП происходит по формуле

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.19)$$

где $\varphi_i(\vec{r})$ – одноэлектронная волновая функция. Индекс i означает суммирование по занятым состояниям.

Основополагающим уравнением в ТФП является уравнение Кона–Шэма, которое описывает поведение системы электронов в эффективном поле кристалла. Уравнение Кона–Шэма [183] имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.20)$$

где $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ – эффективный потенциал, ε_i – энергии электронов.

В основе ТФП лежит первая теорема Хоэнберга и Кона, устанавливающая фундаментальную связь между электронной плотностью рассматриваемой системы и её полной энергией: для любой взаимодействующей многоэлектронной системы с заданным фиксированным взаимодействием между её частицами (электронами и ядрами) существует единственная электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$, которая минимизирует энергию этой системы, и, следовательно, описывает основное физическое состояние этой системы. Так, опираясь на данную теорему в ТФП используется однозначная связь между кристаллическим потенциалом и электронной плотностью для поиска минимума полной энергии системы. Функционал полной энергии для любой кристаллической системы, в том числе и системы $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{C}_2$, согласно теореме Хоэнберга и Кона [184] имеет вид

$$E(\rho) = T(\rho) + U_{\text{ext}}(\rho) + U_{\text{K}}(\rho) + U_{\text{xc}}(\rho) =$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i) \rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.21)$$

где $T(\rho)$ – кинетическая энергия электронов, $U_{\text{ext}}(\rho)$ – функционал энергии электронов во внешнем поле ядер, $U_{\text{K}}(\rho)$ – функционал кулоновской энергии,

связанной с распределением зарядовой плотности в системе, $U_{xc}(\rho)$ – функционал энергии обмена и корреляции.

Определив минимум функционала полной энергии, находится полная энергия кристалла. Согласно второй теореме Хоэнберга–Кона, одночастичные волновые функции $\phi_i(\mathbf{r})$ могут быть найдены посредством поиска минимума функционала полной энергии относительно электронной плотности в системе с постоянным числом электронов N . В результате мы приходим к уравнению Кона–Шэма [184]:

$$\begin{aligned}
 E[\rho(\vec{r})] &= T[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \\
 (-\nabla^2 + V(\vec{r}))\phi_i(\vec{r}) &= E_i\phi_i(\vec{r}) \\
 V(\vec{r}) &= V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})
 \end{aligned}
 \tag{2.22}$$

где $V(\mathbf{r})$ – потенциал, который учитывает многоэлектронную природу системы, $V_H(\mathbf{r})$ – потенциал Хартри.

Главной проблемой в ТФП является поиск потенциала, описывающего обменно-корреляционное взаимодействие. Это взаимодействие связано с квантовым механическим взаимодействием между электронами, которое является нетривиальной задачей и требует точных методов приближения. Обменная энергия относится к эффекту обмена, который происходит из принципа Паули, запрещающего нахождение двух фермионов (в том числе электронов) в одном и том же квантовом состоянии. Обменные корреляции в электронной системе означают, что вероятность нахождения одного электрона изменяется из-за наличия другого электрона в его окрестности. Корреляционная энергия возникает из-за того, что движение электронов как взаимодействующих частиц тесно связано между собой, и их поведение не может быть описано независимо. То есть, поведение одного электрона зависит от положения и движения других электронов в системе [185].

Одним из широко используемых приближений для E_{xc} является приближение локальной плотности (ПЛП)

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})d^3r,
 \tag{2.23}$$

где $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ – обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на одну частицу в однородном электронном газе с плотностью $\rho(\mathbf{r})$. Аналитические выражения для $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ получаются посредством многочастичных расчётов для однородной электронной системы. Такое приближение изначально предназначалось для систем либо с почти постоянной, либо с очень большой электронной плотностью, когда кинетическая энергия превосходит члены обмена и корреляции. В случае системы $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{C}_2$, в которой может наблюдаться крайне неоднородное распределение электронной плотности из-за наличия нескольких химических элементов в системе и сильно локализованных d состояний Ti, использование приближения ПЛП кажется ненадежным. Так, для описания атомной и электронной структуры MAX-фаз было использовано другое широко используемое приближение – обобщённое градиентное приближение (ОГП). Это приближение учитывает влияние на обменно-корреляционную энергию не только электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, но и её градиента в точке с радиус-вектором \mathbf{r} . В частности, была использована модификация ОГП, предложенная Пердью, Бурке и Ернцерхофом в [185]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla_{n_{\uparrow}}, \nabla_{n_{\downarrow}}) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (2.24)$$

Сохраняющий норму псевдопотенциал. Неоднородное распределение электронной плотности в системе $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{C}_2$ обусловлено также крайне неоднородной по виду волновой функции электронов для этой системы. Так в межатомной области кристалла, где формируется химическая связь между атомами системы, волновая функция является достаточно плавной и хорошо описывается комбинацией небольшого числа плоских волн. Однако вблизи ядер волновая функция сильно осциллирует вследствие большого притягивающего потенциала ядра. В результате необходимо описать с достаточной высокой степенью точности как области химической связи в кристалле, так и области ядер атомов [186].

Суть теории псевдопотенциала состоит в том, чтобы путём некоторой процедуры уменьшить степень осцилляций рассчитываемых валентных волновых функций вблизи ядра атома. При этом рассчитываются только

валентные электроны, так как большинство физических свойств системы зависит именно от их поведения [187]. В свою очередь, остовные электроны считаются неизменными, т.е. предполагается, что поведение волновых функций остовных электронов не меняется при изменении внешнего химического окружения атома. Эти электроны будут только приводить к изменению эффективного заряда иона. Для этого строится псевдопотенциал, заменяющий атомный полноэлектронный потенциал так, чтобы остовные электроны были исключены из задачи, а поведение валентных электронов вне остова хорошо описывалось псевдоволновыми функциями, которые разлагаются в ряд Фурье по малому числу плоских волн.

Главное требование псевдопотенциального подхода заключается в воспроизведении зарядовой плотности валентных электронов, ассоциируемой с химическими связями. В [188] показано, чтобы псевдо- и полноэлектронная волновые функции были идентичны за пределами остовного радиуса r_c , обязательным условием является равенство интегралов от квадратов их амплитуд. Это эквивалентно условию сохранению нормы псевдоволновой функции, т.е. каждая такая функция должна соответствовать точно одному электрону. Данное условие обеспечивает корректное воспроизведение псевдопотенциалом свойств рассеяния.

Для построения псевдопотенциалов сперва проводятся полноэлектронные расчёты для изолированного атома в выбранной электронной конфигурации. Это даёт набор собственных значений и волновых функций валентных электронов для атома. Затем выбирается параметризованная форма для ионного псевдопотенциала (или для псевдоволновой функции). Параметры подбираются таким образом, чтобы расчёт псевдоатома с тем же обменно-корреляционным потенциалом, что использовался в расчёте полноэлектронного атома, давал псевдоволновые функции φ_{ps} , совпадающие с валентными волновыми функциями вне радиуса обрезания r_c , и псевдособственные значения, равные энергии валентных электронов. Это достигается в случае, если и псевдо- и полноэлектронные

волновые функции нормированы на единицу, т.е. выполняется условие на сохранение нормы.

Для решения задач, поставленных в диссертационной работе, был использован сохраняющий норму псевдопотенциал Вандербильта. Радиусы обрезания r_c используемых в работе ионных псевдопотенциалов для атомов Ti, Al, Si и C составляли 0,88 Å, 0,90 Å, 1,01 Å и 0,67 Å, соответственно. Чем меньше значение r_c , тем «жестче» и более универсален потенциал (в плане применимости к различным химическим окружениям). Таким образом, достигается компромисс между точностью и производительностью расчётов.

2.13 Основные результаты и выводы по главе 2

Во второй главе приведено описание методики получения высоконаполненных прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ с использованием бумагоделательного оборудования. Показана возможность получения прекерамических бумаг с долей порошкового наполнителя от 60 до 90 масс. %. С применением прекерамических бумаг был отработан подход для получения композитных материалов на основе МАХ–фаз, в том числе с градиентом пористости и состава, основанный на формировании многослойных заготовок и их последующем искровом плазменном спекании. Разработаны подходы для получения композиционных материалов на основе МАХ–фаз, основанные на формировании многослойной структуры из прекерамических бумаг с межслойным армированием непрерывными карбидокремниевыми волокнами или металлическими слоями из пластичного тугоплавкого металла (металл-керамические ламинированные композиты). Показана возможность формирования защитных углеродных покрытий на поверхности волокон SiC методом химического осаждения из паровой фазы. Разработаны численные модели для прогнозирования нагрева и выхода на стационарный тепловой режим металл-керамических ламинированных композитов. Приведено описание первопринципных

расчётов электронной и атомной структуры твёрдорастворных МАХ–фаз $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{C}_2$ с применением теории функционала электронной плотности и псевдопотенциала.

ГЛАВА 3 Получение, структура и свойства композитных материалов на основе МАХ–фаз, получаемых из прекерамических бумаг методом искрового плазменного спекания

3.1 Получение композитных материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2

Карбосилицид титана (Ti_3SiC_2) является хорошо изученным соединением среди наноламинатных МАХ–фаз и, как свойственно им, демонстрирует уникальное сочетание керамических и металлических свойств: устойчивость к термическим ударам, высокая тепло- и электропроводность, высокая химическая стойкость, высокие механические свойства и легкая обрабатываемость. Из анализа литературы, для синтеза керамических материалов из МАХ–фазы Ti_3SiC_2 применялись различные методы, такие как ГИП [83], ИПС [189], СВС [190] и другие. Впервые фаза Ti_3SiC_2 была синтезирована Jeitschko и Novotny в 1967 году [191]. Позже было показано, что Ti_3SiC_2 является аномально пластичным материалом по сравнению с традиционной карбидной керамикой [192]. Barsoum и El-Raghy разработали технологии синтеза МАХ–фаз методом ГИП из мелкодисперсной порошковой смеси [83]. На сегодняшний день продемонстрирован потенциал их применения в различных отраслях промышленности, в частности, Ti_3SiC_2 являются перспективными материалами для аэрокосмических и транспортных применений [8, 150]. Пористая керамика на основе Ti_3SiC_2 может быть использована для высокотемпературных систем фильтрации, энергосберегающих компонентов, электродов или сенсорной керамики. Другое перспективное применение керамических композитов на основе Ti_3SiC_2 нашли в медицине благодаря хорошей биосовместимости, высокой коррозионной стойкости в жидкостях организма и подходящими механическим свойствам, сравнимыми или превосходящими свойства костной ткани [193–196].

Метод ИПС может быть использован для получения и консолидации материалов на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 из-за его большого потенциала для производства однофазных плотных материалов при относительно низкой температуре (на 150–200 °С меньше, чем традиционными методами) за сравнительно короткое время. Материалы на основе МАХ–фазы, изготовленные методом ИПС, обычно демонстрируют более высокие механические свойства за счёт мелкозернистой структуры по сравнению с материалами, полученными методом ГИП [137]. Впервые Zhang и др. синтезировали фазу Ti_3SiC_2 с помощью ИПС [197]. Подавляющее большинство исследований, связанных с изготовлением керамических материалов на основе МАХ–фаз методом ИПС, направлено на достижение высокой чистоты и плотности, а также на изучение влияния температуры синтеза, давления и легирующих элементов на свойства конечного продукта.

В настоящей работе был использован новый подход к получению пористых и плотных материалов на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 путём использования в качестве исходного сырья прекерамической бумаги. Использование прекерамической бумаги является одним из важных технологических подходов, обеспечивающих возможность придания формы материалам, что особенно важно при производстве легких конструкций. Изготовление керамики из прекерамической бумаги имеет ряд преимуществ для некоторых областей применения, таких как транспорт (усиление легких металлов, фрикционные материалы), энергетика (комбинированный цикл газификации угля, солнечные тепловые аккумуляторы) и окружающая среда (очистка воды, очистка выхлопных газов) и т.д. [167]. Из прекерамических бумаг можно формировать многослойные ламинированные материалы или более сложные конструкции, такие как многовитковые рулонные структуры [37, 38]. Кроме того, пористость материала может контролироваться путём изменения состава прекерамической бумаги и параметров спекания, что было также отработано и подтверждено на примере SiC керамики [198–200]. Таким образом, подход, основанный на применении прекерамической бумаги в

качестве исходного сырья для искрового плазменного спекания, был рассмотрен для сокращения времени обработки и увеличения плотности конечных композитов. Данный подход является перспективным для изготовления многослойных градиентных керамических композитов с улучшенными свойствами. В настоящем разделе приводятся результаты исследований закономерностей искрового плазменного спекания, формирования микроструктуры, фазового состава и механических свойств материалов на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 , получаемых из прекерамических бумаг.

3.1.1 Особенности уплотнения композитов при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2

Синтез и спекание МАХ–фазы Ti_3SiC_2 обычно проводится при температурах не ниже 1350–1400 °С при использовании методов традиционного спекания в высокотемпературных печах или горячего прессования. Однако, известно, что особенности процесса ИПС, связанные с интенсификацией диффузионных процессов при спекании, могут обеспечивать снижение температуры спекания Ti_3SiC_2 более чем на 200 °С [201, 202]. Исходя из этого, давление прессования и температура изотермической выдержки – параметры, в большей степени определяющие величину усадки [203] – в эксперименте варьировались в диапазонах от 20 до 100 МПа и от 1100 до 1300 °С, соответственно. Для установления влияния параметров ИПС в выбранных диапазонах на степень уплотнения композитов из прекерамических бумаг было проанализировано поведение кривых усадки вместе с изменением по времени температуры, давления прессования, силы тока. Типичные графики изменения указанных параметров в процессе ИПС прекерамических бумаг на основе Ti_3SiC_2 показаны на рисунке 3.1. Значение усадки определялось как отношение изменения положения верхнего пуансона

пресс-формы, фиксируемого dilatометром, к высоте спекаемой заготовки из прекерамических бумаг.

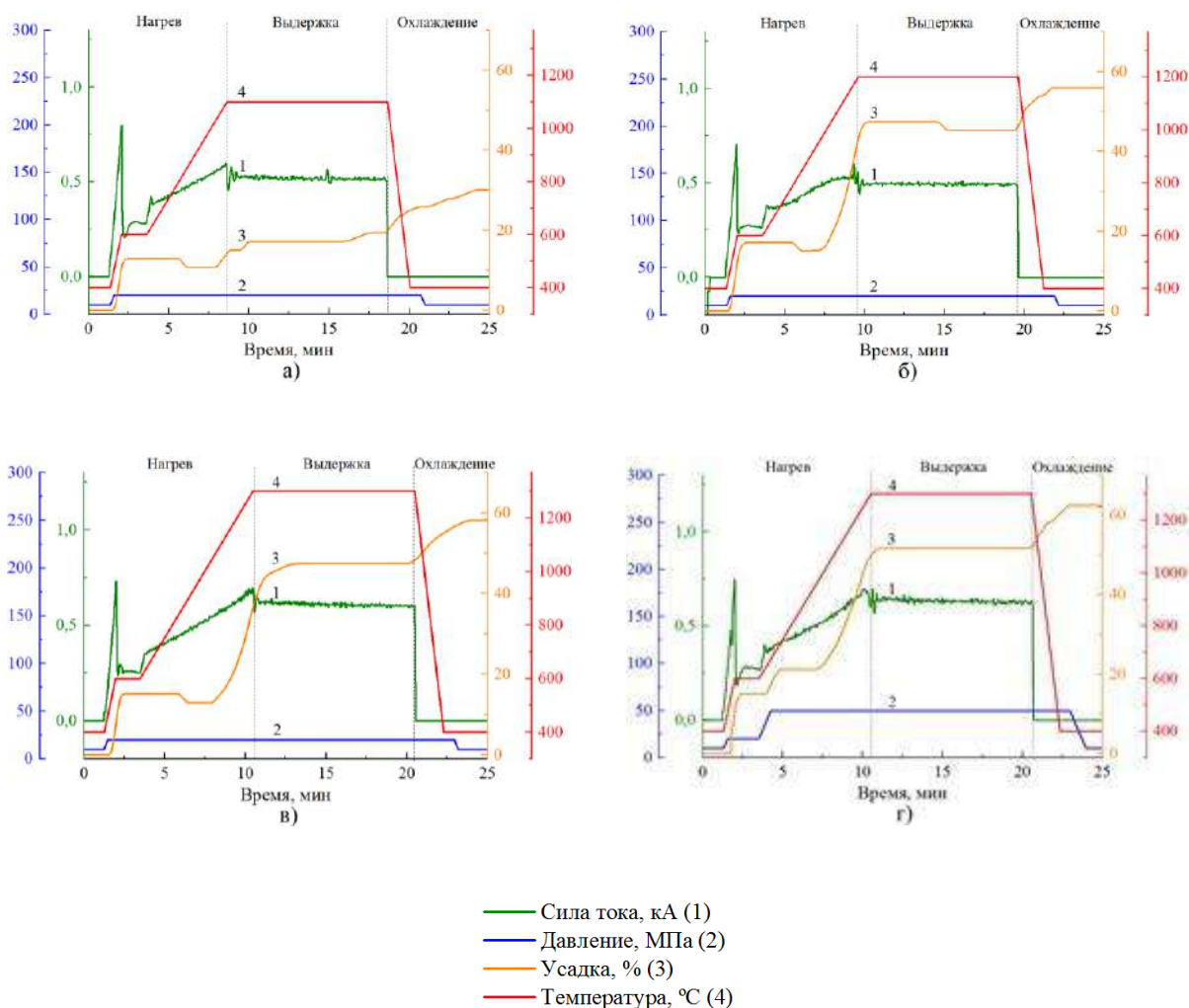


Рисунок 3.1 – Графики временных зависимостей параметров ИПС прекерамических бумаг на основе Ti_3SiC_2 : 1100 °С, 20 МПа (а); 1200 °С, 20 МПа (б); 1300 °С, 20 МПа (в); 1300 °С, 50 МПа (г)

Процесс спекания был разделён на три стадии: нагрев, изотермическая выдержка и охлаждение. Анализируя поведение кривых усадки, можно отметить, что при нагреве материал уплотняется в несколько этапов. Первый этап происходит в момент начала пропускания электрического тока через пресс-форму и сопровождается постепенным нагревом системы «пресс-форма–материал» до температуры ~600 °С под действием приложенной механической нагрузки. На этом этапе, резкая усадка материала на 13–16 % объясняется термическим разложением органических компонентов и

соответствующей потерей массы заготовки, а также подпрессовкой спекаемого материала. Разложение органических компонентов также подтверждается данными изменения давления остаточных газов в камере и результатами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии прекерамических бумаг (рис. 3.2).

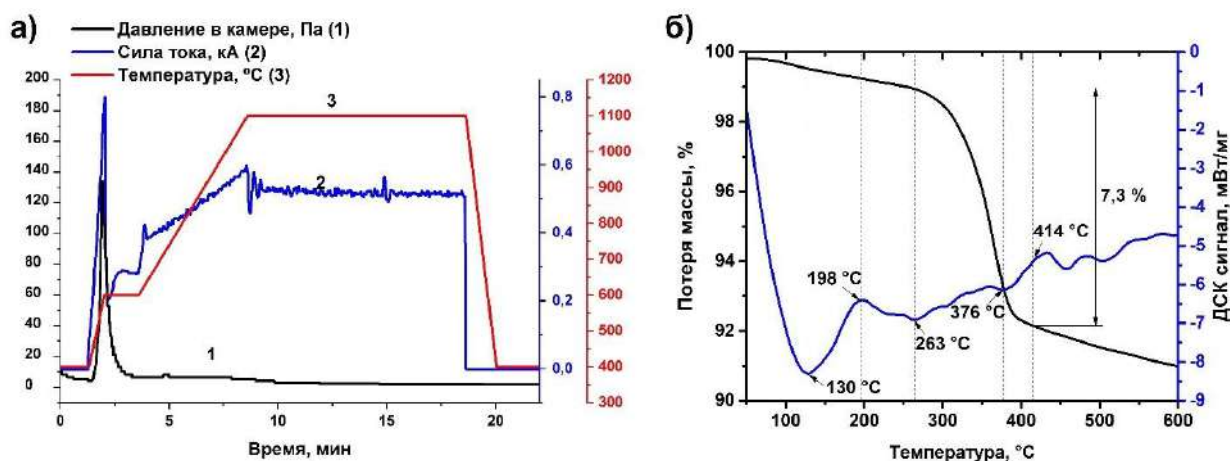


Рисунок 3.2 – Типичные кривые изменения давления газа в камере, силы тока и температуры при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг на основе Ti_3SiC_2 (а); ТГА/ДСК кривые термического разложения органических компонент прекерамической бумаги на основе Ti_3SiC_2 (б)

После пропускания импульсного тока и повышения температуры системы наблюдается значительное выделение газов, приводящее к увеличению давления остаточных газов в камере от 5 до 135 Па (рис. 3.2а). При термической обработке прекерамических бумаг, содержащиеся в её составе органические компоненты выступают в качестве источника дополнительного углерода. Полное содержание органических компонентов в прекерамической бумаге составляет ~10 масс. % (90 масс. % наполнителя), из которых по 0,97 масс. % приходится на катионный и анионный крахмал и 0,76 масс. % на флокулянт. Согласно молекулярным формулам, содержание углерода в волокнах целлюлозы и крахмале составляет ~45 масс. %. Содержание углерода во флокулянте, заявленное производителем, составляет 51 масс. %. Таким образом, общее содержание углерода в исходной прекерамической бумаге составляет ~4,5 масс. %. Это также подтверждалось термогравиметрическим анализом разложения органических компонент

прекерамической бумаги при нагреве в атмосфере аргона и воздуха в работе [39].

Для более детального анализа физико-химических процессов, протекающих при разложении органических компонентов (в основном волокон целлюлозы) в прекерамических бумагах были проведены ТГА/ДСК исследования при нагреве до 600 °С (рис. 3.2б). Анализ изменения ДСК сигнала показал, что процесс разложения целлюлозных волокон является эндотермическим. На основе литературных данных [167, 204–206] и полученных результатов были определены несколько характерных температурных диапазонов: 1) десорбция адсорбированной на поверхности целлюлозы воды при температуре до 130–150 °С; 2) дегидратация целлюлозы (130–260 °С) с образованием фрагментов со связями C=O и C=C; 3) деструкция (деполимеризация), сопровождающаяся разрывом связей C–O и C–C внутри кольцевых единиц, растворяющих H₂O, CO и CO₂ (в диапазоне температур 260–410 °С). В процессе деполимеризации также происходит образование и частичное улетучивание левоглюкозана. На данном этапе происходит наибольшая потеря массы образца, составившая ~7,3 масс. %; 4) ароматизация и образование неупорядоченных графитовых слоёв углерода (выше 410 °С). Нагревание целлюлозных волокон, которые, кроме того, содержат лигнин и гемицеллюлозу, приводит к образованию тех же продуктов [207]. Таким образом, пары воды, диоксид углерода, кислоты, карбонильные группы и спирты являются основными летучими продуктами при пиролизе целлюлозных волокон, в то время как кластеры и свободные радикалы углерода образуют углеродный остаток, который по расчётам составляет ~2 масс. %.

Последующие этапы усадки различны для экспериментов с разным давлением прессования. Для образцов, спеченных при 20 МПа, в процессе нагрева до температуры выдержки, наблюдается небольшое расширение в пределах 3 % при температуре нагрева ~800 °С (рис. 3.1а–3.1в). Причинами этого являются термическое расширение элементов пресс-формы и частиц

порошка-наполнителя (Ti_3SiC_2), а также остаточных газов в порах, образованных при разложении органических компонентов. На данном этапе также происходит удаление остатков адсорбированных газов с поверхностей, о чём свидетельствует снижение давления в камере установки ИПС (рис. 3.2). Далее уплотнение возобновляется только при достижении температуры $\sim 1050\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$, усадка интенсивно возрастает вплоть до начала изотермической выдержки. Возобновление усадки объясняется началом процесса спекания и консолидации частиц наполнителя Ti_3SiC_2 . При этом увеличение максимальной температуры спекания с 1100 до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ведет к росту величины усадки на этапе нагрева с 18 до 48% . При изотермической выдержке усадка продолжается, но менее интенсивно, чем при нагреве, постепенно приходя в насыщение (рис. 3.1в). В момент начала охлаждения наблюдается рост усадки на 5 и 10% после изотермической выдержки при 1100 и $(1200\text{--}1300)\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно, что объясняется прекращением термического расширения системы и продолжением уплотнения материала под действием давления и температуры (термическое сжатие). После снятия нагрузки с пресс-формы для экспериментов с температурами изотермической выдержки 1200 и $1300\text{ }^\circ\text{C}$, кривая усадка выходит на насыщение, достигнув значения 56 и 58% , соответственно. Для температуры $1100\text{ }^\circ\text{C}$ усадка продолжает возрастать до достижения значения $\sim 30\%$.

Повышение давления прессования свыше 20 МПа осуществлялось одновременно с началом его нагрева от $600\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 40 МПа/мин . При увеличении давления прессования с 20 до 50 МПа (рис. 3.1г) процесс усадки спекаемого материала превалирует над термическим расширением газов и элементов пресс-формы, о чём свидетельствует увеличение усадки до 20% . Следующая интенсификация усадки материала наблюдается при нагреве до температуры $1000\text{ }^\circ\text{C}$. При достижении $1300\text{ }^\circ\text{C}$ усадка достигает 50% , а кривая уходит в насыщение до окончания стадии изотермической выдержки. Этап охлаждения полученного материала сопровождается его интенсивным уплотнением, аналогично режимам с давлением прессования 20 МПа .

В таблице 3.1 приведены данные водопоглощения, кажущейся плотности и пористости композитов на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 , измеренные методом гидростатического взвешивания. Из анализа данных было показано, что при одинаковых давлениях прессования, плотность образцов, спеченных при температуре 1100 °С, значительно ниже по сравнению с образцами, спеченными при температуре 1200 °С. Данные результаты хорошо согласуются с кривыми усадки спекаемых материалов. При повышении температуры спекания от 1100 до 1200 °С кажущаяся плотность композитов увеличивается с 3,26 г/см³ до 3,58 г/см³ при давлении спекания 40 МПа. Однако при анализе изменения плотности необходимо учитывать и изменение фазового состава композитов при повышении температуры, что будет обсуждено далее. С увеличением давления прессования от 20 до 100 МПа при температуре спекания 1200 °С происходит увеличение плотности композитов от 3,14 до 4,09 г/см³. Таким образом наибольшая плотность композитов составила ~91 % от плотности Ti_3SiC_2 при температуре 1200 °С. Согласно полученным результатам, пористость композитов уменьшается с увеличением температуры спекания и давления прессования.

Таблица 3.1 – Результаты гидростатического взвешивания композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных при различных давлениях и температурах ИПС

Образец	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
1100 °С, 20 МПа	9,6	2,93	55,9
1100 °С, 30 МПа	9,4	2,88	53,5
1100 °С, 40 МПа	6,7	3,26	39,2
1200 °С, 20 МПа	7,9	3,14	44,5
1200 °С, 30 МПа	6,0	3,37	34,7
1200 °С, 40 МПа	3,9	3,58	22,0
1200 °С, 50 МПа	1,9	4,04	11,1
1200 °С, 100 МПа	1,47	4,09	8,1
1300 °С, 50 МПа	0,3	4,41	1,9

3.1.2 Влияние параметров искрового плазменного спекания на фазовый состав композитов, полученных из прекерамических бумаг на основе Ti_3SiC_2

На рисунке 3.3 приведены результаты рентгеноструктурного анализа исходной прекерамической бумаги и композитов на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 , полученных методом ИПС при различных температурах [208]. Фазовый состав полученной исходной прекерамической бумаги представлен кристаллическими фазами Ti_3SiC_2 с гексагональной плотноупакованной решеткой, TiC с кубической гранцентрированной решеткой, $TiSi_2$ с базоцентрированной орторомбической решеткой и аморфной фазой от органических компонентов. Содержание фаз, параметры решетки и размер кристаллитов образцов представлены в таблице 3.2. Содержание фазы Ti_3SiC_2 в прекерамической бумаге составляло ~90 об. %.

Аморфная фаза не наблюдалась в спеченных материалах ввиду разложения органических компонентов, входящих в состав прекерамической бумаги. Искровое плазменное спекание прекерамических бумаг приводит к перераспределению содержания фаз в полученных композитах по сравнению с исходной прекерамической бумагой. Из анализа дифрактограмм видно, что интенсивность рефлексов фазы Ti_3SiC_2 в спеченных композитах уменьшается в сравнении с её содержанием в исходной прекерамической бумаге. Наряду с этим наблюдается увеличение содержания фаз TiC и $TiSi_2$ (рис. 3.3). Этот факт свидетельствует о частичном разложении фазы Ti_3SiC_2 в процессе ИПС.

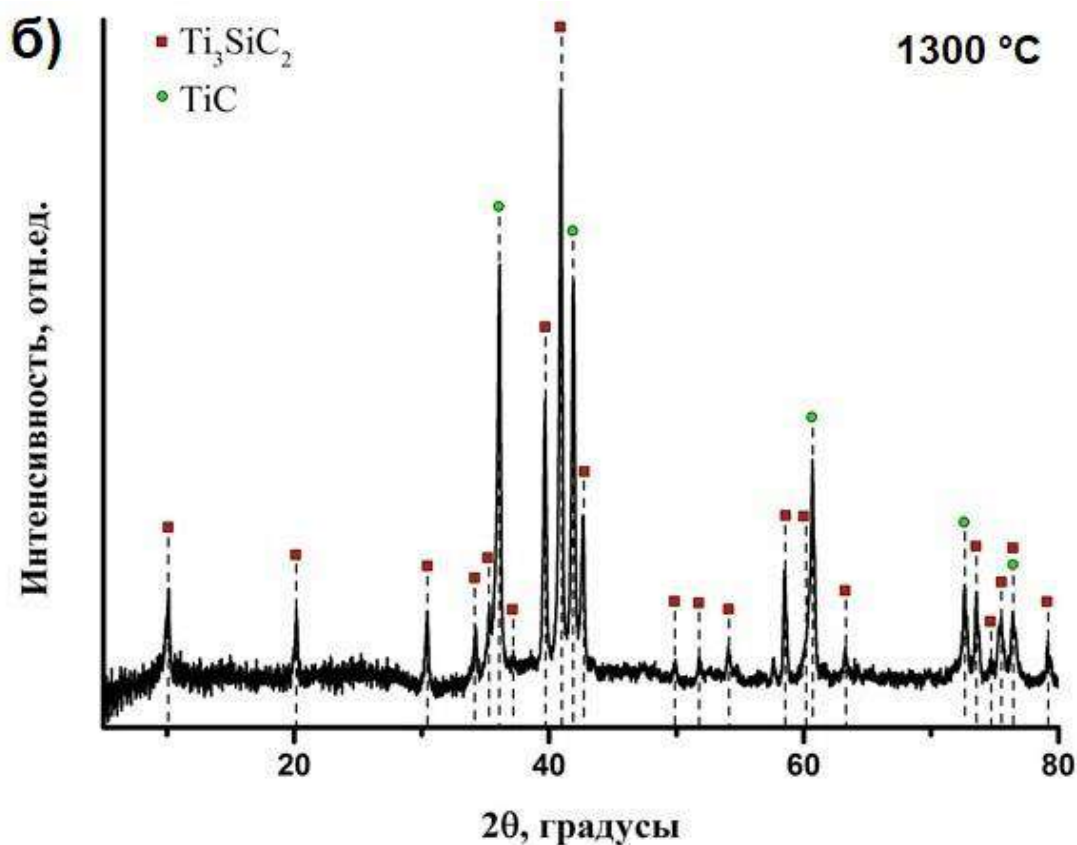
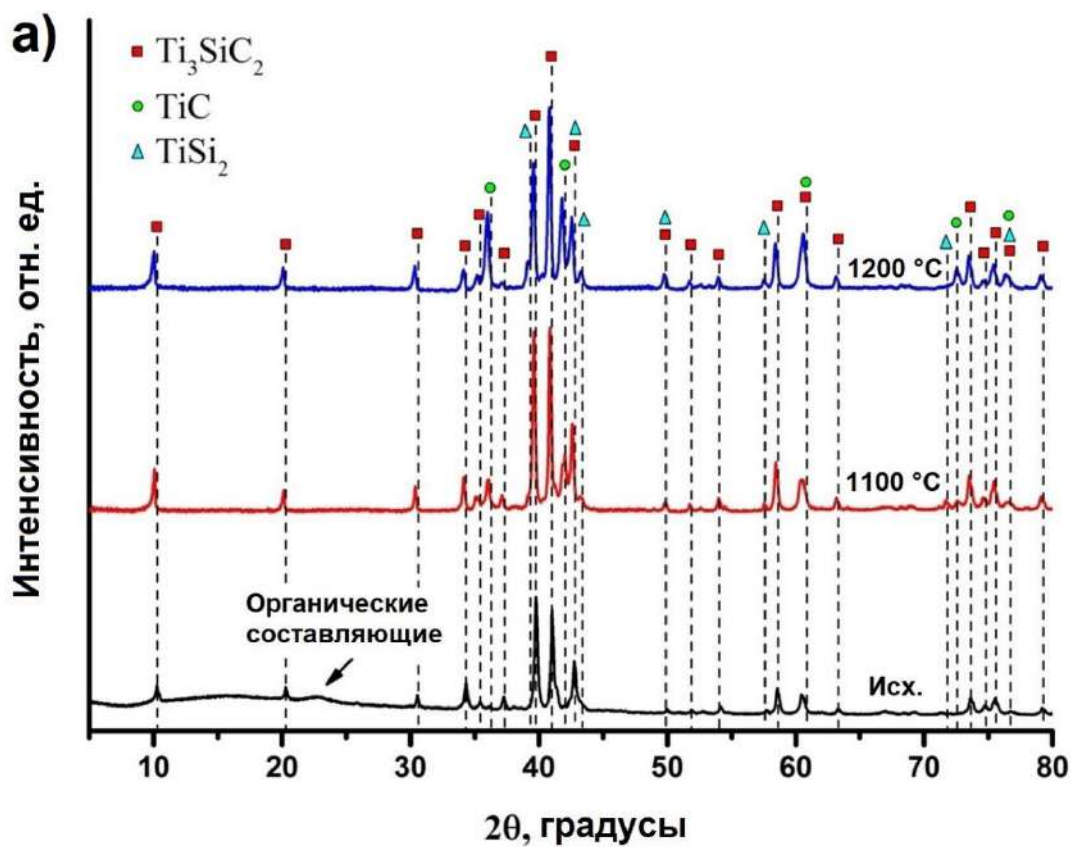


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы исходной прекерамической бумаги с порошковым наполнителем Ti_3SiC_2 и композитов, полученных методом ИПС при давлении 20 МПа и температурах 1100 и 1200 °C (а) и 1300 °C (б)

Частичное разложение МАХ–фазы может быть обусловлено двумя основными факторами, связанными с наличием примесных фаз в исходных порошках и углеродному остатку, формирующемуся при спекании. В работе [209] было показано, что наличие примесных фаз, например железа или ванадия, оказывает дестабилизирующий эффект и снижает температуру разложения Ti_3SiC_2 . В настоящей работе наблюдалось некоторое количество (менее 1 %) примесного железа в исходном порошке Ti_3SiC_2 в прекерамической бумаге. Результаты анализа состава силицидной фазы указывают на значительное содержание в ней железа, что косвенно подтверждает его влияние на разложение Ti_3SiC_2 при ИПС. Вторым и наиболее значимым фактором является формирование дополнительного углерода при разложении органических компонент, который может приводить к частичному разложению фазы Ti_3SiC_2 за счёт её реакции с образованием карбида титана, кремния или силицида кремния:



Частичное разложение Ti_3SiC_2 в присутствии углерода подтверждается также другими авторами. Lagos и др. наблюдали увеличение содержания карбида титана с увеличением доли углеродных волокон в композиционных керамических материалах C/Ti_3SiC_2 , полученных искровым плазменным спеканием при температуре 1400 °С [210]. Radakrishnan и др. показали формирование TiC_x при отжиге Ti_3SiC_2 с использованием графитового нагревателя, однако стоит отметить, что при гораздо более высокой температуре (1600 °С) [211].

Рассчитанные значения содержания фаз в зависимости от температуры спекания приведены на рисунке 3.4. При увеличении температуры спекания наблюдается увеличение содержания фазы TiC , о чём также свидетельствует повышение относительной интенсивности соответствующих рефлексов на дифрактограммах (рис. 3.3). Однако, увеличение концентрации TiC происходит незначительно (на 2–5 об. %) при повышении температуры

спекания от 1100 до 1200 °С. При этом интенсивное разложение МАХ–фазы Ti_3SiC_2 наблюдалось лишь при температуре 1300 °С, ввиду чего спекание при более высокой температуре не проводилось. При данной температуре фаза TiC становится преобладающей по объёмному содержанию в композите (54 об. %). Подобные наблюдения частичного разложения МАХ–фазы были также обнаружены во время искрового плазменного спекания порошковых компактов из Ti_3SiC_2 в работе [212]. Однако в настоящей работе процесс разложения может быть более интенсивным из-за присутствия дополнительного углерода [213].

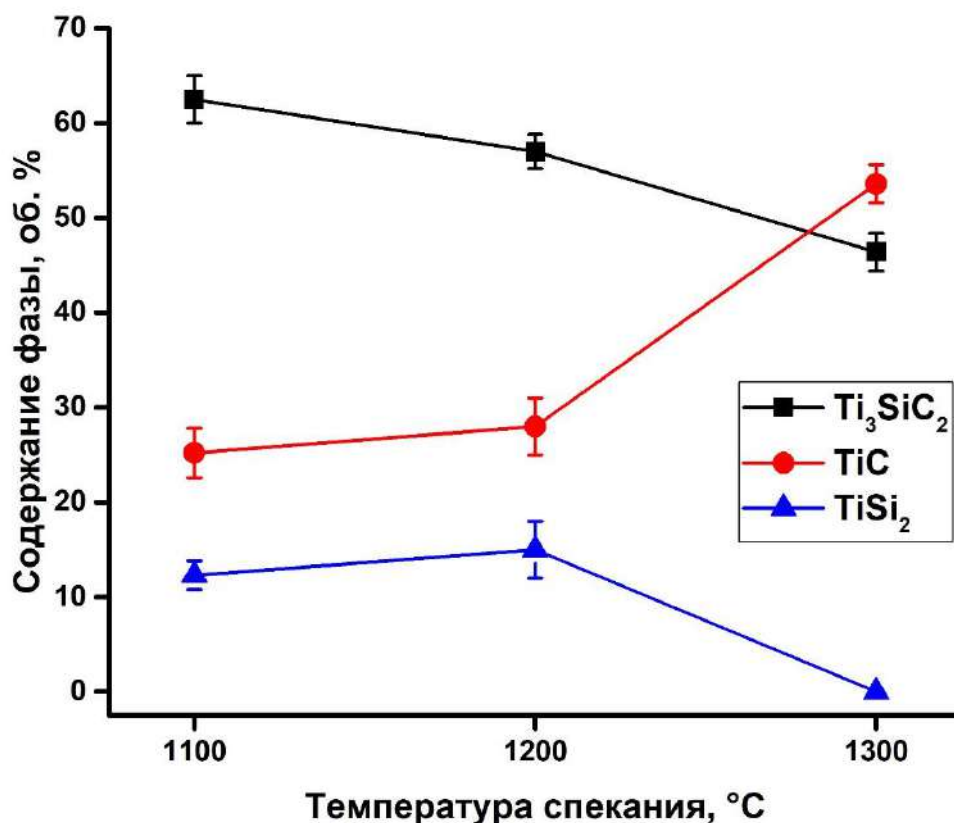


Рисунок 3.4 – Содержание фаз в полученных композитах из прекерамических с наполнителем Ti_3SiC_2 в зависимости от температуры ИПС

Дифракционные картины композитов, полученных при различных давлениях прессования, имеют схожий характер для температур спекания 1100 и 1200 °С (рис. 3.5) [214]. Это указывает на отсутствие качественного изменения фазового состава образцов при повышении давления прессования.

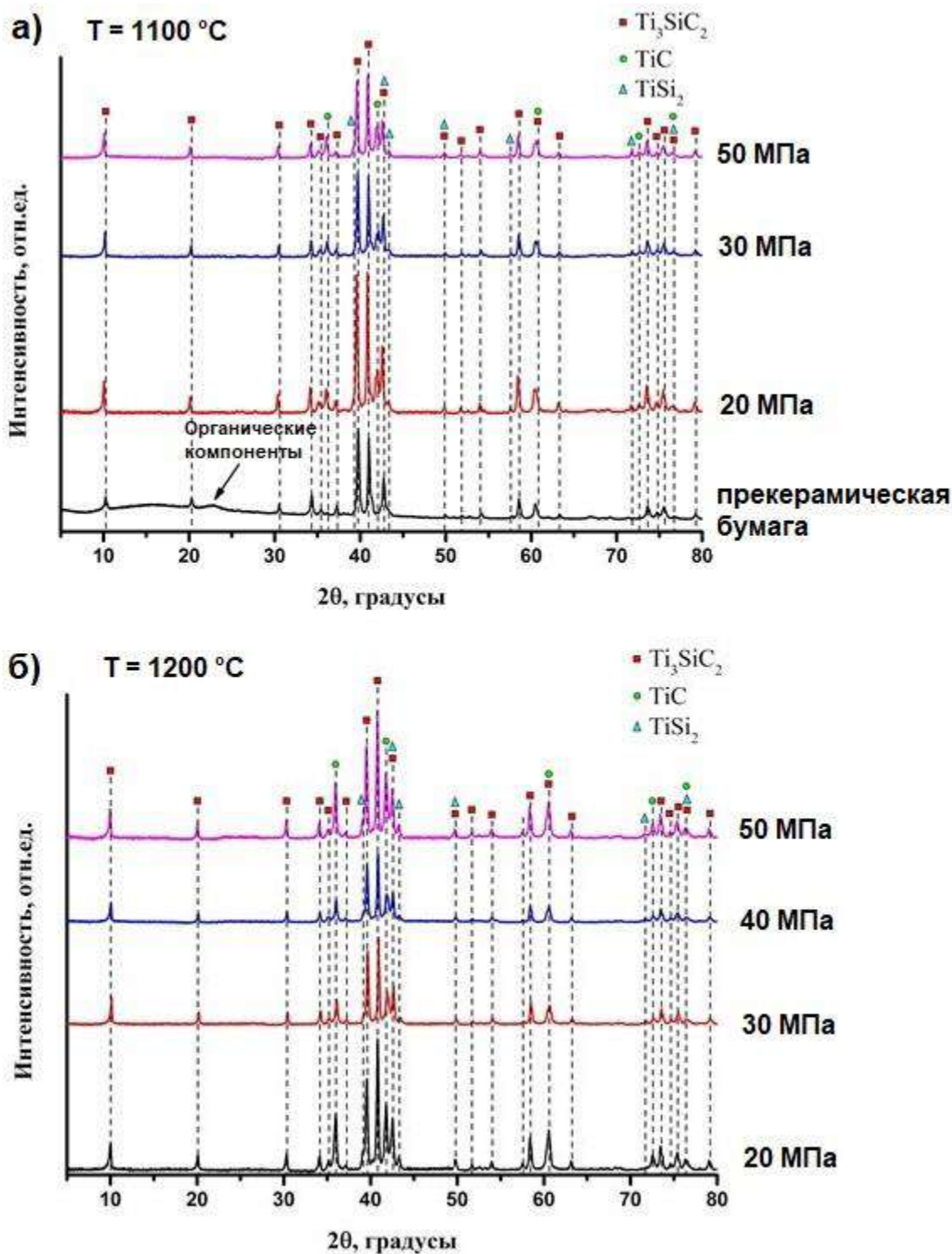


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы прекерамической бумаги (1) и керамических композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных методом ИПС при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) и различном давлении

Результаты расчётов фазового состава, параметров решёток и областей когерентного рассеяния (ОКР) для образцов композитов, полученных при различных температурах и давлениях прессования, приведены в таблице 3.2. Исходя из полученных данных, увеличение давления прессования с 20 до

50 МПа не оказывает существенного влияния на содержание фазы Ti_3SiC_2 при температуре спекания 1100 и 1200 °С. Изменения содержания МАХ–фазы составили ± 2 об. %. Следует отметить, что параметры решетки и размеры областей когерентного рассеяния для входящих в состав композитов фаз существенно не изменяются в зависимости от температуры и давления спекания. Параметры решетки фазы Ti_3SiC_2 хорошо согласуются с литературными данными [215].

Таблица 3.2 – Фазовый состав, параметры решеток и размеры областей когерентного рассеяния в образцах композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных из прекерамических бумаг с долей порошкового наполнителя 90 масс. %

Образец / параметры ИПС	Фаза	Тип решетки	Содержание, об. %	Параметры решетки, Å	ОКР, нм
Исходная бумага Ti_3SiC_2	Ti_3SiC_2	ГПУ	92,8	a =3,070; c=17,691	50
	TiC	ГЦК	5,2	a=4,387	21
	$TiSi_2$	Орторомбическая	2,0	a=8,169; b=8,484; c=4,780	24
1100 °С, 20 МПа	Ti_3SiC_2	ГПУ	65,0	a=3,066; c=17,662	46
	TiC	ГЦК	22,8	a=4,312	17
	$TiSi_2$	Орторомбическая	12,2	a=8,221; b=8,575; c=4,799	12
1100 °С, 30 МПа	Ti_3SiC_2	ГПУ	60,1	a=3,067; c=17,667	44
	TiC	ГЦК	27,7	a=4,314	13
	$TiSi_2$	Орторомбическая	12,2	a=8,185; b=8,545; c=4,809	11
1100 °С,40 МПа	Ti_3SiC_2	ГПУ	62,5	a=3,066; c=17,664	47
	TiC	ГЦК	24,2	a=4,314	19
	$TiSi_2$	Орторомбическая	13,3	a=8,241; b=8,565; c=4,789	14
1200 °С, 20 МПа	Ti_3SiC_2	ГПУ	56,4	a=3,065; c=17,664	46
	TiC	ГЦК	30,5	a=4,318	32
	$TiSi_2$	Орторомбическая	13,1	a=8,262; b=8,537; c=4,788	15

1200 °С, 30 МПа	Ti ₃ SiC ₂	ГПУ	59,0	a=3,066; c=17,670	51
	TiC	ГЦК	28,0	a=4,318	17
	TiSi ₂	Орторомбическая	13,0	a=8,244; b=8,568; c=4,785	10
1200 °С, 40 МПа	Ti ₃ SiC ₂	ГПУ	58,9	a=3,066; c=17,667	52
	TiC	ГЦК	24,0	a=4,317	22
	TiSi ₂	Орторомбическая	17,1	a=8,247; b=8,575; c=4,785	10
1200 °С, 50 МПа	Ti ₃ SiC ₂	ГПУ	54,5	a=3,065; c=17,663	51
	TiC	ГЦК	27,0	a=4,316	32
	TiSi ₂	Орторомбическая	18,5	a=8,249; b=8,558; c=4,789	10
1200 °С, 100 МПа	Ti ₃ SiC ₂	ГПУ	54,5	a=3,065; c=17,663	51
	TiC	ГЦК	27,0	a=4,316	32
	TiSi ₂	Орторомбическая	18,5	a=8,249; b=8,558; c=4,789	10
1300 °С, 50 МПа	Ti ₃ SiC ₂	ГПУ	46,4	a=3,067; c=17,673	49
	TiC	ГЦК	53,6	a=4,320	34

3.1.3 Влияние давления и температуры спекания на микроструктуру композитов на основе Ti₃SiC₂

На рисунке 3.6 представлены изображения микроструктуры композитов на основе МАХ-фазы Ti₃SiC₂, полученных в диапазоне температур от 1100 до 1300 °С, давлении прессования 50 МПа и длительности спекания 10 мин. В структуре композитов видны тёмные продолговатые (нитевидные) области с хаотичной ориентацией. Данные области формируются в результате разложения целлюлозных волокон при спекании, а их ориентация определяется расположением волокон в исходной прекерамической бумаге (рис. 2.3). Данные нитевидные области образуют продолговатые поры, обогащенные образовавшимся углеродом от разложения органических

компонентов бумаги. Микроструктура композитов достаточно однородна, агломераций вторичных фаз или образования дефектов (трещин, расслоений, крупных пор) не было выявлено при всех исследуемых режимах искрового плазменного спекания. Увеличение температуры изотермической выдержки до 1300 °С приводит к большему уплотнению композитов, нитевидных пор не наблюдается уже при давлении 20 МПа (рис. 3.6в).

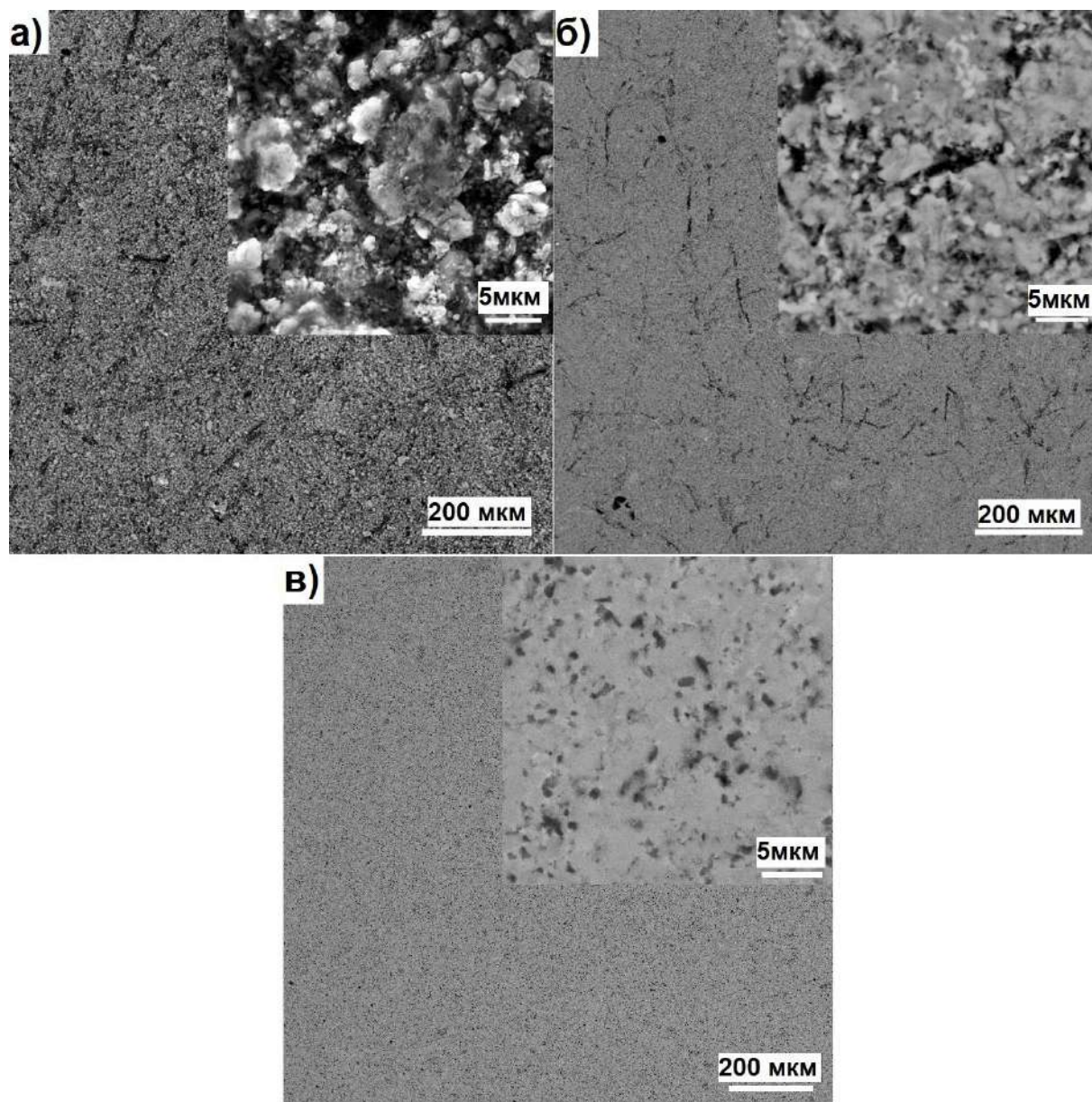


Рисунок 3.6 – СЭМ–изображения микроструктуры композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных при давлении 20 МПа и температурах спекания 1100 (а), 1200 (б) и 1300 °С (в)

Доля нитевидных пор в композитах снижается с увеличением температуры спекания и давления прессования, что обусловлено большим

уплотнением образцов и постепенным «схлопыванием» пор. Таким образом, в композитах, полученных при давлении прессования 50 МПа, продолговатые поры уже не наблюдаются (рис. 3.7).

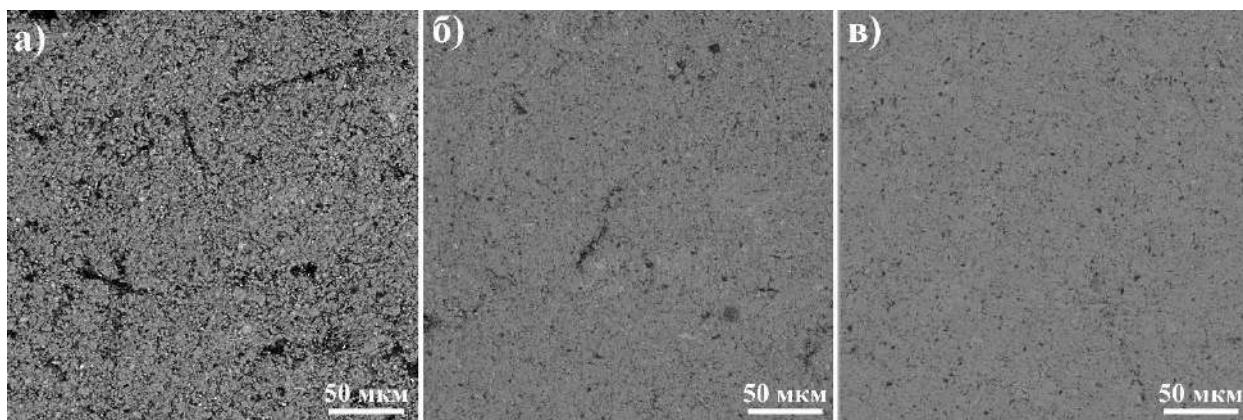


Рисунок 3.7 – СЭМ–изображения микроструктуры композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных при температуре 1200 °С и давлении спекания 30 (а), 40 (б) и 50 МПа (в)

Типичные СЭМ–изображения полированной поверхности композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных при температурах 1100 и 1200 °С приведены на рис. 3.8. Для сравнительного анализа приведены изображения для двух давлений (30 и 40 МПа). Анализ изображений указывает на значительные различия в микроструктуре материалов в зависимости от температуры спекания. Видно, что при одинаковом давлении прессования, образцы, спеченные при 1200 °С, имеют более плотную микроструктуру (рис. 3.8б и 3.8г), чем образцы, спеченные при 1100 °С (рис. 3.8а и 3.8в). В структуре композитов наблюдаются неравноосные зёрна глобулярной формы размером от нескольких сотен нанометров до 5–6 мкм и пластинчатые зёрна длиной до 10 мкм. Средний размер зёрен в композитах соответствует среднему размеру исходных порошков Ti_3SiC_2 (~2,4 мкм) и незначительно изменяется с ростом температуры и давления прессования.

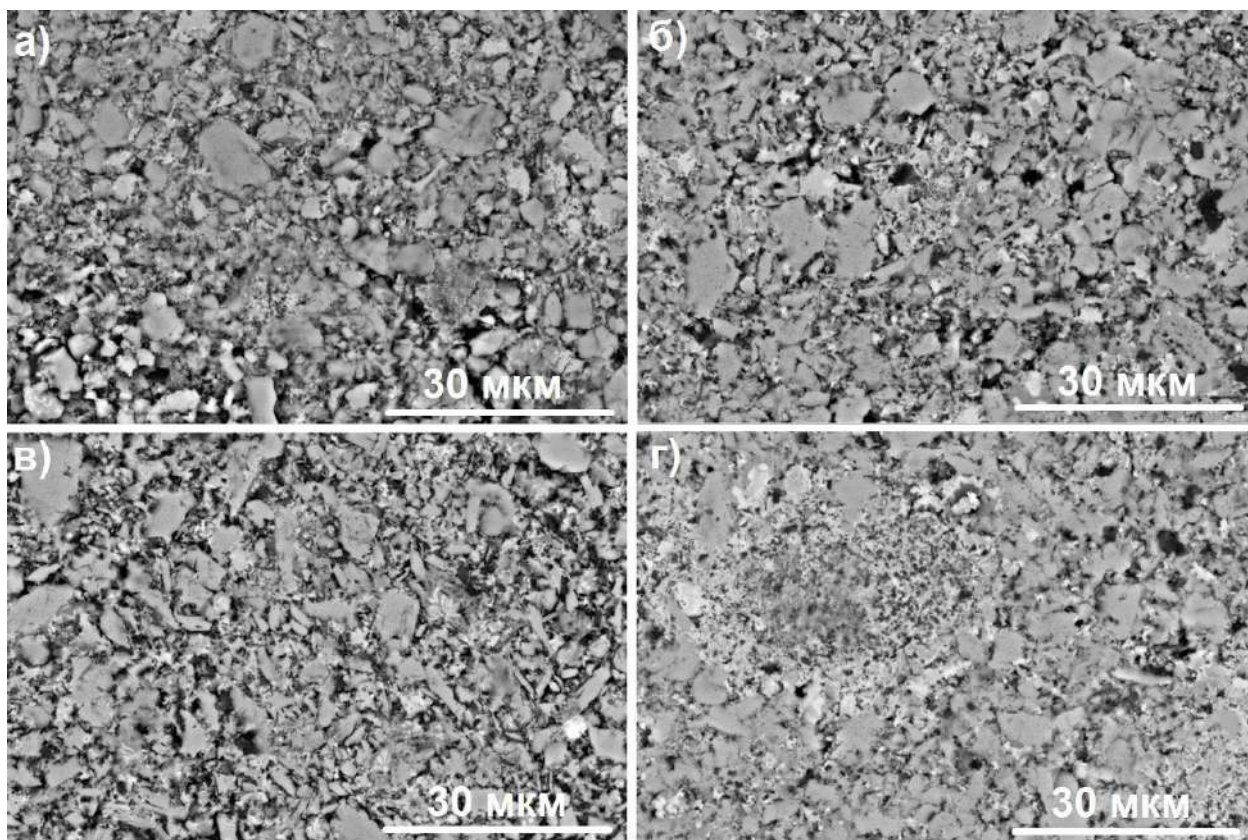


Рисунок 3.8 – СЭМ–изображения поверхности композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных из прекерамической бумаги: 1100 °С, 30 МПа (а); 1200 °С, 30 МПа (б); 1100 °С, 40 МПа (в) и 1200 °С, 40 МПа (г)

Анализ состава композитов методом энергодисперсионной спектроскопии подтвердил повышенное содержание углерода в продолговатых областях (рис. 3.9). Углерод в данных областях может вступать в реакцию с МАХ–фазой Ti_3SiC_2 с образованием фазы карбида титана согласно реакции (3.1) или (3.2) и частично присутствовать в виде непрореагировавшего углерода. Анализ дифрактограмм показал наличие фаз TiC и дисилицида титана ($TiSi_2$) в структуре полученных композитов. Фаза дисилицида титана имеет более светлый контраст в сравнении с МАХ–фазой. При этом из-за сходства контрастов, трудно отделить зёрна TiC от Ti_3SiC_2 . Локальное содержание элементов в светлых областях (основная фаза) составляет 46 ат. % Ti , 16 ат. % Si и 38 ат. % C , что соответствует составу МАХ–фазы Ti_3SiC_2 .

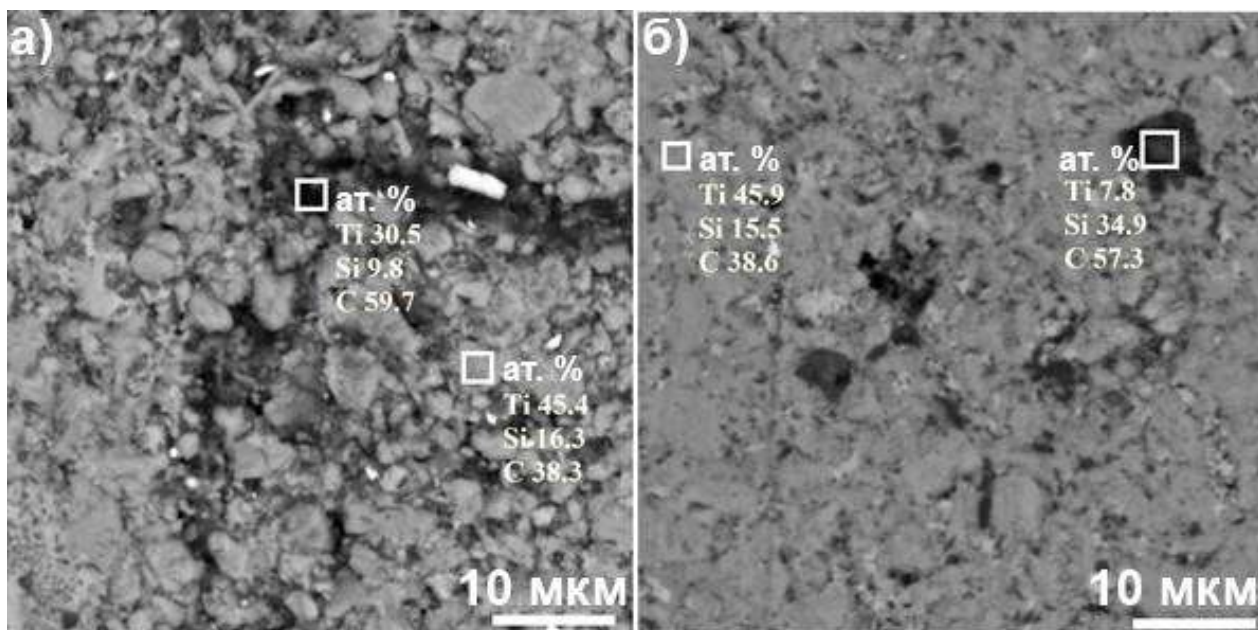


Рисунок 3.9 – СЭМ–изображения композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных при температуре 1200 °С и давлениях 30 (а) и 40 МПа (б). На изображениях приведены результаты измерения элементного состава в выделенных областях методом ЭДС

Для анализа распределения элементов и соответствующих фаз в композитах было проведено картирование по элементам методом ЭДС (рис. 3.10 и 3.11). Карты распределения элементов демонстрируют наличие областей с высоким содержанием кремния и низким содержанием углерода, что соответствует фазе дисилицида титана $TiSi_2$. Имеются также области с низким содержанием кремния, относящиеся к фазе TiC .

Карты распределения элементов в образцах композитов, полученных при температуре спекания 1200 °С (рис. 3.11) также указывают на образование силицидной фазы, распределение которой существенно не отличается от наблюдаемого при температуре 1100 °С.

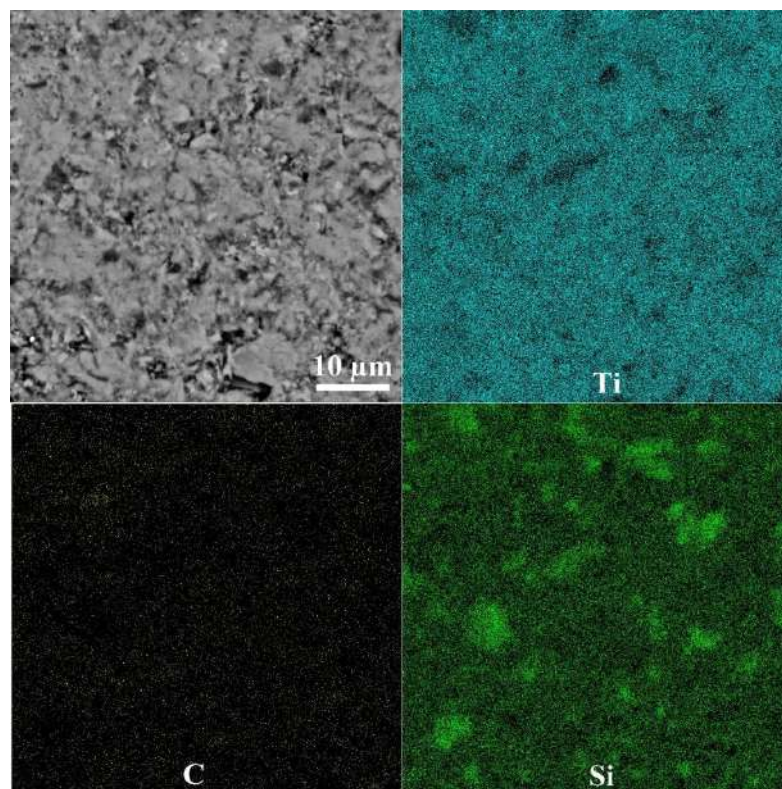


Рисунок 3.10 – СЭМ–изображение поверхности и соответствующие карты распределения элементов (Ti, Si, C), полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, для композита на основе Ti_3SiC_2 , полученного при температуре 1100 °С и давлении 40 МПа

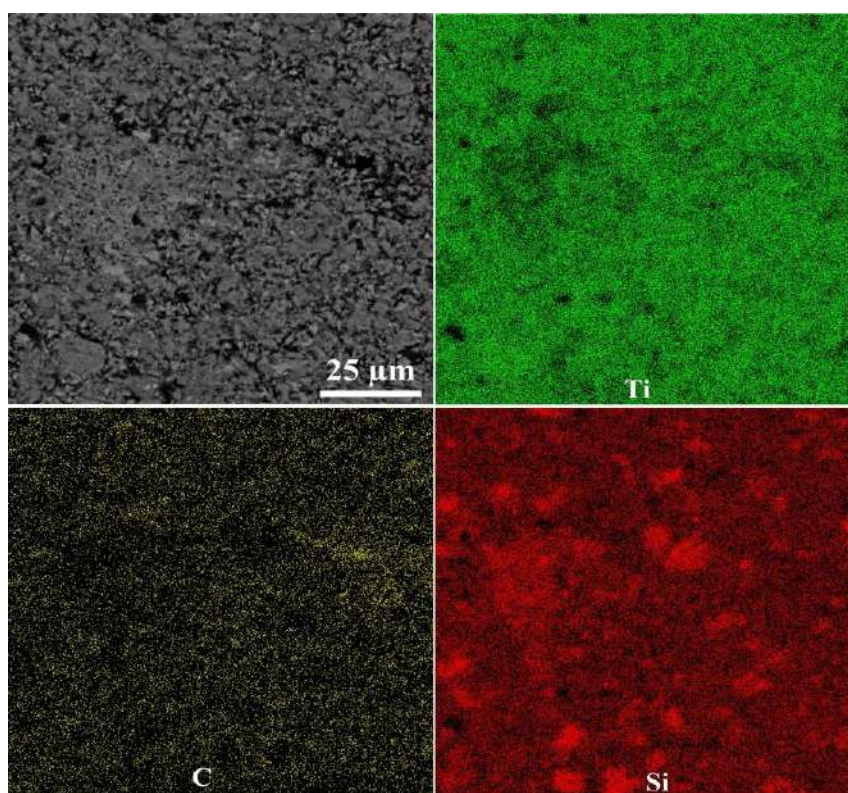
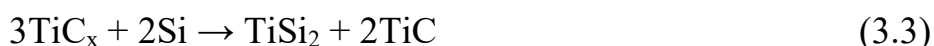


Рисунок 3.11 – СЭМ–изображение поверхности и соответствующие карты распределения элементов, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, для композита на основе Ti_3SiC_2 , полученного при температуре 1200 °С и давлении 30 МПа

Несмотря на присутствие небольшого количества силицидов в исходном порошковом наполнителе в прекерамической бумаге, их доля увеличивается после искрового плазменного спекания. Комплексный анализ структурно-фазового состояния указывает на то, что спекание прекерамических бумаг на основе Ti_3SiC_2 протекает с образованием фаз карбида и дисилицида титана. Ввиду того, что слои кремния более слабо связаны в структуре МАХ-фазы из-за более низкой энергии связи Si–Ti по сравнению с ковалентной связью Ti–C, во многих работах [1, 216], предполагается, что деинтеркаляция (разрыв связи) атомов Si стимулирует распад Ti_3SiC_2 . Наличие вторичных фаз силицидов титана $TiSi_x$ наблюдалось и в других работах, например, при синтезе фазы Ti_3SiC_2 из порошков Ti/Si/TiC методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [217] или методом ИПС [218]. Предполагается, что образование силицидной фазы может происходить либо в результате реакции карбида титана с кремнием, либо при разложении МАХ-фазы. В работе [219] предложены две модели распада МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . Первая модель предполагает диффузию пластин Ti_3C_2 и образование $TiC_{0,67}$ путём перераспределения атомов углерода, более подробно описано в работе [220]. В процессе релаксации атомы Si могут реагировать с Ti_3C_2 или $TiC_{0,67}$, образуя фазы TiC, SiC и $TiSi_x$. Вторая модель предполагает прямое разложение Ti_3SiC_2 на TiC, SiC и $TiSi_x$ при высоком давлении и высокой температуре. Однако в настоящем исследовании температура и давление были значительно ниже, и рефлексов фазы SiC не было обнаружено ни в одном полученном образце. Похожие с полученными в настоящей работе результаты по фазовому составу наблюдались при вакуумном спекании порошков TiC/Si в графитовой печи при температуре 1200–1250 °C [221]. Было показано, что присутствие дополнительного углерода также может способствовать образованию фазы TiC и снижению температуры распада МАХ-фазы Ti_3SiC_2 [222].

Разложение Ti_3SiC_2 во время спекания может быть вызвано двумя факторами: процессом спекания в искровой плазме и присутствием дополнительного углерода, образующегося при разложении органических

компонентов. В работе Травицкого и др. было проведено традиционное спекание прекерамической бумаги, наполненной порошком Ti_3SiC_2 , при температурах от 1100 до 1600 °С [39]. Было установлено, что при температурах ниже 1200 °С не происходит разложения МАХ–фазы. Таким образом, это может подтверждать предположение о стимулировании разложения МАХ-фазы при воздействии импульсных токов в процессе ИПС при более низких температурах, чем при спекании традиционным методом. Кроме того, было показано, что дополнительный углерод вызывает частичное разложение МАХ–фазы при температурах выше 1200 °С. Согласно фазовой диаграмме Ti–Si–C избыток углерода должен инициировать образование фазы TiC_x при исследуемой температуре спекания [223]. Это также хорошо согласуется с полученными результатами. Таким образом, предполагается, что избыток углерода будет стимулировать разложение МАХ–фазы на TiC и Si по реакции (3.1), а $TiSi_2$ может образоваться по реакции (3.2) или (3.3) [224]:



Анализ полученных данных фазового состава и микроструктуры было показано, что при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг с наполнителем из Ti_3SiC_2 происходит частичное разложение МАХ–фазы. Разложение фазы Ti_3SiC_2 интенсифицируется при увеличении температуры спекания и незначительно зависит от давления прессования. При температуре спекания 1100 °С получаются материалы с высоким содержанием МАХ–фазы, однако с высокой пористостью (39–56 %) и развитой микроструктурой. Более плотная микроструктура формируется при температуре спекания 1200 °С. В структуре композитов наблюдаются продолговатые поры размером до 10 мкм в ширину, которые постепенно уменьшаются с увеличением давления прессования и не наблюдаются при давлениях 50 МПа и выше (температура спекания 1200 °С). Средний размер зёрен в полученных композитах незначительно отличается от размера исходных порошков в прекерамических бумагах.

3.1.4 Механические свойства и механизмы разрушения композитов на основе Ti_3SiC_2

Для оценки механических свойств композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных из прекерамических бумаг, были измерены их прочность на изгиб и модуль Юнга. Результаты измерений приведены в таблице 3.3. Результаты приведены для двух температур спекания (1100 и 1200 °С) ввиду того, что при более высокой температуре (1300 °С) происходило значительное разложение МАХ-фазы.

Таблица 3.3 – Механические свойства композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных из прекерамических бумаг методом ИПС

Температура спекания, °С	Давление прессования, МПа	Пористость, %	Модуль Юнга, ГПа	Прочность на изгиб, МПа
1100	20	55,9	50±5	80±15
	30	53,5	55±6	80±10
	40	39,2	95±9	130±20
1200	20	44,5	85±8	120±20
	30	34,7	105±10	140±25
	40	22,0	140±12	220±15
	50	11,1	220±15	300±25
	100	8,1	260±20	340±30

Анализ данных показал, что модуль упругости композитов увеличивается при увеличении давления и температуры спекания. Изменения модуля Юнга материалов в зависимости от пористости может быть описано экспоненциальной моделью [225, 226]:

$$E = E_0 \cdot e^{-bP} \quad (3.4)$$

где E – модуль Юнга пористого материала, E_0 – модуль Юнга беспористого материала; b – эмпирическая константа; P – относительная пористость.

Кроме того, для описания зависимости модуля упругости от пористости применяется перколяционная модель [227]:

$$E = E_0 \cdot \left(1 - \frac{P}{P_c}\right)^f \quad (3.5)$$

где f – параметр, зависящий от морфологии зёрен и геометрии пор; P – пористость материала; P_c – пористость материала, при которой эффективный модуль Юнга равен нулю.

Для оценки сходимости полученных в работе данных с указанными моделями были построены модельные кривые (рис. 3.12) и определены основные параметры уравнений (табл. 3.4). Из рисунка 3.12 видно, что экспериментальные данные по модулю упругости в зависимости от пористости композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученные в настоящей работе, хорошо описываются обоими моделями. Тем не менее, лучшую сходимость данных показала экспоненциальная модель.

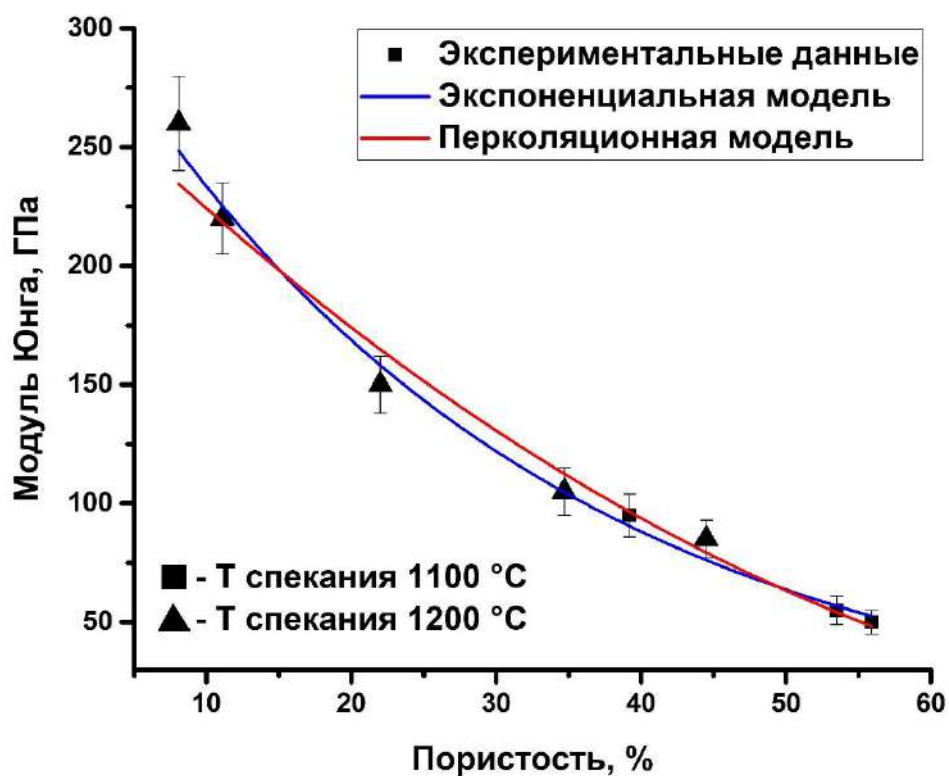


Рисунок 3.12 – Зависимость модуля Юнга от пористости композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных из прекерамических бумаг методом ИПС при температурах 1100 и 1200 °C

Таблица 3.4 – Результаты аппроксимации данных по модулю упругости композитов на основе Ti_3SiC_2

Модель	Относительная пористость	E_0 , ГПа	Константы уравнений	R^2
Экспоненциальная	0,081–0,559	323	$b = 3,25$	0,987
Перколяционная		282	$f = 2,15$ $P_c = 0,99$	0,976

Высокая пористость композитов, спеченных при температуре 1100 °С, обуславливает низкие значения их прочности на изгиб (80–130 МПа). Прочность на изгиб композитов, спеченных при температуре 1200 °С, увеличивается с 120 до 340 МПа, что указывает на повышение их механических свойств при более высоком давлении прессования при спекании. Поскольку фазовый и элементный составы не изменяются в зависимости от давления прессования, повышение механических свойств в основном объясняется уплотнением (уменьшением пористости) спеченных композитов. Поэтому, результаты измерения прочности композитов могут быть описаны в зависимости от их пористости. В литературе встречается достаточно много моделей, описывающих взаимосвязь между прочностью и пористостью различных материалов [228]. Некоторые из устоявшихся моделей представлены ниже.

Модель Рышкевича [229], которая была получена при исследовании прочности на сжатие керамик Al_2O_3 и ZrO_2 :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-kP} \quad (3.6)$$

где σ – прочность материала, σ_0 – прочность беспористого материала, k – эмпирическая постоянная, P – пористость.

Балшин [230] на основе исследования прочности металлокерамики при испытаниях на растяжении предложил следующее эмпирическое уравнение:

$$\sigma = \sigma_0 (1 - P)^b \quad (3.7)$$

где b – эмпирическая постоянная.

Шиллер [231] предложил следующее уравнение для описания зависимости прочности от пористости материалов:

$$\sigma = n \cdot \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (3.8)$$

где n – эмпирическая константа, P_0 – пористость при нулевой прочности.

Хассельман [232] предложил уравнение линейной зависимости между прочностью и пористостью для различных огнеупорных материалов:

$$\sigma = \sigma_0 - cP \quad (3.9)$$

где c – эмпирическая константа.

Ввиду того, что модели Рышкевича и Шиллера зачастую показывают завышенные значения прочности для беспористого материала, Чжэн вывел более сложную эмпирическую модель:

$$\sigma = \sigma_0 \left[\left(\frac{P_c - P}{P_c} \right)^{1+m} \cdot \left(1 - P^{\frac{2}{3}} \right) \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

где m – отражает хаотичность распределения пор; степень хаотичности можно использовать для классификации распределения пористости, если m близко к 1, то поры считаются хаотично распределёнными, если m меньше 1 – распределение пор считается кластерным.

На рисунке 3.13 представлен график зависимости прочности на изгиб полученных из прекерамических бумаг композитов на основе Ti_3SiC_2 от их пористости. Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы указанными выше моделями. Результаты аппроксимации представлены в таблице 3.5. Из анализа сходимости экспериментальных данных было показано, что модель Хассельмана не подходит для описания полученных данных, в то время как остальные модели хорошо описывают зависимость предела прочности от пористости для полученных композитов на основе Ti_3SiC_2 . Наибольшую сходимость показали модели Рышкевича и Шиллера.

Таблица 3.5 – Результаты аппроксимации экспериментальных данных по пределу прочности на изгиб композитов на основе Ti_3SiC_2

Модель	Относительная пористость	σ_0 , МПа	Константы уравнений	R^2
Рышкевича	0,081–0,559	430±10	$k = 3,07 \pm 0,08$	0,995
Балшина		382±14	$b = 2,06$	0,986
Шиллера		–	$n = 140 \pm 4$ $P_0 = 0,97 \pm 0,03$	0,993
Хассельмана		341±18	$c = 490 \pm 40$	0,957
Чжэна		388±14	$P_c = 0,79 \pm 3$ $m = 0,85$	0,983

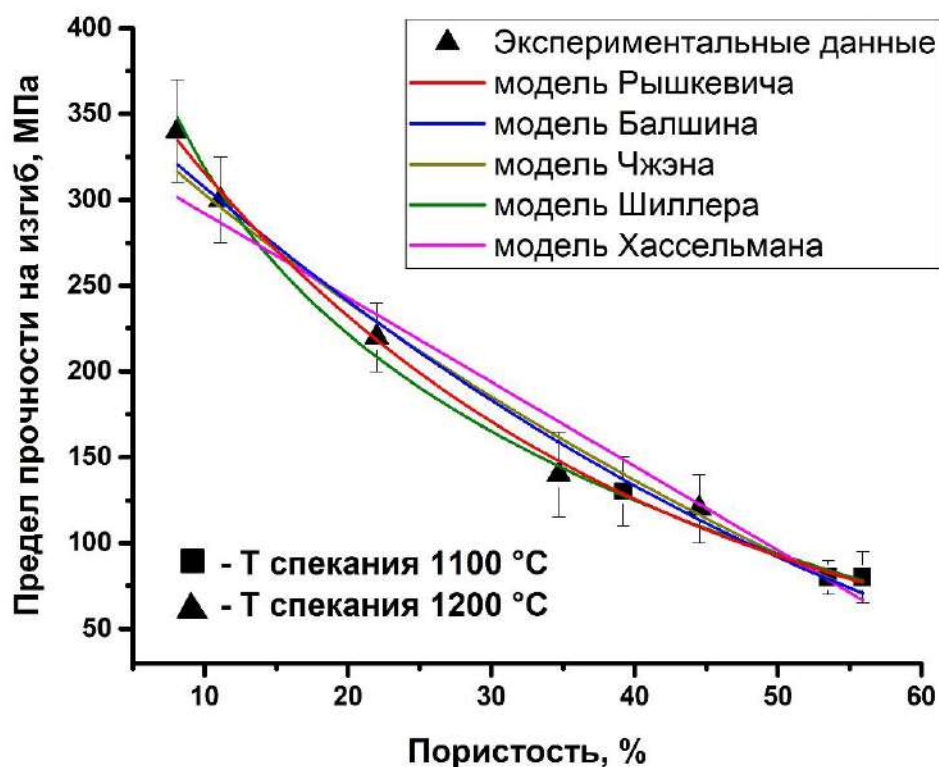


Рисунок 3.13 – Зависимость предела прочности на изгиб от пористости композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных из прекерамических бумаг методом ИПС при температурах 1100 и 1200 °C

На рисунке 3.14 показана типичная морфология поверхности разрушения композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных при температуре спекания 1200 °C. На поверхностях разрушения можно наблюдать межзеренные трещины и слоистую структуру МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . Также наблюдаются большие гладкие поверхности, характерные для внутризеренного разрушения. Наличие комбинированного механизма разрушения типично для керамических материалов на основе Ti_3SiC_2 и согласуется с работами других авторов [118, 233, 234]. Следует отметить, что перед разрушением может происходить определённое скольжение пластин в базальной плоскости зёрен Ti_3SiC_2 (межслоевое скольжение), расслаивание и образование полос перегиба [235–237].

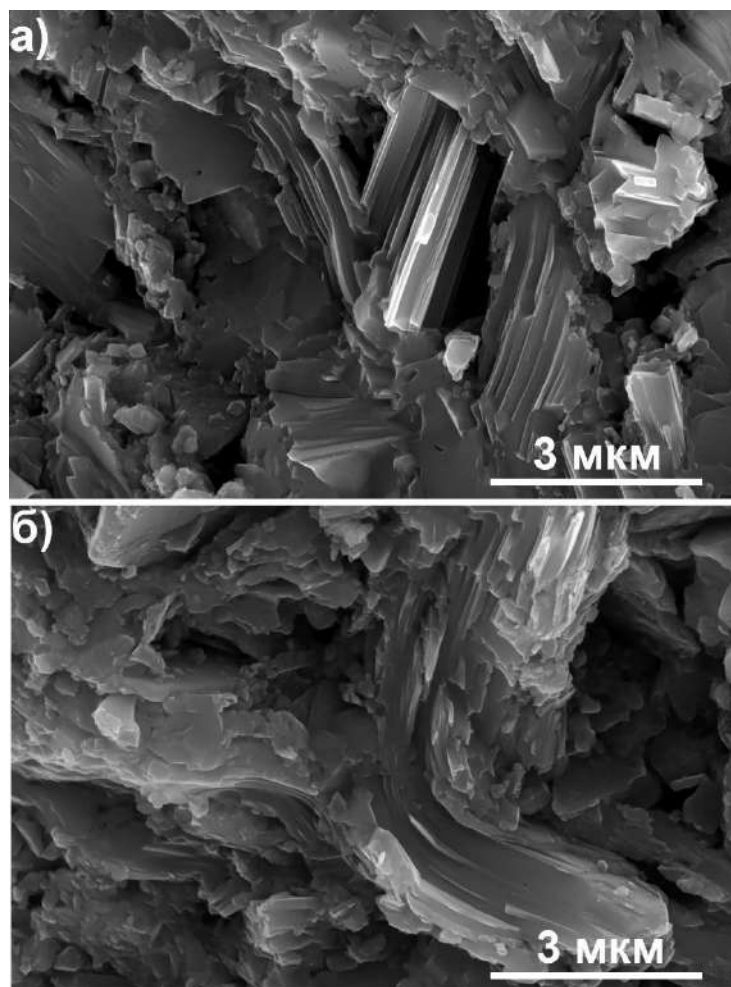


Рисунок 3.14 – Типичные изображения поверхностей излома композитов на основе Ti_3SiC_2 , синтезированных при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 20 МПа (а) и 40 МПа (б)

3.2 Формирование композитов на основе МАХ–фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$

Среди известных систем, МАХ–фазы Ti–Al–C характеризуются более высокой стойкостью к окислению вплоть до температур $1000\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ в зависимости от их микроструктуры, текстуры и фазового состава [160, 238–240]. Более того, МАХ–фазы системы Ti–Al–C демонстрируют высокую электро- и теплопроводность, высокую прочность и устойчивость к термоударам [241]. Подробное описание МАХ–фаз системы Ti–Al–C , таких как Ti_3AlC , Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , приведено в работе [242]. Для получения алюминий-содержащих МАХ–фаз также используются методы ГП, ГИП, ИПС, СВС и другие. Важно отметить, что при синтезе МАХ–фаз системы Ti–Al–C могут образовываться в основном вторичные фазы TiC и интерметаллиды Ti–Al [243].

Механические свойства МАХ–фаз Ti–Al–C сильно зависят от их микроструктуры и фазового состава, зависящих в том числе и от метода получения [74]. Wang и Zhou [244] методом ГП получили чистую фазу Ti_3AlC_2 с пределом прочности на изгиб 340 МПа и трещиностойкостью $7,2 \text{ МПа м}^{1/2}$. МАХ–фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , полученные методом ИПС, обычно имеют мелкозернистую структуру, что обеспечивает более высокую прочность, но несколько меньшую трещиностойкость по сравнению с крупнозернистыми материалами. Zhou и др. показали, что полученная методом ИПС МАХ–фаза Ti_3AlC_2 с размером зерна 2–5 мкм обладала прочностью на изгиб 450 МПа и трещиностойкостью $7 \text{ МПа м}^{1/2}$ [245]. Механические свойства материалов на основе МАХ–фаз системы Ti–Al–C могут быть также повышены за счёт добавления вторичных фаз TiC и Al_2O_3 [60, 142]. Благодаря комбинированным механизмам упрочнения вторичными фазами композиты на основе Ti_3AlC_2 , синтезированные Nan и др. [246], показали прочность на изгиб 900 МПа. Кроме того, значительное повышение прочности на изгиб и твёрдости композитов может быть достигнуто путём частичного замещения атомов Al на атомы Si в А–слое МАХ–фазы, образуя твёрдорастворную фазу $Ti_3Al(Si)C_2$ [247].

В настоящем разделе приведены результаты исследования закономерностей искрового плазменного спекания, микроструктуры, фазового состава и механических свойств материалов на основе твёрдорастворной МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, получаемых из прекерамических бумаг.

3.2.1 Особенности уплотнения композитов при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$

Влияние давления прессования и температуры изотермической выдержки в процессе ИПС на уплотнение композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ анализировалось по поведению кривых усадки материала в процессе спекания.

На рисунке 3.15 показаны графики изменения параметров искрового плазменного спекания при температурах выдержки от 1050 до 1350 °С и давлении прессования от 20 до 100 МПа.

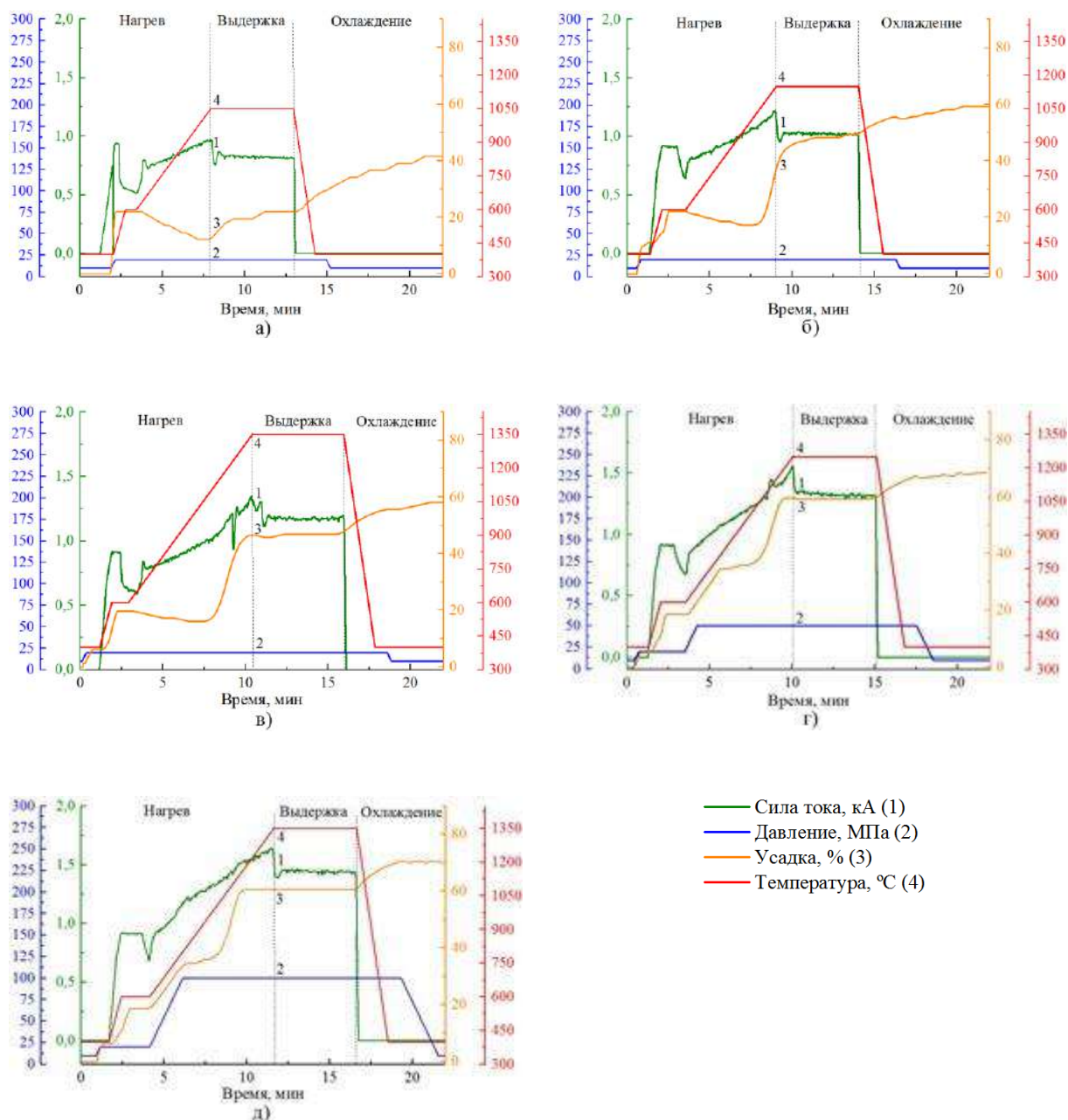


Рисунок 3.15 – Графики временных зависимостей параметров ИПС прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$: 1050 °С, 20 МПа (а); 1150 °С, 20 МПа (б); 1350 °С, 20 МПа (в); 1250 °С, 50 МПа (г) и 1350 °С, 100 МПа (д)

Как видно из рисунка 3.15, начало процесса спекания для всех серий экспериментов характеризовалось резкой усадкой (кривая 3) материала на 19–21 % с началом пропуска электрического тока (кривая 1) и разогревом пресс-формы с прекерамической бумагой до температуры ~600 °С (кривая 4).

Данная усадка обусловлена разложением органических компонентов бумаги и подпрессовкой заготовки при подаче механической нагрузки на верхний пуансон пресс-формы (кривая 2). Для режимов с давлением прессования 20 МПа (рис. 3.15а–3.15в) при дальнейшем нагреве до температуры изотермической выдержки наблюдается расширение спекаемого материала на 2–7 %, что обусловлено термическим расширением элементов пресс-формы, газов в порах, образованных при разложении органических компонентов, и частиц порошка $Ti_3Al(Si)C_2$. Расширение прекращается при температуре ~ 970 °С. Когда температура нагрева достигает ~ 1050 °С, усадка возобновляется, что объясняется началом процесса уплотнения материала путём деформации частиц порошка и началом процесса их спекания. На момент окончания изотермической выдержки при температурах 1050 и 1150 °С величина усадки материала достигает значений 21 и 48 %, соответственно. После прекращения работы источника тока наблюдается резкий рост усадки, вызванный в основном тепловым сжатием. Снятие нагрузки с пресс-формы происходит после охлаждения её до температур ниже 600 °С. Для материалов, спеченных при температуре 1050 °С, достигнутое значение усадки составило 41 %, для температур 1150–1350 °С порядка 58–60 %.

Увеличение давления прессования с 20 до 50 МПа (рис. 3.15г) и 100 МПа (рис. 3.15д) осуществлялось одновременно с началом нагрева пресс-формы с материалом от температуры 600 °С. При этом наблюдается значительная усадка материала до значений 33–35 %. Дальнейшая усадка происходит при начале процесса спекания материала при температуре ~ 975 °С для давлений 50 и 100 МПа, что на 75 °С меньше значения для давления прессования 20 МПа. При этом в насыщение кривая усадки уходит на значениях 58–60 %, что соответствует температурам 1200 °С для 50 МПа и 1125 °С для 100 МПа. При прекращении нагрева также наблюдается увеличение усадки на 8–10 %.

Таким образом, установлено, что значение усадки материала на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ при искровом пламенном спекании составляет $\sim 67\%$, и не зависит от параметров ИПС в диапазоне температур от 1150 до 1350 °С и давлений от 20 до 100 МПа при длительности изотермической выдержки 5 мин. Повышение давления прессования до 50 и 100 МПа ведет к значительному уплотнению материала ещё на стадии нагрева. Началу спекания композита при давлении 20 МПа соответствует температура 1050 °С. Увеличение давления прессования до 50 и 100 МПа снижает этот показатель на ~ 75 °С.

3.2.2 Влияние температуры и давления спекания на фазовый состав и микроструктуру композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$

Для установления закономерностей изменения структурно-фазового состояния композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, получаемых из прекерамических бумаг, были проведены рентгенодифракционные исследования и анализ микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии [248, 249]. На рисунке 3.16 приведены дифрактограммы исходной прекерамической бумаги и полученных композитов в зависимости от температуры искрового плазменного спекания. Прекерамическая бумага состоит из кристаллических фаз $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC, Al_2O_3 и аморфной фазы от органических компонентов. Содержание МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ в исходной прекерамической бумаге до спекания составило ~ 90 об. % (табл. 3.6). Было показано, что, как и в случае с МАХ–фазой Ti_3SiC_2 , аморфная фаза органических компонент разлагается в процессе ИПС. Установлено, что фаза $Ti_3Al(Si)C_2$ имеет гексагональную плотноупакованную структуру, где атомы Al частично замещены атомами Si, образуя твёрдый раствор замещения в А–слое МАХ–фазы со стехиометрическим составом $Ti_3Al_{0,75}Si_{0,25}C_2$ (в соответствии с данными элементного состава). Детальное изучение основных дифракционных рефлексов фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, соответствующих атомным плоскостям (104) и (008) (рис. 3.16 б), показало, что с ростом температуры спекания рефлексы

смещаются в сторону больших углов, что особенно характерно для плоскости (008). Последнее указывает на то, что параметр c ГПУ решетки уменьшается быстрее, чем параметр решетки a . Аналогичное поведение наблюдалось в недавних работах других авторов, где более 30 ат. % Al было замещено атомами Si в А-слое МАХ-фазы [250, 251]. Значительное изменение параметров решетки и её вытягивание вдоль гексагональной оси можно объяснить изменением соотношения Al/Si в А-слое МАХ-фазы. Изменение соотношения алюминия и кремния может быть связано с различием в энергии связи атомов Ti и Si в сравнении с энергией связи между атомами Ti и Al [252, 253]. Полученные данные в настоящей работе также подтверждаются результатами энергодисперсионной спектроскопии, на основе которых соотношение Al/Si в зёрнах фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ составляло 2,4–2,7 (при 1150 °С) и 1,5–1,8 (при 1350 °С). Таким образом, было установлено, что при увеличении температуры спекания композитов происходит обеднение алюминием А-слоя с образованием обогащенной кремнием твёрдорастворной МАХ-фазы $Ti_3Si(Al)C_2$.

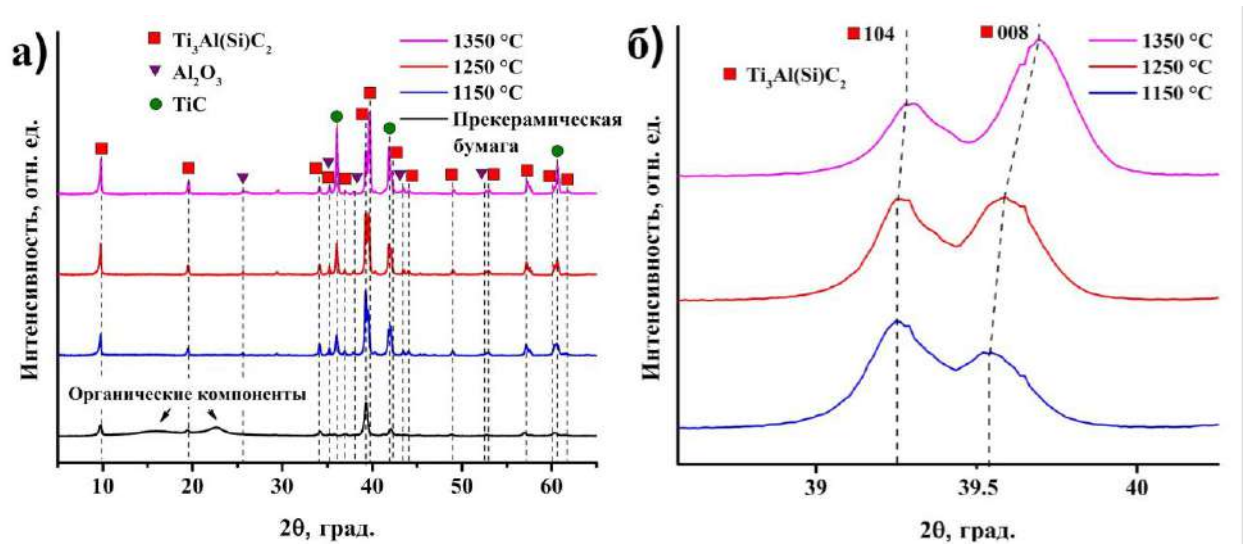


Рисунок 3.16 – Дифрактограммы керамических образцов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, полученных в диапазоне температур от 1150 до 1350 °С и давлении 100 МПа (а), увеличенная область основных рефлексов фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (б)

Содержание фаз, параметры решетки и размеры областей когерентного рассеяния для образцов композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, полученных при различных температурах спекания

Содержание фаз, параметры решетки и размеры областей когерентного рассеяния для образцов композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ приведены в таблице 3.6. Наибольшее содержание МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ в композитах достигалось при температуре 1150 °С и составляло более 84 об. %. Композиты, полученные при температуре 1150 °С, состоят из фаз $Ti_3Al(Si)C_2$ (84,5 об.%), TiC (9,2 об.%) и Al_2O_3 (6,3 об.%). Следовательно, даже при температуре 1150 °С происходит частичное разложение $Ti_3Al(Si)C_2$ с образованием фазы TiC . По данным Pang и др. [254], критическая температура разложения Ti_3AlC_2 составляет около 1400 °С, что несколько выше максимальной температуры изотермической выдержки при спекании прекерамических бумаг в настоящей работе. Однако избыток углерода как продукта разложения целлюлозных волокон может стимулировать распад МАХ–фазы даже при более низких температурах [201]. Аналогичное явление наблюдалось и для композитов на основе Ti_3SiC_2 (см. раздел 3.1). Анализ содержания фаз показал, что разложение фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ не зависит от давления спекания.

Таблица 3.6 – Содержание фаз, параметры решетки и размеры областей когерентного рассеяния для образцов композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, полученных при различных температурах спекания

Температура, °С	Обнаруженные фазы	Содержание, об. %	Параметры решетки, Å
1150	$Ti_3Al(Si)C_2$	84,5	a=3,07 c=18,26
	TiC	9,2	a=4,32
	Al_2O_3	6,3	a=4,75 c=12,99
1250	$Ti_3Al(Si)C_2$	81,3	a=3,07 c=18,23
	TiC	11,2	a=4,32
	Al_2O_3	7,5	a=4,75 c=12,98
1350	$Ti_3Al(Si)C_2$	69,5	a=3,07 c=18,19
	TiC	23,0	a=4,32
	Al_2O_3	7,5	a=4,75 c=12,98

Микроструктура композитов на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, 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 (рис. 3.17). Увеличение среднего размера зёрен наблюдалось для композитов, полученных при температуре спекания 1350 °С. В этом случае ширина пластинчатых зёрен достигала 5 мкм.

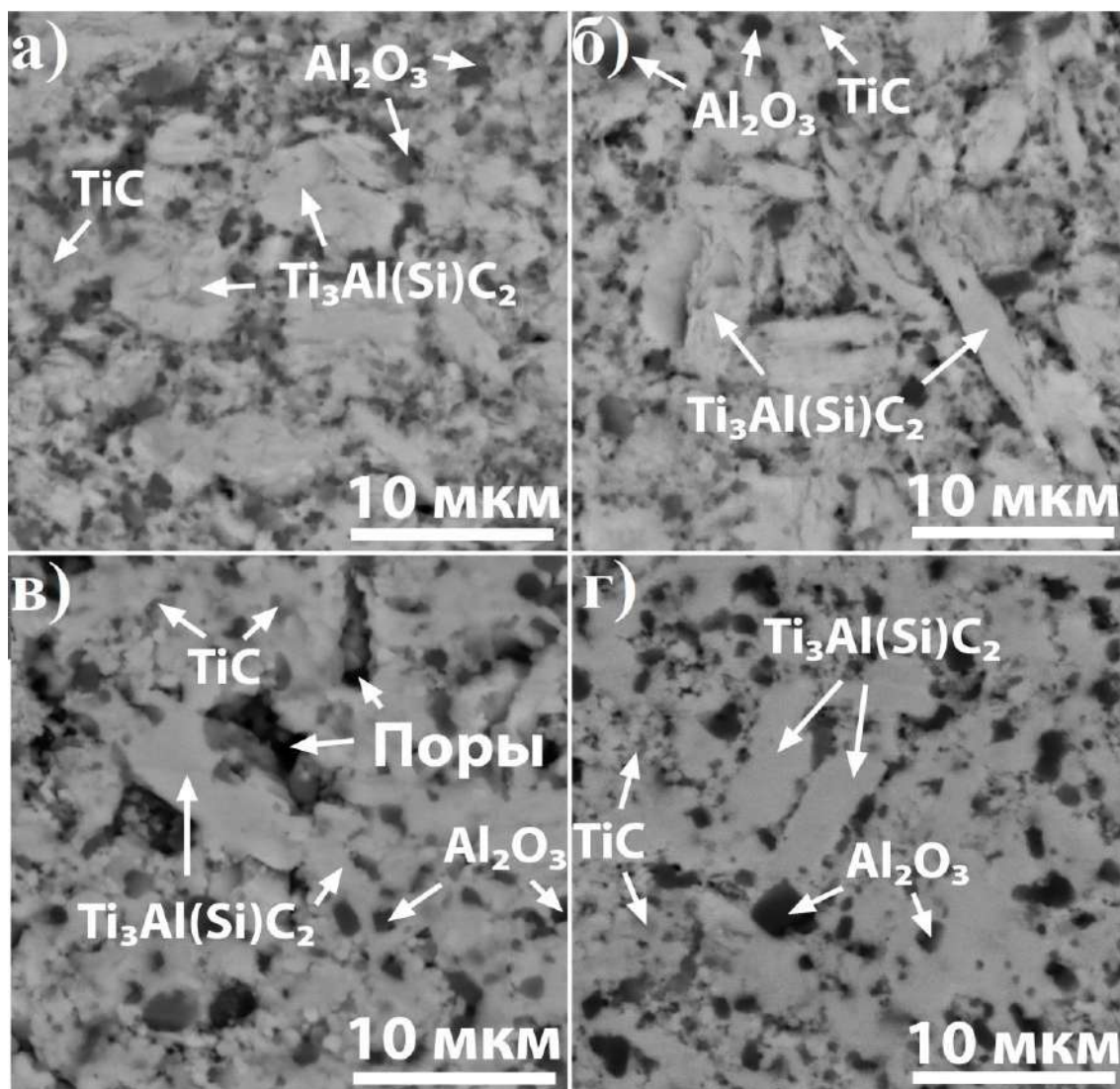


Рисунок 3.17 – СЭМ–изображения микроструктуры полированной и химически травленной поверхности композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, полученных при температурах 1150 °С (а – 50 МПа, б – 100 МПа) и 1350 °С (в – 50 МПа, г – 100 МПа)

Согласно результатам энергодисперсионной спектроскопии было выявлено, что частицы оксида алюминия распределены по границам зёрен $Ti_3Al(Si)C_2$ и TiC (рис. 3.18). В зёрнах МАХ–фазы все элементы распределены равномерно. Существенного влияния прилагаемого давления на конечную микроструктуру композитов, полученных при температуре 1150 °С, не

наблюдается (рис. 3.17а и б). Однако при более высоких температурах уплотнение композитов происходит сильнее (рис. 3.17в и г). При этом повышенная пористость композитов (1–5 %), полученных при температуре 1350 °С, вероятно вызвана частичным разложением МАХ–фазы и испарением Al в процессе ИПС. Последнее наблюдалось во многих работах [60, 83, 255], особенно при спекании методом горячего прессования из-за более длительного процесса, чем при ИПС.

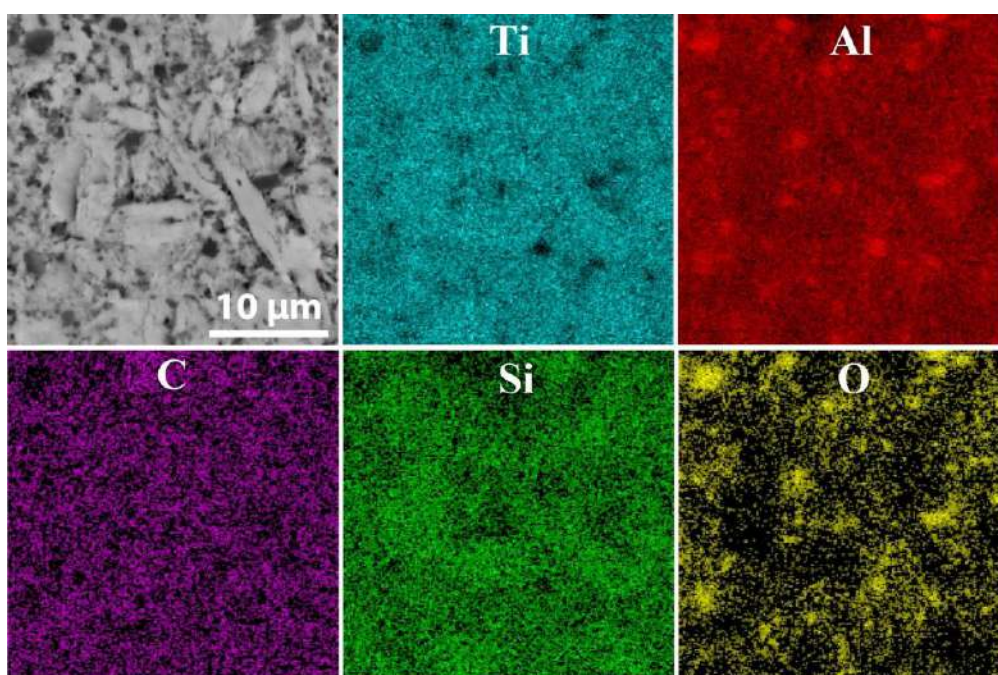


Рисунок 3.18 – ЭДС–карты распределения элементов в композите на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, полученном при температуре 1150 °С и давлении 100 МПа

Таким образом, повышение температуры спекания от 1150 °С до 1350 °С приводит к частичному разложению $Ti_3Al(Si)C_2$ с образованием обогащенной кремнием МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и вторичных фаз Al_2O_3 и TiC с максимальным содержанием последней ~23 об. % при 1350 °С.

3.2.3 Механические свойства и механизмы разрушения композитов, полученных из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$

Для анализа механических свойств керамических композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ были проведены измерения твёрдости, модуля Юнга, прочности на

изгиб и трещиностойкости. Обобщённые результаты измерений приведены в таблице 3.7. По результатам исследований было установлено, что, ввиду наличия вторичных упрочняющих фаз TiC и Al₂O₃, все синтезированные композиты обладают повышенными значениями прочности на изгиб и твёрдости в сравнении с плотными материалами из чистых MAX-фаз Ti₃AlC₂ (450 МПа и 6 ГПа [245, 256]) и Ti₃(Si,Al)C₂ (485 МПа и 7,5 ГПа [250]). Chen и Zhou [60] показали, что добавление 5–20 об. % Al₂O₃ может повысить прочность на изгиб композитов на основе Ti₃AlC₂ до ~ 30 %. В свою очередь Han с соавторами [246] также показали, что присутствие частиц TiC может значительно повышать прочность на изгиб композитов на основе Ti₃AlC₂ до ~900 МПа. В композитах на основе Ti₃Al(Si)C₂, полученных в настоящей работе, присутствуют оба типа упрочняющих частиц. На основе результатов рентгеноструктурного анализа, содержание Al₂O₃ существенно не изменялось при увеличении температуры и давления спекания. Поэтому изменение механических свойств в основном определяется содержанием TiC, размером зерна и пористостью композитов.

Таблица 3.7 – Механические свойства керамических композитов на основе Ti₃Al(Si)C₂, полученных из прекерамических бумаг методом ИПС

Параметры спекания	Прочность на изгиб, МПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Твёрдость, МПа	Пористость, %	Модуль упругости, ГПа
1150 °С, 50 МПа, 5 мин	980±60	5,4±1,0	10,2±0,7	<1	296±8
1150 °С, 100 МПа, 5 мин	920±70	5,1±0,7	9,7±0,4	<1	290±10
1250 °С, 50 МПа, 5 мин	930±40	5,0±1,0	10,0±1,0	2	285±7
1250 °С, 100 МПа, 5 мин	870±80	5,0±1,0	9,4±0,9	<1	291±11
1350 °С, 50 МПа, 5 мин	650±60	3,9±0,3	11,2±0,7	5	274±10
1350 °С, 100 МПа, 5 мин	850±40	4,5±0,9	10,6±0,2	1	289±9

Как видно из таблицы 3.7, для композитов, полученных при давлении прессования 50 МПа, наблюдались значительные изменения прочности на изгиб в зависимости от температуры спекания. Максимальное значение прочности на изгиб составило 980 МПа для композита, полученного при температуре 1150 °С и давлении прессования 50 МПа. Незначительное снижение прочности на изгиб наблюдалось для образцов композитов, полученных при температуре 1250 °С. Увеличение температуры изотермической выдержки до 1350 °С приводит к снижению прочности на изгиб (до 650 МПа) композитов, полученных при давлении прессования 50 МПа, что обусловлено их более высокой пористостью (5 %) по сравнению с композитами, полученными при давлении 100 МПа. Кроме того, некоторый вклад в снижение прочности при обоих давлениях спекания может вносить увеличение размера зёрен с ростом температуры спекания. Аналогичное поведение наблюдалось и для вязкости разрушения, наибольшее значение которой составило $\sim 5,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для образцов, полученных при температуре 1150 °С и давлении 50 МПа. Снижение вязкости разрушения ($\sim 20\%$) композитов, полученных при температуре 1350 °С, связано с более высоким содержанием фазы TiC и повышенной пористостью. Твёрдость полученных композитов варьируется от 9,4 до 11,2 ГПа, что значительно выше, чем у чистых фаз Ti_3AlC_2 или Ti_3SiC_2 . Основной вклад в повышенную твёрдость композитов вносят вторичные более твёрдые фазы TiC (~ 25 ГПа [257]) и Al_2O_3 (~ 18 ГПа [258]). Следует отметить, что частичное замещение Al на Si также может обеспечивать повышение твёрдости композитов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ за счёт формирования твёрдого раствора в А–слое МАХ–фазы, о чём сообщалось в работе [259]. Модуль упругости полученных композитов на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ составил около 290 ГПа для более плотных образцов (пористость $\leq 1\%$) и ~ 274 ГПа для менее плотных образцов (с пористостью 5 %).

Детальный анализ морфологии поверхностей разрушения керамических композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ показал, что механизм разрушения носит смешанный межзеренный и внутризеренный характер (рис. 3.19).

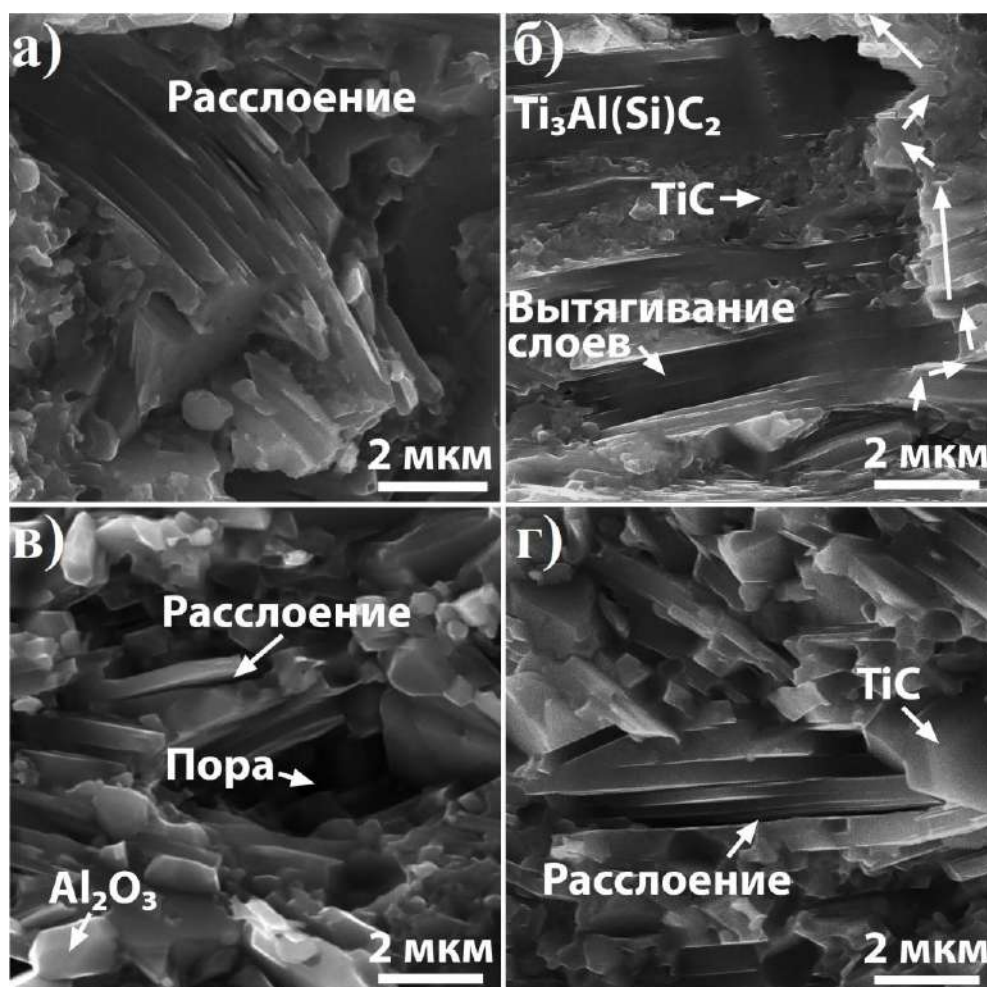


Рисунок 3.19 – Морфология поверхностей разрушения керамических композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, полученных при температуре 1150 °С и давлении 50 (а) и 100 МПа (б) и температуре 1350 °С и давлении 50 (в) и 100 МПа (г); стрелками показано направление распространения трещины

На рисунке 3.19а видны наноламинатные зёрна, характерные для МАХ–фаз, полученных методом ИПС. На поверхности разрушения композитов, полученных при температуре 1150 °С и давлении 100 МПа, можно наблюдать разнонаправленную пластическую деформации зёрен $Ti_3Al(Si)C_2$, обусловленную влиянием фазы TiC , образующейся между ламелями МАХ–фазы в результате ее частичного разложения (рис. 3.19б). Увеличение содержания фазы TiC и размера её зёрен приводит к изменению характера разрушения на преимущественно внутризеренный с одновременным

снижением прочности на изгиб и трещиностойкости композитов, полученных при температуре 1350 °С (рис. 3.19в и г). Было отмечено наличие пор на поверхности разрушения у композита, полученного при давлении 50 МПа (рис. 3.19в). Анализ поверхности разрушения показал, что некоторые зёрна, в том числе ламели МАХ–фазы, были подвергнуты вытягиванию (вытаскиванию) во время процесса разрушения. Кроме того, в процессе деформации композитов происходит расслоение между ламелями МАХ–фазы.

Дополнительно были проведены исследования деформационного поведения композитов на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ при испытаниях на изгиб при температурах 800 и 1000 °С (рис. 3.20) [260].

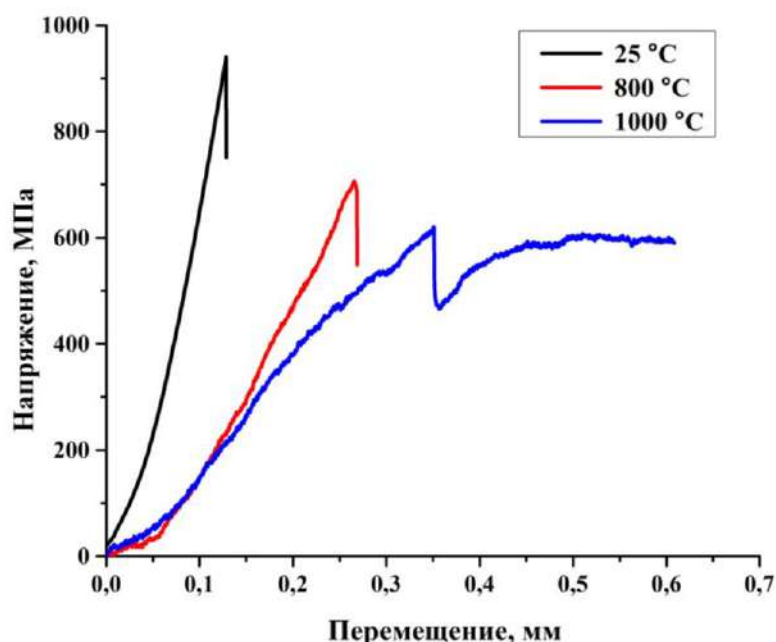


Рисунок 3.20 – Диаграмма деформирования при высокотемпературных испытаниях на изгиб для композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, полученных при температуре 1150 °С и давлении 50 МПа

По результатам испытаний было показано, что увеличение температуры приводит к снижению прочности на изгиб композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$. При температуре 800 °С прочность на изгиб композитов снизилась до 710 ± 40 МПа. Таким образом, снижение прочности на изгиб относительно комнатной температуры составило ~25 %. Видно, что с увеличением температуры испытаний меняется наклон деформационных кривых, что связано с изменением упругих свойств материала. Однако провести расчёт

модуля Юнга не представлялось возможным из-за существенного вклада от деформации оснастки при испытаниях. При температуре 800 °С образцы на основе МАХ–фаз не демонстрируют явной пластической деформации, разрушение происходит по хрупкому механизму. При повышении температуры до 1000 °С наблюдалась значительная пластическая деформация композитов на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, прочность на изгиб которых составила 620 МПа.

3.3 Термическая стабильность композитов на основе Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$

Оценка термической стабильности композитов на основе МАХ–фаз была проведена при линейном нагреве в вакууме и воздушной среде методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии. На первом этапе анализировались фазовые превращения при нагреве в вакууме от комнатной температуры до 1500 °С с последующей выдержкой в течение 30 минут. На рисунке 3.21 представлены фрагменты дифрактограмм композитов на основе Ti_3SiC_2 при нагреве в вакууме.

Данные *in situ* измерений не показали существенных изменений фазового состава при линейном нагреве композитов до 1200 °С. В указанном диапазоне температур происходит лишь смещение рефлексов всех идентифицированных фаз (Ti_3SiC_2 , TiC и $TiSi_2$) в сторону меньших углов, что указывает на увеличение параметров решеток вследствие термического расширения. Анализ дифрактограмм композита на основе Ti_3SiC_2 при нагреве в вакууме показал, что фаза силицида титана ($TiSi_2$) полностью разлагается при температуре 1475–1500 °С (рис. 3.21). Известно, что разложение фазы $TiSi_2$ проходит при температуре близкой к 1500 °С, что хорошо коррелирует с полученными дифракционными данными [261]. Также установлено, что линейный нагрев в вакууме до 1500 °С сопровождается ростом интенсивности рефлексов фаз Ti_3SiC_2 и TiC . Такое поведение связано с отжигом композита в процессе нагрева. Более того, происходит снятие внутренних напряжений в

исследуемых композитах. Выдержка композита на основе Ti_3SiC_2 при $1500\text{ }^\circ C$ в вакууме в течение 30 минут не приводит к существенным изменениям фазового состава, что свидетельствует о стабильности МАХ–фазы Ti_3SiC_2 при температурах до $1500\text{ }^\circ C$.

- Ti_3SiC_2
- TiC
- ▲ $TiSi_2$

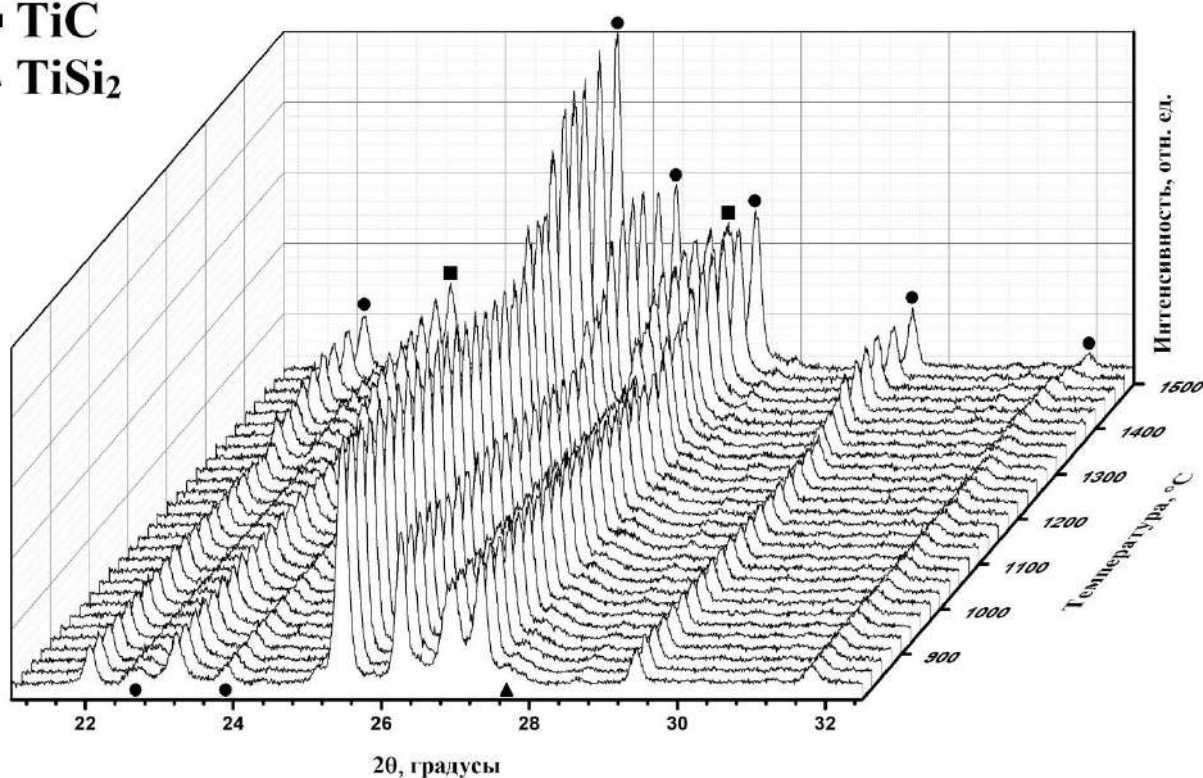


Рисунок 3.21 – Фазовые превращения в керамическом композите на основе Ti_3SiC_2 в процессе линейного нагрева в вакууме в диапазоне от 800 до $1500\text{ }^\circ C$

Серия дифрактограмм композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ при нагреве до $1200\text{ }^\circ C$ не показала изменений в фазовом составе, как и в случае композитов на основе Ti_3SiC_2 . По аналогии с предыдущим композитом рефлекссы обнаруженных фаз ($Ti_3Al(Si)C_2$, TiC и Al_2O_3) смещались в сторону меньших углов в результате термического расширения в указанном диапазоне температур. На рисунке 3.22 представлены фрагменты дифрактограмм композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ при нагреве в вакууме.

- $Ti_3Al(Si)C_2$
- TiC
- ▲ Al_2O_3

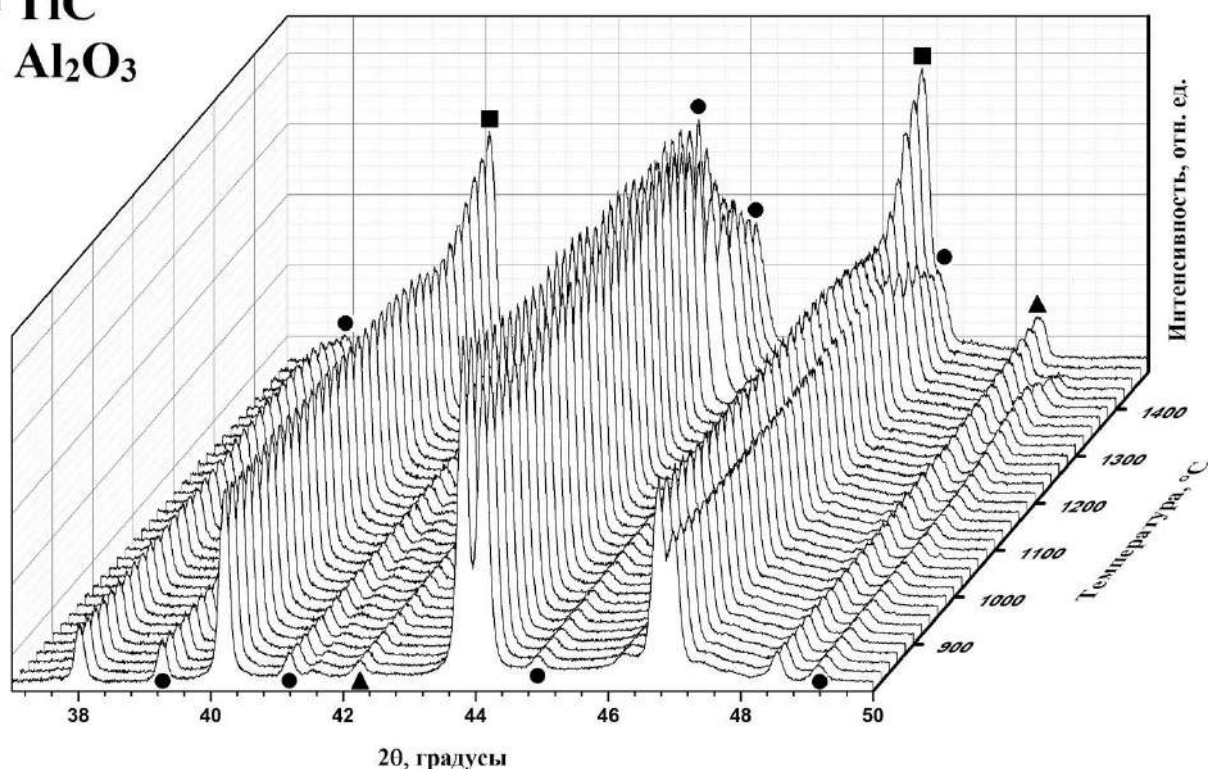


Рисунок 3.22 – Фазовые превращения в керамическом композите на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ в процессе линейного нагрева в вакууме в диапазоне от 800 до 1500 °С

Анализ дифрактограмм показал, что увеличение температуры выше 1350 °С приводит к частичному разложению МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$. Наряду с этим на дифрактограммах наблюдается рост интенсивности рефлексов фазы карбида титана, что обусловлено увеличением её содержания. Повышение температуры до 1500 °С сопровождается более активным разложением МАХ–фазы и, соответственно, увеличением объёмного содержания фазы TiC (фаза TiC становится преобладающей). Необходимо отметить, что частичное разложение не приводит к формированию чистого алюминия или фаз на его основе. Такое поведение объясняется действием высоких температур, в результате которого происходит испарение алюминия. Дальнейшая выдержка при температуре 1500 °С в течение 30 минут не приводит к изменению фазового состава и содержанию фаз в композите.

На втором этапе анализировалось поведение композита на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ в процессе линейного нагрева на воздухе от комнатной температуры до 1500 °С и последующей выдержкой в течение 30 минут. Серия

дифрактограмм композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ при нагреве до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ представлена на рисунке 3.23.

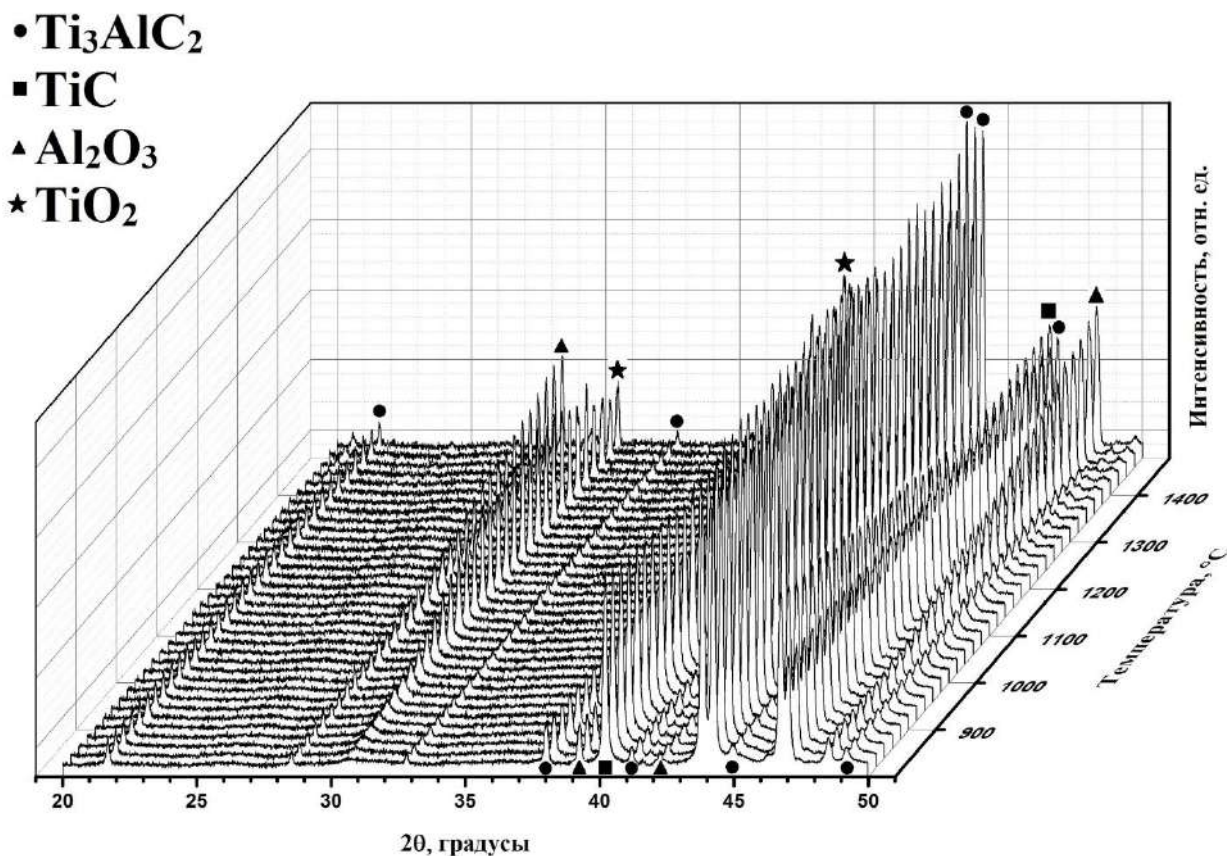


Рисунок 3.23 – Фазовые превращения в керамическом композите на основе Ti_3AlC_2 в процессе линейного нагрева на воздухе в диапазоне от 800 до $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Результаты рентгенофазового анализа показали стойкость композита к окислению при нагреве на воздухе до $800\text{ }^\circ\text{C}$. Нагрев в диапазоне температур от 800 до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к окислению фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ с образованием фазы диоксида титана TiO_2 (рутил) с тетрагональной сингонией и оксида алюминия $\alpha-Al_2O_3$ с ромбоэдрической кристаллической модификацией. Необходимо отметить, что содержание фазы TiC существенно не изменяется в процессе окисления. Дальнейшая выдержка при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут на воздухе не приводит к изменению фазового состава композита или перераспределению интенсивностей рефлексов фаз. Таким образом, разложение МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ при нагреве на воздухе от комнатной температуры до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ определяется скоростью протекания реакции окисления.

3.4 Первопринципные расчёты влияния элементного состава А–слоя на параметры решетки и энергию связи Al и Si в твёрдорастворной МАХ–фазе $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$

На основе результатов, описанных в разделах 3.1–3.3, было показано, что в процессе искрового плазменного спекания и высокотемпературного воздействия может происходить разложение МАХ–фаз, которое во многом определяется элементным составом и подвижностью элементов в А–слое (Si, Al). Кроме того, в процессе частичного разложения может происходить изменение соотношения содержания элементов А–слоя, например, Si/Al при спекании композитов на основе твёрдорастворной МАХ–фазы $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$. Последнее приводит к изменению параметров решетки МАХ–фазы и может оказывать влияние в том числе на механические свойства конечных композитов. Таким образом, очевидно, что в процессе частичного разложения МАХ–фаз ключевую роль играет энергия связи элементов А–слоя и их подвижность. Указанные параметры могут сильно зависеть как от общего элементного состава, так и от локального окружения атомов в А–слое. Ввиду этого, для установления влияния элементного состава А–слоя на кристаллическую структуру и энергию связи Al и Si в МАХ–фазе были проведены первопринципные расчёты.

Все расчёты в настоящей работе были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием обобщённо-градиентного приближения методом псевдопотенциала, реализованным в пакете программ ABINIT (см. раздел 2.12). Энергия обрезания плосковолнового базиса была выбрана равной 820 эВ. Занятость электронных состояний была описана путём интегрирования по зоне Бриллюэна методом «холодного размытия» Метфесселя-Пакстона с параметром размытия 0,03 эВ. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались по сетке k -точек $9 \times 9 \times 3$ (для расчётных ячеек на рис. 3.24а–г)

во всей зоне Бриллюэна. Критерий сходимости по силам взят равным 50 мэВ/Å.

Для оптимизации атомной структуры системы $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$ была использована ячейка состоящая из 48 атомов (рис. 3.24а–3.24г). В верхнем А–слое атомы Al постепенно замещались атомами Si.

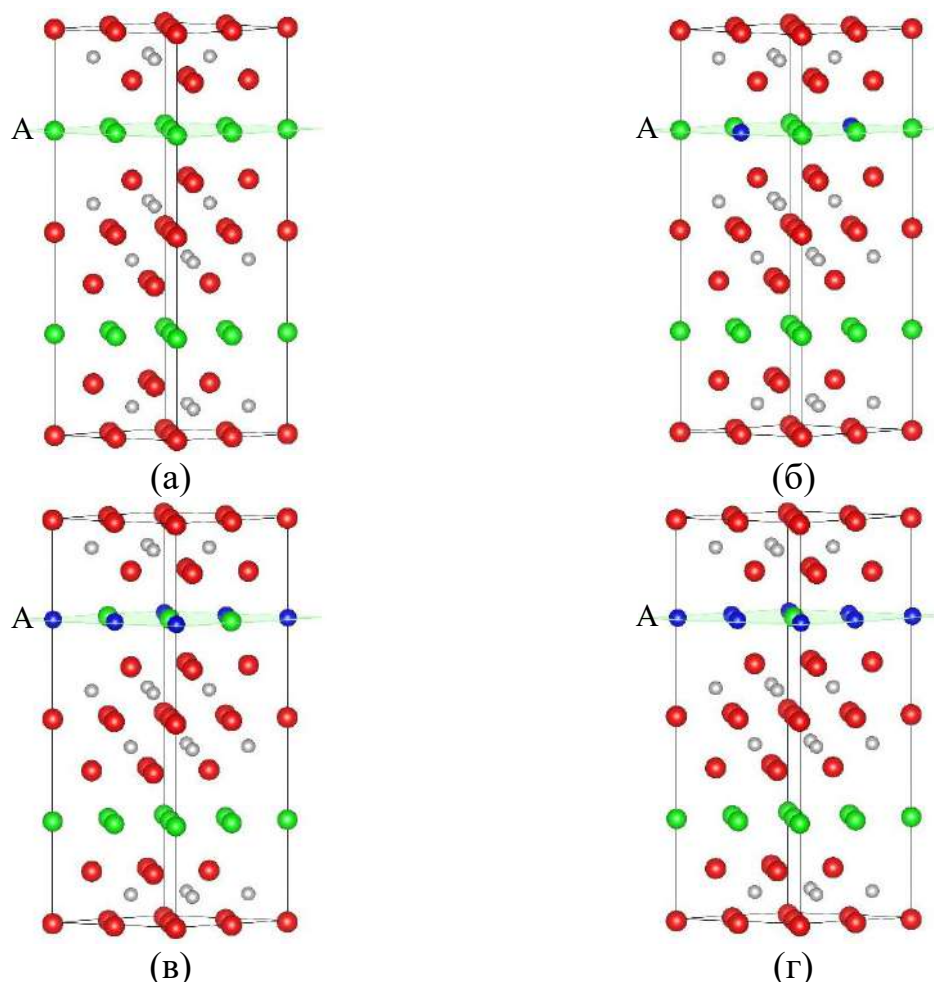


Рисунок 3.24 – Расчётные суперячейки МАХ–фазы $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$, используемые для исследования влияния элементного состава А–слоя на атомную структуру соединения: $x=0$ (а), $x=0,25$ (б), $x=0,5$ (в) и $x=0,75$ (г). Красным цветом отмечены атомы Ti, зелёным – атомы Al, серым – атомы C, синим – атомы замещения (Si)

Оптимизированные параметры решетки системы $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$ представлены на рисунке 3.25 и в таблице 3.8. Сравнительный анализ полученных данных в настоящей работе и данных других авторов, показал, что с увеличением содержания Si в А–слое МАХ–фазы происходит уменьшение параметра c , в то время как параметр a изменяется незначительно. В настоящей работе с изменением соотношения Si/Al в А–слое от 0 до 1

наблюдалось постепенное уменьшение параметра c от 18,654 до 18,181 Å, а параметра a – от 3,080 до 3,078 Å. Необходимо отметить, что экспериментальные значения для обоих параметров (a и c) решетки ниже значений, рассчитанных из первых принципов, что также наблюдалось в работах [82, 262].

Таблица 3.8 – Расчётные значения параметров ГПУ решетки a и c системы $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$

Состав А–слоя	Параметры решетки, Å		
		расчётные	экспериментальные
Al	a	3,080	3,074 [264]
		3,075 [263]	3,072 [82]
3,139 [262]			
c	18,654	18,556 [264]	
	18,580 [263]	18,54 [82]	
	18,69 [262]		
	18,578 [265]		
Al _{0,75} Si _{0,25}	a	3,080	3,063
		3,136 [262]	3,072 [264]
c	18,524	18,401	
	18,435 [262]	18,526 [264]	
Al _{0,5} Si _{0,5}	a	3,079	3,073 [264]
		3,112 [262]	
c	18,395	18,496 [264]	
	18,188 [262]		
Al _{0,25} Si _{0,75}	a	3,079	3,073 [264]
		3,119 [262]	
c	18,276	18,456 [264]	
	17,949 [262]		
Si	a	3,078	3,065 (настоящая работа)
		3,124 [262]	3,065 [82]
c	18,181	17,663 (настоящая работа)	
	17,747 [262]	17,67 [82]	

Незначительное изменение параметра a решетки и заметное уменьшение отношения c/a (рис. 3.25) приводит к изменению длины связей между атомами соседних слоёв и практически не влияет на расстояние между атомами в слое. В настоящей работе с изменением соотношения Si/Al в А–слое от 0 до 1 наблюдалось постепенное уменьшение длины связей Ti–Al (Ti–Si) от 2,904 до 2,714 Å, соответственно. При этом длина связей Ti–C с ростом числа атомов

Si в А–слое незначительно увеличивалась от 2,077 до 2,091 Å, соответственно. Когда в слое А находилось три атома Al и один атом Si (или один атом Al и три атома Si), то атомы Al (Si) группировались, формируя связи Al–Al (Si–Si) длиной 3,026 Å (2,987 Å), что меньше длины связи Al–Al (3,080 Å) в Ti_3AlC_2 . Длина связи Al–Si при этом составляет 3,080 Å. В случае, когда количество атомов Al и Si в А–слое было одинаковое, атомы Al сближаются с двумя соседними атомами Si, формируя связи длиной 2,992 Å, и отдаляются от двух других соседних атомов Si на расстояние 3,168 Å. Длина связей Al–Al и Si–Si при этом равна 3,080 Å. Наблюдаемое варьирование длины связей между атомами А–слоя в зависимости от его состава обусловлено неоднородным распределением электронной плотности в системе.

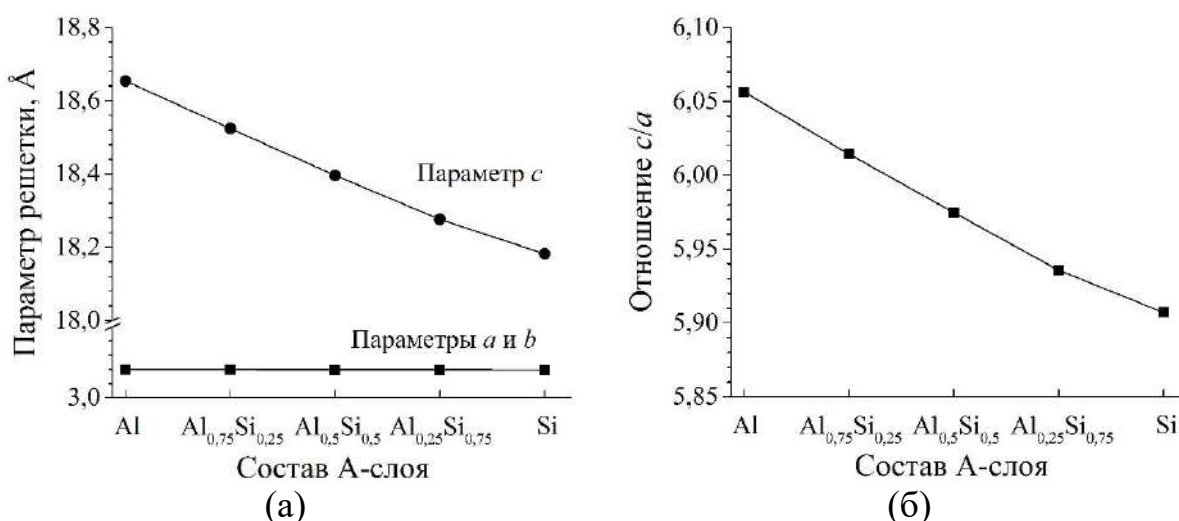


Рисунок 3.25 – Параметры решетки (а) и отношение c/a (б) МАХ–фазы $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$

В настоящей работе было изучено распределение валентной электронной плотности в системе $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$ в зависимости от состава А–слоя (рис. 3.26). Из рисунка видно, что при любом соотношении атомов Al и Si в А–слое в межатомной области наблюдаются большие по размерам области с низкой электронной плотности (менее $0,02 e/\text{Å}^3$). Однако с ростом числа атомов кремния размер этих областей постепенно уменьшается. На рисунке атомы Ti и C охвачены общей изоповерхностью, соответствующей электронной плотности $0,05 e/\text{Å}^3$, что свидетельствует о формировании достаточно прочной химической связи Ti–C. Замещение атомов алюминия

кремнием в А–слоя слабо влияет на перераспределение электронной плотности между атомами Ti и C. Наличие больших по размерам областей с низкой электронной плотностью, а также отсутствие общих изоповерхностей, соответствующих высокой электронной плотности, у атомов А–слоя и атомов Ti свидетельствуют о преимущественно ионном характере связей Al–Ti и Si–Ti.

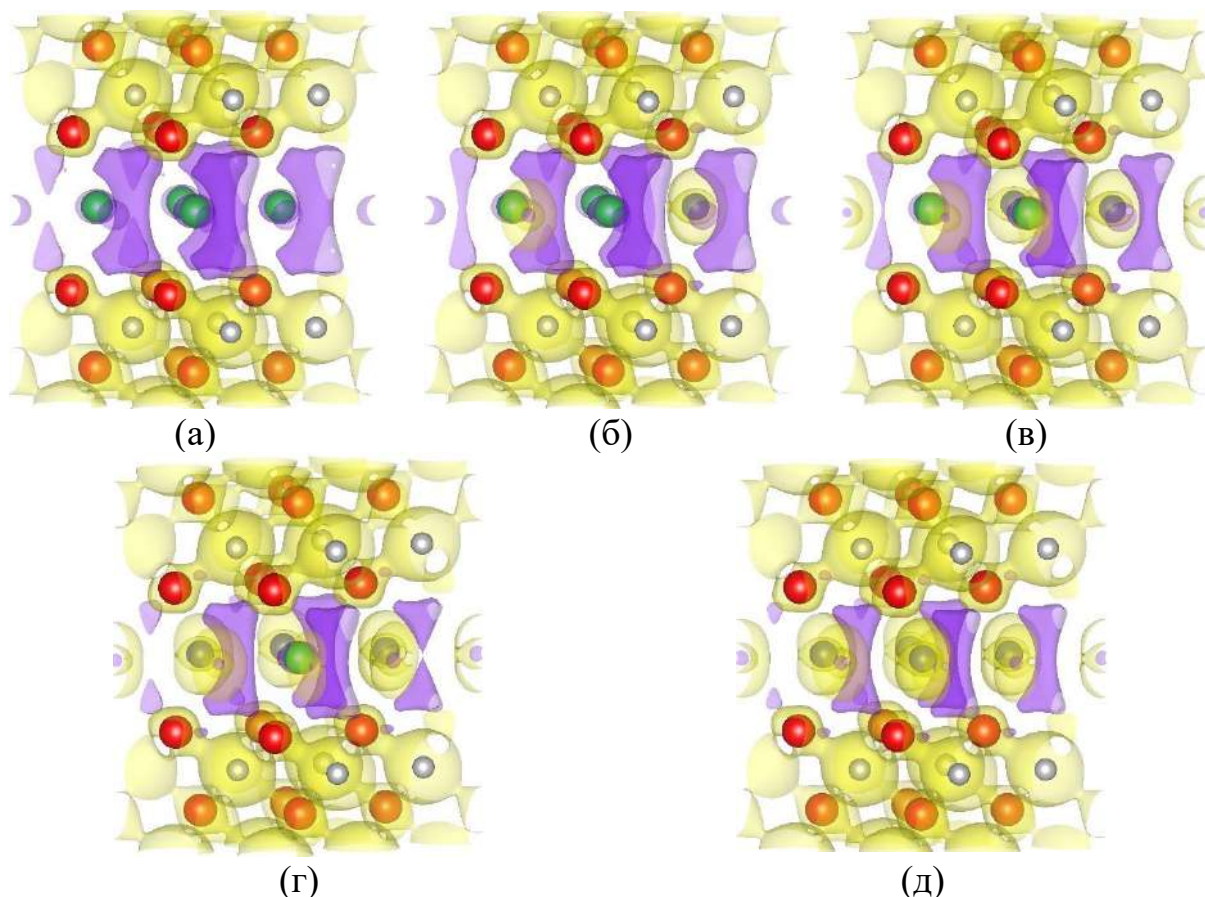


Рисунок 3.26 – Распределение валентной электронной плотности МАХ–фаз $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$. Величина x принималась равной 0 (а), 0,25 (б), 0,50 (в), 0,75 (г) и 1 (д). Изоповерхности, соответствующие электронной плотности $0,02 e/\text{\AA}^3$, обозначены фиолетовым цветом, $0,05 e/\text{\AA}^3$ – жёлтым. Красным цветом отмечены атомы Ti, зелёным – атомы Al, серым – атомы C, синим – атомы замещения (Si)

Для изучения зарядового состояния атомов рассматриваемой системы был рассчитан перенос заряда по Бадеру. Результаты расчётов представлены на рисунке 3.27. Из рисунка видно, что атомы Ti отдают остальным атомам системы 1,2–1,3 электрона. Наибольший электронный заряд принимают ближайшие к Ti атомы C (~1,6 электрона). Замещение атомов Al кремнием в А–слое уменьшает величину отрицательного заряда на оставшихся атомах

слоя, незначительно увеличивая величину положительного заряда у атомов Ti, и практически не влияя на зарядовое состояние атомов C. Таким образом, рост числа атомов Si в A–слое будет способствовать более высокой мобильности оставшихся атомов Al за счёт достаточно низкой электронной плотности в межатомной области A–слоя и близкого к нейтральному зарядового состояния атомов алюминия (в результате уменьшения значения отрицательного заряда на них).

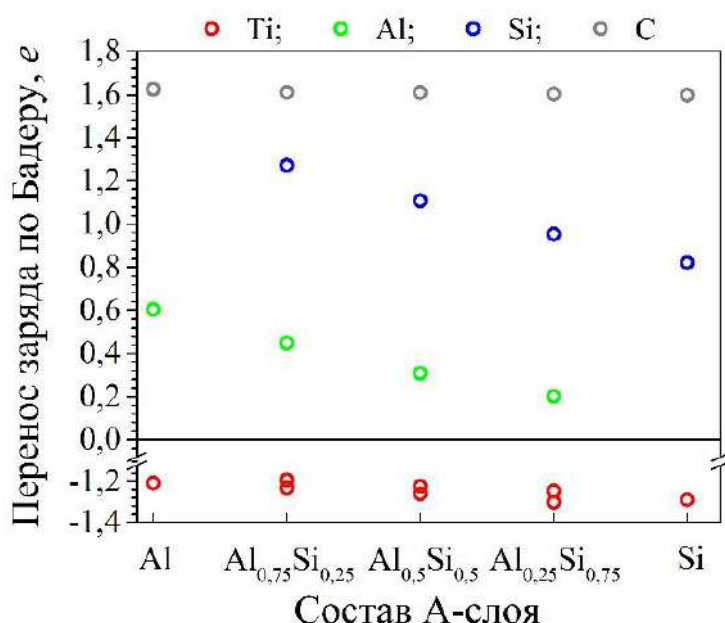


Рисунок 3.27 – Перенос заряда по Бадеру в МАХ–фазе $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$ в зависимости от состава А–слоя

Для оценки влияния атомов Si на вероятность диффузионных скачков атомов Al в A–слое в работе были изучены энергетические профили потенциальной ямы, в которой находится атом Al. Для этого была смоделирована суперячейка МАХ–фазы Ti_3AlC_2 (ГПУ структура), состоящая из 108 атомов (рис. 3.28). При этом, элементарная ячейка МАХ–фазы была увеличена в 3 раза вдоль базальной плоскости. Замена одного из атомов Al на атом Si проводилась в верхнем A–слое (заменяемый атом Al отмечен синим цветом на рисунке 3.28). Энергетический профиль потенциальной ямы, в которой находится атом Al, был получен путём смещения атома алюминия из верхнего A–слоя в одном из трех характерных неэквивалентных направлений: смещение атома Al вдоль гексагональной оси между атомами титана в

вышележащей базальной плоскости (направление 1), перемещения атома Al между двумя другими атомами алюминия в A-слое (направление 2) и между атомами Al и Si (направление 3). Для расчёта оценки вероятности переходов атома Al вдоль рассмотренных направлений смещений необходимо рассчитать частоты осцилляций атома алюминия, а также высоту диффузионного барьера. Для оценки частоты колебания атома алюминия была проведена квадратичная аппроксимация энергетического профиля потенциальной ямы, в которой находится атом Al. Рассчитанные значения частот осцилляций атома Al представлены в таблице 3.9. Энергетические профили потенциальных ям, в которых находится атом Al, для различных рассмотренных направлений представлены на рисунке 3.29.

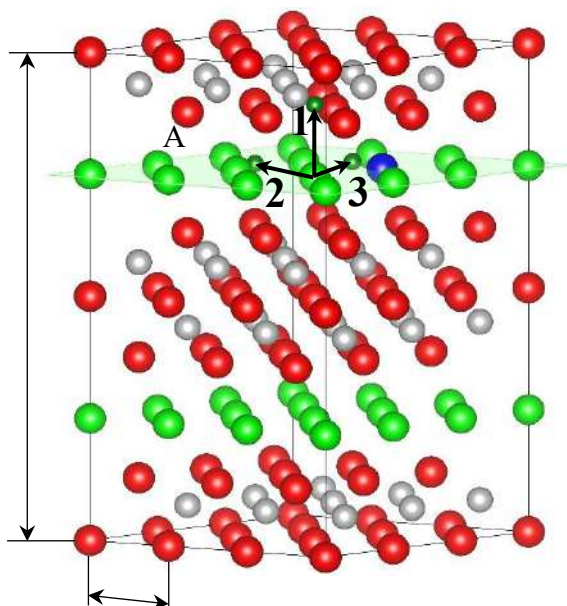


Рисунок 3.28 –Расчётная ячейка $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$, используемая для расчёта энергетического профиля потенциальной ямы для атома Al. Красным цветом отмечены атомы Ti, зелёным – атомы Al, серым – атомы C, синим – атомы замещения (Si)

Таблица 3.9 – Расчётные значения частот осцилляций атома алюминия для различных рассмотренных кристаллографических направлений

Система	Направление смещения атома Al		
	1	2	3
Частота осцилляций атома Al, ТГц			
Ti_3AlC_2	67,643	55,457	55,457
$Ti_3Al(Si)C_2$	65,570	41,063	50,821

Более низкое значение высоты диффузионного барьера (на 2,61 эВ) и более высокая частота осцилляций (на $\sim 12,2$ ТГц) атома Al вдоль направления 1 по сравнению с направлениями 2 и 3 в МАХ–фазе Ti_3AlC_2 свидетельствует о том, что смещение атома алюминия вдоль гексагональной оси является более вероятным, чем в плоскости А–слоя. Присутствие кремния в А–слое ослабляет взаимодействие между оставшимися атомами Al за счёт уменьшения кулоновского отталкивания между ними, в результате величина частоты осцилляций атома Al вдоль гексагональной оси в присутствии кремния на $\sim 2,1$ ТГц меньше, чем в отсутствие кремния. Однако незначительное уменьшение частоты осцилляций сопровождается заметным понижением высоты диффузионного барьера (на 1,13 эВ), что будет в большей степени влиять на диффузионную подвижность атомов Al в рассматриваемом направлении. Таким образом, присутствие кремния в А–слое может способствовать более интенсивной миграции атомов алюминия из этого слоя.

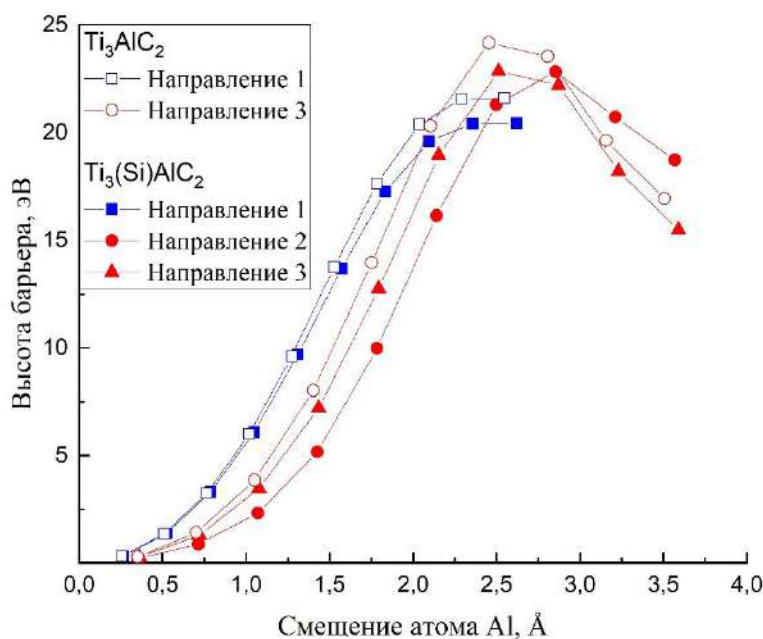


Рисунок 3.29 – Энергетические профили потенциальной ямы, в которой находится атом Al, для различных рассмотренных кристаллографических направлений

В присутствии кремния высоты диффузионных барьеров для атома Al вдоль направлений 2 и 3 в А–слое на рисунке 3.29 сопоставимы и заметно ниже (на 1,33 эВ), чем в чистой МАХ–фазе Ti_3AlC_2 . При смещении атома

алюминия в направлении между атомами Al потенциальный барьер является более пологим (значение частоты осцилляции составляет 41,06 ТГц), чем при смещении между атомами Si и Al (частота составила 50,82 ТГц). Таким образом, диффузионные скачки атома алюминия в направлении между атомами Si и Al более вероятны, чем между Al, благодаря более высокой частоте осцилляций и близких по значению высот диффузионных барьеров.

3.5 Основные результаты и выводы по главе 3

Представленные экспериментальные и теоретические результаты по исследованию формирования, структуры и свойств композитных материалов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$, получаемых методом искрового плазменного спекания высоконаполненных прекерамических бумаг, позволили сформулировать следующие выводы.

1. Определены характерные этапы усадки и температуры искрового плазменного спекания композитных материалов из прекерамических на основе МАХ–фаз. Установлены основные этапы усадки материалов, которые обусловлены разложением органических компонент при температурах до 600 °С и началом процесса усадки в результате спекания частиц порошкового наполнителя. Показано, что температура начала спекания композитов из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ находится в диапазоне от 975 до 1050 °С, тогда как Ti_3SiC_2 – (1050–1100) °С. Получение плотных композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ достигается при температуре изотермической выдержки 1150 °С и давлении 50 МПа в течение 5 мин, в то время как для композитов на основе Ti_3SiC_2 получение плотных композитов лишь при температурах выше 1200 °С и давлениях не менее 50 МПа.

2. Установлены закономерности процессов получения композитов на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг. Варьирование температуры изотермической выдержки в диапазоне от 1100 до 1200 °С и давления прессования от 20 до

100 МПа позволяет получать композиты с содержанием МАХ–фазы Ti_3SiC_2 55–65 об. % и открытой пористостью от 8 до 56 %. Содержание вторичных фаз TiC и $TiSi_2$ в композитах повышается с увеличением температуры изотермической выдержки и не зависит от давления прессования при спекании. Повышение температуры спекания до 1300 °С приводит к значительному разложению Ti_3SiC_2 , ввиду чего не рекомендуется для получения материалов с высоким содержанием МАХ–фазы. Разложение целлюлозных волокон приводит к образованию вытянутых пор с повышенным содержанием углерода, ориентация которых определяется расположением целлюлозных волокон в исходной прекерамической бумаге. Повышение температуры и давления спекания приводит к уплотнению композитов на основе Ti_3SiC_2 и исчезновению вытянутых пор при давлении прессования не менее 50 МПа. Максимальная прочность на изгиб 340 МПа была достигнута для образцов, изготовленных при температуре 1200 °С и давлении 100 МПа. Изменение механических свойств (предел прочности на изгиб и модуль Юнга) композитов на основе Ti_3SiC_2 в зависимости от их пористости хорошо описывается существующими моделями. Твёрдость керамических композитов на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 повышается от 1 до 7,5 ГПа с увеличением температуры спекания и давления прессования, что обусловлено изменением пористости композитов и увеличением содержания более твёрдой вторичной фазы TiC .

3. Установлены закономерности изменения фазового состава, микроструктуры и механических свойств композитов, полученных из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$. Показано, что в результате спекания формируются композиты, состоящие из $Ti_3Al(Si)C_2$ и вторичных фаз TiC и Al_2O_3 . Установлено, что МАХ–фаза $Ti_3Al(Si)C_2$ имеет слоистую гексагональную структуру, где атомы Al частично замещены атомами Si , образуя твёрдый раствор замещения с соотношением $Al/Si = 3$. Повышение температуры спекания от 1150 до 1350 °С приводит к частичному разложению $Ti_3Al(Si)C_2$. Наибольшее содержание МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (84 об. %) в

плотных композитах достигается при температуре спекания 1150 °С и давлении прессования 50 МПа. Микроструктура композитов на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ 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 оксида алюминия размером до 2 мкм. Рост зёрен происходит при температуре спекания 1350 °С. Установлено, что, ввиду наличия вторичных упрочняющих фаз TiC и Al_2O_3 , синтезированные композиты обладают повышенными значениями прочности на изгиб и твёрдости в сравнении с плотными материалами из чистых МАХ–фаз. Показано, что наибольшей прочностью на изгиб (980 МПа) и трещиностойкостью ($\sim 5,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) обладают композиты с наибольшим содержанием $Ti_3Al(Si)C_2$. Увеличение доли вторичной фазы TiC приводит к снижению прочности на изгиб и трещиностойкости композитов. Модуль упругости полученных композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ составил ~ 290 ГПа для плотных образцов (пористость $\leq 1\%$) и ~ 274 ГПа для менее плотных образцов (пористость 5 %). В зависимости от режимов спекания твёрдость для керамических композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ изменяется от 9,4 до 11,2 ГПа, что в основном определяется долей вторичных фаз TiC и Al_2O_3 и остаточной пористостью композитов. Показано, что при температуре 1000 °С композиты на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ демонстрируют пластическую деформацию.

4. Показано, что композитные материалы на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ обладают высокой термической стабильностью. При нагреве в вакууме происходит разложение вторичной силицидной фазы в композитах на основе Ti_3SiC_2 при температуре выше 1250 °С, после чего изменений фазового состава композитов не происходит вплоть до 1500 °С и выдержки до 30 минут. Было обнаружено, что разложение МАХ–фазы в композитах на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ происходит с образованием TiC при температуре выше 1350 °С и сопровождается испарением алюминия.

5. На основе теоретических расчётов из первых принципов и экспериментальных результатов показано, что разложение МАХ–фаз Ti_3SiC_2

и $Ti_3Al(Si)C_2$ определяется более низкой энергией связи и подвижностью элементов А–слоя, а также влиянием остаточного углерода от разложения целлюлозных волокон. Было установлено, что при частичном разложении $Ti_3Al(Si)C_2$ происходит уменьшение соотношения Al/Si в А–слоях МАХ–фазы, что связано с более низкой энергией связи Ti–Al по сравнению с Ti–Si в структуре МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$. Установлено, что с увеличением содержания Si в А–слое ГПУ структуры МАХ–фазы происходит значительное уменьшение параметра c , в то время как параметр a изменяется незначительно. Присутствие кремния в А–слое способствует ослаблению связей алюминия с другими атомами этого слоя, а также обеспечивает более вероятные диффузионные переходы атома Al в направлении между атомами Si и Al. Таким образом, композиты на основе кремний-содержащей МАХ–фазы Ti_3SiC_2 являются термодинамически более стабильными, в то время как большая подвижность алюминия в структуре $Ti_3Al(Si)C_2$ может снижать термодинамическую стойкость композитов, но иметь положительный эффект при формировании защитного оксидного слоя при высокотемпературном воздействии в окислительной среде.

ГЛАВА 4 Функциональные градиентные по составу и пористости материалы на основе МАХ–фаз

Развитие современных материалов получило новый этап при переходе от классических композитов к функциональным градиентным материалам, структура и состав которых может изменяться для обеспечения требуемого комплекса свойств. На сегодняшний день для получения объёмных ФГМ применяются различные методы, такие как порошковая металлургия, методы центробежного литья, ленточного литья, ламинирование, спекание под давлением и др. При этом работы, посвященные получению ФГМ на основе МАХ–фаз, вызывают всё больший интерес у исследователей. Так, например, Cai и др. разработали метод позиционной пропитки градиентных слоёв порошков, полученных методом горячего прессования, что позволило создать электропроводящий композит Ti_3SiC_2/SiC с экранирующими электромагнитное излучение свойствами [266, 267]. Креницын и др. показали, что, используя метод селективного лазерного сплавления можно регулировать пористость и содержание TiC в композитах на основе Ti_3AlC_2 и Cu/Ti_3AlC_2 [268]. В настоящей главе представлен новый подход к формированию ФГМ на основе композитов из МАХ–фаз с использованием прекерамических бумаг различного состава и метода искрового плазменного спекания.

4.1 Градиентные по составу материалы на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$

Хорошо известно, что функциональные характеристики материалов на основе МАХ–фаз сильно зависят от их микроструктуры, фазового и элементного состава [74, 109]. Например, МАХ–фаза Ti_3SiC_2 обладает высокой радиационной стойкостью [269–271], а МАХ–фазы, содержащие Al (Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и др.), демонстрируют повышенную коррозионную стойкость в воздушной или паровой среде при высоких температурах [7, 160, 239, 240].

Механические свойства материалов на основе МАХ–фаз могут быть улучшены за счёт различных механизмов упрочнения [250, 272]. Показано, что механические свойства и коррозионная стойкость Ti_3SiC_2 могут быть повышены за счёт образования твёрдорастворной МАХ–фазы $Ti_3(Si,Al)C_2$, в которой атомы Si в А–слое частично замещены атомами Al [247, 251, 259, 273].

Таким образом, создание градиентных по составу материалов на основе МАХ–фаз может обеспечить повышение их функциональных характеристик, включающих механические свойства и коррозионную стойкость. В настоящем разделе приводятся основные результаты исследований, направленных на получение и анализ структурных и функциональных характеристик градиентных по составу материалов, полученных из прекерамических бумаг на основе $Ti_3(Si,Al)C_2$. Формирование градиентного состава обеспечивалось путём применения прекерамических бумаг с порошковым наполнителем из $Ti_3Si(Al)C_2$ (далее сокращенно TSC) и $Ti_3Al(Si)C_2$ (далее сокращенно TAC), и их последующей укладкой для получения разных архитектур (толщин индивидуальных слоёв). Подробное описание методики получения градиентных композитов и наименования полученных образцов приведены в разделе 2.3.2.

4.1.1 Макроструктура и усадка градиентных композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$

Макроструктура ламинированных композитов с градиентным составом изучалась методами рентгеновской компьютерной томографии и сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 4.1 приведены типичные рентгеновские томографические срезы для ФГМ3–3 и ФГМ6–12–6, полученных из прекерамических бумаг TSC и TAC методом ИПС при температуре 1250 °С, давлении 50 МПа и длительности спекания 5 мин. Анализ томографических срезов показал, что композиты имеют плотную слоистую структуру без расслоений и пор. Слои различного состава можно

различить по контрасту. Светлая область соответствует слоям TSC, а более тёмная – слоям TAC. Кроме того, видны наложения слоёв и яркие полосы на границах между слоями и внутри них, обусловленные диффузионными процессами, протекающими на границах раздела слоёв TSC/TAC.

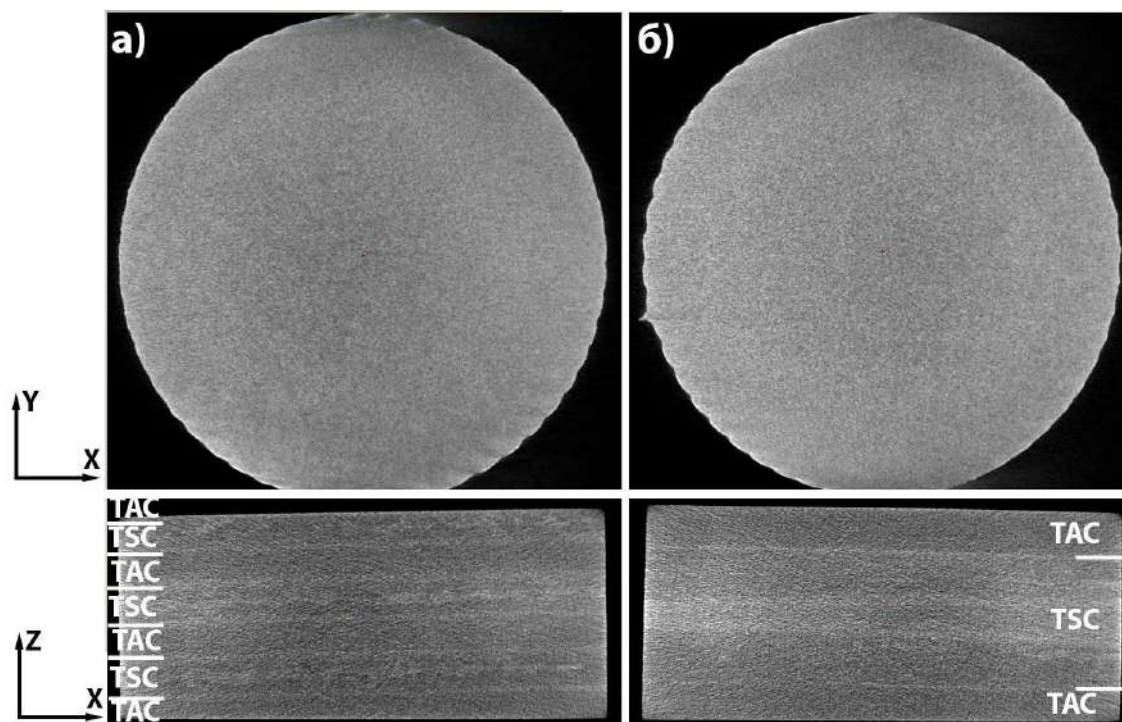


Рисунок 4.1 – Томографические срезы композитов ФГМ3-3 (а) и ФГМ6-12-6 (б), полученных из прекерамических бумаг методом ИПС при температуре 1250 °С, давлении 50 МПа и длительности выдержки 5 мин

Более детальный анализ макроструктуры и распределения элементов в ламинированных композитах ФГМ2-2, ФГМ3-3 и ФГМ6-12-6 был проведён методом СЭМ [63], результаты приведены на рисунке 4.2. Видно, что послойная укладка прекерамической бумаги с разным порошковым наполнителем позволила получить градиентные по составу композиты TAC/TSC с различной архитектурой. Наблюдаемая структура полученного многослойного композита полностью соответствует укладке исходных прекерамических бумаг. Таким образом, были сформированы многослойные композиты ФГМ2-2 и ФГМ3-3 с чередующимися слоями TAC и TSC, а также ФГМ6-12-6 с внутренним слоем TSC и внешними слоями TAC. Увеличение количества укладываемых прекерамических бумаг приводит к монотонному увеличению толщины соответствующего керамического слоя.

Анализ карт распределения элементов, полученных методом ЭДС, показал равномерное распределение титана и углерода по толщине слоистых композитов ФГМ2–2 и ФГМ3–3 (рис. 4.2а и 4.2б). Состав слоёв отличается соотношением Si/Al, которое изменяется от 0,25 до 3 при переходе от слоя, обогащенного алюминием, к слою, обогащенному кремнием. Примесь железа наблюдалась преимущественно в слоях TSC. Карты распределения железа для всех композитов указывают на его миграцию к границам раздела слоёв TSC/TAC, а также внутри слоёв TSC. Анализ данных указывает на то, что примесь Fe в основном входит в состав силицидной фазы $(\text{Ti,Fe})\text{Si}_2$. Образование силицидной фазы может быть связано частичным распадом МАХ–фазы $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ в процессе спекания, что подтверждается результатами, представленными в главе 3 настоящей работы, и данными работ [274, 275]. Композит ФГМ6–12–6 имеет слоистую структуру, состоящую из внешних слоёв, обогащенных алюминием, и внутреннего слоя, обогащенного кремнием (рис. 4.2в). Важно отметить, что в центральной области слоя TSC имеется характерный слой с более низким содержанием Al и Si, что свидетельствует о более высокой в нём доле TiC. Предполагается, что образование TiC в указанном слое происходит в результате частичного распада МАХ–фазы $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ вследствие взаимной диффузии Al и Si между слоями TAC и TSC, соответственно.

По данным СЭМ были определены толщины полученных слоёв TAC и TSC в ламинированных композитах (табл. 4.1). Учитывая исходную толщину листов прекерамической бумаги, усадка композитов составила 65–67 % для прекерамической бумаги на основе TSC и 68–69 % для прекерамической бумаги на основе TAC, что также коррелирует с данными для однородных по составу композитов, представленных в главе 3.

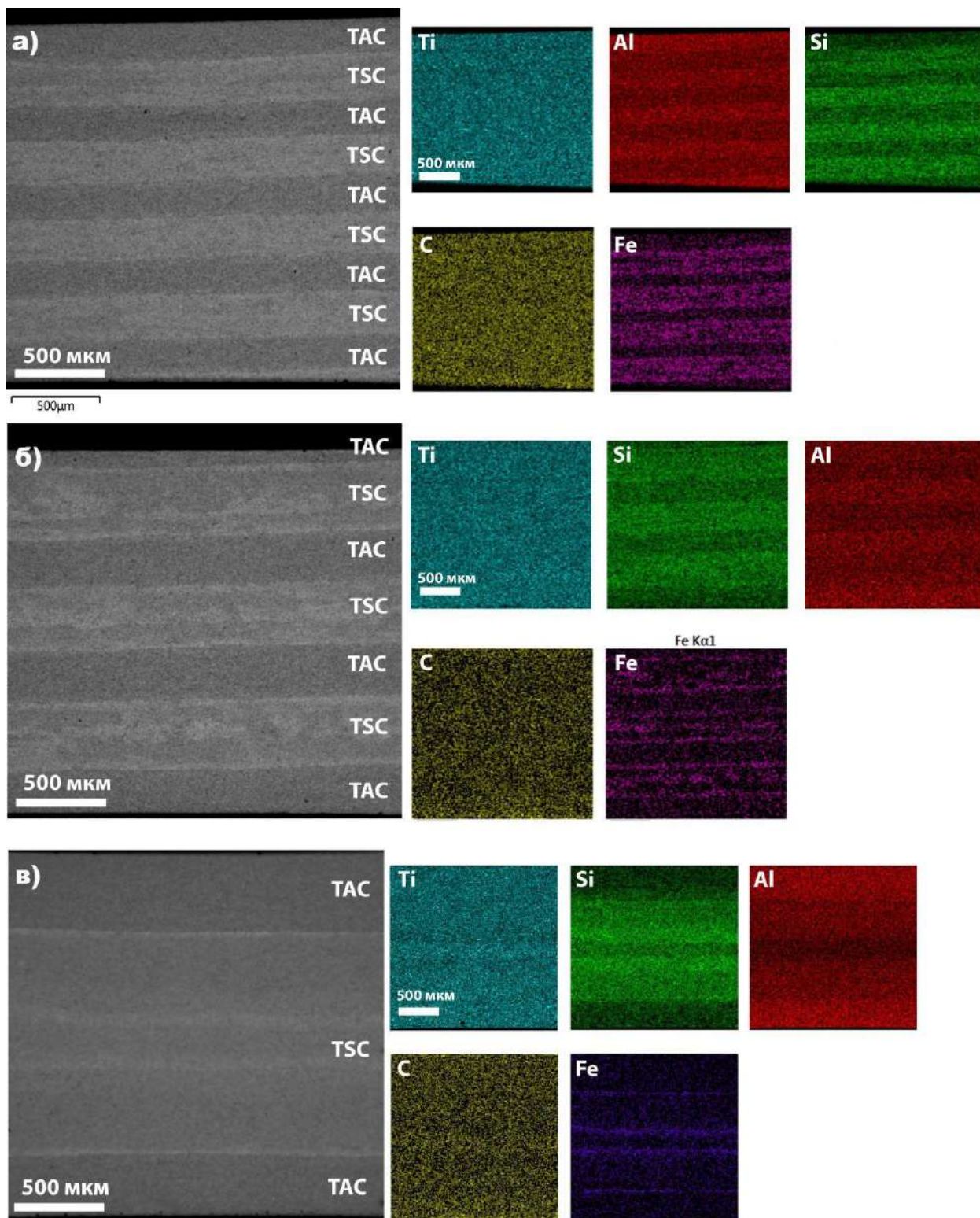


Рисунок 4.2 – СЭМ–изображения и соответствующие ЭДС–карты распределения элементов для композитов ФГМ2–2 (а), ФГМ3–3 (б) и ФГМ6–12–6 (в), полученных из прекерамических бумаг методом ИПС при температуре 1250 °С, давлении 50 МПа и длительности выдержки 5 мин

Таблица 4.1 – Данные по толщине и усадке слоёв градиентных по составу композитов

Образец	Слои TSC		Слои TAC		Линейная усадка композитов, %	
	Толщина, мкм	Линейная усадка, %	Толщина, мкм	Линейная усадка, %	по данным СЭМ	по данным ИПС
ФГМ2–2	200–240	66	190–210	68	67	68
ФГМ3–3	310–350	65	260–300	69	67	66
ФГМ6–12–6	1160–1180	67	320–430*	–	–	68
*Частично сняты внешние слои TAC во время шлифовки и полировки						

Линейная усадка градиентных композитов также анализировалась по изменению положения верхнего пуансона в процессе искрового плазменного спекания заготовок из прекерамических бумаг. Кинетические кривые спекания приведены на рисунке 4.3. В целом, композиты демонстрируют аналогичное поведение при спекании вне зависимости от укладки (архитектуры) ввиду того, что суммарное количество слоёв прекерамических бумаг каждого состава во всех композитах было одинаковым. Рассчитанные значения линейной усадки полученных градиентных материалов приведены в таблице 4.1. Таким образом, данные по линейной усадке, полученные двумя методами, имеют хорошую корреляцию (разница в измеренных значениях не превышает 2 %).

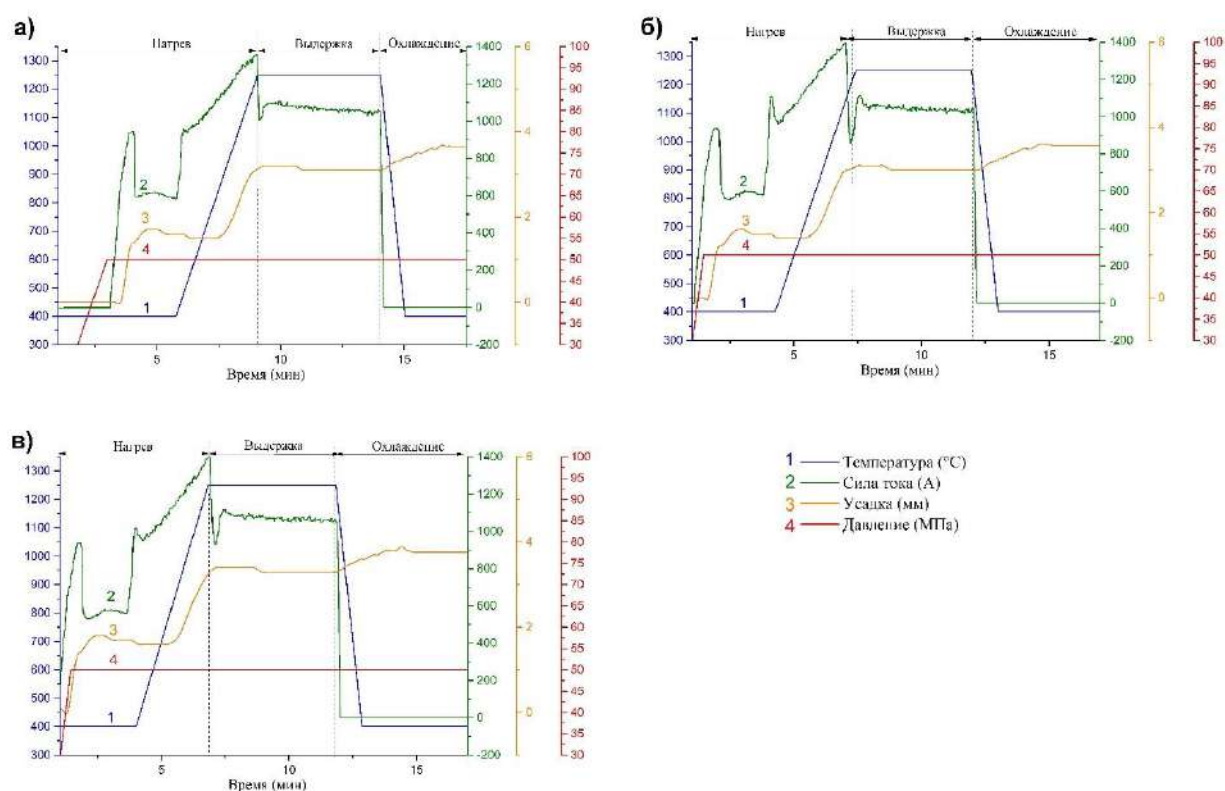


Рисунок 4.3 – Кинетические кривые спекания градиентных по составу композитов ФГМ6–12–6 (а), ФГМ3–3 (б), ФГМ2–2 (в)

4.1.2 Микроструктура градиентных композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$

Для исследования микроструктуры индивидуальных слоёв TSC и TAC в полученных ФГМ проводилось химическое травление поперечных шлифов (см. раздел 2.6). Типичные изображения поперечного шлифа для композитов приведены на рисунке 4.4. Микроструктура слоя TAC представлена пластинчатыми зёрнами МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ шириной от 0,5 до 4 мкм и длиной от 2 до 10 мкм, глобулярными и пластинчатыми зёрнами TiC внутри и по границам зёрен МАХ–фазы, а также зёрнами Al_2O_3 размером до 2 мкм (рис. 4.4а). Аналогичная микроструктура наблюдалась и в слое TSC, однако в нём формировались более вытянутые пластинчатые зёрна МАХ–фазы шириной до 4 мкм и длиной до 15 мкм, а также более выраженные зёрна TiC в пластинчатой и глобулярной формах (рис. 4.4б). Как и в случае TAC, пластины TiC формируются вдоль зёрен МАХ–фазы $Ti_3Si(Al)C_2$, что также

наблюдалось в работе El-Raghy и других [276]. На границе слоёв TSC/TAC наблюдаются силицидные включения (рис. 4.4в). Данные силицидные фазы легко подвергаются травлению в растворах, содержащих HF, поэтому в областях, подвергнутых химическому травлению, наблюдаются пустоты (рис. 4.4г).

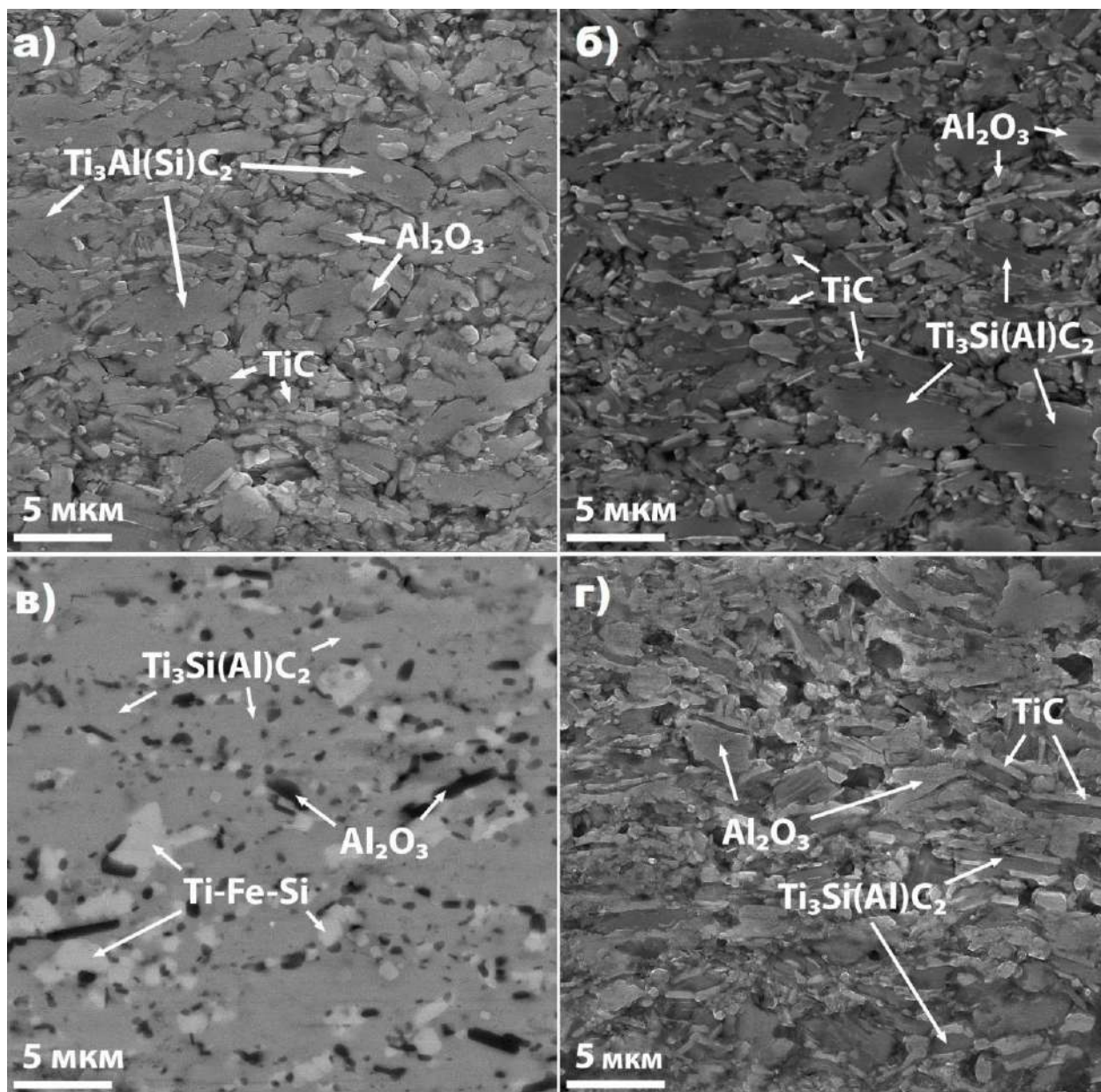


Рисунок 4.4 – Типичные СЭМ–изображения поперечного шлифа ФГМ: слоя TAC (а) и TSC (б) на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ после травления; границы раздела между слоями TAC/TSC без травления (в) и после травления (г)

Пластинчатые зёрна МАХ–фаз в композитах преимущественно ориентированы перпендикулярно прикладываемой нагрузке при ИПС, что особенно характерно для слоёв TSC (рис. 4.4б). Преимущественная

ориентация зёрен также подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, где МАХ–фазы имеют различную кристаллографическую текстуру, наблюдаемую в верхнем поверхностном слое и на поперечном шлифе (рис. 4.5). На рентгеновских дифрактограммах, снятых с поверхности образца наблюдается ярко выраженный рефлекс от базальной плоскости (002) ГПУ структуры МАХ–фазы ($2\theta \sim 10^\circ$), который полностью отсутствует на дифрактограммах, полученных с поперечного шлифа образца. Это свидетельствует об отсутствии дифрагированного излучения от кристаллитов, ориентированных вдоль базальной плоскости ввиду того, что рентгеновское излучения падает параллельно базальной плоскости ГПУ структуры, то есть вдоль пластинчатых зёрен МАХ–фаз.

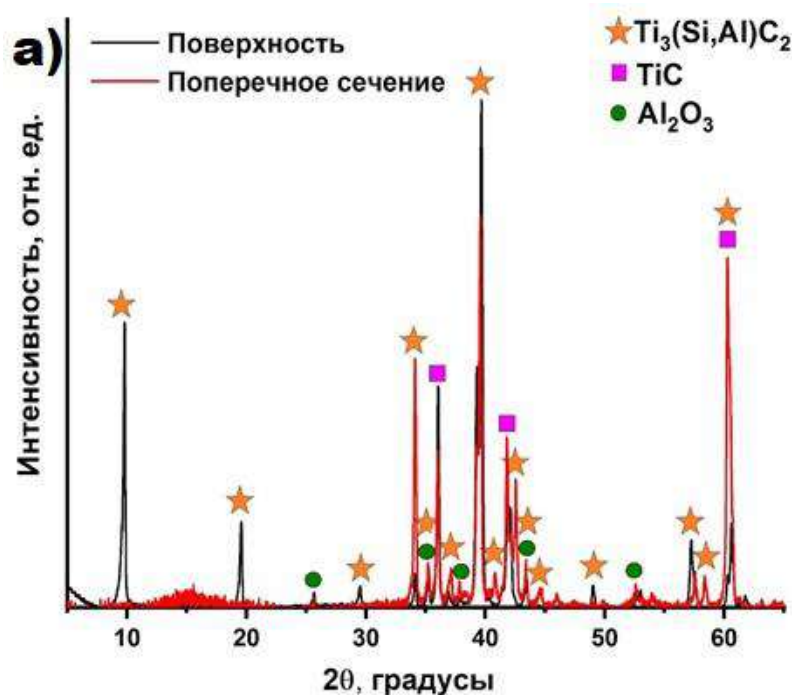


Рисунок 4.5 – Рентгеновские дифрактограммы образца ФГМЗ–3, полученные с поверхности и поперечного шлифа, демонстрирующие различную кристаллографическую ориентацию МАХ–фаз

Более детальный анализ микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что зёрна МАХ–фаз имеют наноламеллярную структуру с толщиной ламелей от 30 до 80 нм (рис. 4.6а и 4.6б). На рисунке 4.6б белыми стрелками показаны дефекты упаковки на границах ламелей МАХ–фазы [6, 277]. Yu и др. установили, что дефекты

упаковки в МАХ–фазе Ti_3SiC_2 вызваны внедрением/извлечением слоя TiC из/в Ti_3SiC_2 [278], что также наблюдалось и для других МАХ–фаз, например, Ti_4AlN_3 [279]. Частицы со светлым контрастом на рисунке 4.6а соответствуют оксиду алюминия, их размер не превышает 2 мкм, что согласуется с данными СЭМ. Анализ светлопольных изображений и микроэлектроннограмм показал, что пластинчатые зёрна соответствуют МАХ–фазе $Ti_3(Si,Al)C_2$ с гексагональной плотноупакованной решеткой (пространственная группа $P63/mmc$). Измеренное межплоскостное расстояние ($2,28 \text{ \AA}$) соответствует плоскости (104) МАХ–фазы (рис. 4.6в). Поскольку соотношение Si/Al изменяется при переходе от одного слоя к другому в образцах ФГМ, параметры решетки ГПУ структуры твёрдорастворной фазы $Ti_3(Si,Al)C_2$ не приводятся.

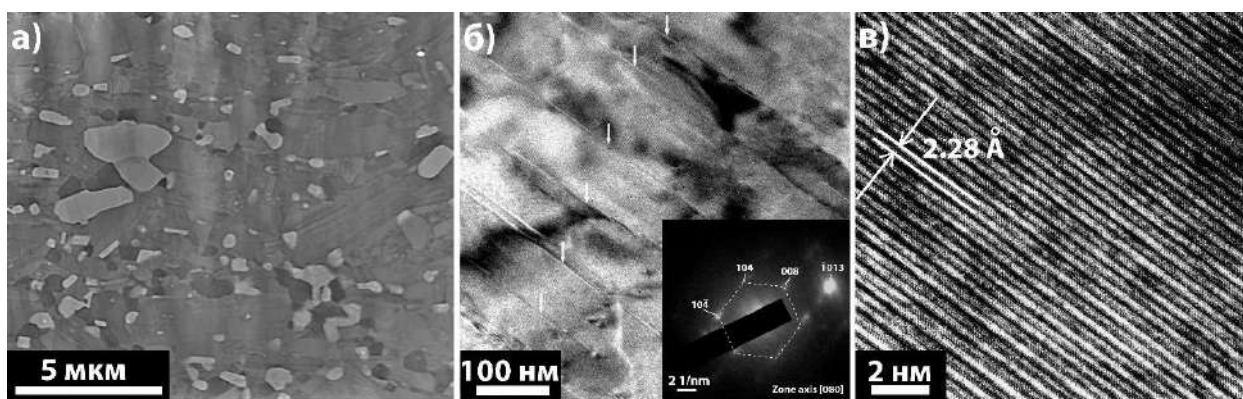


Рисунок 4.6 – ПЭМ–изображения микроструктуры поперечного сечения образца ФГМб–12–6: изображение слоя ТАС в режиме СПЭМ (а); изображение ламеллярной структуры МАХ–фазы $Ti_3(Si,Al)C_2$ и соответствующая электронная дифрактограмма (б); изображение ламеллярного зерна $Ti_3(Si,Al)C_2$ с атомным разрешением (в)

4.1.3 Механические свойства градиентных композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$

Для анализа физико-механических свойств градиентных по составу композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$ были измерены их твёрдость, модуль упругости и предел прочности на изгиб. Обобщённые данные по результатам измерений сведены в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты измерения твёрдости по Виккерсу (HV), модуля упругости (E), деформации (ϵ) и предела прочности на изгиб (σ) градиентных композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$

Образец	σ , МПа	ϵ , %	E, ГПа	HV слоя ТАС, ГПа		HV слоя TSC, ГПа	
				поверхность	шлиф	поверхность	шлиф
ФГМ2–2	520±60	0,21±0,01	300±30	10,7±0,4	9,5±0,6	8,8±0,5	8,0±0,6
ФГМ3–3	660±70	0,24±0,06	325±15	10,7±0,3	9,6±0,5	8,6±0,4	7,7±0,3
ФГМ6–12–6	485±35	0,19±0,02	319±3	10,9±0,4	9,5±0,5	8,7±0,5	7,8±0,4

Измерения твёрдости проводились методом Виккерса на поверхности и на поперечном шлифе композитов, согласно методике, описанной в разделе 2.8.2 при нагрузке 9,8 Н. Графики изменения твёрдости вдоль поперечного шлифа для образцов ФГМ3–3 и ФГМ6–12–6 представлены на рисунке 4.7. На графиках приведены средние значения по не менее пяти индентациям с учётом рассчитанной погрешности измерений. Твёрдость слоёв TSC композитного материала с преобладающим содержанием МАХ–фазы $Ti_3Si(Al)C_2$ варьируется от 7,3 до 8 ГПа, в то время как твёрдость слоёв ТАС с МАХ–фазой $Ti_3Al(Si)C_2$ выше и изменяется в диапазоне от 8,6 до 9,8 ГПа. Границы раздела слоёв в основном имеют более высокие значения твёрдости, чем слои TSC, по-видимому, за счёт большего содержания в них более твёрдых силицидной и карбидной фаз. Значения твёрдости вдоль поперечного шлифа для образца ФГМ2–2 соответствуют значениям, полученным для образца ФГМ3–3. Однако из-за более тонких индивидуальных слоёв TSC и ТАС в композите ФГМ2–2, измерение твёрдости слоёв производилось только в центре каждого слоя, в связи с чем распределение твёрдости вдоль поперечного шлифа не приводится. Для образца ФГМ6–12–6 можно заметить плавное снижение твёрдости при переходе от внешних слоёв ТАС к внутренним слоям TSC и обратный рост этого параметра при приближении к центру образца, что связано с повышенным содержанием TiC в данной области (рис. 4.2 и 4.4).

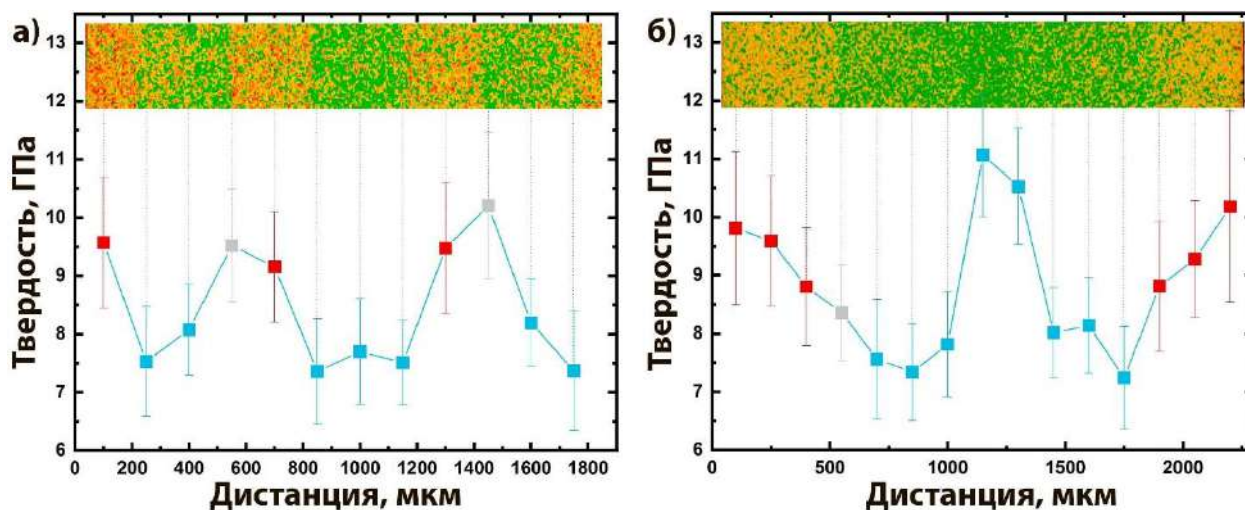


Рисунок 4.7 – Твёрдость по Виккерсу вдоль поперечного шлифа градиентных по составу композитов ФГМ3-3 (а) и ФГМ6-12-6 (б)

Измерения твёрдости на поверхности образцов проводились при тех же нагрузках, что и на поперечном шлифе. Для измерения твёрдости на поверхности слоя TSC проводилось утонение образцов путём шлифовки и полировки поверхности. Анализ данных показал, что полученные градиентные композиты обладают анизотропными механическими свойствами. Твёрдость на поверхности слоёв TAC составила в среднем 10,7 ГПа, в то время как твёрдость, измеренная на поперечном шлифе, в слое TAC – 9,5 ГПа. В слоях TSC наблюдалась аналогичная закономерность: твёрдость на поверхности составила в среднем 8,7 ГПа, на боковой поверхности – 7,8 ГПа. Таким образом, разница в значениях твёрдости на поверхности и боковом шлифе составляет 11–13 %. Анизотропия твёрдости также хорошо наблюдается на отпечатках после индентации поверхности и поперечного шлифа, представленных на рисунке 4.8. Видно, что диагонали отпечатка, полученного на поверхности образца одинаковые, т.е. отпечаток имеет правильную прямоугольную форму (рис. 4.8а). В свою очередь, практически все наблюдаемые отпечатки, полученные вдоль поперечного шлифа, имеют неправильную форму с более длинной диагональю в направлении, перпендикулярном плоскости образца (рис. 4.8б).

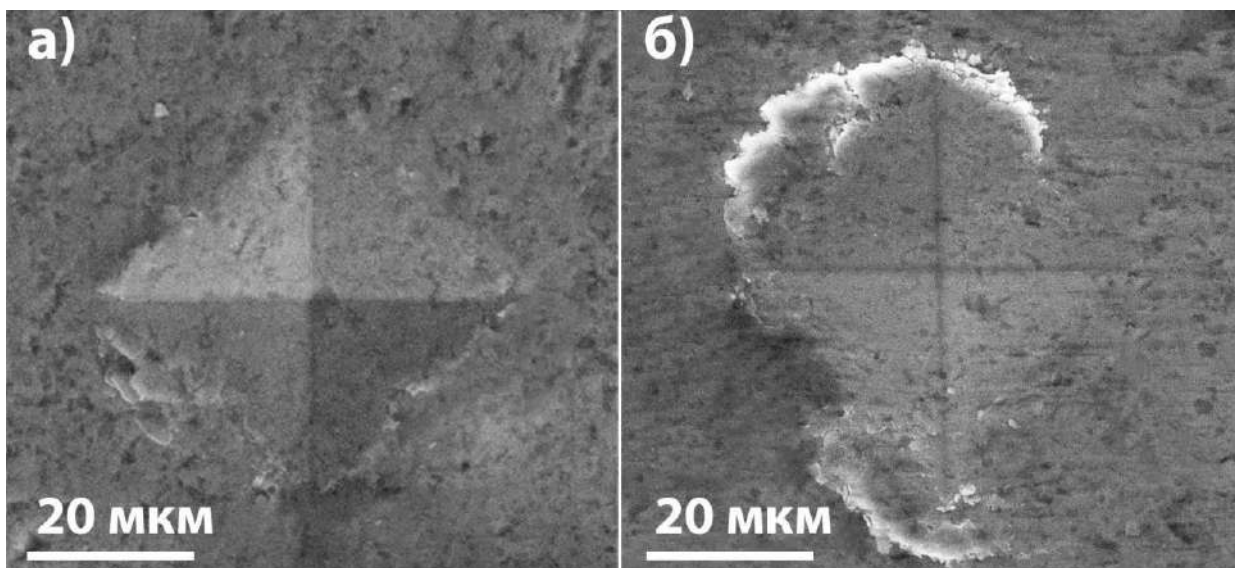


Рисунок 4.8 – Типичные СЭМ–изображения отпечатков, полученных при индентировании методом Виккерса поверхности (а) и бокового шлифа (б) градиентных по составу композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$

В целом изготовленные ФГМ демонстрируют значительно более высокие значения твёрдости, чем монолитные МАХ–фазы Ti_3SiC_2 [218] и Ti_3AlC_2 [245]. При этом образование твёрдого раствора $Ti_3(Al,Si)C_2$ также может обеспечивать увеличение твёрдости на 10–30 % по сравнению с чистыми фазами Ti_3SiC_2 или Ti_3AlC_2 [82]. Однако, как и в случае однородных композитов, представленных в главе 3, основной вклад в повышение твёрдости ФГМ вносят вторичные фазы карбида титана и оксида алюминия. Градиент микротвёрдости вдоль поперечного сечения образцов можно объяснить двумя основными причинами: различием в фазовом составе слоёв ТАС и ТАС (доле вторичных фаз) и изменением соотношения Si/Al в зёрнах МАХ–фазы.

Исследование прочности полученных ФГМ на основе твёрдорастворных МАХ–фаз проводилось при испытаниях на изгиб (см. раздел 2.8.3). Данные прочности, относительной деформации и модуля Юнга приведены в таблице 4.2. Результаты измерений показали, что прочность на изгиб у многослойных композитов ФГМ3–3 и ФГМ2–2 выше, чем у трехслойных композитов ФГМ6–12–6. Максимальная прочность на изгиб более 600 МПа была достигнута для композита ФГМ3–3.

Для исследования механизмов разрушения полученных ФГМ были проведены фрактографические исследования поверхностей разрушения с использованием сканирующего электронного микроскопа. Основные характерные области разрушения приведены на рисунке 4.9. Поверхности разрушения композитов имеют развитую морфологию с наличием выступов, формируемых в основном на границах раздела слоёв, что можно наблюдать на рисунке 4.9а. Более детальный анализ поверхностей разрушения проводился в областях керамических слоёв TAC и TSC, а также на границах раздела TSC/TAC (области 1–3 на рис. 4.9а). На поверхностях разрушения отчетливо наблюдаются наноламинатные зёрна МАХ–фаз с преимущественной ориентацией перпендикулярно прикладываемому давлению при спекании. Разрушение композитов сопровождается деламинациями, перегибами, деформацией (короблением) зёрен, а также вытаскиванием отдельных ламелей из зёрен МАХ–фаз, что является характерным для наноламинатных материалов (рис. 4.9б–4.9е). Также можно заметить наличие гладких плоских зёрен МАХ–фаз, образованных в результате деламинаций зёрен, ориентированных параллельно прикладываемому давлению при спекании (рис. 4.9в). Карбид титана представлен в основном агломератами зёрен и в виде пластин по границам зёрен (внешних ламелей) МАХ–фаз (рис. 4.9д). Также наблюдаются выкалывания зёрен, таких как оксида алюминия и карбида титана (рис. 4.9б–4.9г). На границах слоёв TSC/TAC содержание пластинчатых зёрен МАХ–фаз значительно ниже и разрушение данных слоёв происходит более хрупко, о чём свидетельствует большое количество гладких поверхностей, проходящих сразу через агломераты мелких зёрен силицидной и карбидной фаз (рис. 4.9в). Таким образом, было установлено, что разрушение композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз происходит по смешанному механизму. Преобладающий характер имеет межзёренный механизм разрушения. Высокие значения предела прочности таких композитов обусловлены работой сразу нескольких механизмов упрочнения, связанных с наличием вторичных фаз TiC и Al₂O₃, комплексным механизмом

деформации слоистых зёрен МАХ–фаз, а также мелкозернистой структурой композитов, формируемой при ИПС. Формирование ламинированной структуры композита также оказывает влияние на разрушение композита на макроуровне, связанное с отклонением трещин на границах раздела слоёв композита. Было показано, что в результате диффузионных процессов при спекании, граница раздела слоёв композита имеет отличающуюся микроструктуру и состав, что может обеспечивать отклонение направления трещины, аналогично механизмам, связанным со слабой энергией связи на границе раздела слоёв. Ввиду не столь значительной разницы в твёрдости и сильной связи на границах раздела слоёв, отклонение трещин происходит в основном в первых нескольких слоях в независимости от архитектуры композитов ФГМ2–2 и ФГМ3–3. Таким образом, можно предположить, что прочность многослойных композитов ФГМ2–2 и ФГМ3–3 выше, чем ФГМ6–12–6 за счёт поглощения энергии разрушения за счет многократного отклонения и разветвления трещин на границах раздела слоёв. Однако образование большого количества хрупких границ раздела может приводить к последующему снижению прочностных характеристик градиентных ФГМ, что наблюдается при сравнении прочности на изгиб композитов ФГМ2–2 и ФГМ3–3. Наименьшее значение модуля упругости (табл. 4.2) для ФГМ2–2 также может свидетельствовать о большей доле силицидных фаз, имеющих пониженный модуль упругости (<300 ГПа) [280, 281]. Для композитов ФГМ3–3 и ФГМ6–12–6 модуль упругости составляет ~320 ГПа, что близко к твёрдорастворной МАХ–фазе $Ti_3(Si,Al)C_2$, полученной в работе [80]. Все испытанные образцы показали деформацию около 0,2 %, что соответствует уровням деформаций для хрупких или квази-хрупких материалов.

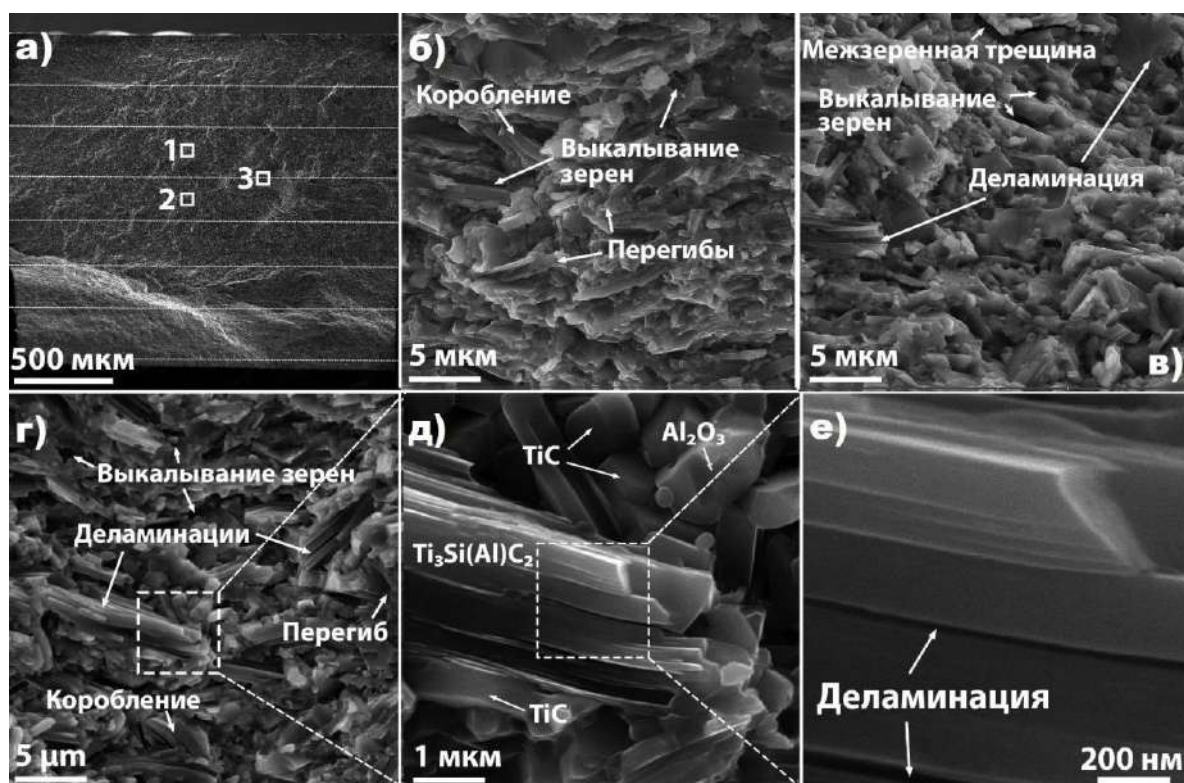


Рисунок 4.9 – Типичная морфология поверхности разрушения градиентных по составу композитов на примере образца ФГМ2–2: общий вид, где пунктирной линией показаны границы раздела слоёв (а); слой TSC, содержащий МАХ–фазу $Ti_3Si(Al)C_2$ (область 1) (б); граница раздела слоёв TSC/TAC (область 3) (в); слой TAC, содержащий МАХ–фазу $Ti_3Al(Si)C_2$ (область 2) (г); увеличенное изображение области, указанной на рисунке 4.9г (д); увеличенное изображение области, указанной на рисунке 4.9д (е)

Для исследования высокотемпературного деформационного поведения полученных градиентных по составу материалов были проведены испытания на изгиб при температуре 1050 °С на воздухе [282]. Деформационные кривые при испытаниях на изгиб показаны на рисунке 4.10. По результатам высокотемпературных испытаний градиентные по составу образцы показали снижение предела прочности на изгиб до 210, 200 и 170 МПа для ФГМ2–2, ФГМ3–3 и ФГМ6–12–6, соответственно. На деформационных кривых, полученных при повышенных температурах, можно отметить наличие плато, когда деформация материала происходит без увеличения нагрузки. Таким образом, было установлено, что композиты демонстрируют значительную пластическую деформацию (рис. 4.10). Относительная деформация составила 1,85, 0,85 и 0,45 % для образцов ФГМ3–3, ФГМ2–2 и ФГМ6–12–6, соответственно.

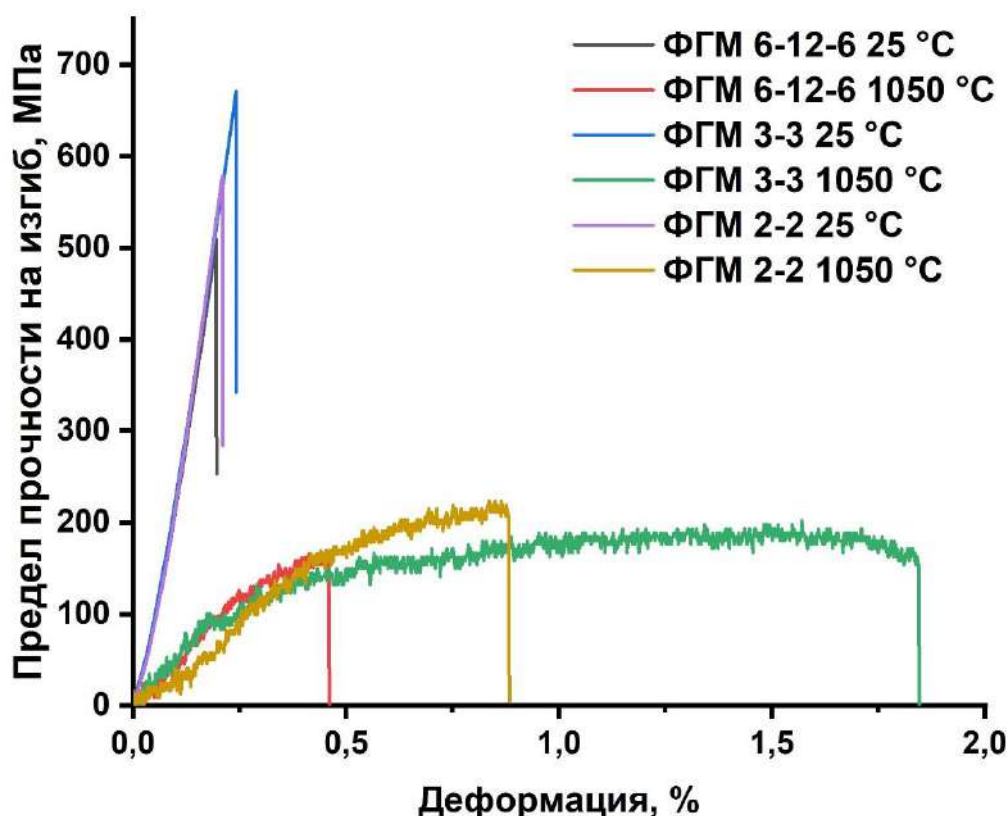


Рисунок 4.10 – Деформационные кривые для градиентных по составу композитов на основе твёрдорастворных МАХ-фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$ при испытаниях на изгиб при комнатной температуре и 1050 °C на воздухе

4.1.4 Коррозионная стойкость градиентных композитов на основе твёрдорастворных МАХ-фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$

Исследования коррозионной стойкости градиентных по составу композитов проводились при испытаниях на воздухе при температуре 1300 °C в течение 5 ч (см. раздел 2.8.5). Измеренные значения коррозионного привеса после испытаний образцов приведены на рисунке 4.11. Кроме того, для проведения сравнительного анализа изменения коррозионной стойкости были приведены данные для однородных по составу композитов, полученных из прекерамических бумаг на основе TSC и TAC. Результаты измерений показали, что композиты на основе МАХ-фазы $Ti_3Si(Al)C_2$ обладают низкой стойкостью к окислению на воздухе, их коррозионный привес составил 37 мг/см². Для градиентных композитов коррозионный привес был более, чем на порядок ниже, что в первую очередь обеспечивалось архитектурой

композитов с внешними слоями на основе Al-обогащенной МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, имеющей более высокую стойкость к коррозии. Наименьший коррозионный привес ($1,5 \text{ мг/см}^2$) показали однородные по составу образцы керамического композита на основе $Ti_3Al(Si)C_2$. Несмотря на одинаковый по составу внешний слой на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, наблюдается различие в приросте массы при окислении ФГМ и композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, которое обусловлено окислением боковой поверхности, содержащей слои ТАС. Таким образом, градиентные по составу композиты на основе твёрдорастворных МАХ-фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$ демонстрируют высокую коррозионную стойкость, которая может быть обеспечена путём формирования внешних слоёв из прекерамических бумаг с порошковым наполнителем из МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$.

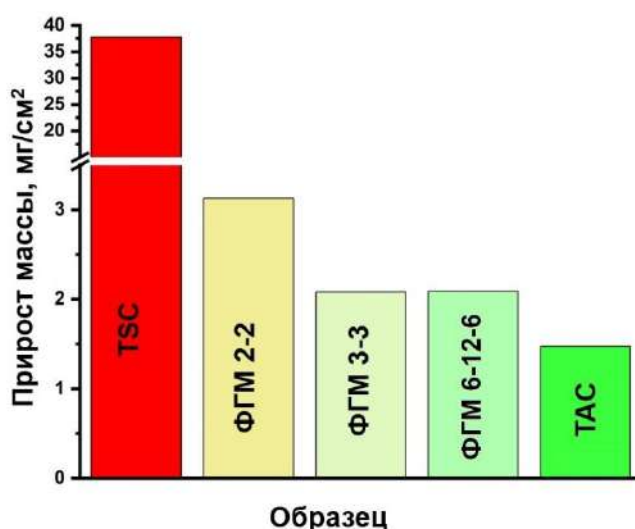


Рисунок 4.11 – Коррозионный привес для градиентных по составу композитов на основе твёрдорастворных МАХ-фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$ с внешним слоем ТАС и однородных по составу композитов на основе МАХ-фаз ТАС и ТАС после высокотемпературных испытаний на воздухе при температуре $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч

Для установления закономерностей формирования оксидов на поверхности полученных материалов были проведены исследования фазового состава рентгенодифракционным методом, а также микроструктуры и элементного состава в сформированных оксидных слоях методами СЭМ и ЭДС. На рисунке 4.12 приведены рентгеновские дифрактограммы поверхности образцов, подвергнутых высокотемпературному окислению на

воздухе. Расшифровка дифрактограмм показала, что окисление однородных по составу образцов TSC приводит к образованию на поверхности оксидного слоя, состоящего из диоксида титана TiO_2 со структурами рутила (основная фаза) и анатаза, а также диоксида кремния SiO_2 со структурой кварца. При этом фаза Al_2TiO_5 , наблюдаемая при анализе образцов методом СЭМ, не была обнаружена из-за недостаточной глубины проникновения рентгеновского излучения. Оксидный слой градиентных по составу композитов состоит из следующих оксидных фаз: TiO_2 (рутил), Al_2TiO_5 , $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$, что также соответствует фазовому составу для однородного по составу образца ТАС. Последнее связано с тем, что внешние слои в градиентных композитах также являются слоями ТАС и их окисление происходит аналогичным образом.

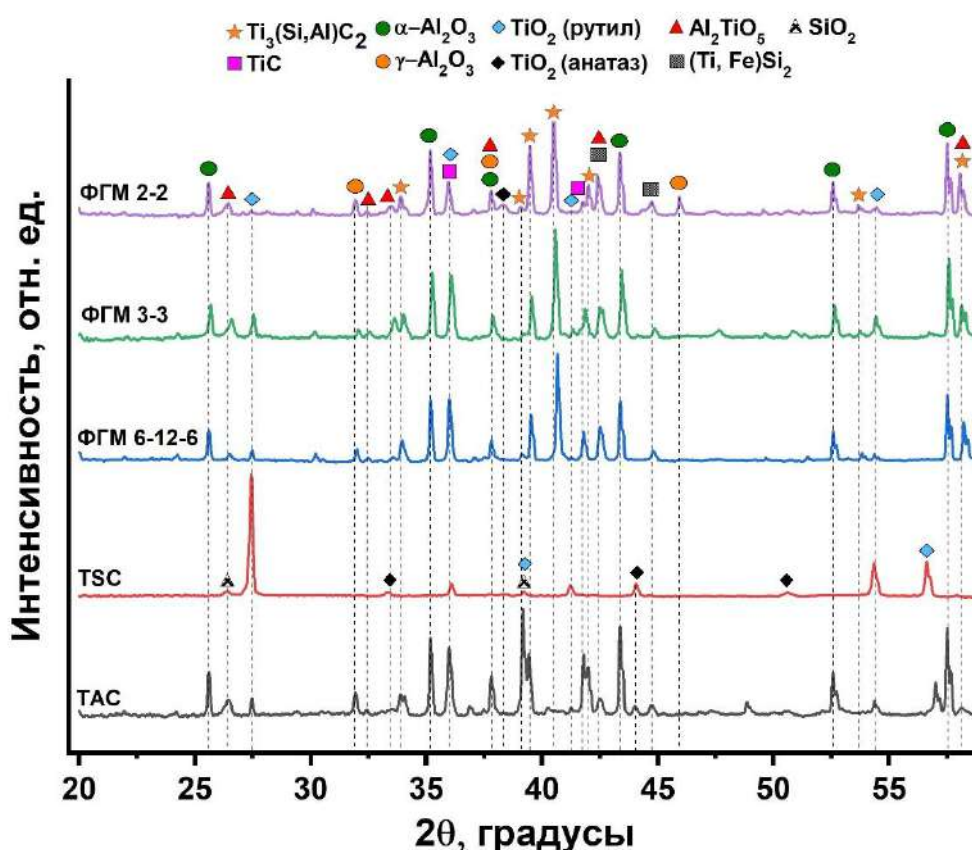


Рисунок 4.12 – Рентгеновские дифрактограммы однородных композитов ТАС и TSC, а также градиентных по составу композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$ с внешним слоем ТАС после высокотемпературных испытаний на воздухе при температуре 1300 °С в течение 5 ч

Анализ микроструктуры сформированных оксидных слоёв на поверхности образцов показал существенное различие в окислении слоёв TSC

и ТАС (рис. 4.13). Данные локального измерения элементного состава методом ЭДС в областях, указанных на рисунке 4.13, приведены в таблице 4.3.

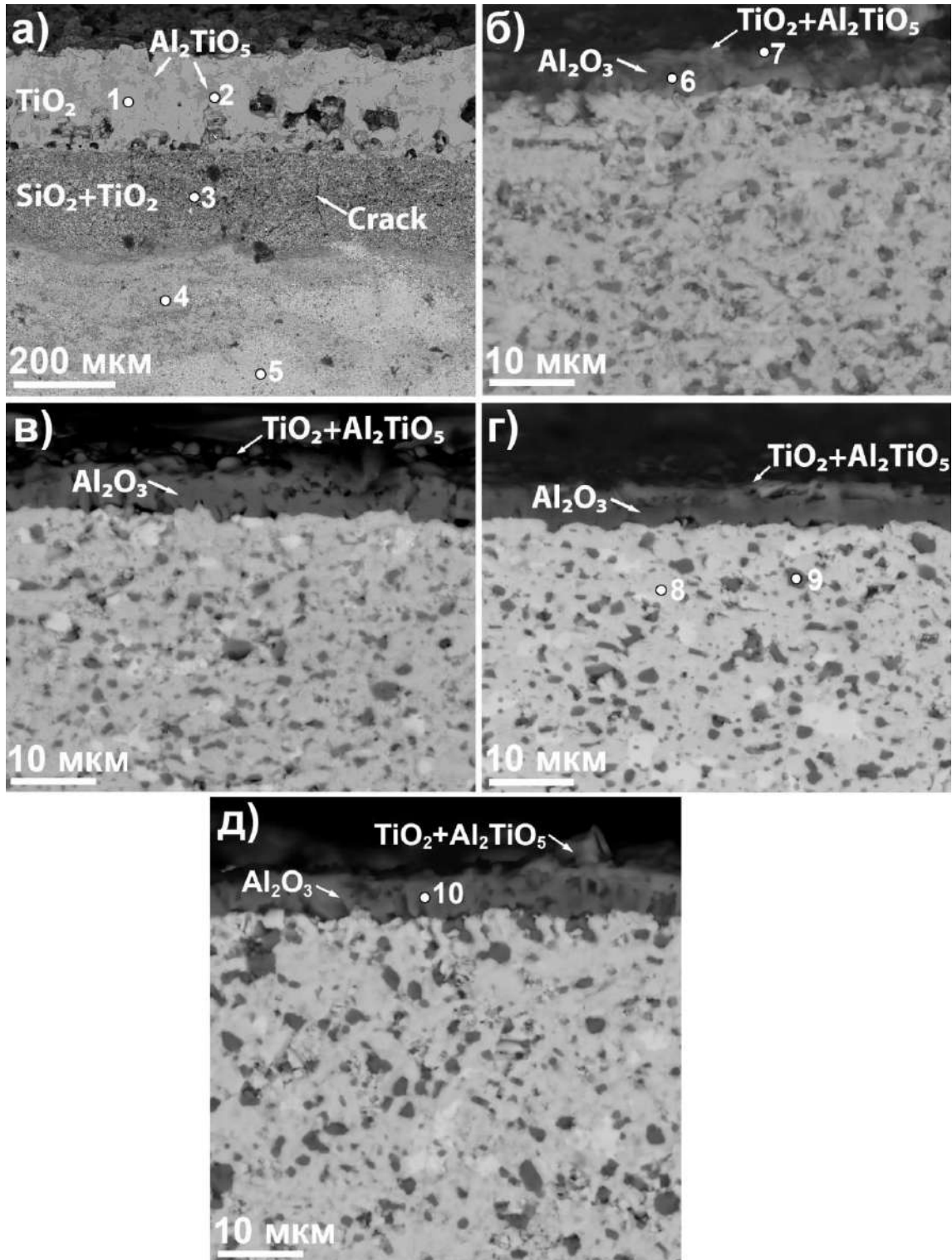


Рисунок 4.13 – СЭМ–изображения поперечного шлифа образцов после высокотемпературного окисления на воздухе при 1300 °С в течение 5 ч: ТАС (а); ФГМ2–2 (б); ФГМ3–3 (в), ФГМ6–12–6 (г) и ТАС (д)

На поверхности однородного по составу композита ТАС формируется оксидный слой, состоящий из верхнего пористого слоя TiO_2 и Al_2TiO_5

толщиной около 190–200 мкм, слоя TiO₂ и SiO₂ толщиной около 160–180 мкм и внутреннего слоя исходного композита ТАС с локальными окисленными участками (рис. 4.13а). Оксидный слой характеризуется наличием многочисленных пор и трещин, образующихся в результате выделения CO/CO₂ при окислении [283], различием в скорости диффузии элементов, а также релаксации внутренних напряжений вследствие фазовых превращений и различий в коэффициентах теплового расширения TiO₂, SiO₂ и Ti₃Si(Al)C₂ [284]. Таким образом, композиты TSC демонстрируют нестабильный рост оксидного слоя и низкую стойкость к окислению на воздухе при температуре 1300 °С.

Таблица 4.3 – Данные элементного состава областей, указанных на рисунке 4.13, полученные методом ЭДС

№ области	Содержание элементов, ат. %						Предполагаемая фаза
	C	O	Al	Si	Ti	Fe	
1 (TSC)	6,0	63,6	0,3	0,3	29,8	–	TiO ₂
2 (TSC)	12,4	59,6	17,7	2,2	7,5	0,8	Al ₂ TiO ₅
3 (TSC)	9,5	62,5	0,7	15,7	11,5	0,1	SiO ₂ +TiO ₂
4 (TSC)	32,0	26,5	3,4	6,0	32,1	–	TiO ₂ +Ti ₃ (Si,Al)C ₂
5 (TSC)	33,7	14,8	3,4	15,4	32,0	0,8	Ti ₃ (Si,Al)C ₂
6 (ФГМ2–2)	19,4	50,4	29,6	–	0,5	–	Al ₂ O ₃
7 (ФГМ2–2)	14,4	52,4	8,6	0,6	24,1	–	TiO ₂ +Al ₂ TiO ₅
8 (ФГМ6–12–6)	44,5	–	3,8	10,5	41,0	0,2	Ti ₃ (Si,Al)C ₂ +TiC
9 (ФГМ6–12–6)	14,1	55,9	21,1	1,2	7,7	–	Al ₂ O ₃
10 (ТАС)	26,2	40,5	29,5	–	3,7	0,1	Al ₂ O ₃

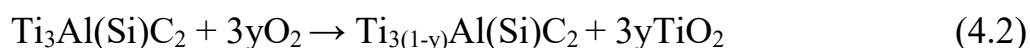
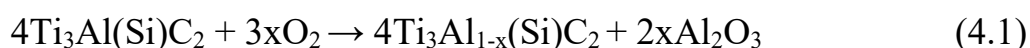
Известно, что замещение Si на Al в А–слое повышает коррозионную стойкость МАХ–фазы Ti₃SiC₂ за счёт образования защитного слоя Al₂O₃ [273]. Однако недостаток алюминия в Ti₃Si(Al)C₂ приводит к образованию Al₂TiO₅ и не позволяет сформировать сплошной слой из Al₂O₃. Поэтому для повышения устойчивости к окислению при высоких температурах композитов на основе Ti₃SiC₂ и Ti₃Si(Al)C₂ были предложены и получены ламинированные градиентные ФГМ с внешним слоем ТАС из МАХ–фазы, обогащенной алюминием.

Микроструктурный анализ окисленных ФГМ подтвердил их высокую коррозионную стойкость на воздухе при температуре 1300 °С (рис. 4.13б–

4.13г). На внешней поверхности всех образцов ФГМ после окисления формировался тонкий верхний слой из TiO_2 и Al_2TiO_5 и плотный и сплошной внутренний оксидный слой из Al_2O_3 , препятствующий дальнейшей диффузии кислорода в материал. При этом по всей поверхности композитов не наблюдалось микротрещин или отслоений. Толщина оксидных слоёв составила $5,1 \pm 0,3$ мкм, $5,1 \pm 0,3$ мкм и $4,9 \pm 0,2$ мкм для образцов ФГМ2–2, ФГМ3–3 и ФГМ6–12–6, соответственно. Различия в толщине оксидов незначительны и близки к толщине оксида ($5 \pm 0,2$ мкм), образующегося на поверхности композита ТАС, полученного из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ (рис. 4.13д).

Окисление внешнего слоя ТАС в градиентных композитах приводит к обеднению алюминием МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, соотношение Al/Si в которой составляет ~ 3 в исходных композитах. Анализ элементного состава в образцах ФГМ в области керамического слоя ТАС (точка 8 под оксидным слоем) показал уменьшение соотношения Al/Si в зёрнах МАХ–фазы, что свидетельствует об обеднении А–слоя МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ вследствие деинтеркаляции атомов алюминия и их последующей диффузии к поверхности композита, обеспечивая рост защитного слоя Al_2O_3 . Такое поведение подтверждается первопринципными расчётами в главе 3, показывающими более низкую энергию связи атомов алюминия в А–слое МАХ–фазы в сравнении с атомами кремния. Таким образом, алюминий предпочтительнее разрывает связь и диффундирует из А–слоя, образуя оксидные соединения с титаном и кислородом (Al_2O_3 и Al_2TiO_5) и впоследствии сплошной слой из Al_2O_3 , который препятствует диффузии кислорода вглубь сплава и обратной диффузии Ti , Si и C к поверхности. На начальном этапе окисления композитов на поверхности присутствует большое количество атомов титана и малое количество атомов алюминия, ввиду чего образование сплошного слоя оксида алюминия становится невозможным. В результате происходит формирование тонкого внешнего слоя, состоящего из смеси оксидов TiO_2 и Al_2TiO_5 , что подтверждается данными рентгеновской

дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Анализ литературы указывает на то, что парциальное давление кислорода на границе раздела воздушной атмосферы и композита (MAX–фазы) таково, что Ti и Al могут окисляться одновременно с образованием на поверхности фаз TiO₂ и Al₂O₃ [285]. Таким образом, предполагается, что на поверхности композитов при высокотемпературном окислении протекают следующие реакции:



В дальнейшем, при увеличении времени окисления парциальное давление кислорода на границе раздела MAX–фаза/оксидный слой уменьшается и рост TiO₂ прекращается, так как свободная энергия Гиббса образования Al₂O₃ меньше, чем TiO₂ [286]. При этом приток алюминия и, соответственно, рост плотного оксидного слоя Al₂O₃, обеспечиваются за счёт низкой энергии связи и высокой диффузионной подвижности алюминия в структуре MAX–фазы. Дальнейшая кинетика окисления контролируется диффузией кислорода и ростом защитного слоя из оксида алюминия. Стоит отметить, что описываемые механизмы окисления и структура формирующихся оксидных слоёв не противоречат существующим моделям окисления MAX–фаз систем Ti–Si–C и Ti–Al–C [7, 287].

Несмотря на одинаковый характер окисления поверхности градиентных композитов на основе твёрдорастворных MAX–фаз с внешним слоем TAC и однородных по составу композитов TAC, данные по коррозионному привесу показали повышенные значения коррозионного привеса образцов ФГМ, связанных с боковым окислением поверхности. Поэтому были проведены исследования микроструктуры сформированных оксидных слоёв на поперечном шлифе образцов методом СЭМ и ЭДС. Типичные изображения микроструктуры оксидных слоёв, формируемых на боковой поверхности, приведены на рис. 4.13. Для всех образцов ФГМ наблюдалось значительное увеличение толщины оксидного слоя в области слоёв TSC, в то время как на

боковой поверхности слоёв ТАС формировался тонкий и сплошной оксидный слой. Более того, окисление слоёв ТSC протекает неравномерно: наблюдаются локальные участки «прорастания» оксидных слоёв вглубь образца (рис. 4.14а и 4.14б). В оксидных слоях наблюдаются поры и трещины, а также частичные отслоения. Образование пор может быть обусловлено двумя факторами, связанными с формированием газообразных продуктов при окислении и со значительным различием в скорости диффузии элементов на границах раздела (эффектом Киркендалла). В первом случае предполагается, что появление округлых пор в оксидном слое связано с формированием углекислого газа в результате окисления вторичной фазы карбида титана, образующегося при разложении МАХ–фазы. Во втором случае, происходит образование и последующая коагуляция вакансий из-за различия в скоростях диффузии атомов кремния и титана. На границах раздела слоёв ТSC/ТАС окисление происходит незначительно, т.е. границы раздела демонстрируют достаточно высокую стойкость к окислению несмотря на присутствие повышенного содержания силицидной фазы (светлый контраст). Однако, анализ опубликованных работ показал, что дисилицид титана $TiSi_2$ обладает высокой стойкостью к высокотемпературному окислению на воздухе при температурах до 1300–1400 °С [288–290]. Таким образом, было показано, что основной вклад в увеличение коррозионного привеса при высокотемпературном окислении оказывают слои ТSC, содержащие МАХ–фазу с низкой концентрацией алюминия.

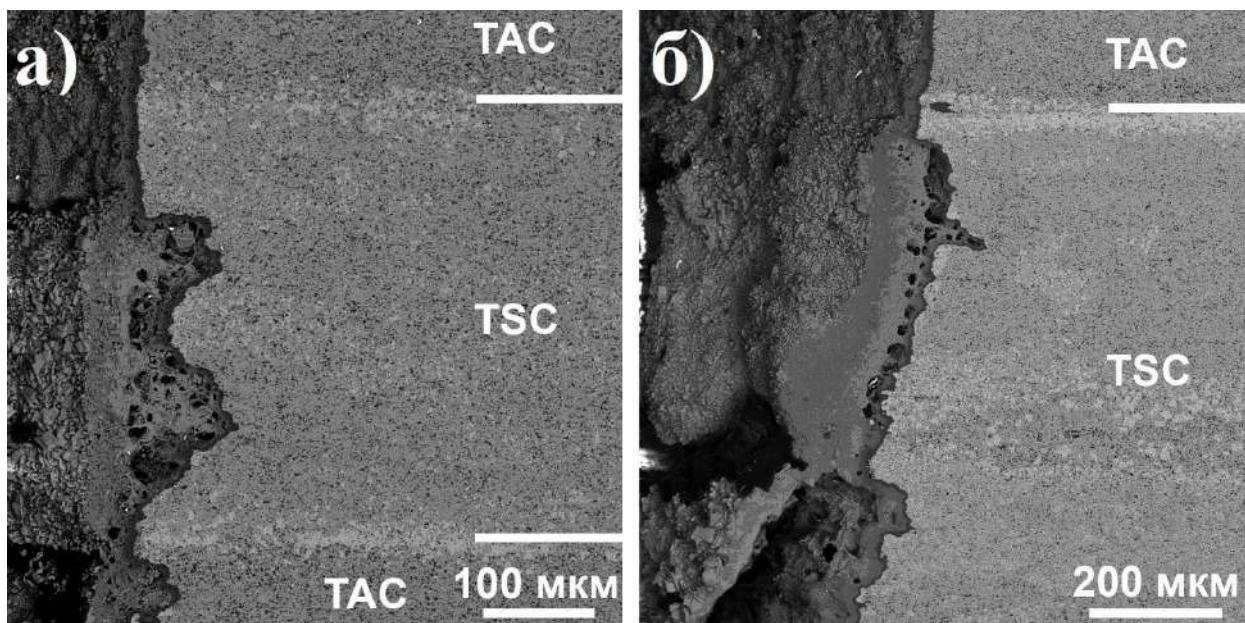


Рисунок 4.14 – СЭМ–изображения поперечного шлифа в области боковой поверхности образцов после высокотемпературного окисления: ФГМЗ–3 (а) и ФГМ6–12–6 (б)

В результате проведённых исследований было установлено, что формирование слоистых градиентных по составу композитов на основе твёрдорастворных МАХ–фаз $Ti_3(Si,Al)C_2$ с внешним слоем обогащенной алюминием МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ может быть использовано для повышения коррозионной стойкости материалов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 . Полученные ФГМ с различной архитектурой являются стабильными при окислении на воздухе при температуре 1300 °С за счёт образования плотного защитного слоя Al_2O_3 . При разработке подобных материалов необходимо учитывать возможные эффекты окисления боковой поверхности многослойных композитов из-за пониженной коррозионной стойкости Si–обогащенной МАХ–фазы $Ti_3Si(Al)C_2$ или Ti_3SiC_2 , которые могут быть исключены путём добавления слоя обогащенной алюминием МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ по внешнему контуру изделий.

4.2 Градиентные по пористости композитные материалы на основе МАХ–фаз

Уникальные свойства МАХ–фаз позволяют рассматривать материалы на их основе в качестве альтернативы керамическим и металлическим пористым

материалам, применяемым в различных отраслях промышленности. Например, пористые материалы на основе МАХ-фаз являются перспективными для каталитическим систем очистки газов [291–296] или в качестве катализатора для повышения сорбционно-десорбционных свойств материалов накопителей водорода [297]. Кроме того, пористые материалы на основе МАХ-фаз могут быть использованы в качестве электродов в агрессивных средах, коллекторов солнечной энергии, теплообменников или ударопрочных конструкций [51, 298–302]. Использование пористых материалов на основе МАХ-фаз позволяет достичь компромисса между механическими свойствами, коррозионной стойкостью и селективными/каталитическими характеристиками.

В настоящее время для получения пористых материалов на основе МАХ-фаз используют метод реплики с использованием полиуретановой губки, метод прямого вспенивания (гелевое литье) и добавление различных порообразователей [303–305]. Кроме того, получение пористых материалов возможно и путём неполного спекания. Традиционное получение пористых материалов с использованием порообразователей предполагает смешивание порошка основного материала и порообразователя с последующим уплотнением и удалением последнего. Использование порошковых смесей накладывает определённые ограничения на послойный контроль пористости, что необходимо, например, при производстве градиентных по пористости материалов. В настоящем разделе приводятся результаты работ, направленных на получение пористых градиентных материалов на основе МАХ-фаз, применяя новый подход, в котором изменение пористости материала может достигаться путём варьирования доли органического составляющей в прекерамической бумаге при её послойной укладке и последующем спекании.

4.2.1 Исследование влияния доли целлюлозных волокон в прекерамической бумаге на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 на микроструктуру и пористость композитов

Возможность получения пористых композитов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 из прекерамических бумаг на базе метода ИПС была показана в главе 3. Хотя контроль параметров ИПС позволяет в той или иной степени контролировать конечную пористость композитов, такой подход не позволяет получать композитные материалы с градиентом пористости. Градиентные материалы могут быть получены путём варьирования соотношения органической составляющей (волокон целлюлозы) и порошкового наполнителя [294, 306–308]. Ввиду этого, на начальном этапе было необходимо установить закономерности влияния доли волокон целлюлозы в прекерамической бумаге на конечную микроструктуру, пористость и механические свойства получаемых материалов на основе МАХ–фаз. В качестве наполнителя был использован порошок из МАХ–фазы Ti_3SiC_2 . Для искрового плазменного спекания были выбраны параметры, при которых обеспечивалось неполное спекание и уплотнение композитов. Более подробное описание приведено в разделе 2.3.1. Были исследованы образцы композитных материалов, полученных из прекерамических бумаг с долей волокон целлюлозы от 10 до 40 масс. % при температуре 1200 °С, давлении 50 МПа и длительности спекания 5 мин [306].

На рисунке 4.15 приведены результаты дифракционных исследований фазового состава полученных композитов с различной долей волокон целлюлозы. Анализ дифракционных данных выявил строгую закономерность в изменении содержания фаз в зависимости от концентрации целлюлозных волокон в прекерамической бумаге. Было установлено, что изменение содержания целлюлозы в диапазоне от 10 до 40 масс. % приводит к уменьшению содержания фазы Ti_3SiC_2 с 69,4 до 49 об. % (табл. 4.4). Наряду с этим наблюдается перераспределение интенсивностей рефлексов МАХ–фазы

и вторичной фазы TiC , что свидетельствует об увеличении содержания последней. Кроме того, во всех композитах наблюдалась вторичная фаза дилицида титана $TiSi_2$, содержание которой, наоборот, снижалось с увеличением концентрации органических волокон в прекерамической бумаге. Учитывая тот факт, что все композиты спекались при одинаковых параметрах, частичное разложение МАХ-фазы Ti_3SiC_2 обусловлено увеличением концентрации дополнительного углерода, образующегося в результате разложения волокон целлюлозы. Образование вторичной фазы карбида титана наблюдалось также при получении Ti_3SiC_2 реактивным спеканием или спеканием без давления, особенно для образцов с повышенным содержанием углерода или спекаемых в углеродсодержащей атмосфере [39, 196, 309, 310]. Учитывая, что массовое содержание углерода после пиролиза органических компонент в высоконаполненной прекерамической бумаге (90 масс. % наполнителя) составляет ~2,3 масс. % [39], а также вклад волокон целлюлозы в образование углерода, можно оценить содержание углерода для остальных прекерамических бумаг. Таким образом, содержание дополнительного углерода от органических компонент увеличивается от ~2,3 до ~8,3 масс. % при повышении содержания волокон целлюлозы от 10 до 40 масс. %. Дополнительное количество углерода приводит к интенсивному разложению МАХ-фазы Ti_3SiC_2 на фазы TiC и $TiSi_2$.

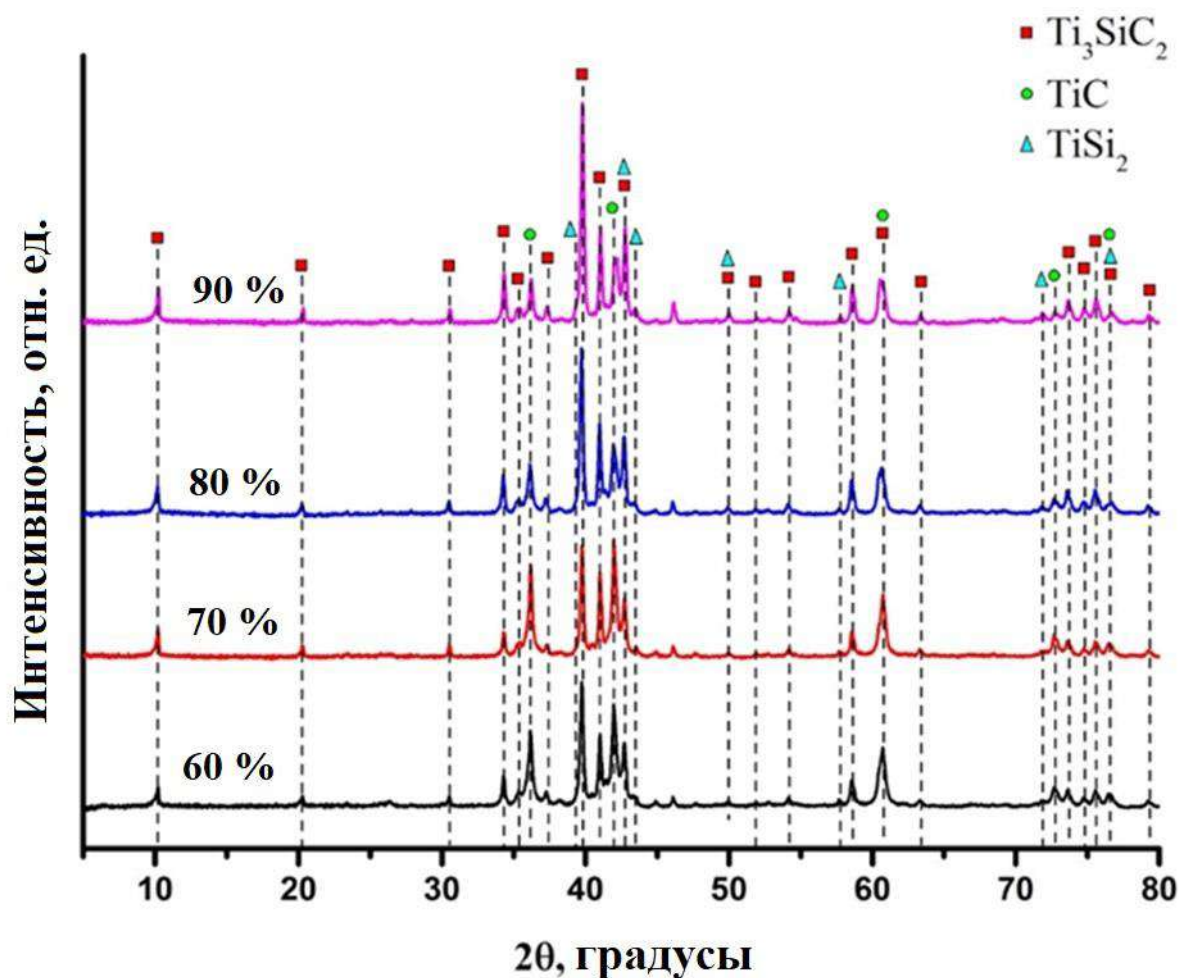


Рисунок 4.15 – Дифрактограммы композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных из прекерамической бумаги с различной долей порошкового наполнителя методом ИПС при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$, давлении 50 МПа в течение 5 мин

Таблица 4.4 – Фазовый состав и параметры кристаллических решеток композитов, полученных из прекерамических бумаг с различной долей порошкового наполнителя

Образец	Фаза	Содержание фазы, об. %
TSC-90	Ti_3SiC_2	69,4
	TiC	18,4
	$TiSi_2$	12,2
TSC-80	Ti_3SiC_2	67,2
	TiC	28,0
	$TiSi_2$	4,8
TSC-70	Ti_3SiC_2	52,8
	TiC	40,8
	$TiSi_2$	6,4
TSC-60	Ti_3SiC_2	49,0
	TiC	48,4
	$TiSi_2$	2,6

Для оценки влияния доли порошкового наполнителя в прекерамических бумагах на пористость получаемых керамических образцов на основе МАХ-фаз проводились измерения открытой пористости, водопоглощения и

кажущейся плотности образцов методом гидростатического взвешивания. Результаты измерений приведены в таблице 4.5. Анализ данных показал, что с увеличением содержания порошкового наполнителя от 60 до 90 масс. % снижается открытая пористость композитов с 48,9 до 11,1 %. Наряду с этим, увеличивается плотность композитов с 2,65 до 4,04 г/см³.

Таблица 4.5 – Результаты измерений пористости, водопоглощения и кажущейся плотности для образцов керамических композитов с различной долей порошкового наполнителя

Образец	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
TSC-60	9,0	48,9	2,65
TSC-70	7,7	38,9	2,81
TSC-80	6,7	29,2	2,82
TSC-90	1,9	11,1	4,04

На рисунке 4.16 приведен график изменения плотности и пористости для композитов на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в зависимости от доли порошкового наполнителя в составе исходных прекерамических бумаг. Была показана нелинейная зависимость, характеризующаяся плавным (близким к линейному) изменением плотности композитов при увеличении доли порошкового наполнителя от 60 до 80 масс. % и более резким увеличением плотности при повышении доли наполнителя до 90 масс. %.

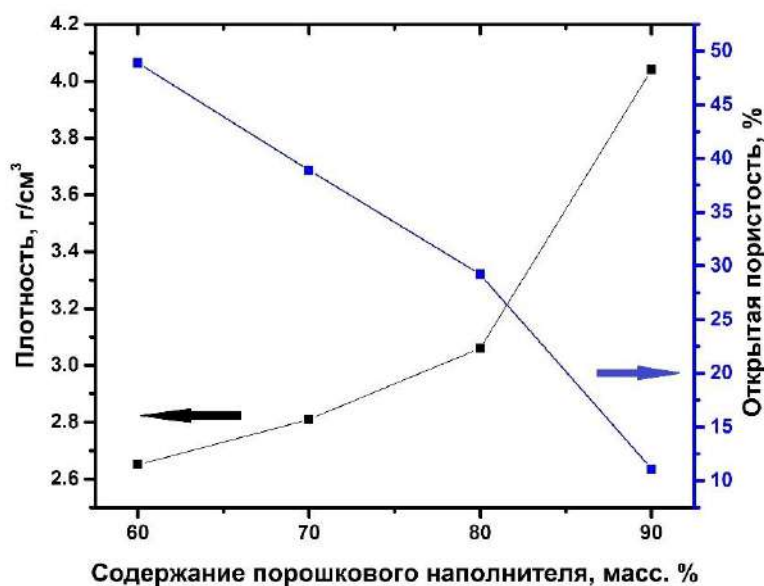


Рисунок 4.16 – График зависимости плотности и пористости композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных из прекерамической бумаги с различной долей порошкового наполнителя

Анализ СЭМ–изображений (рис. 4.17) показывает существенное различие в микроструктуре образцов в зависимости от содержания порошкового наполнителя в прекерамической бумаге. Уменьшение доли целлюлозы в спеченной бумаге приводит к большему уплотнению материала и, как следствие, к уменьшению его пористости (тёмные участки). В структуре композитов, спеченных из прекерамической бумаги с долей порошкового наполнителя 60 и 70 масс. % (рис. 4.17а и 4.17б), видны вытянутые поры, образованные от разложения целлюлозных волокон. Количество и размер пор снижается с увеличением доли порошкового наполнителя до 90 масс. % (рис. 4.17в и 4.17г).

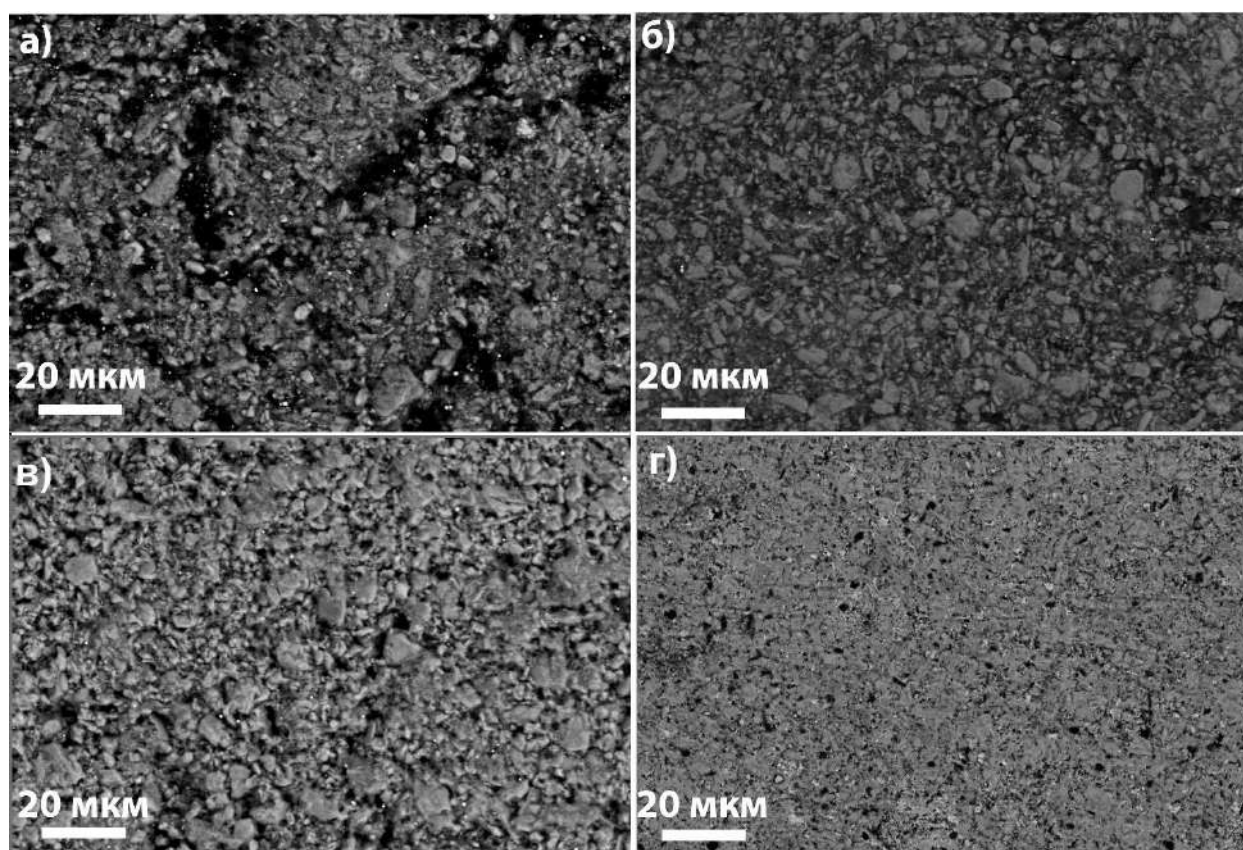


Рисунок 4.17 – СЭМ–изображения поверхности спеченных композитов из прекерамических бумаг с долей порошкового наполнителя Ti_3SiC_2 : 60 (а), 70 (б), 80 (в) и 90 масс. % (г)

Оценка механических свойств проводилась путём измерения прочности на изгиб композитов. Для образцов, полученных с низкой долей порошкового наполнителя, прочность на изгиб составила от 100 до 120 МПа. Столь низкие значения прочности обусловлены высокой пористостью таких

композитов. Увеличение доли порошкового наполнителя до 90 масс. % при тех же условиях спекания приводит к увеличению прочности на изгиб композитов до 300 МПа.

4.2.2 Получение градиентных пористых композитов на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2

В настоящем разделе приводятся результаты исследований, направленных на оценку возможности получения градиентных по пористости композитов на основе МАХ–фаз путём послойной укладки прекерамических бумаг с различной долей порошкового наполнителя.

На первом этапе работ были сформированы многослойные композиции, состоящие из прекерамических бумаг, доля порошкового наполнителя в которых изменялась через каждые 6 слоёв от 60 до 90 масс. % (ГПМ60–90) с шагом 10 масс. % (см. раздел 2.3.3). Искровое плазменное спекание проводилось при температуре 1250 °С, давлении 10 и 20 МПа, и длительности выдержки 5 мин.

На рисунке 4.18 приведена схема укладки прекерамических бумаг, а также данные трехмерной реконструкции томографических изображений, демонстрирующих макроструктуру полученных образцов. Синим цветом выделены области с высокой пористостью, а зелёным – с низкой пористостью. Видно, что структура полученных образцов неоднородная: в слоях с более высоким содержанием порошкового наполнителя (80 и 90 масс. %) формируется плотная структура, в то время как в слоях, полученных из прекерамических бумаг с 60 и 70 масс. % наполнителя – пористая структура.

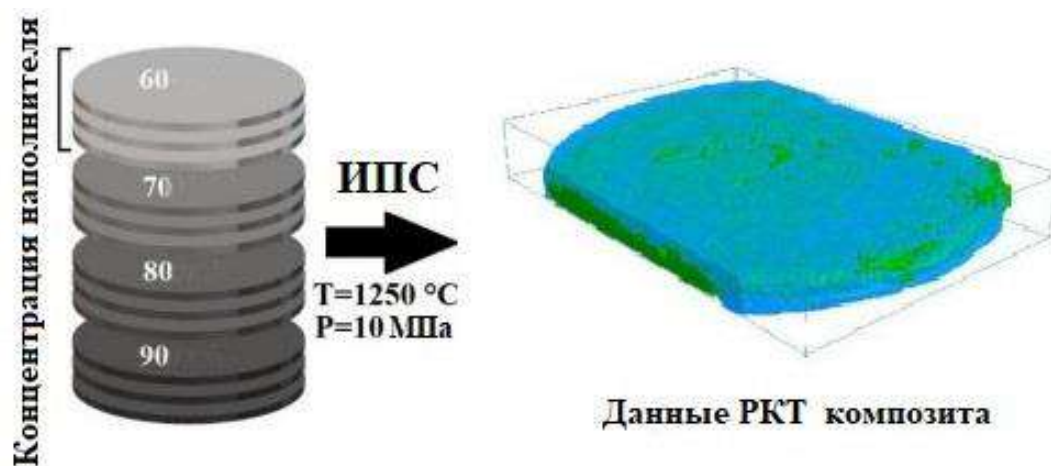


Рисунок 4.18 – Схема укладки слоёв при получении градиентных материалов с использованием прекерамических бумаг с содержанием порошкового наполнителя 60, 70, 80 и 90 масс. %, а также данные реконструкции томографических изображений полученного образца с выделением более пористых (синим) и более плотных (зелёным) слоёв

На рисунке 4.19 приведены типичные изображения микроструктуры и соответствующие ЭДС карты поперечного шлифа образцов ГПМ60–90, демонстрирующие значительную разницу в микроструктуре материала в зависимости от концентрации порошкового наполнителя в прекерамической бумаге и приложенного давления при ИПС. Видно, что увеличение доли порошкового наполнителя в исходном сырье ведет к постепенному снижению пористости композита, полученного при давлении 10 МПа (рис. 4.19а). Таким образом, данные композиты демонстрируют неоднородную структуру с градиентной пористости по толщине. Кроме того, в более пористых областях наблюдается неравномерное распределение титана и кремния, что указывает на образование силицидных фаз. Содержание последних уменьшается при переходе от более пористого слоя к более плотному. При увеличении давления прессования до 20 МПа происходит снижение пористости во всех слоях композита, микроструктура становится более однородной (рис. 4.19б). Анализ изображений также свидетельствует о том, что наибольший вклад в формировании пористых слоёв оказывают прекерамические бумаги с долей порошкового наполнителя 60 и 70 масс. %, так как микроструктура слоёв, образованных из прекерамических бумаг с долей наполнителя 80 масс. % имеет схожий вид со структурой слоёв, полученных из прекерамических бумаг

с 90 масс. % наполнителя. Стоит также отметить более однородное распределение элементов в градиентном композите, полученном при давлении 20 МПа, что косвенно свидетельствует о снижении доли формирующихся силицидных фаз.

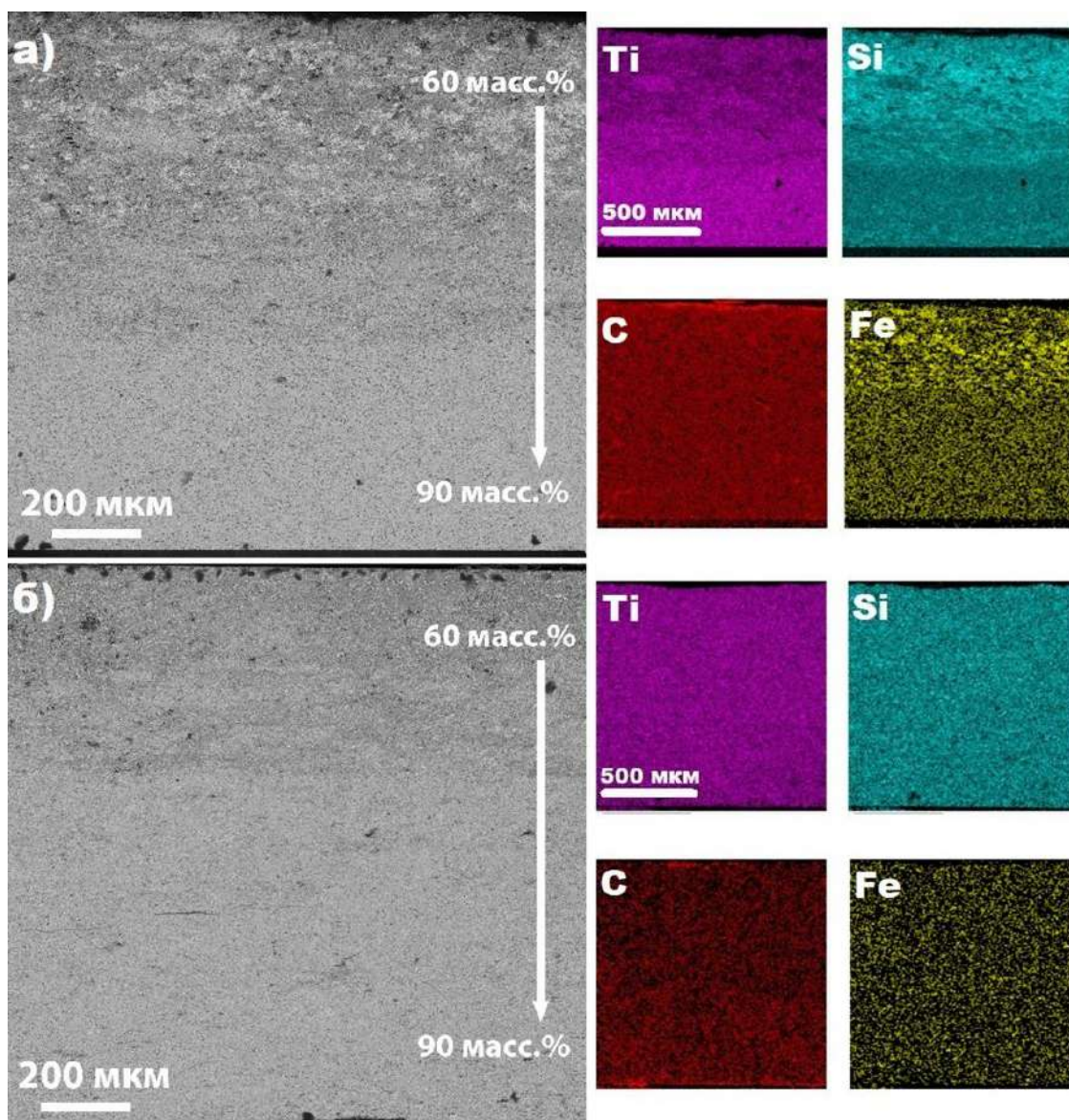


Рисунок 4.19 – СЭМ–изображения и соответствующие ЭДС–карты распределения элементов для градиентных композитов ГПМ60–90, полученных при 10 МПа (а) и 20 МПа (б)

На рисунке 4.20 представлены результаты рентгенофазового анализа полученного композитного материала на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 при температуре 1250 °С и давлении 10 МПа. Согласно полученным данным, обнаружено, что в продуктах синтеза, кроме основной фазы карбосилицида титана (Ti_3SiC_2), присутствуют рефлексы фаз карбида титана и силицида

титана – в случае анализа поверхности образца, сформированной из прекерамической бумаги с долей наполнителя 60 масс. %. По мере увеличения доли порошкового наполнителя происходит увеличение содержания Ti_3SiC_2 и снижение доли TiC , что обусловлено снижением концентрации дополнительного углерода, образующегося в результате разложения органических (целлюлозных) волокон.

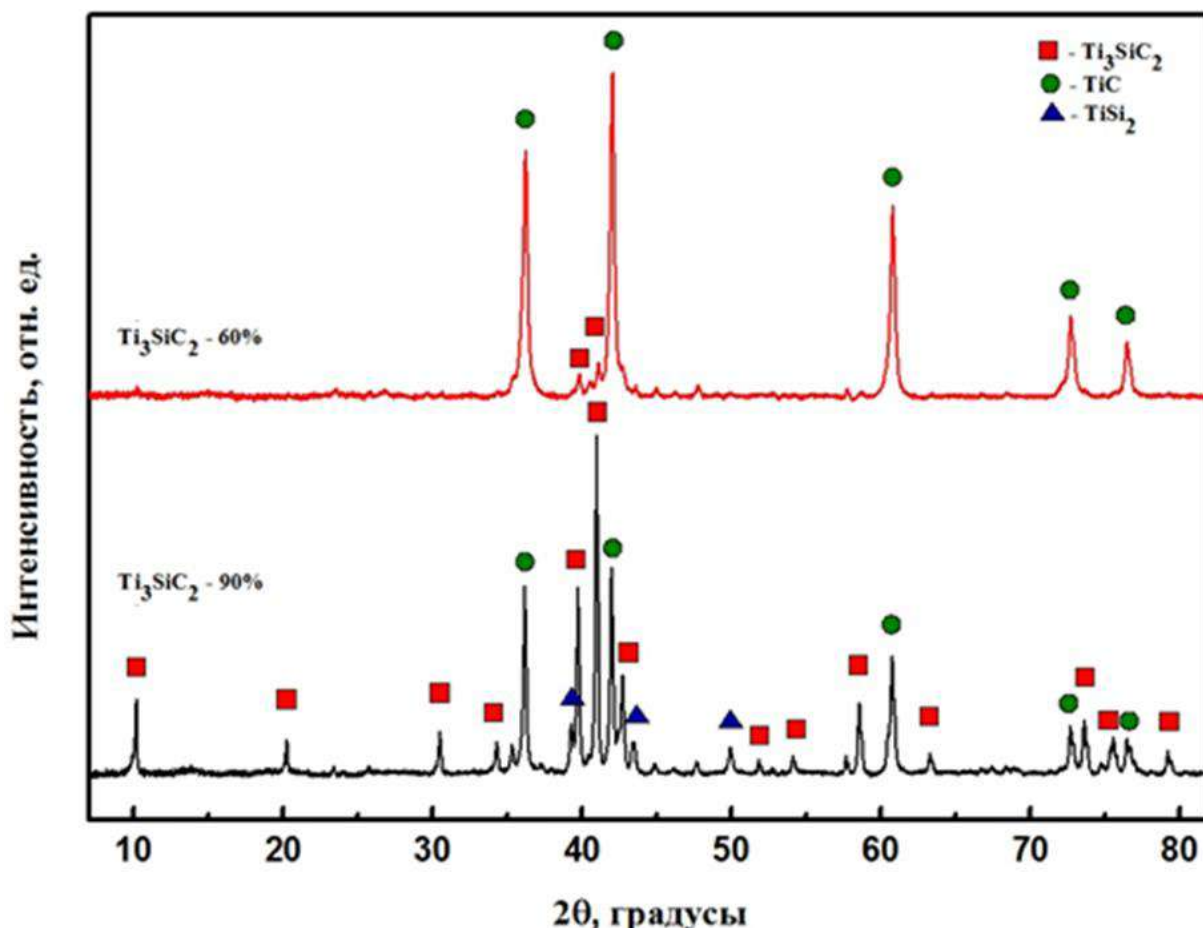


Рисунок 4.20 – Дифрактограммы внешних поверхностей образца ГПМ60–90 со стороны 60 (а) и 90 масс. % б)

Для исследования твёрдости образца был использован метод Виккерса и на основании полученных данных произведен расчёт трещиностойкости. Исходя из полученных данных, показатель твёрдости образца изменяется от 2,1 до 8,2 ГПа с ростом доли порошкового наполнителя с 60 до 90 масс. %, соответственно.

4.2.3 Получение градиентных пористых композитов на основе МАХ– фазы $Ti_3Al(Si)C_2$

Для изготовления градиентных пористых структур были выбраны прекерамические бумаги с долей порошкового композита 90 и 70 масс. %, ввиду того, что доля 90 масс. % является максимально возможной для прекерамических бумаг, а снижение доли наполнителя ниже 70 масс. % приводит к слишком развитой пористой структуре и ухудшению механических свойств. Были подготовлены два типа градиентных по пористости композита с различной архитектурой, с внешними более плотными слоями и внутренним пористым (ГПМ90–70–90) и с внешними пористыми слоями и внутренним более плотным (ГПМ70–90–70) (рис. 2.9 в разделе 2.3.3). Искровое плазменное спекание проводилось при температуре 1050 °С и давлении 10 МПа в течение 5 мин.

На рисунке 4.21 представлены СЭМ–изображения полученных градиентных композитов. Различия в контрасте на этих изображениях явно указывают на области с разной степенью пористости. Слои, сформированные из прекерамической бумаги с содержанием порошкового наполнителя 90 масс. %, обладают плотной структурой. Из-за низкого содержания органических компонентов (целлюлозы), играющих роль порообразующего агента, микроструктура характеризуется наличием ограниченного числа пор диаметром менее 3 мкм (рис. 4.21в). В отличие от этого, слои, сформированные из прекерамической бумаги с содержанием наполнителя 70 масс. %, обнаруживают разветвленную пористую микроструктуру из-за более высокого содержания органических компонентов в исходных прекерамических бумагах. Некоторые поры имеют вытянутую форму, обусловленную формой целлюлозных волокон и их разложением, входящих в состав прекерамической бумаги. (рис. 4.21г).

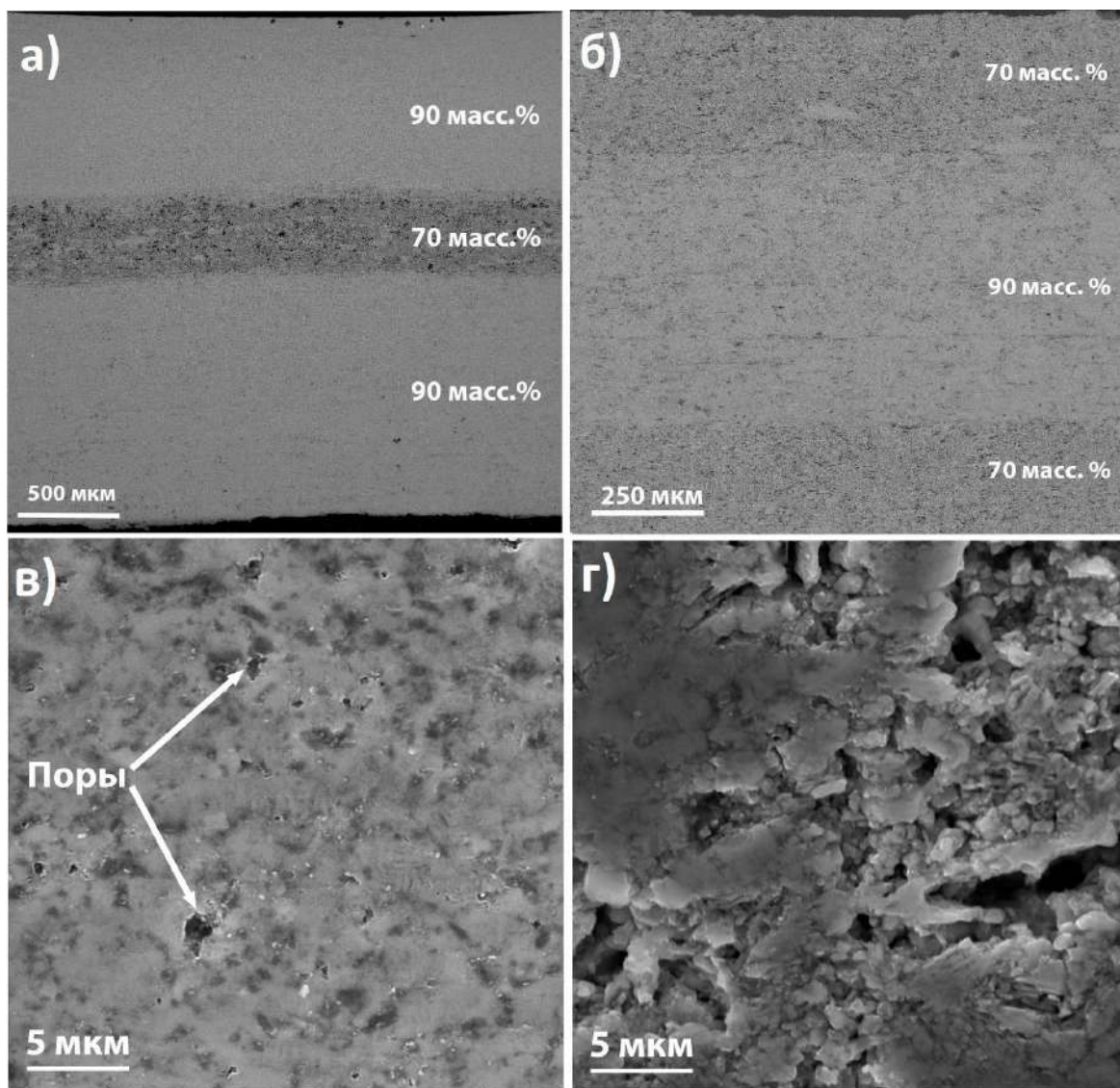


Рисунок 4.21 – СЭМ–изображение градиентных по пористости композитов, полученных из прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$: ГПМ90–70–90 (а) и ГПМ70–90–70 (б); увеличенное изображение слоя из прекерамической бумаги с содержанием наполнителя 90 (в) и 70 масс. % (г)

Различное содержание органических компонентов в исходных прекерамических бумагах определяет пористую структуру конечных градиентных композитов. Анализ СЭМ–изображений позволил выявить, что уровень пористости градиентных композитов составил 4 % для слоёв, сформированных из прекерамической бумаги с содержанием порошкового наполнителя 90 масс. %, и 35 % для слоёв, сформированных из бумаги с содержанием наполнителя 70 масс. %. Путём прямого измерения толщины слоёв с разной пористостью, а также учета толщины исходных листов прекерамической бумаги, было установлено, что усадка композита при ИПС составляет 75 % для слоёв с концентрацией порошкового наполнителя

70 масс. %, и 65 % для слоёв с концентрацией порошкового наполнителя 90 масс. %.

На рисунке 4.22 представлены дифрактограммы для исходной прекерамической бумаги и для слоёв пористых градиентных композитов, образованных из бумаг с различной долей порошкового наполнителя. Прекерамические бумаги с 70% и 90% массовым содержанием порошкового наполнителя обладают схожим дифракционным профилем, за исключением небольших различий в интенсивности рефлексов от органических компонентов. Важно отметить, что рефлекс от органических компонентов не наблюдается на дифрактограммах спеченных композитов из-за их термического разложения в процессе спекания. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что, кроме основной фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, полученные композиты также содержат вторичные фазы TiC и Al_2O_3 . Для плотных слоёв содержание МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ составило 86 об. %, TiC – 11 об. %, Al_2O_3 – 3 об. %. Замечено, что у спеченных композитов некоторые рефлекс, соответствующие МАХ-фазе $Ti_3Al(Si)C_2$, смещаются в сторону больших углов из-за изменений в соотношении Al к Si в А-слоях МАХ-фазы и образования обогащенной кремнием МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$. Было обнаружено, что в градиентных пористых композитах содержание фазы TiC коррелирует с содержанием органического наполнителя в прекерамических бумагах. По результатам дифракционных исследований установлено, что увеличение доли органических компонентов приводит к перераспределению интенсивности рефлексов $Ti_3Al(Si)C_2$ и TiC (рис. 4.22), что свидетельствует о повышении содержания вторичной фазы TiC . Так, для слоёв, сформированных из бумаг с 70 масс. % массовым содержанием порошкового наполнителя, содержание $Ti_3Al(Si)C_2$ составило 56 об. %, TiC – 37 об. %, Al_2O_3 – 7 об. %. Более активное разложение МАХ-фазы в бумагах с содержанием порошкового наполнителя 70 масс. % обусловлено присутствием дополнительного углерода, образующегося при разложении целлюлозы.

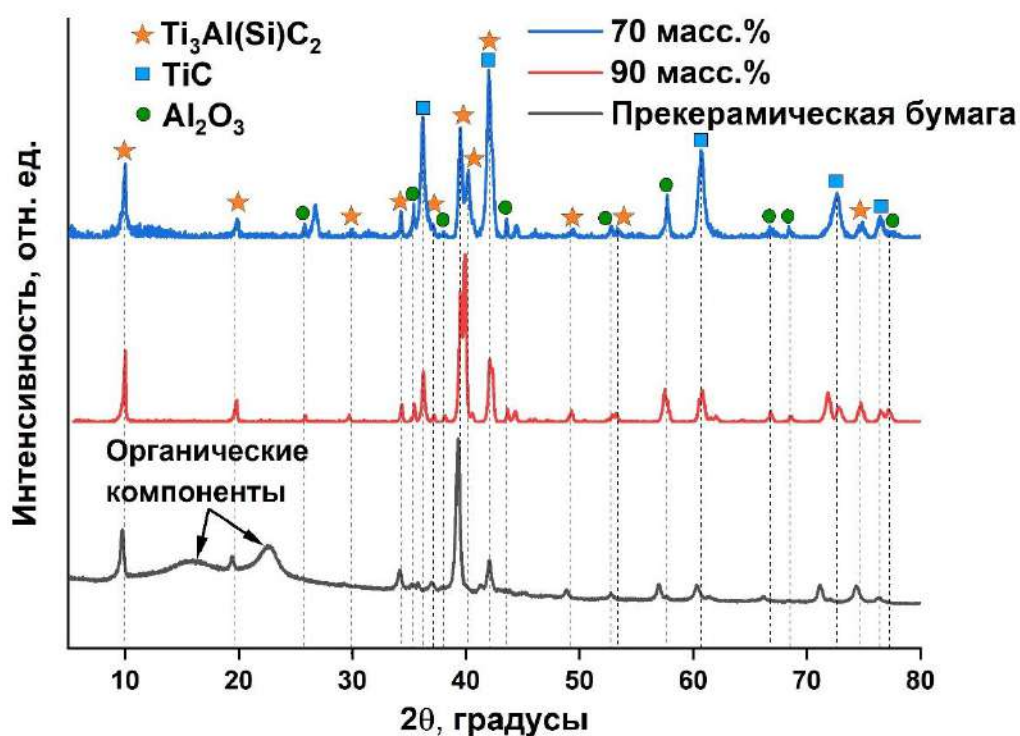


Рисунок 4.22 – Дифрактограммы поверхностей образцов ГПМ90–70–90 и ГПМ70–90–70

Для оценки влияния пористости и фазового состава отдельных слоёв на механические свойства композитов были произведены измерения микротвёрдости вдоль поперечного сечения материала. Важно подчеркнуть, что в рассматриваемых градиентных системах пористость и фазовый состав представляют собой два конкурирующих фактора, влияющих на значение твёрдости композитов. Плотные слои композитов ГПМ70–90–70 и ГПМ90–70–90, содержащие 86 об. % МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и имеющие пористость ~4 %, демонстрируют среднюю микротвёрдость около 7,8 ГПа. За счёт наличия вторичных твёрдых фаз TiC (11 об. %) и Al_2O_3 (3 об. %) твёрдость полученного материала значительно превышает твёрдость чистых МАХ–фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 (~4 ГПа). Слои с содержанием МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ 56 об. % и имеющие общую пористость ~35 % обладают средней микротвёрдостью около 5,9 ГПа, как для композита ГПМ70–90–70, так и для композита ГПМ90–70–90. Несмотря на более высокое содержание вторичных фаз TiC (37 об.%) и Al_2O_3 (7 об.%), слои, формируемые прекерамической бумагой с 70 масс. % наполнителя, имеют микротвёрдость ниже, в сравнении

с плотными слоями, из-за значительной пористости. На рисунке 4.23 представлены графики изменения показателя микротвёрдости вдоль поперечного сечения для обоих типов композитов. Отмечено, что при переходе от более плотных слоёв, сформированных из прекерамической бумаги с содержанием порошкового наполнителя 90 масс. %, к менее плотным, сформированным из бумаги с содержанием порошкового наполнителя 70 масс. %, микротвёрдость изменяется скачкообразно. Для градиентных композитов ГПМ70–90–70, при переходе от наружных слоёв с меньшей плотностью к внутреннему слою с большей плотностью, значение твёрдости изменяется в пределах от 5,6 до 7,7 ГПа. В случае образца ГПМ90–70–90 при переходе от внешних слоёв к внутренним значения твёрдости варьируются от 5,4 до 9 ГПа.

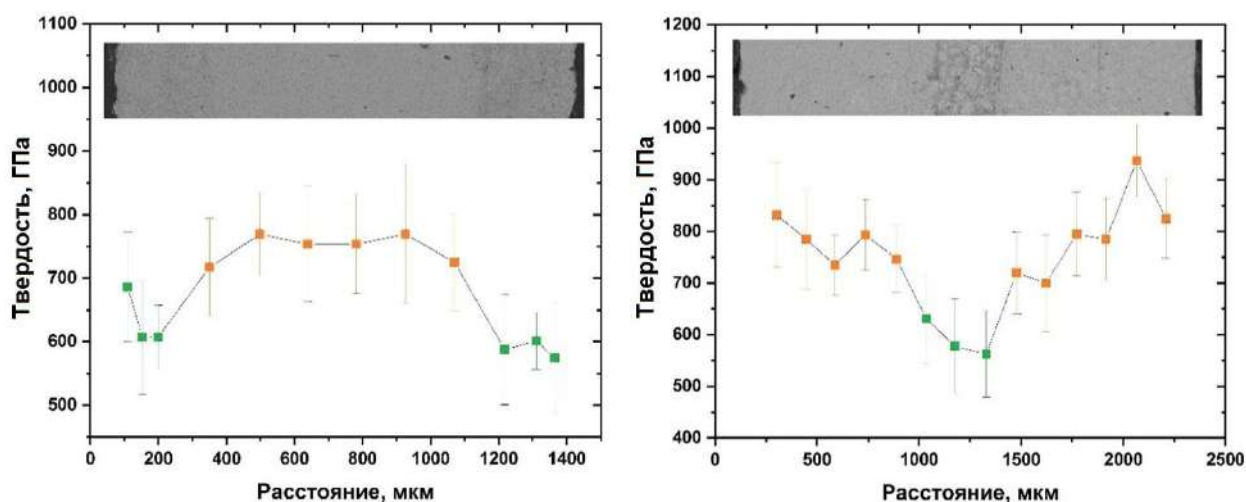


Рисунок 4.23 – Изменение твёрдости вдоль поперечного шлифа градиентных по пористости композитов ГПМ70–90–70 (а) и ГПМ90–70–90 (б)

С помощью метода искрового плазменного спекания путём варьирования слоёв прекерамической бумаги с разной долей порошкового наполнителя можно создавать композиты на основе МАХ–фаз с градиентом пористости. Для формирования плавно изменяющейся пористости в композите рекомендуется использовать прекерамические бумаги с постепенно возрастающим/убывающим содержанием порошкового наполнителя (в диапазоне от 60 до 90 масс. %). Уменьшение содержания порошкового наполнителя приводит к повышению пористости формируемого композита.

Важно учитывать тот факт, что при увеличении доли органических составляющих в прекерамической бумаге в конечном композите снижается содержание МАХ–фазы из-за её частичного разложения в присутствии избыточного углерода (от волокон целлюлозы). Ввиду этого, для получения пористых композитов с повышенным содержанием МАХ–фаз предпочтительно использовать прекерамические бумаги с долей порошкового наполнителя не менее 70 масс. %. Оптимальная температура спекания градиентных по пористости композитов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 варьируется в диапазоне от 1050 до 1200 °С в зависимости от требований к конечному распределению пористости в материале. При изготовлении материалов также необходимо учитывать усадку слоёв прекерамических бумаг. При температуре 1200 °С усадка слоёв прекерамических бумаг на основе $Ti_3Si(Al)C_2$ изменяется от 75 % (90 масс.% наполнителя) до 65 % (90 масс.% наполнителя).

4.3 Основные результаты и выводы по главе 4

Представленные экспериментальные результаты по получению и исследованию градиентных по составу и пористости композитных материалов, формируемых из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз, позволили сформулировать следующие выводы.

1. Показана возможность получения градиентных по составу и пористости керамических материалов с различной архитектурой путём послойной укладки прекерамических бумаг с различным составом порошкового наполнителя и долей органических волокон, с последующим искровым плазменным спеканием полученной заготовки. Определен режим искрового плазменного спекания (1250 °С, 50 МПа, 5 мин), обеспечивающий получение плотных градиентных по составу композитов на основе МАХ–фаз $Ti_3Si(Al)C_2$ и $Ti_3Al(Si)C_2$, при котором усадка материала составляет 66–68 %. Установлено, что пористость градиентных материалов зависит от доли

органических волокон в составе прекерамических бумаг и варьируется от 12 до 49 % при изменении концентрации порошкового наполнителя Ti_3SiC_2 от 60 до 90 масс. %.

2. Искровое плазменное спекание градиентных по составу композитов приводит к формированию в слоях, образованных из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Si(Al)C_2$ и $Ti_3Al(Si)C_2$, схожей микроструктуры, представленной пластинчатыми зёрнами МАХ–фазы шириной от 0,5 до 4 мкм и длиной от 2 до 15 мкм, глобулярными и пластинчатыми зёрнами TiC внутри и вдоль границ зёрен МАХ–фаз, а также зёрнами Al_2O_3 размером до 2 мкм. Отдельные зёрна МАХ–фаз имеют наноламеллярную структуру с толщиной ламелей от 30 до 80 нм. Показано, что соотношение Si/Al в структуре МАХ–фазы $Ti_3(Si,Al)C_2$ при переходе от слоя, обогащённого Si, к слою, обогащённому Al, изменяется от 0,25 до 3. На границе раздела слоёв разного состава формируются силицидные включения. Установлено, что при формировании градиентных по пористости композитов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз происходит увеличение пористости и концентрации фазы TiC при увеличении содержания органического наполнителя, обусловленное повышенным разложением МАХ–фазы в присутствии дополнительного углерода.

3. Полученные в работе ФГМ на основе МАХ–фазы $Ti_3(Si,Al)C_2$ обладают высокими механическими свойствами, которые определяются микроструктурой и составом отдельных слоёв, а также архитектурой композитов. Механизм разрушения ФГМ носит сложный межзеренный и внутризеренный характер, обусловленный деформацией зёрен МАХ–фаз, прогибом и разветвлением трещин на вторичных фазах и границах раздела слоёв. Установлено, что в результате ИПС зёрна МАХ–фаз ориентируются перпендикулярно приложенному давлению, приводя к анизотропным механическим свойствам композитов. Формирование текстурированной, слоистой и мелкозернистой структуры композитов в сочетании с наличием межкристаллитных пластин TiC обеспечивает сильный упрочняющий эффект

при нагрузках, перпендикулярных поверхности слоистого композита. Предел прочности на изгиб для градиентных по составу композитов зависит от их архитектуры, наибольшее значение (660 МПа) достигалось при толщине индивидуальных слоёв МАХ–фаз различного состава 260–300 мкм. Твёрдость слоёв композитного материала с преобладающим содержанием МАХ–фазы $Ti_3Si(Al)C_2$ варьируется от 7,3 до 8 ГПа, в то время как твёрдость слоёв с обогащённой алюминием МАХ–фазой $Ti_3Al(Si)C_2$ выше и изменяется в диапазоне от 8,6 до 9,8 ГПа. Границы раздела слоёв в основном имеют более высокие значения твёрдости, что обусловлено большим содержанием твёрдых силицидной и карбидной фаз. Установлено, что для градиентных по пористости композитов твёрдость варьируется в диапазоне от 5,6 до 7,8 ГПа, что определяется в основном общей пористостью отдельных слоёв и содержанием в них фазы карбида титана.

4. Установлены закономерности окисления однородных по составу и градиентных композитных материалов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ при высокотемпературном окислении на воздухе. Показано, что композиты на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и ФГМ с внешним слоем из $Ti_3Al(Si)C_2$ обладают высокой коррозионной стойкостью при температуре 1300 °С за счёт формирования непрерывного защитного слоя из Al_2O_3 . Композиты на основе МАХ–фазы $Ti_3Si(Al)C_2$ демонстрируют низкую коррозионную стойкость при температуре 1300 °С, что обусловлено формированием пористого оксидного слоя из TiO_2 и SiO_2 , а также формированием микротрещин в результате релаксации механических напряжений из-за различия коэффициентов термического расширения формирующихся оксидов. По результатам высокотемпературных механических испытаний было показано, что градиентные по составу композиты на основе МАХ–фаз демонстрируют пластическую деформацию (до ~1,9 %) при температуре 1050 °С, при этом происходит снижение прочности на изгиб до 170–210 МПа в зависимости от архитектуры композита.

ГЛАВА 5 Композиционные материалы из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз

5.1 Композиционные материалы на основе $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ и $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$

Несмотря на уникальные механические свойства материалов на основе МАХ–фаз, включая проявление вязких механизмов разрушения на микроскопическом уровне и пластическую деформацию при повышенных температурах, они склонны к хрупкому разрушению при низких температурах из-за отсутствия пластической деформации на макроуровне [311]. Ввиду этого применение монолитных МАХ–фаз в высоконагруженных конструкциях ограничено их хрупким разрушением. Упрочнение керамических материалов на основе МАХ–фаз может быть достигнуто путём добавления армирующих элементов, например непрерывных керамических волокон, образуя таким образом керамические матричные композиты (КМК) [147, 149, 251, 312–314]. Армирование волокнами может косвенно повышать прочность композитов, увеличивая вязкость матрицы [311]. Добавление армирующих волокон может обеспечивать дополнительное рассеивание энергии при разрушении за счёт прогиба и разветвления трещин на границе раздела волокно/матрица, отрыва волокон от матрицы, вытягивания и разрыва волокон [314]. Хорошо известно, что механические свойства КМК зависят от типа и укладки волокна, границы раздела волокно/матрица и самой керамической матрицы. В основном для армирования керамических композитов применяются короткие (вискеры) и непрерывные волокна из углерода или карбида кремния. Однако наибольшими характеристиками (прочность, предельная температура эксплуатации, модуль упругости) обладают SiC волокна. Guo показал, что диаметр SiC волокон играет важную роль в механическом поведении армированных волокнами матричных композитов $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ [149]. Максимальная прочность на изгиб 610 МПа была достигнута для КМК на основе Ti_3AlC_2 , армированного волокнами SiC (SCS–9A). Влияние температуры горячего прессования на

межфазную реакцию между волокнами SiC и матрицей Ti_3AlC_2 было изучено в работе [147]. Было обнаружено, что значительная межфазная реакция происходит при 1300 °С, а неполное разрушение наблюдалось для композита, армированного волокнами SiC в количестве 15 об. %, полученного при температуре 1250 °С. Ма и др. ввели матрицу на основе МАХ–фазы в преформу 3DN C/SiC, используя комбинированный метод пропитки суспензии и реактивной инфильтрации расплава [312]. Полученный 3DN C/SiC с 15 об. % на месте сформированного $Ti_3Si(Al)C_2$ продемонстрировал прочность на изгиб и вязкость разрушения 440 ± 17 МПа и $15,9 \pm 1,4$ МПа·м^{1/2}, соответственно [313]. Более того, было показано, что частичное замещение Al на Si может привести к значительному увеличению механических свойств керамических материалов на основе МАХ–фазы [250, 251].

В настоящее время широко развиваются новые подходы к изготовлению композитов на основе МАХ–фаз, например технология аддитивного производства, использующая листовый тип сырья [315, 316]. Такие подходы могут быть реализованы для формирования различных сложных и градиентных структур, включая композиты, армированные волокном, и слоистые материалы. Так с применением разработанной методики послойной укладки непрерывных волокон и прекерамических бумаг были успешно изготовлены и исследованы композиционные материалы на основе SiC/SiC [169–171]. Указанный подход также перспективен для изготовления КМК на основе МАХ–фаз. В литературе отсутствуют данные по изготовлению армированных волокнами слоистых материалов на основе МАХ–фаз. Кроме того, необходимо учитывать возможные химические реакции между волокнами и матрицей на основе МАХ–фазы, особенно в случае реакционно активной фазы Ti_3AlC_2 . Таким образом, в настоящем разделе приводятся результаты исследований получения армированных волокнами КМК на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ и Ti_3SiC_2 с применением прекерамических бумаг, влияния армирования волокнами на структуру и свойства полученных материалов.

5.1.1 Структурно-фазовое состояние КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂ и SiC/Ti₃Al(Si)C₂

Исследование структурно-фазового состояния проводилось на образцах композиционных материалов на основе SiC/Ti₃SiC₂ и SiC/Ti₃Al(Si)C₂, полученных при температуре спекания 1250 °С, давлении 50 МПа и длительности 5 мин. Параметры спекания были выбраны экспериментально для получения армированных композитов с высокой плотностью. Согласно данным РСА (рис. 5.1), КМК на основе SiC/Ti₃Al(Si)C₂ состоит из фаз Ti₃Al(Si)C₂ (60 об. %), TiC (20 об. %) и Al₂O₃ (20 об. %). В связи с тем, что композиционный материал представляет собой многослойный ламинат, кристаллическую структуру волокон SiC оценить методом РСА не представлялось возможным. Поэтому приведенные данные РСА относятся к слоям керамической матрицы. КМК на основе Ti₃SiC₂ представлен фазами Ti₃SiC₂ (66 об. %), TiC (26 об. %) и TiSi₂ (8 об. %).

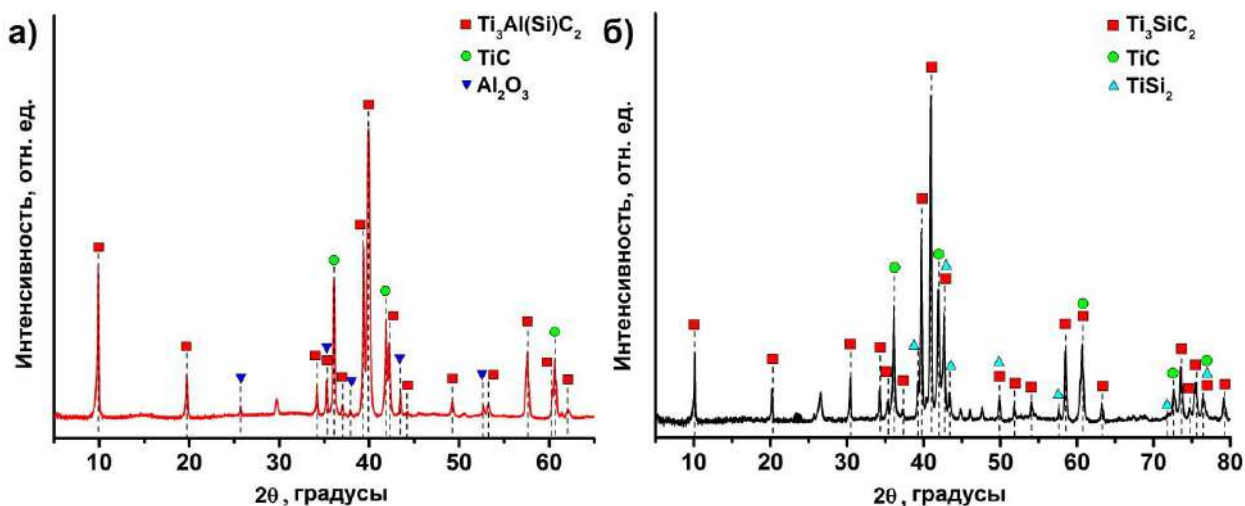


Рисунок 5.1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов КМК на основе Ti₃Al(Si)C₂ (а) и Ti₃SiC₂ (б)

В целом, сравнительный анализ данных для композитов без волокон и армированных композитов указывает на то, что добавление волокон SiC не оказывает существенного влияния на фазовый состав КМК.

Для анализа макроструктуры композитов была проведена рентгеновская компьютерная томография образцов. Типичное изображение КМК в

различных плоскостях показано на рисунке 5.2. На поперечных томографических срезах отчетлива видна слоистая структура ламинированных КМК с продольным и поперечным расположением волокон SiC (тёмные области). Объёмная доля пор, рассчитанная по данным РКТ, составила не более 0,14 % для ламинатов на основе SiC/Ti₃Al(Si)C₂ и не более 2,2 % – для ламинатов на основе SiC/Ti₃SiC₂. Согласно данным РКТ, объёмная доля волокон в композитах составила ~10 %.

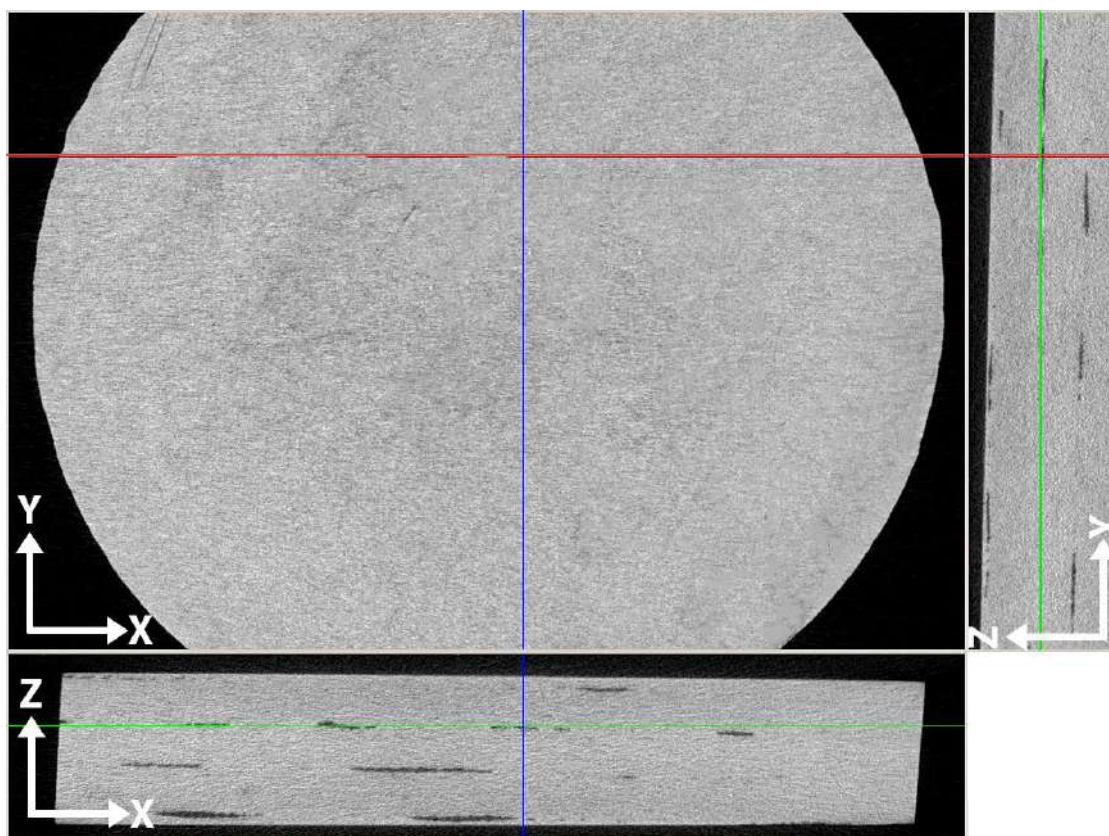


Рисунок 5.2 – Типичные томографические срезы образца КМК на основе SiC/Ti₃Al(Si)C₂ с послойной укладкой непрерывных волокон под углом 90°

На рисунке 5.3 показано изображение поверхности и ЭДС карты образца КМК на основе Ti₃Al(Si)C₂. Микроструктура образца 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 тёмными областями, которые соответствуют частицам оксида алюминия размером до 2 мкм. Полученные результаты находятся в соответствии с результатами, представленными в главе 3 для неармированных однородных композитов.

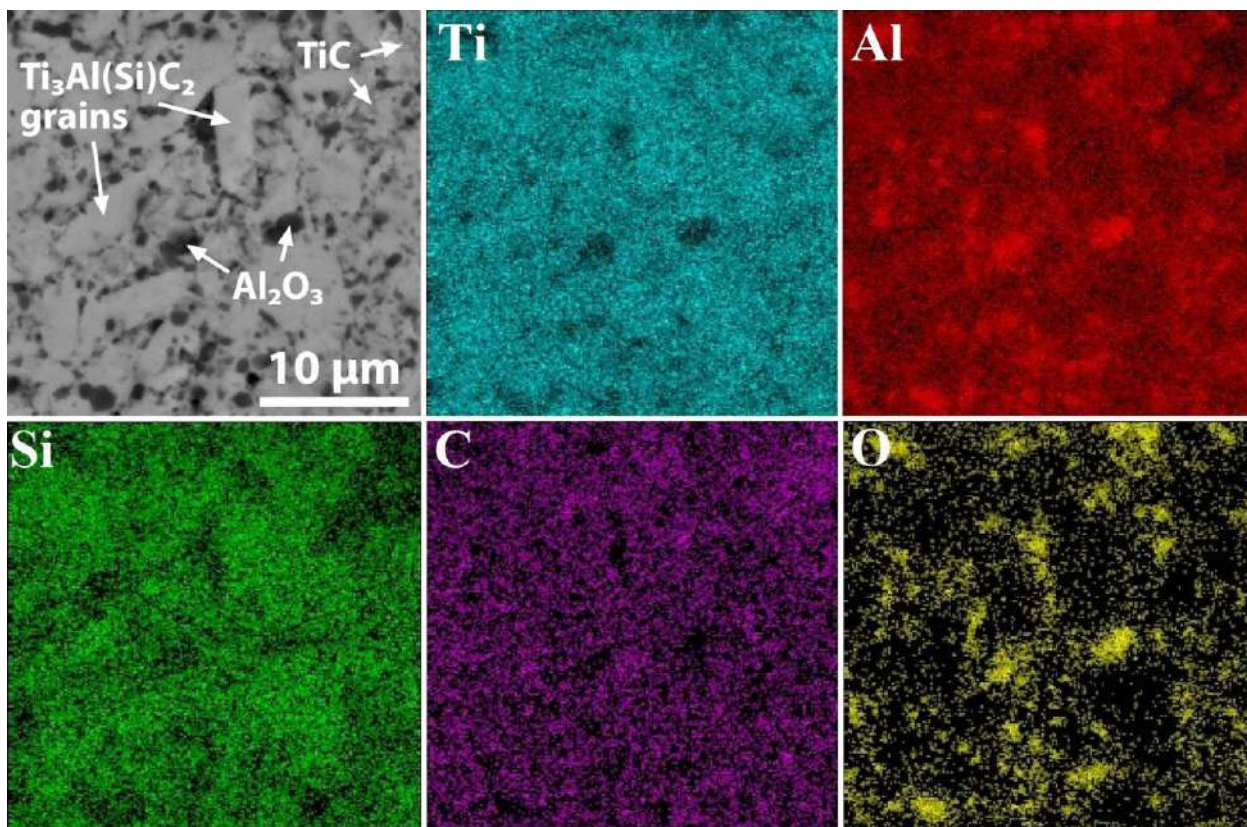


Рисунок 5.3 – СЭМ–изображение микроструктуры поверхности образца КМК на основе SiC/Ti₃Al(Si)C₂ и соответствующие карты распределения элементов, полученные методом ЭДС

Микроструктура КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂ и карты распределения элементов приведены на рисунке 5.4. Анализ микроструктуры полированной поверхности показал достаточно плотную структуру керамических слоёв на основе Ti₃SiC₂, размер наблюдаемых пор не превышал 1 мкм. По данным ЭДС–картирования элементы Ti, Si и C распределены неоднородно, что обусловлено образованием карбида титана и дисилицида титана (области с высоким содержанием кремния) при частичном разложении Ti₃SiC₂. Полученные результаты также согласуются с исследованиями, представленными в главе 3 для однородных по составу композитов, полученных из прекерамических бумаг на основе TSC.

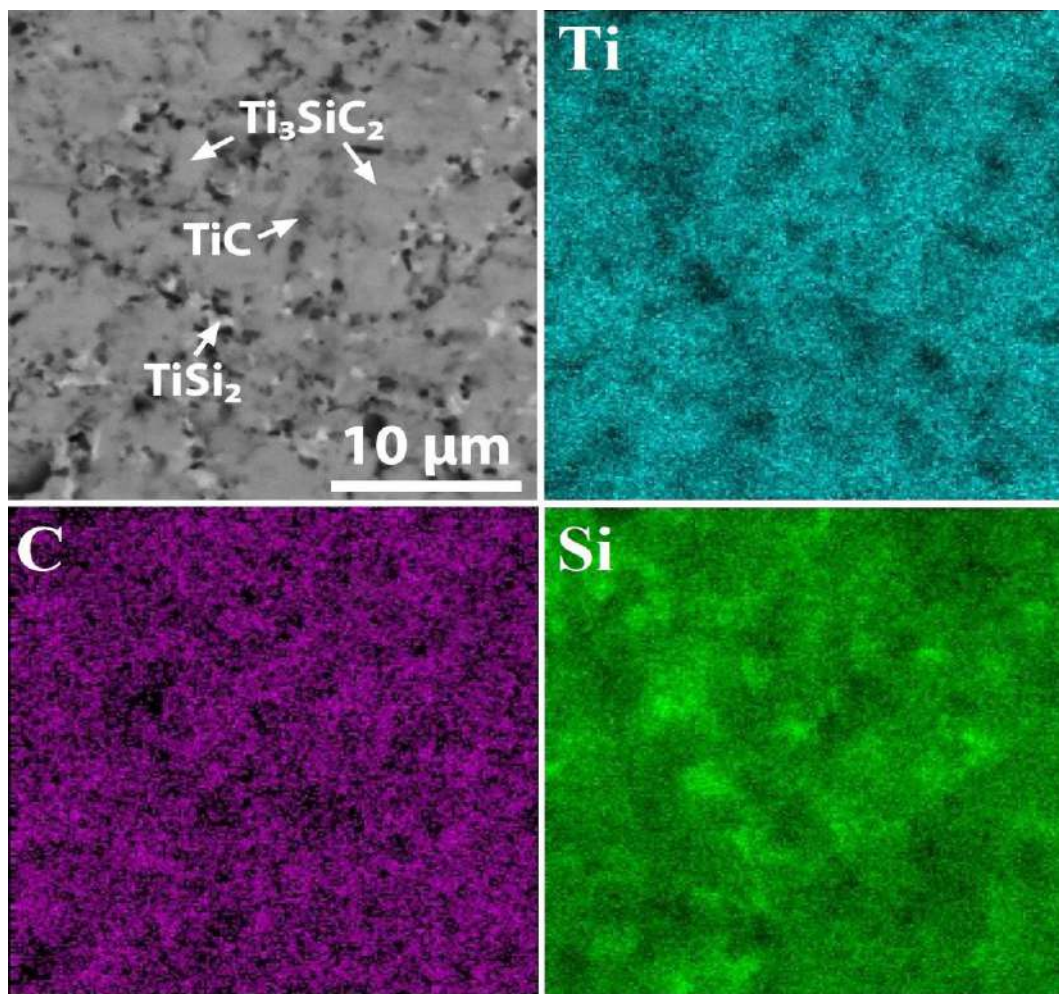


Рисунок 5.4 – СЭМ–изображение микроструктуры поверхности образца КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂ и соответствующие ЭДС–карты распределения элементов

5.1.2 Формирование КМК с различной укладкой волокон

Использование прекерамических бумаг и подхода послойного армирования позволяет задавать необходимую ориентацию волокон в слоях, а также периодичность их укладки, что является важным для обеспечения необходимых механических характеристик керамических композитов. Для исследования возможности послойного варьирования ориентировки волокон, а также оценки влияния укладки волокон на прочностные характеристики, были получены образцы КМК на основе МАХ–фазы Ti₃SiC₂ с углами укладки 90° и 45°/90°/45°. Для анализа распределения волокон в полученных КМК была проведена компьютерная томография образцов.

Типичные изображения томографических срезов в продольном сечении образцов представлены на рисунке 5.5. В структуре отчетливо видны две

составляющие: керамическая матрица однородной плотности и волокна с меньшей плотностью. На изображениях видны пучки уложенных волокон в произвольно выбранном слое композитов. Волокна в индивидуальном слое имеют одинаковую ориентировку, однако встречаются отклонения ориентировки волокон (на угол до 15°), как показано на рисунке 5.5б.

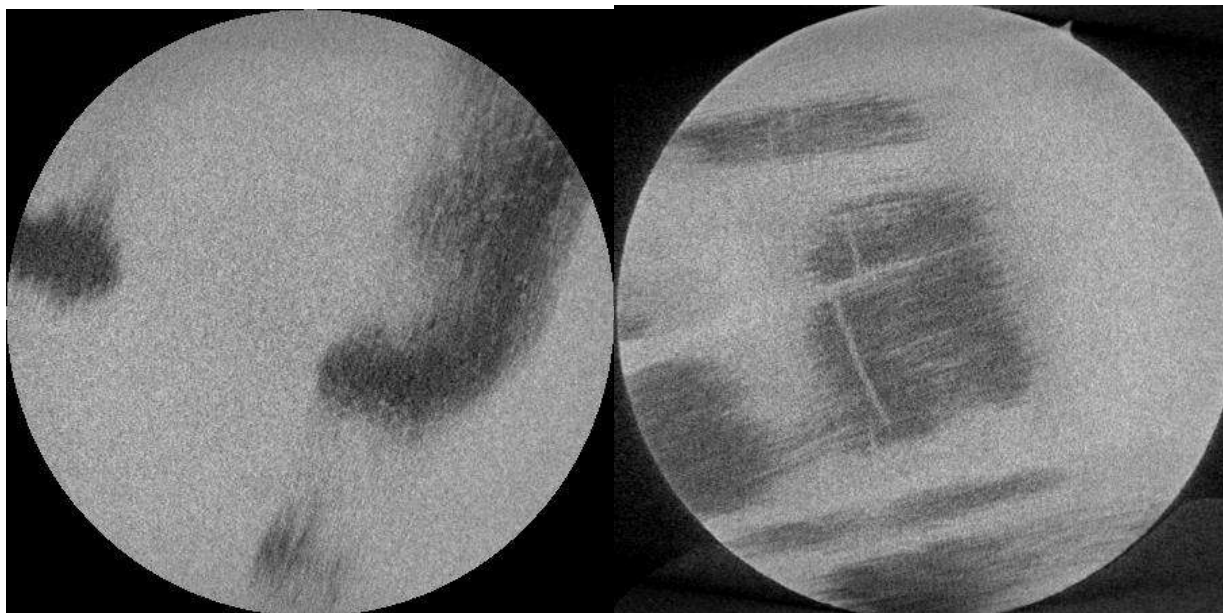


Рисунок 5.5 – Томографические срезы в произвольном слое образцов КМК на основе $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ с послойной укладкой непрерывных волокон под углом 90° (а) и $45^\circ/90^\circ/45^\circ$ (б)

Анализ поперечных томографических срезов показал наличие неоднородностей в слоях КМК, вызванных деформацией листов прекерамических бумаг при спекании из-за неравномерной укладки пучков карбидокремниевых волокон (рис. 5.6а и в). Для более детального анализа слоёв с волокнами была проведена визуализация волокон (по плотности) для трех областей образца: сверху, в середине и снизу (выделены различным цветом) (рис. 5.6б и г). Из полученных данных видно, что волокна ориентированы преимущественно в одном направлении в каждом индивидуальном слое. На рисунке 5.6б видно, что при переходе от одного слоя к другому ориентировка волокон изменяется на 90 градусов, т.е. волокна в смежных слоях ориентированы перпендикулярно друг другу, что соответствует их изначальное расположение при подготовке образцов к спеканию. Также хорошо визуализируется более сложная ориентировка

волокон под углами 90/45/90 градусов. Определённая неоднородность укладки волокон и небольшая разориентировка волокон в отдельных слоях обусловлены тем, что подготовка ламинированных КМК осуществлялась вручную, без использования автоматизированных систем, позволяющих осуществлять точный контроль расстояния и угла укладки волокон.

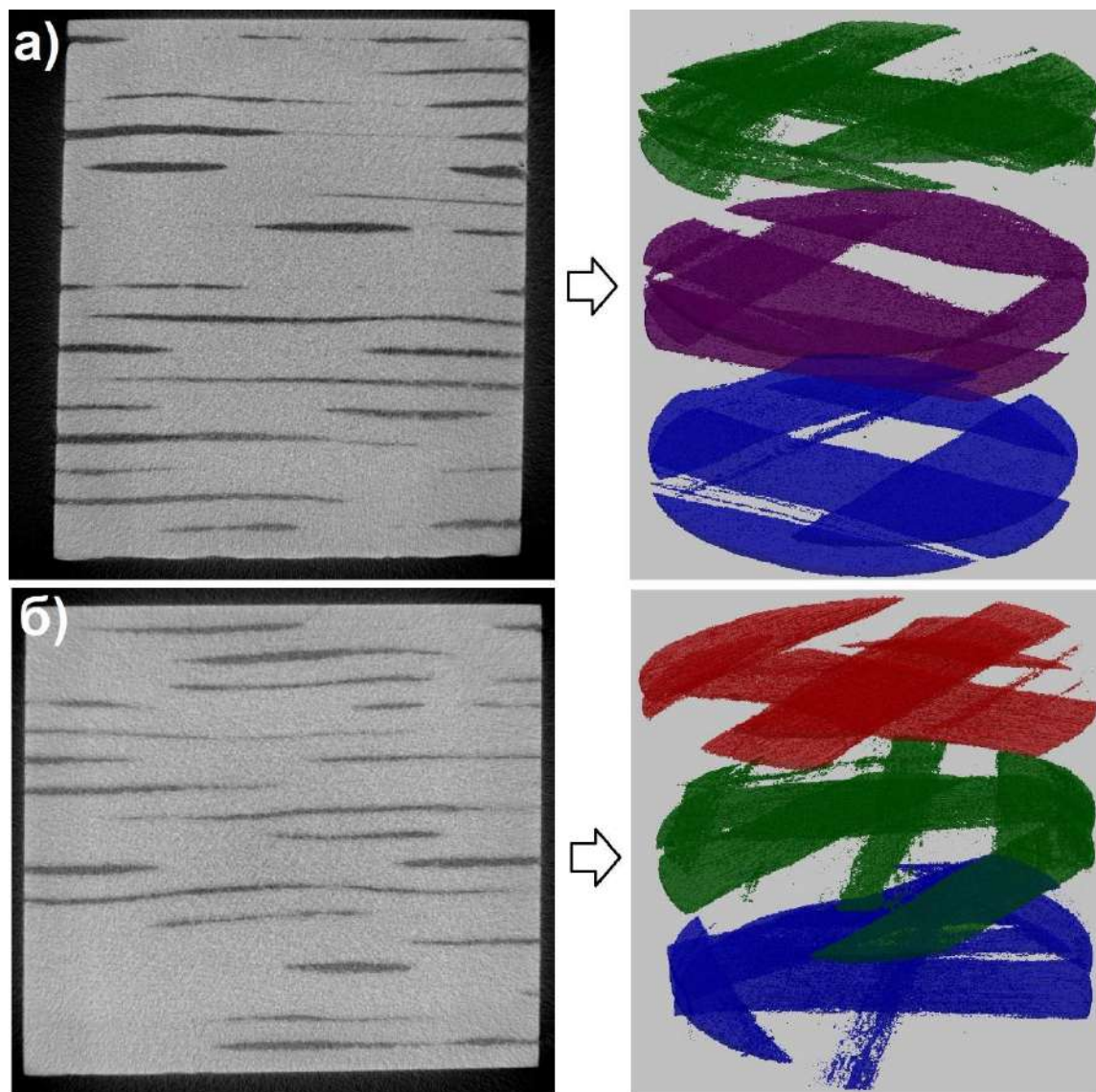


Рисунок 5.6 – Поперечные томографические срезы в произвольном слое образцов КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂ с послойной укладкой непрерывных волокон под углом 90°(а) и 45°/90°/45° (б). Справа приведена визуализация слоёв волокон в верхней, центральной и нижней областях композитов

5.1.3 Взаимодействие волокон SiC с керамической матрицей

Как было представлено ранее, спекание прекерамических бумаг, наполненных порошком из МАХ-фаз, при параметрах обеспечивающих

получение плотных образцов приводит к частичному разложению МАХ–фаз. В этом процессе образующиеся продукты могут вступать в реакцию с волокнами SiC, приводя к снижению их механических свойств и формируемых композитов в целом. Ввиду этого важной задачей являлось исследование возможных реакций между керамической матрицей на основе МАХ–фаз и карбидокремниевыми волокнами.

На рисунке 5.7 показана поверхность разрушения КМК на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ в области расположения карбидокремниевых волокон. Анализ изображений показал, что волокна SiC вступают в реакцию с керамической матрицей, в результате чего наблюдается значительная деградация волокон и образуется реакционный слой толщиной от 0,5 до 1,5 мкм (рис. 5.7б). Внутри реакционного слоя наблюдаются частицы со средним размером зерна 0,4 мкм. Также необходимо отметить отсутствие каких-либо пустот между волокнами SiC, все волокна имеют сильное сцепление с матрицей, в результате чего не наблюдается отслоений или вытягиваний волокон в процессе разрушения КМК. Поскольку реакционный слой имеет небольшую толщину, количественно определить его состав на сканирующем электронном микроскопе затруднительно. Однако, качественный анализ реакционного слоя и волокон SiC показал в них повышенное содержание алюминия и кремния, что указывает на участие алюминия в реакции с волокном SiC. При этом стоит отметить, что входящие в состав композита вторичные фазы TiC и Al_2O_3 являются стабильными и практически не реагируют с волокнами SiC при температуре 1250 °C [317–319].

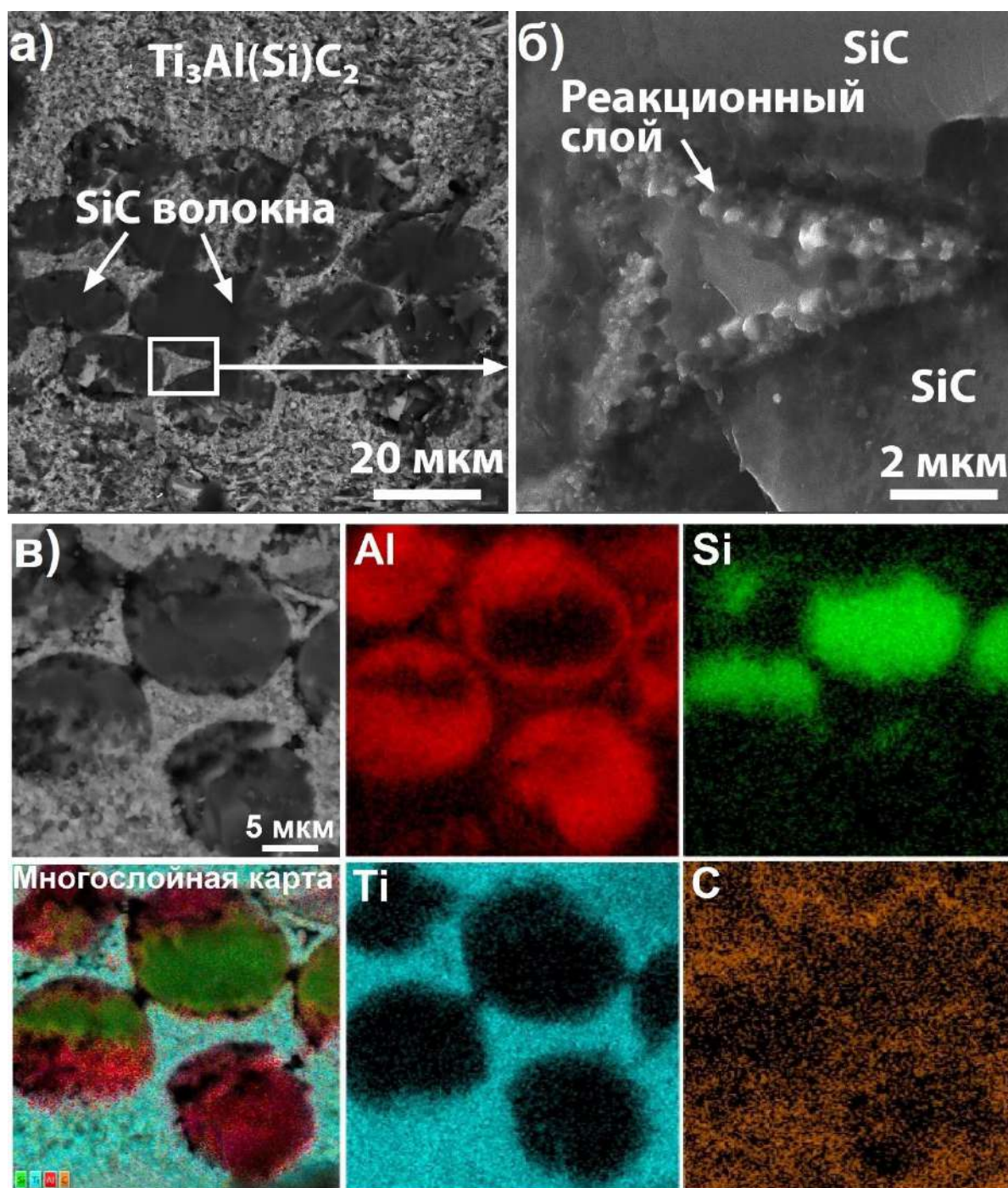


Рисунок 5.7 – СЭМ–изображение поверхности разрушения армированного волокнами SiC КМК на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, полученного при температуре 1250 °С, давлении 50 МПа и длительности 5 мин: общий вид слоя, армированного волокном (а); увеличенная область реакционного слоя между волокнами (б); увеличенное изображение слоя с волокнами и соответствующие карты распределения элементов (в)

Для обсуждения возможных реакций волокон SiC с алюминием необходимо рассмотреть тройную фазовую диаграмму Al–Si–C вблизи исследуемого диапазона температур (рис. 5.8). Из анализа бинарных систем известно, что в системе Al–C растворимость углерода в алюминии довольно мала: оценивается в 0,03 ат. % (рис. 5.8б). В расплавленном алюминии при

температуре 1250 °С растворимость углерода не превышает 0,3 ат. %. Таким образом, даже при небольших концентрациях углерода может происходить образование карбида алюминия Al_4C_3 при температурах выше 500 °С. В системе Al–Si максимальная растворимость кремния в алюминии составляет ~1,59 ат. % при эвтектической температуре 577 °С [320]. При этом между алюминием и кремнием не может образоваться никаких соединений.

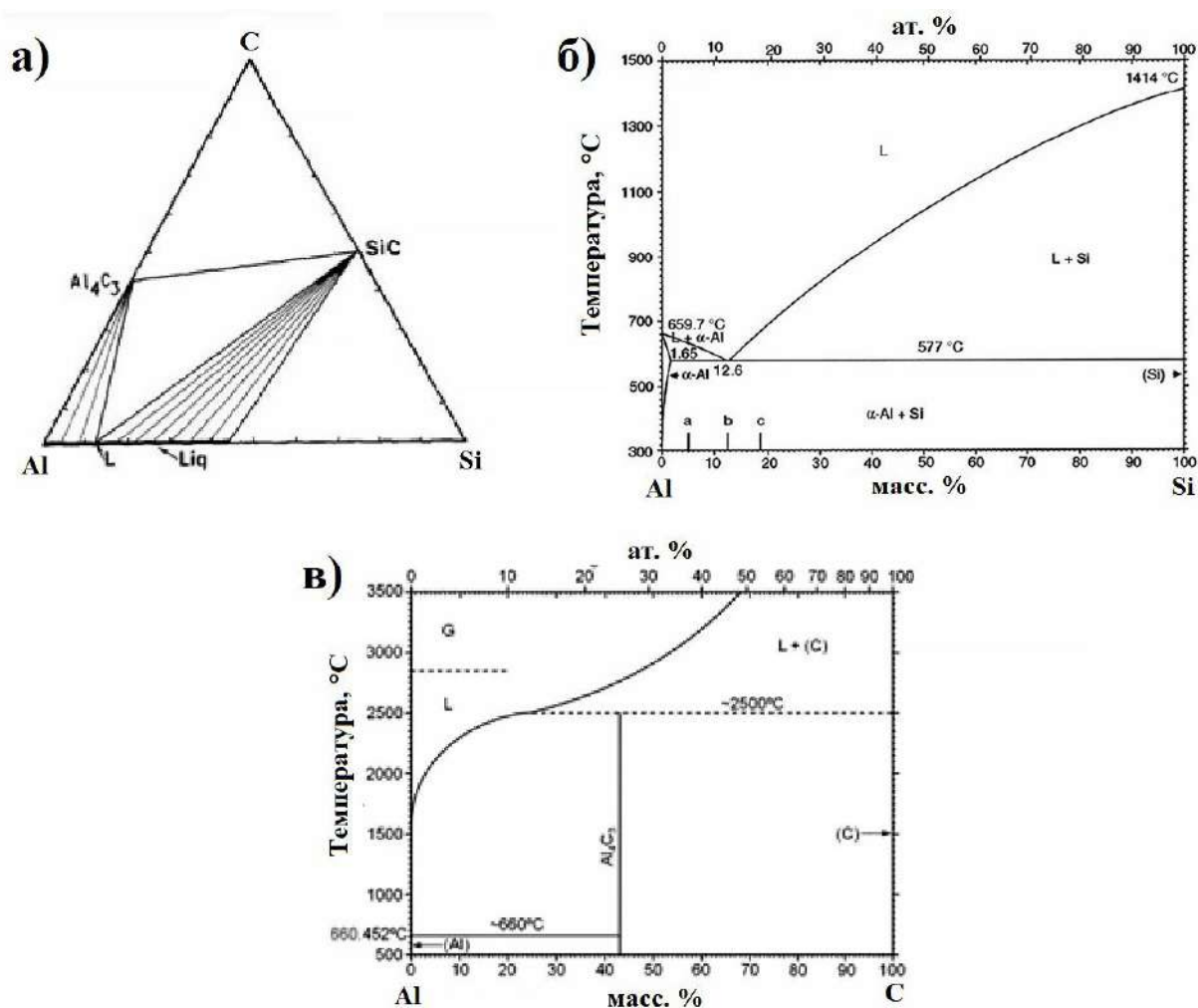


Рисунок 5.8 – Тройная фазовая диаграмма системы Al–Si–C при температуре 1000 °С (а); фазовые диаграммы Al–Si (б) и Al–C (в) [320–322]

Из приведенной выше информации о бинарных соединениях и некоторых опубликованных работ по межфазной реакции в композитах SiC/Al [147, 312, 313], можно предположить, что ниже эвтектической температуры в системе Al–Si, помимо незначительного растворения кремния в алюминии, протекает следующая реакция:



Данная реакция является термодинамически выгодной, поскольку энтальпия образования для Al_4C_3 составляет $-215,8$ кДж/моль, в то время как для SiC она составляет $-67,0$ кДж/моль [313]. С учётом этого, изменение свободной энергии для данной реакции составляет $-14,8$ кДж.

Таким образом, с учётом анализа литературных данных, наблюдаемое повышенное содержание алюминия и кремния в реакционном слое, по-видимому, обусловлено формированием карбида алюминия и кремния в процессе высокотемпературного взаимодействия волокон SiC и Al, выделяющегося при частичном разложении МАХ-фазы в процессе ИПС.

Аналогичным образом была проведена оценка взаимодействия волокон SiC с керамической матрицей на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . На рисунке 5.9 приведены изображения поверхности разрушения КМК на основе SiC/ Ti_3SiC_2 после испытаний на изгиб. Можно заметить, что существенного взаимодействия волокон с матрицей не происходит. Внутри пучка волокна имеют гладкую поверхность, плотно прижаты друг к другу и не связаны между собой. Также не наблюдается образования каких-либо эвтектик или реакционного слоя между волокнами, как в случае с алюминий-содержащей МАХ-фазой. Это также подтверждает основную роль алюминия в процессе реакционного взаимодействия волокон с керамической матрицей. Анализ большого количества поверхностей разрушения показал, что волокна, непосредственно находящиеся в контакте с керамическим слоем, не подвергаются значительному вытягиванию. В основном при разрушении происходит их срезание керамическим слоем или частичное отслоение от керамического слоя, сопровождающееся отклонением направления распространения трещины.

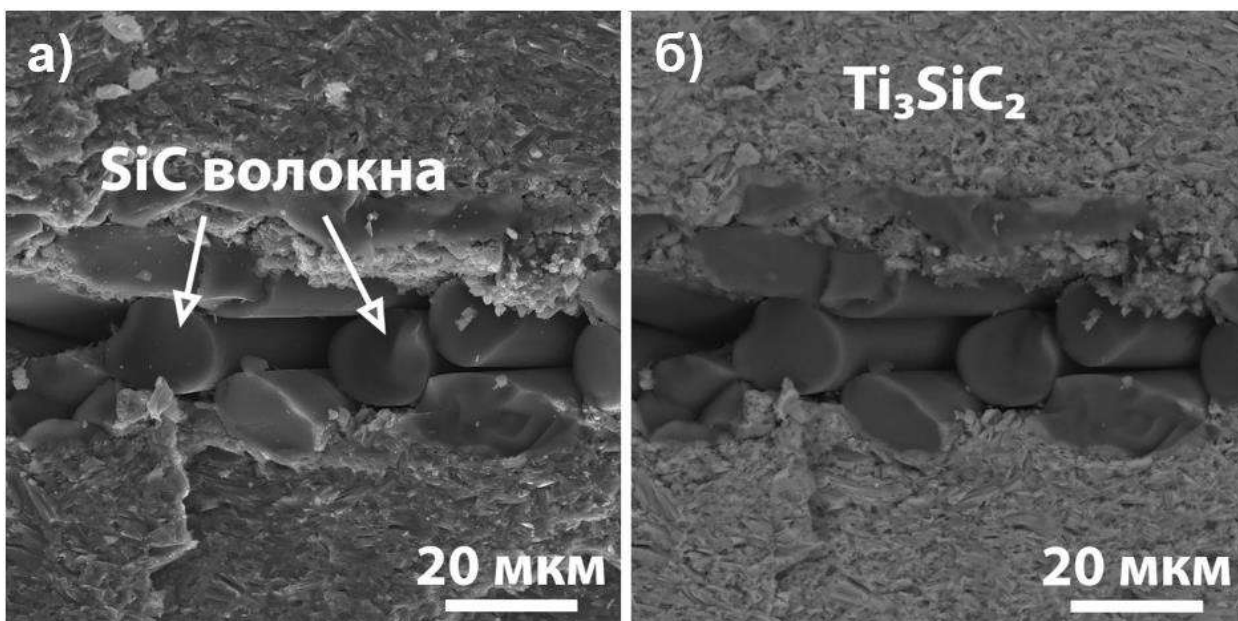


Рисунок 5.9 – СЭМ–изображение поверхности разрушения армированного волокнами КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂, полученного при температуре 1250 °С, давлении 50 МПа и длительности 5 мин, режим вторичных (а) и обратно отраженных электронов (б)

Рассмотрение фазовой диаграммы Si–C и ряда экспериментальных работ [323, 324] указывает на стабильность фаз и отсутствие реакций Si и SiC при температуре 1250 °С. Образование жидкой фазы кремния может происходить при температуре порядка 1400 °С, что значительно выше температуры спекания композитов. Поэтому смачивания волокон в КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂ не наблюдается. Взаимодействие дисилицида титана с карбидом кремния также не происходит в рассматриваемом диапазоне температур, что подтверждается литературными данными, свидетельствующими о формировании устойчивых границ раздела TiSi₂/SiC даже при более высоких температурах [261, 325].

Таким образом, можно заключить, что в случае искрового плазменного спекания прекерамических бумаг с порошковым наполнителем из Ti₃SiC₂ с межслойным армированием непрерывными волокнами SiC, реакционного взаимодействия волокон с матрицей не происходит при температуре до 1250 °С. Однако для повышения подвижности волокон в керамической матрице могут быть рассмотрены защитные покрытия с низкой энергией связи на границе покрытие/волокно.

Различие в реакционном взаимодействии волокон и композитной матрицы на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ может быть объяснено более низкой энергией связи алюминия в структуре МАХ–фазы. Для тройных слоистых карбидов, таких как Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и $Ti_3(Si,Al)C_2$, высокотемпературная стабильность сильно зависит от слабого ковалентного взаимодействия между Ti и атомами А–слоя (Si или Al). Расчёты из первых принципов показали, что Al более легко покидает А–слой (в том числе при образовании твёрдого раствора в А–слое) ввиду меньшей энергии связи Ti–Al, чем Ti–Si (см. раздел 3.4). Wang и др. [326] рассчитали заселенность Малликена ковалентных связей в Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и $Ti_3Si_{0,75}Al_{0,25}C_2$. Результаты показали, что степени ковалентной связи Ti–Si (0,38 и 0,41) и Ti–Al (0,34) в твёрдом растворе $Ti_3Si_{0,75}Al_{0,25}C_2$ были значительно слабее, чем в Ti_3SiC_2 (Ti–Si = 0,76) и Ti_3AlC_2 (Ti–Al = 0,63), что также подтверждает более высокую подвижность Al в случае образования твёрдого раствора. Таким образом, даже небольшая добавка алюминия в А–слой твёрдорастворной МАХ–фазы $Ti_3(Si,Al)C_2$ будет способствовать его реакции с волокнами SiC и, соответственно, снижению механических свойств КМК. В таком случае, необходимо обеспечивать защиту волокон от реакции с матрицей путём осаждения защитных барьерных покрытий, например углерода, как будет показано ниже.

5.1.4 Механические свойства КМК на основе SiC/ Ti_3SiC_2 и SiC/ $Ti_3Al(Si)C_2$

Для анализа механических свойств были проведены измерения твёрдости и прочности на изгиб полученных КМК. Твёрдость по Виккерсу КМК на основе Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ составила 10 ± 1 ГПа и 9 ± 1 ГПа, соответственно. Измерить достоверно твёрдость слоёв, содержащих волокна не представилось возможным из-за значительной деформации отпечатков от индентора, вызванной смещением и деформацией волокон, а также структурными неоднородностями на границе матрица/волокно. Как и в случае

не армированных композитов, высокая твёрдость керамических слоёв по сравнению с чистыми МАХ–фазами обусловлена присутствием более твёрдых фаз TiC (~25 ГПа [257]) и Al₂O₃ (~18 ГПа [258]).

Прочность КМК на основе МАХ–фаз измерялась при изгибе методом SPT, описанным в разделе 2.8.3. В таблице 5.1 приведены данные измерений образцов КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂ и SiC/Ti₃Al(Si)C₂, в том числе армированных волокнами с защитным углеродным покрытием, полученным методом химического осаждения из паровой фазы (см. раздел 2.4). Для сравнительного анализа в таблицу включены данные для подобных композитов, полученных другими методами и подходами, а также данные для композитов, полученных из прекерамических бумаг традиционным методом спекания в вакуумной печи. Стоит особо отметить, что работ, посвященных армированию материалов на основе МАХ–фаз, встречается в литературе не много, все они были опубликованы в последние несколько лет.

Таблица 5.1 – Прочность КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂ и SiC/Ti₃Al(Si)C₂ при испытаниях на трёхточечный изгиб и некоторые литературные данные

Материал	Предел прочности на изгиб, МПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Метод и параметры спекания	Ссылка
Композит на основе Ti ₃ Al(Si)C ₂	930±60	5,4	ИПС, 1250 °С, 50 МПа	настоящая работа
КМК на основе SiC/Ti ₃ Al(Si)C ₂	780±40	5,9	ИПС, 1250 °С, 50 МПа	настоящая работа
КМК на основе C/SiC/Ti ₃ Al(Si)C ₂	990±70	6,3	ИПС, 1250 °С, 50 МПа	настоящая работа
Ti ₃ AlC ₂ с вторичными фазами Ti ₂ AlC и TiC	900	6,4	ИПС, 1300 °С, 25 МПа	[246]
Композит Al ₂ O ₃ /Ti ₃ AlC ₂	500	7,5	ГП/реакционное спекания, 1400 °С, 25 МПа	[60]
КМК SiC/Ti ₃ AlC ₂ (10 % волокон)	340±50	–	ИПС, 1300 °С, 20 МПа	[147]
КМК SiC/Ti/Ti ₃ AlC ₂ (20 % волокон)	460±30	–	ИПС, 1250 °С, 30 МПа	[148]
КМК SiC/Ti ₃ SiC ₂	850±70	6,9	ИПС, 1250 °С, 50 МПа	настоящая работа
Ti ₃ SiC ₂ –20 %TiC	670	6,7	ИПС, 1250–1350 °С, 70 МПа	[58]

Композит на основе Ti_3SiC_2 из прекерамической бумаги	300±40	–	ИПС, 1200 °С, 50 МПа (пористость ~10 %)	настоящая работа
Композит на основе Ti_3SiC_2	83	–	Спекание, 1400 °С (пористость 50 %)	[39]
КМК SiC/ Ti_3SiC_2	100	–	ГП, 1350 °С, 20 МПа	[327]
КМК SiC/ Ti_3SiC_2 (10 % волокон)	590±40	6,3	ИПС, 1300 °С, 40 МПа, 10 мин	[275]
КМК SiC/ $Ti_3(Al,Si)C_2$ (10 % волокон)	610±30	6,1	ИПС, 1250 °С, 40 МПа, 10 мин	[275]

Межслойное армирование не покрытыми волокнами SiC композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ приводит к снижению их прочности на ~15 %. В первую очередь, это обусловлено сильным реакционным взаимодействием волокон с керамической матрицей, приводящему к деградации свойств волокон SiC и образованию хрупких фаз в реакционном слое [328, 329]. Армирование композитов волокном SiC с защитным углеродным покрытием толщиной ~4 мкм обеспечивает повышение прочности на изгиб КМК на основе SiC/ $Ti_3Al(Si)C_2$ на 20 % (до 990 МПа) по сравнению с КМК, армированным непокрытым волокном. Достигнутые значения прочности на изгиб соответствуют лучшим мировым показателям для подобных композитов, и в большинстве случаев значительно превышают значения, полученные в других работах для материалов на основе Ti_3AlC_2 , армированных частицами вторичных фаз и непрерывными волокнами [60, 147, 148, 246]. Прочность на изгиб КМК на основе SiC/ Ti_3SiC_2 составила 850 МПа, что значительно выше, чем у не армированных композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных из прекерамической бумаги [39], а также армированных непрерывным волокном композитов SiC/ Ti_3SiC_2 , полученных методом горячего прессования [327] и ИПС [275]. Армирование волокнами позволяет повысить трещиностойкость композитов на основе MAX-фаз. Показано, что трещиностойкость полученных с применением прекерамических бумаг КМК на основе

$\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ и $\text{C}/\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ составляет 6,9 и 6,3 МПа·м^{1/2}, соответственно, в то время как для неармированных композитов – 5,4 МПа·м^{1/2}. Похожие результаты были получены Не и др. [275] при добавлении 10 % волокон SiC в композиты с аналогичным составом МАХ–фаз, полученные методом ИПС.

5.1.5 Механизмы разрушения КМК на основе на основе $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ и $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$

Исследование механизмов разрушения КМК на основе $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ и $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ проводилось путём фрактографического анализа поверхностей разрушения образцов после испытаний на трёхточечный изгиб. Было обнаружено, что разрушение керамических слоёв на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ сопровождается расслоением и формированием полос перегиба, скольжением и вытаскивание наноламинатных пластин из зёрен МАХ–фаз (рис. 5.10). На поверхностях разрушения также наблюдалась деформация зёрен. Таким образом, под действием внешней нагрузки происходит межслойное скольжение в слоистой структуре $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и вытаскивание отдельных наноразмерных ламелей.

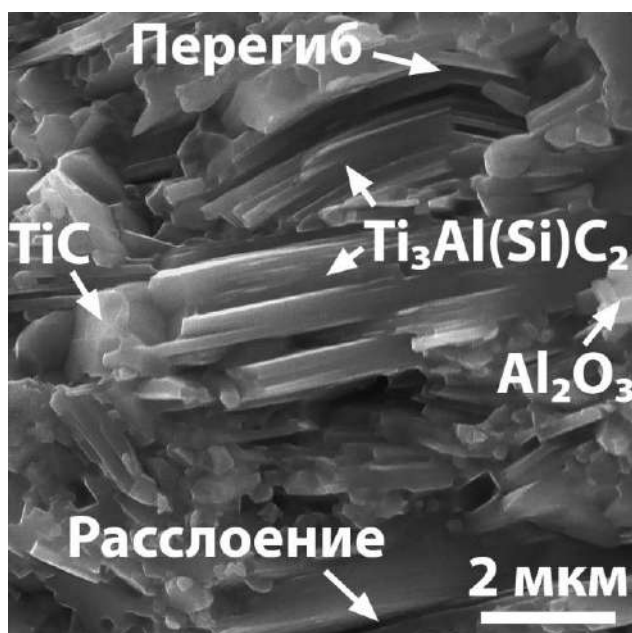


Рисунок 5.10 – СЭМ–изображения поверхности разрушения КМК на основе $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ в области керамического слоя

Волокна без углеродного покрытия сильно реагируют с матрицей на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ (рис. 5.11а), что приводит к магистральному распространению трещины без её существенного отклонения или прогиба в слое волокон и на границе волокно/матрица (рис. 5.11б).

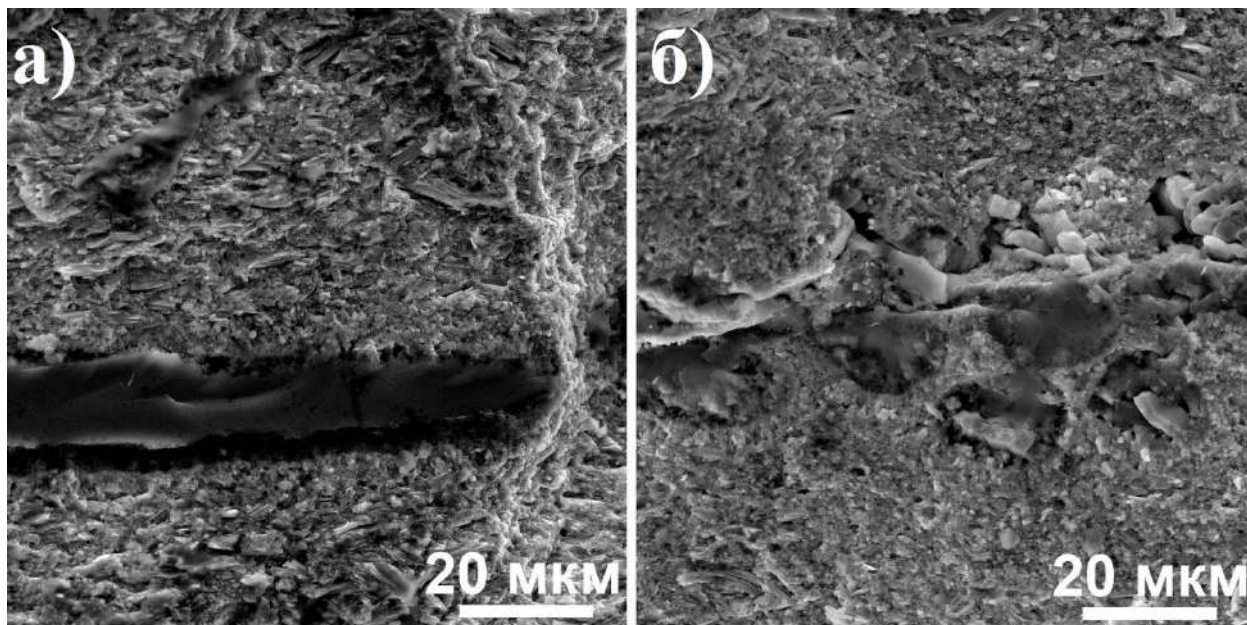


Рисунок 5.11 – СЭМ–изображения поверхности разрушения КМК на основе $SiC/Ti_3Al(Si)C_2$ в области слоёв с продольным (а) и поперечным (б) расположением волокон

На рисунке 5.12 показана поверхность разрушения КМК на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ с волокнами SiC с защитным покрытием. Углеродное покрытие толщиной 4 мкм, нанесенное на поверхность волокон SiC , предотвращает их реакцию с МАХ–фазой, и тем самым позволяет реализовать процесс вытягивания волокон при разрушении (рис. 5.12). Можно заметить, что волокна имеют более низкую связь с покрытием, чем покрытие с матрицей. На всех анализируемых фрактографических снимках отрыв волокон происходил от покрытия. Таким образом, энергия разрушения в случае покрытых волокон тратится дополнительно на отрыв волокон от покрытия, трение между матрицей (покрытием) и волокнами, и на сам разрыв волокна. Благодаря эффекту трения скольжения раскрытие трещины ограничивается, а напряжение на кончике трещины уменьшается. Таким образом, границы раздела волокно/покрытие играют важную роль в повышении вязкости

разрушения за счёт прогиба и разветвления трещин на этих границах, что также наблюдалось и обсуждалось в работах [314, 330].

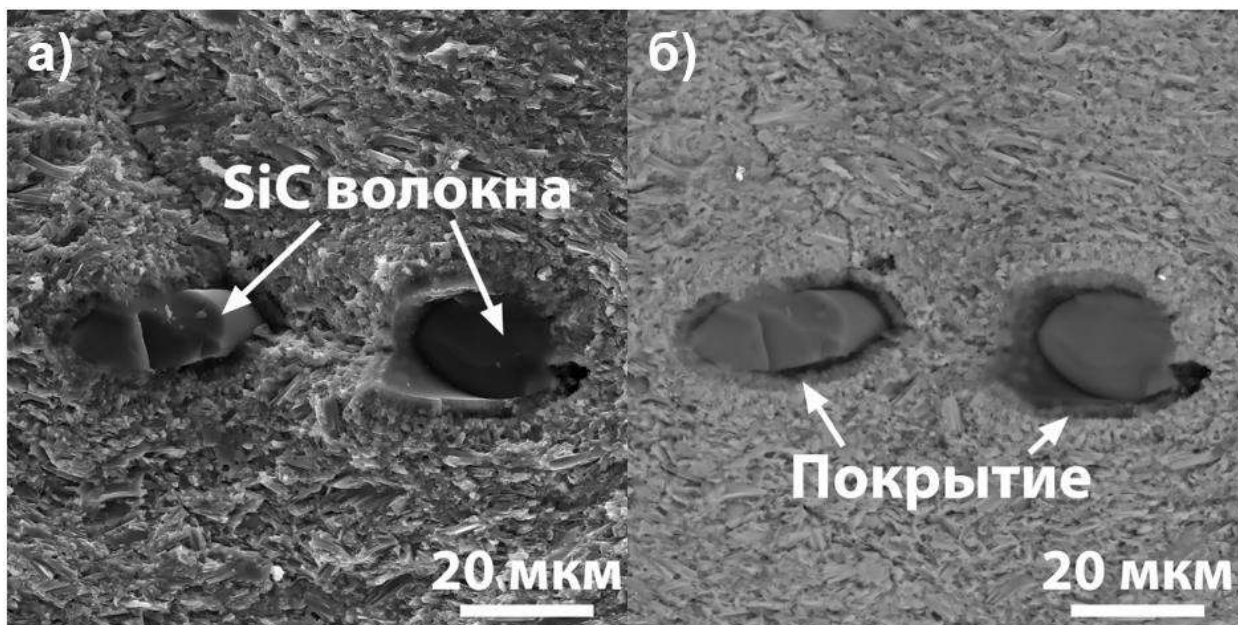


Рисунок 5.12 – СЭМ–изображения поверхности разрушения КМК на основе $C/SiC/Ti_3Al(Si)C_2$ в области слоя волокон: режим вторичных электронов (а) и обратно-отраженных электронов (б)

На рисунке 5.13 показаны поверхности разрушения КМК на основе SiC/Ti_3SiC_2 . Как и в случае композитов с алюминий-содержащей МАХ–фазой, в КМК на основе SiC/Ti_3SiC_2 наблюдались межзёренный и внутризёренный механизмы разрушения. Расслоения, полосы перегиба и вытягивание наноразмерных пластин можно наблюдать на рисунке 5.13а. На поверхностях разрушения также виден взаимный рост пластинчатых зёрен МАХ–фазы с образованием мостиков и шеек. Было обнаружено, что механизм отклонения трещин успешно работает при распространении трещины от керамического слоя на основе МАХ–фазы к слою, армированному волокнами SiC . Это обусловлено слабой связью на границе раздела волокно/волокно (рис. 5.13б и 5.13в). В этом случае разрушение сопровождается взаимным скольжением и вытягиванием волокон (рис. 5.13б–5.13г). Кроме того, наличие сформированных зёрен TiC , в особенности пластинчатых внутри МАХ–фаз, должно обеспечивать дополнительный упрочняющий эффект и реализацию механизмов, связанных с прогибом и разветвлением трещин внутри

керамических слоёв на основе МАХ–фазы (хорошо наблюдается на рис. 5.13в).

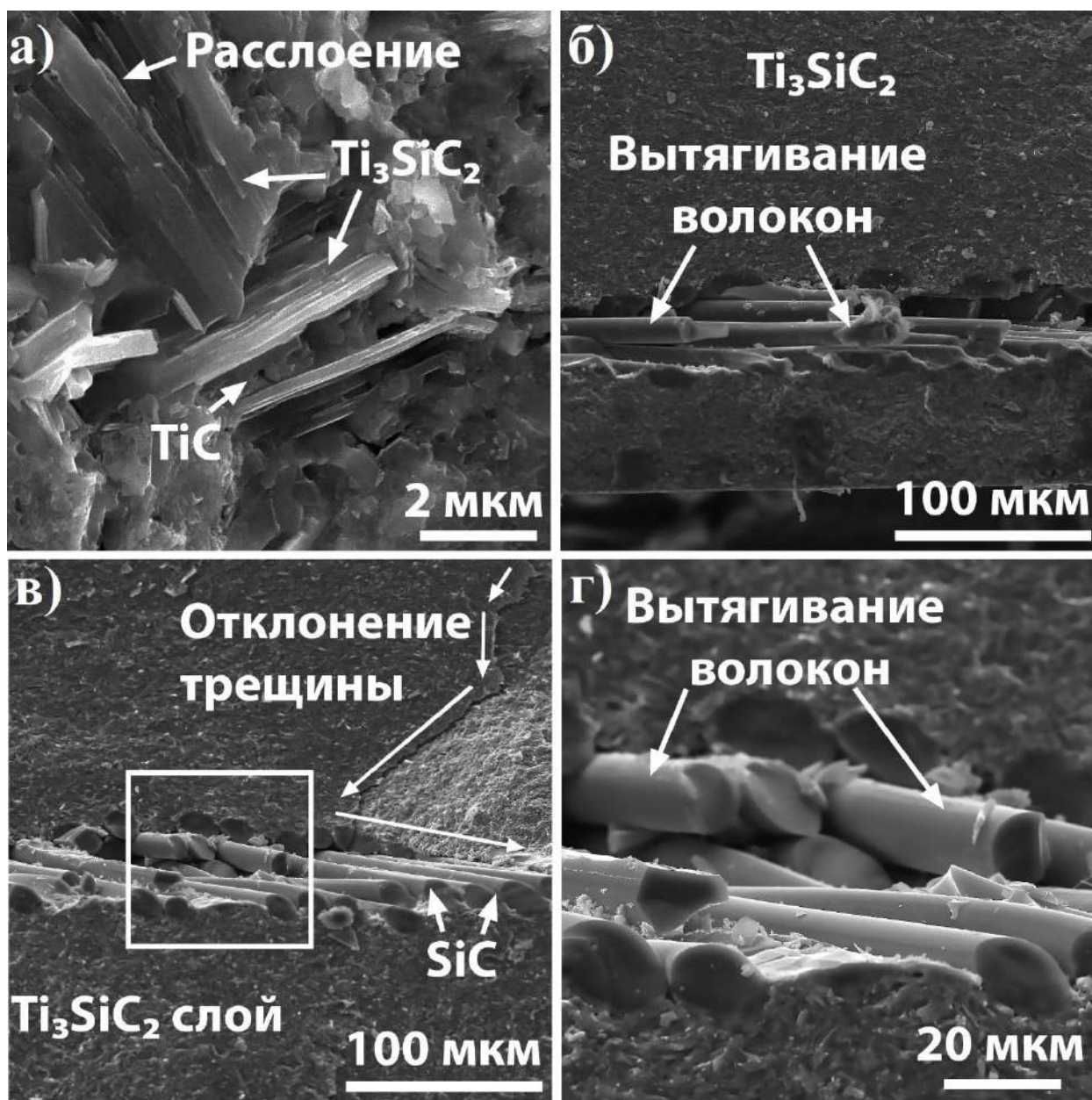


Рисунок 5.13 –СЭМ–изображения поверхности разрушения КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂ в различных областях композита: в керамическом слое (а); общий вид вблизи края образца (б); общий вид в центральной части образца (в) и в слое волокон (г)

Согласно полученным данным, было показано, что КМК на основе МАХ–фаз, армированные непрерывными волокнами, позволяют реализовать комплекс эффективных механизмов вязкостного упрочнения на макро- и микромасштабах. Эти механизмы связаны с влиянием поверхностей раздела между керамическими слоями на основе МАХ–фаз и слоями, содержащими

волокон. Данные интерфейсы могут служить эффективными барьерами для распространяющихся трещин, что также было показано в других работах [311, 314]. Один из механизмов связан с разрушением поверхности раздела между слоями на основе МАХ–фазы и волокнами. Этот процесс сопровождается определёнными затратами энергии и, следовательно, приводит к повышению вязкости разрушения [142]. Второй механизм упрочнения связан с вытягиванием волокон [314, 331]. При реализации этого механизма затрачивается дополнительная работа на преодоление сил трения между самими волокнами, а также волокнами и керамической матрицей (защитным покрытием).

5.2 Композиционные металл-керамические материалы на основе Nb/Ti₃Al(Si)C₂

Настоящий раздел посвящен исследованию формирования металл-керамических материалов из прекерамических бумаг с наполнителем из МАХ–фазы Ti₃Al(Si)C₂ и металлических фольг из ниобия. Как было показано, существуют разные подходы для улучшения механических свойств материалов на основе МАХ–фаз, включающие упрочнение частицами вторичных фаз, образование твёрдых растворов, армирование непрерывными волокнами. Другим многообещающим подходом является получение ламинированных металл-керамических композиционных материалов с повышенной вязкостью разрушения [64, 316, 332]. Для получения таких композитов могут быть использованы методы аддитивного производства [333], шликерного литья [67, 334], ламинирования [63, 315], различные методы спекания с формированием слоистых порошковых систем и т.д. В настоящем исследовании для получения ламинированных композитов был предложен подход, основанный на применении прекерамических бумаг с порошковым наполнителем из МАХ–фазы Ti₃Al(Si)C₂ (ТАС) и металлических фольг из пластичного тугоплавкого металла. Ниобий, имея высокую

температуру плавления (~ 2468 °C) и являющийся одним из самых пластичных металлов, способен выдерживать большие деформации без разрушения, ввиду чего был выбран в качестве армирующего слоя в ламинированных композитах.

Хорошо известно, что в процессе спекания металлов и керамик могут протекать процессы реакционного взаимодействия, во многих случаях приводящие к снижению физико-механических свойств композиционных материалов. Ввиду этого, для снижения времени взаимодействия между слоями металла и керамики был использован метод ИПС, обеспечивающий высокоскоростной синтез плотных металл-керамических ламинированных композитов.

Ламинированные металл-керамические композиты на основе МАХ–фаз были получены в настоящей работе впервые. Поэтому было необходимо провести детальные исследования формирования микроструктуры, реакционного взаимодействия на границе металл/керамика, а также физико-механических свойств ламинированных композитов с различной архитектурой, получаемых искровым плазменным спеканием.

5.2.1 Формирование ламинированных композитов с различной архитектурой

Для исследования возможности получения ламинированных композитов из прекерамических бумаг и металлических фольг ниобия были подготовлены и спечены композиты с тремя различными архитектурами (толщиной керамического слоя по отношению к металлическому) [335]. Формирование ламинированных композитов осуществлялось путём укладки различного количества слоёв прекерамической бумаги между слоями ниобиевой фольги: 1/1, 1/2 и 1/3. Более подробно описано в разделе 2.5. Макроструктура и состав композитов анализировались методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, соответственно.

На рисунке 5.14 приведены типичные изображения ламинатов и соответствующие карты распределения элементов (Ti, Nb, Al, Si, Fe, C).

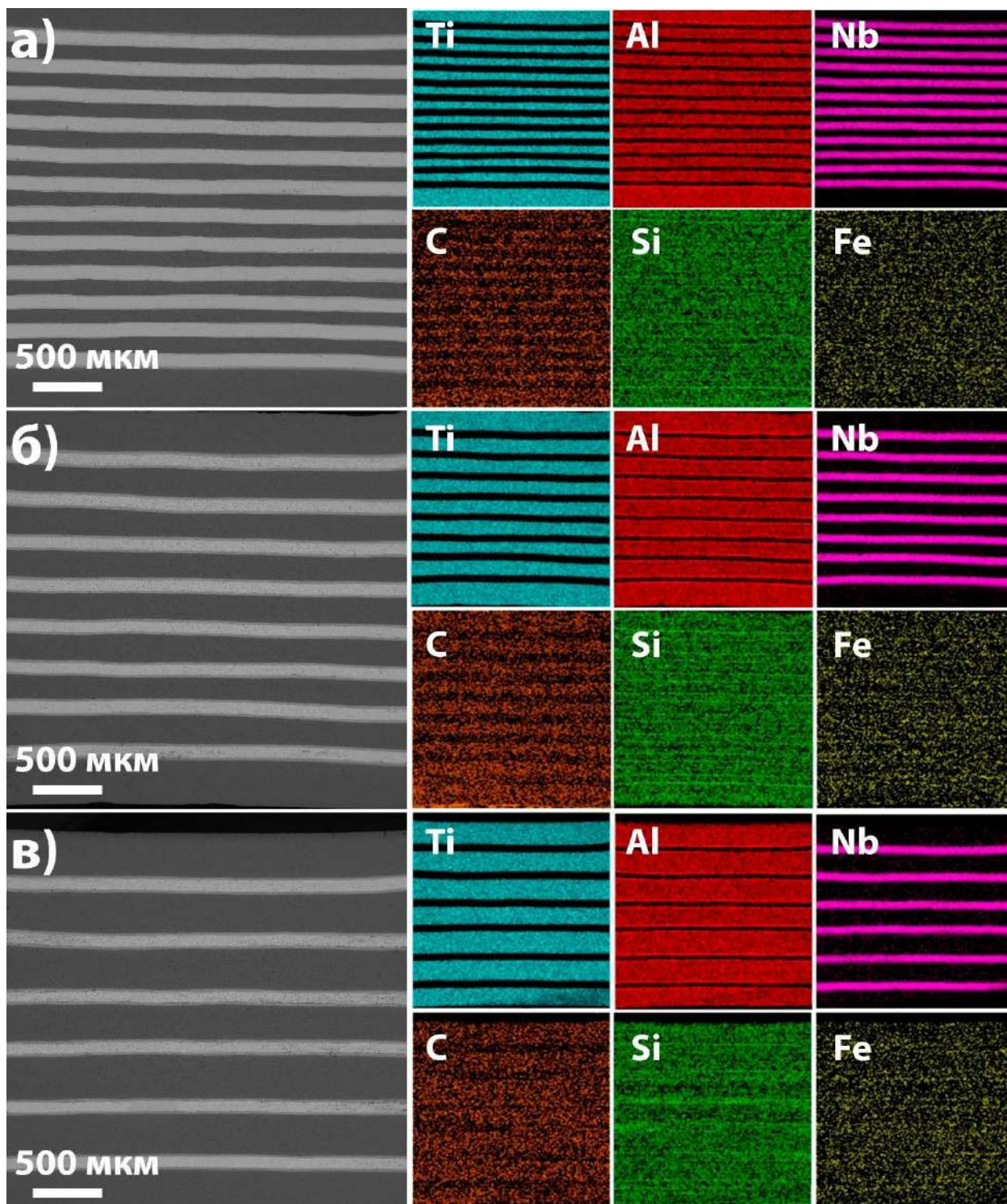


Рисунок 5.14 – СЭМ–изображения ламинированных композитов Nb/Ti₃Al(Si)C₂ и соответствующие карты распределения элементов для различных архитектур: 1/1 (а), 1/2 (б), 1/3 (в)

В индивидуальных слоях ламинатов распределение элементов однородное, а на границе раздела металл/керамика формируется реакционный

слоей, обогащенный алюминием, ниобием и кремнием. Данный реакционный слой наблюдается для всех архитектур композитов. В керамических слоях также была обнаружена примесь железа, что связано с присутствием данного элемента в исходном порошке, используемом при изготовлении прекерамической бумаги. Для ламинатов с архитектурами 1/1 и 1/2 наблюдается равномерное и однородное распределение индивидуальных слоёв: их толщина изменяется незначительно при переходе от одного слоя к другому. Для ламинатов с более толстым керамическим слоем (1/3) в некоторых случаях наблюдалось изменение толщин керамических слоёв, что, вероятно, связано с неоднородной деформацией прекерамических бумаг и металлических фольг под действием механических нагрузок в процессе ИПС.

Измеренные толщины керамических и металлических слоёв приведены в таблице 5.2. Анализ данных показал, что толщина металлического слоя в композитах изменяется незначительно и составляет ~83 мкм для всех архитектур. Толщина керамического слоя увеличивается от 95 до 300 мкм при изменении архитектуры от 1/1 до 1/3, соответственно. Стоит отметить, что толщина керамического слоя увеличивается монотонно с увеличением количества укладываемых прекерамических бумаг в индивидуальном слое, что указывает на равномерность их усадки при спекании. Учитывая измеренные толщины керамических слоёв и исходную толщину прекерамических бумаг (300 мкм), усадка составила ~68%. Конечную толщину ламинированных композитов при температуре спекания 1250 °С, давлении 50 МПа и длительности спекания 5 мин можно оценить по следующей формуле:

$$D = m \cdot (d_{\text{Nb}} + 2 \cdot d_{\text{PC}}) + 0,32 \cdot n \cdot d_{\text{TAC}} \quad (5.2)$$

где m и n – количество слоёв металлической фольги и прекерамических бумаг соответственно; d_{Nb} – толщина ниобиевой фольги; d_{TAC} – толщина прекерамической бумаги с 90 масс. % порошкового наполнителя $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$; d_{PC} – толщина реакционного слоя.

Таблица 5.2 – Толщины слоёв ламинатов Nb/TAC, измеренные с использованием СЭМ

Образец	Металлический слой (Nb), мкм	Керамический слой (TAC), мкм	Реакционный слой, мкм
Nb/TAC–1/1	82±2	95±5	16,5±1,5
Nb/TAC–1/2	83±3	185±15	17,0±1,5
Nb/TAC–1/3	83±4	300±20	17,5±2,0

5.2.2 Фазовый состав металл-керамических композитов на основе Nb/Ti₃Al(Si)C₂

Анализ фазового состава исходных материалов показал, что прекерамическая бумага состоит из кристаллических фаз Ti₃Al(Si)C₂ (90 об. %) с гексагональной плотноупакованной решеткой, кубической фазы TiC (7 об. %) и α-Al₂O₃ (3 об. %), соответствующих порошковому наполнителю, а также аморфной фазы, соответствующей органическим компонентам (рис. 5.15). Ниобиевая фольга состоит из β-фазы Nb с объёмно-центрированной кубической решеткой.

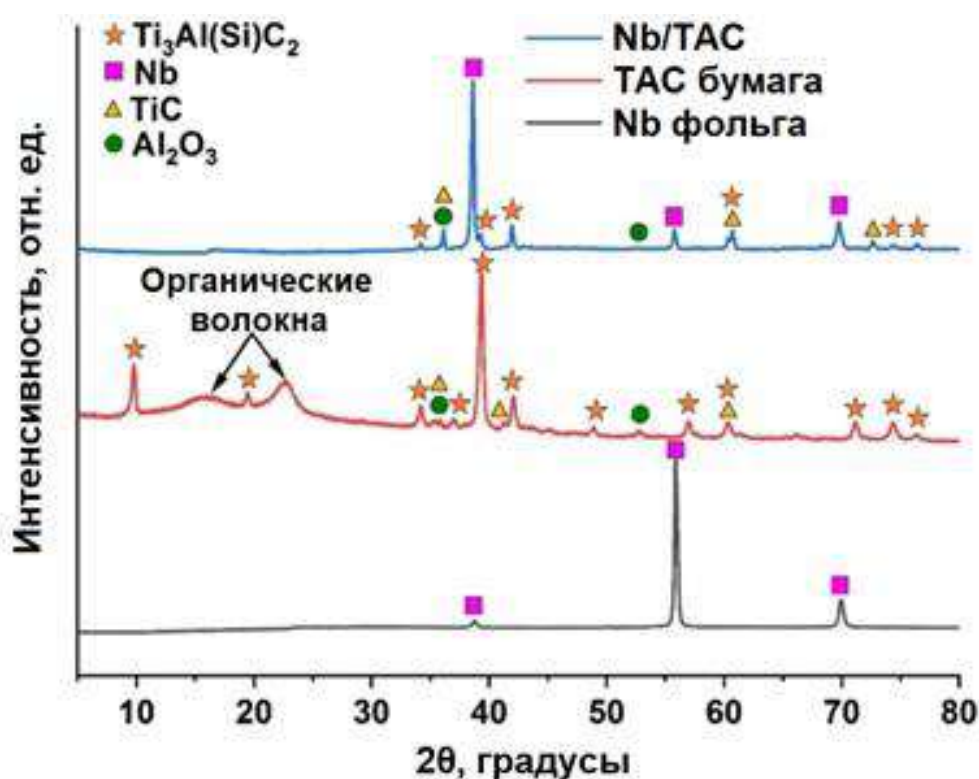


Рисунок 5.15 – Дифрактограммы исходной прекерамической бумаги, фольги из ниобия и спеченных ламинированных композитов Nb/TAC–1/1

Фазовый состав образцов после спекания анализировался на поперечных шлифах образцов. В образцах с архитектурой слоёв 1/1 были обнаружены фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC , Nb и слабые рефлексы фазы Al_2O_3 (рис. 5.15). Изменение соотношения интенсивностей рефлексов фаз показало, что содержание $Ti_3Al(Si)C_2$ (в керамических слоях) значительно уменьшается в сравнении с исходными прекерамическими бумагами, что вызвано частичным разложением МАХ–фазы в результате спекания прекерамических бумаг. Рентгеновские дифрактограммы поперечных шлифов образцов с различной архитектурой представлены на рисунке 5.16. Видно, что интенсивности рефлексов фаз керамического слоя ($Ti_3Al(Si)C_2$, TiC) повышаются с изменением архитектуры ламинированных композитов от 1/1 до 1/3, что связано с увеличением толщины керамического слоя ТАС.

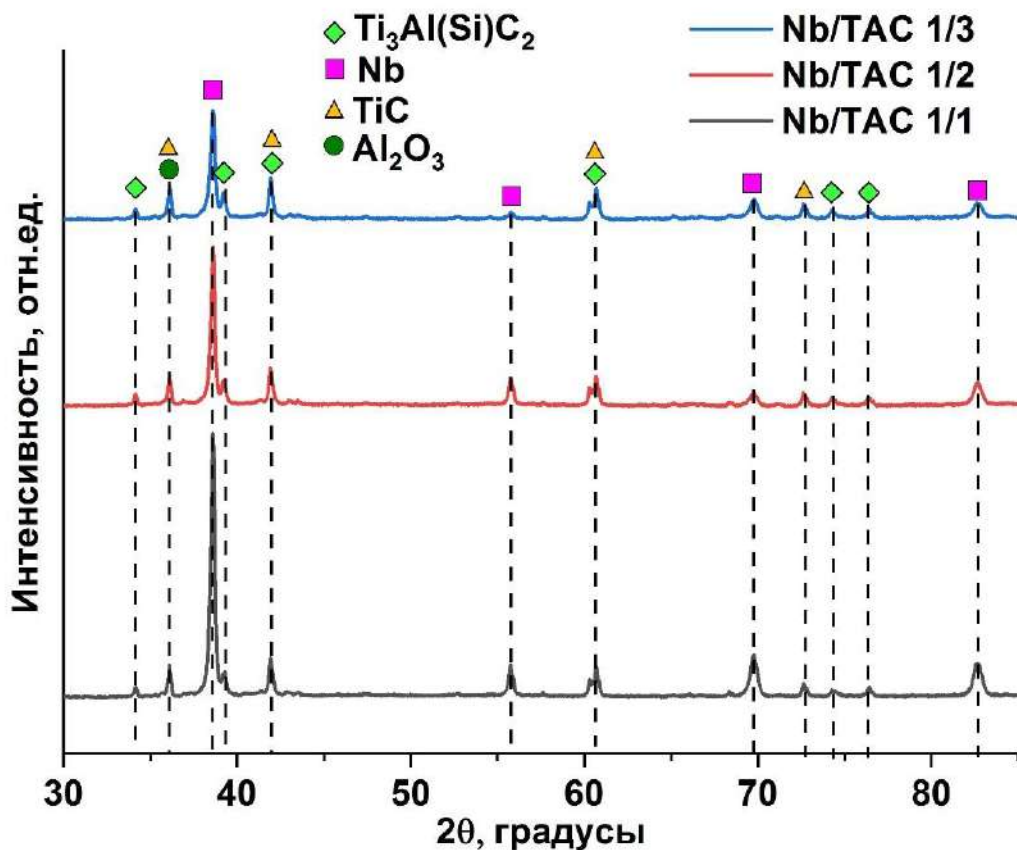


Рисунок 5.16 – Дифрактограммы ламинированных композитов Nb/ТАС с различной архитектурой слоёв

Количественный анализ содержания фаз не проводился ввиду значительного наложения основных рефлексов фаз $Ti_3Al(Si)C_2$, Nb и TiC. Тем не менее, можно отметить, что фазовый состав керамических слоёв в целом соответствует составу монокристаллических образцов, получаемых из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, при этом реакционное взаимодействие на границе раздела керамика/металл приводит к повышенному разложению МАХ-фазы вблизи реакционного слоя, что будет обсуждено далее.

5.2.3 Особенности формирования и эволюции реакционного слоя на границе раздела металл/керамика

Для анализа эволюции реакционного слоя в процессе спекания были проведены исследования влияния длительности ИПС на микроструктуру и толщину реакционного слоя [335, 336]. Ламинированные композиты были получены при температуре 1250 °С и давлении 50 МПа в диапазоне длительности спекания от 5 до 20 минут. На рисунке 5.17 представлены изображения реакционных слоёв при различных длительностях спекания. Было обнаружено, что толщина реакционного слоя увеличивается от $17,0 \pm 1,5$ до $20,5 \pm 2,0$ мкм при увеличении времени спекания от 5 до 20 минут, соответственно.

Полученные данные указывают на незначительное увеличение толщины реакционного слоя, что свидетельствует о хорошей термической стабильности образующихся фаз на границе раздела слоёв в процессе ИПС при температуре 1250 °С. Можно предположить, что формирование реакционного слоя начинается уже в процессе нагрева уложенных слоёв Nb/ТАС до достижения конечной температуры спекания.

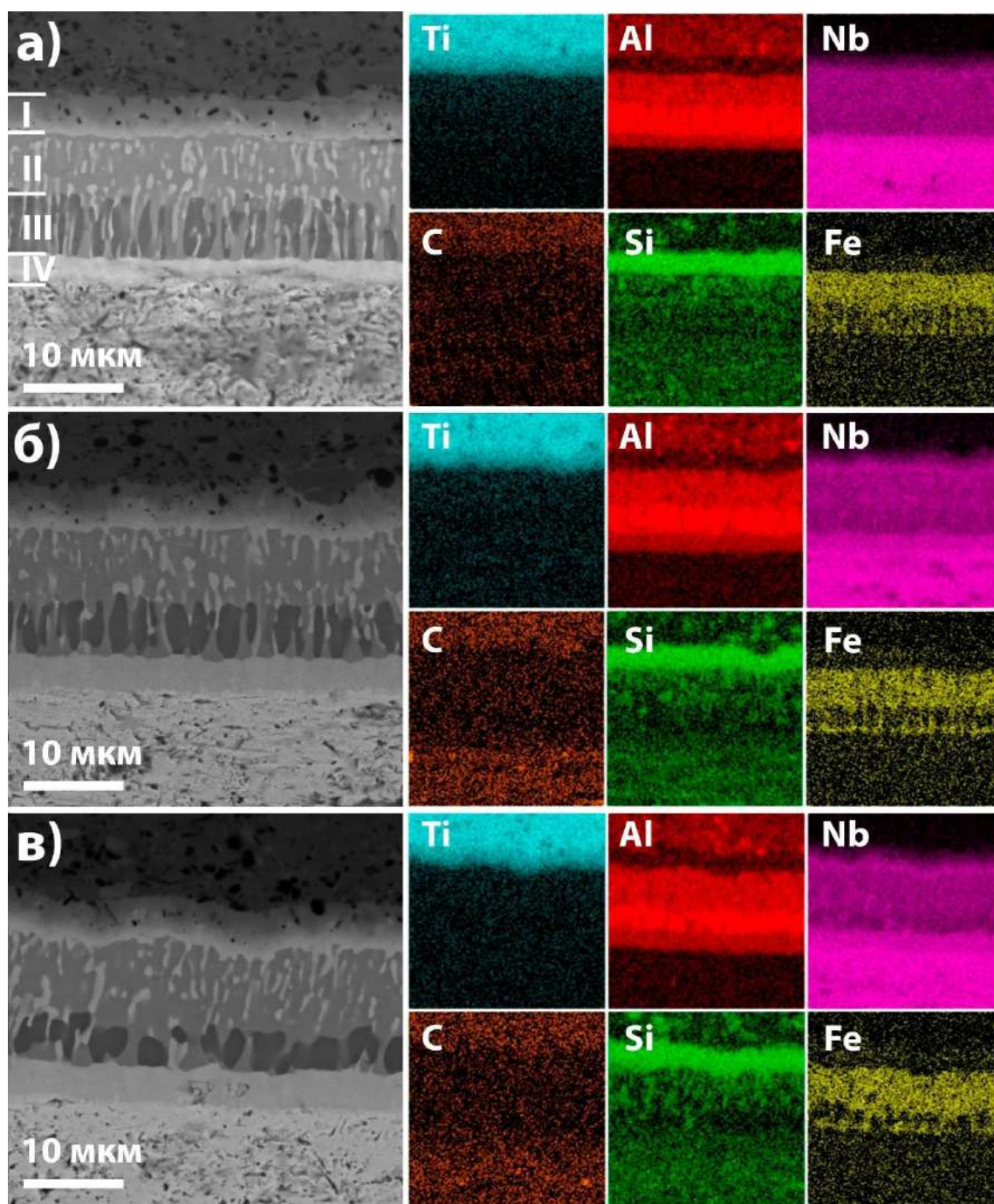


Рисунок 5.17 – СЭМ–изображения и соответствующие ЭДС–карты распределения элементов с поперечного сечения ламинированных композитов Nb/ТАС–1/1, полученных при температуре спекания 1250 °С, давлении 50 МПа и длительности 5 (а), 10 (б) и 20 минут (в)

Структуру реакционного слоя можно условно разделить на четыре зоны (рис. 5.17). Для анализа каждой из зон проводилось измерение состава методом энергодисперсионной спектроскопии (табл. 5.3). Верхняя зона I (вблизи керамического слоя) со светлым контрастом имеет неоднородную структуру с повышенным содержанием Ti, Si и Nb. Высокое содержание кремния в данной области указывает на формирование силицидной фазы на

основе $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3$. Зона II имеет столбчатую микроструктуру, в её состав входят преимущественно Nb, Al, Si и Fe. Исходя из соотношения элементов, предполагается образование в этой области интерметаллида Nb_2Al и силицида ниобия Nb_5Si_3 . Столбчатая микроструктура также формируется в зоне III, однако в ней наблюдается более высокое содержание алюминия, соответствующее фазе $\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$. В зоне IV в основном содержится Nb и Al, соотношение которых указывает на образование интерметаллида Nb_3Al .

Таблица 5.3 – Состав различных областей в ламинированном композите Nb/ТАС, измеренный методом энергодисперсионной спектроскопии

Область	Содержание элемента, ат. %							Предполагаемые фазы
	C	O	Al	Si	Ti	Fe	Nb	
1 (ТАС)	47		7,1	0,7	44,5	0,4	0,3	$\text{Ti}_3(\text{Al, Si})\text{C}_2$, TiC
2 (зона I)	32,9		2,4	22,5	29,1	1,1	12,0	$(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$
3 (зона II)	42,7		12,0	12,1	3,7	2,5	27,0	Nb_2Al , $(\text{Nb,Ti})_5\text{Si}_3$
4 (зона III)	37,2		30,4	1,8	1,0	6,5	23,1	$\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$
5 (зона IV)	41,7	5,6	15,1		0,3	0,3	37,0	Nb_3Al

Было установлено, что с увеличением времени спекания происходит рост зёрен интерметаллида Nb–Al в реакционном слое (рис. 5.17). Столбчатые зёрна фазы $\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$ со средней шириной 0,9 мкм и высотой 6 мкм (5 мин) преобразуются в более крупные неравноосные зёрна со средним размером 3 мкм (20 мин). Для оценки по СЭМ–изображениям содержания различных фаз в зависимости от времени спекания композитов использовалась программа ImageJ. Было выявлено, что содержание различных фаз не зависит от времени спекания в диапазоне 5–20 мин (табл. 5.4). Было получено следующее объёмное содержание фаз: 41 % Nb_2Al , 20 % $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$, 14 % $\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$, 14 % Nb_3Al и 11 % $(\text{Nb,Ti})_5\text{Si}_3$.

Таблица 5.4 – Фазовый состав реакционного слоя для композитов Nb/ТАС–1/1, определённое по СЭМ–изображениям с использованием программы ImageJ

Длительность спекания, мин	Содержание фаз в реакционном слое, %				
	$(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$	Nb_2Al	$\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$	$(\text{Nb,Ti})_5\text{Si}_3$	Nb_3Al
5	20	40,5	15	11,5	13
10	20	40,5	14	10,5	15
20	19,5	41,5	13	10	16

Более детальный анализ микроструктуры ламинированных композитов и формирующихся в реакционном слое фаз был проведён методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 5.18 приведены данные по микроструктуре керамического слоя, полученного из прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$. Детальный анализ в режиме СПЭМ показал формирование мелкозернистой структуры, состоящей из МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC , Al_2O_3 . Зёрна МАХ–фазы имеют пластинчатую микроструктуру и, в основном, ориентированы перпендикулярно направлению прикладываемого давления при ИПС. Ширина зёрен варьируется от 0,5 до 3 мкм, а их длина от 0,5 до 10 мкм. Зёрна TiC имеют немного более тёмный контраст, глобулярную и пластинчатую формы. Средний размер зёрен TiC составил 1,2 мкм. Зёрна оксида алюминия расположены хаотично и имеют нерегулярную форму, встречаются глобулярные и пластинчатые зёрна с размером от 0,2 до 3 мкм. Также вблизи реакционного слоя наблюдалось формирование зёрен $TiFeSi$, вероятно сформировавшиеся в результате частичного распада МАХ–фазы и реакции с примесью железа.

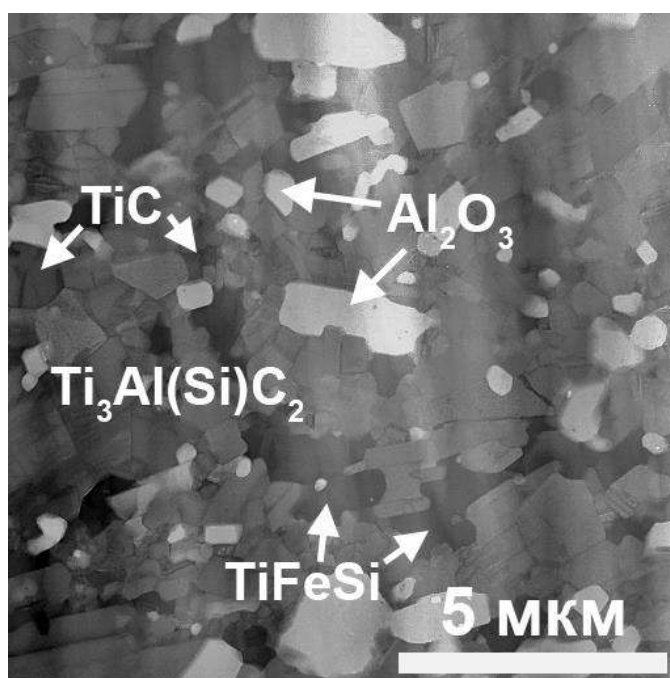


Рисунок 5.18 – Микроструктура керамического слоя, сформированного вблизи реакционного слоя в ламинированном композите Nb/ТАС, полученном при температуре 1250 °С, давлении 50 МПа в течение 5 мин

Детальный анализ реакционного слоя методом просвечивающей электронной микроскопии выявил его комплексную многослойную структуру, также наблюдаемую методом СЭМ. Верхний слой реакционной зоны с тёмным контрастом состоит из неравноосных зёрен, преимущественно вытянутых в направлении параллельном плоскости композита, с включениями частиц оксида алюминия (рис. 5.19а и 5.19в). Последние являются химически стабильными и не вступают во взаимодействие с другими элементами в процессе формирования реакционного слоя, таким образом, оставаясь в структуре керамического слоя, провзаимодействовавшего с металлическим слоем из ниобия.

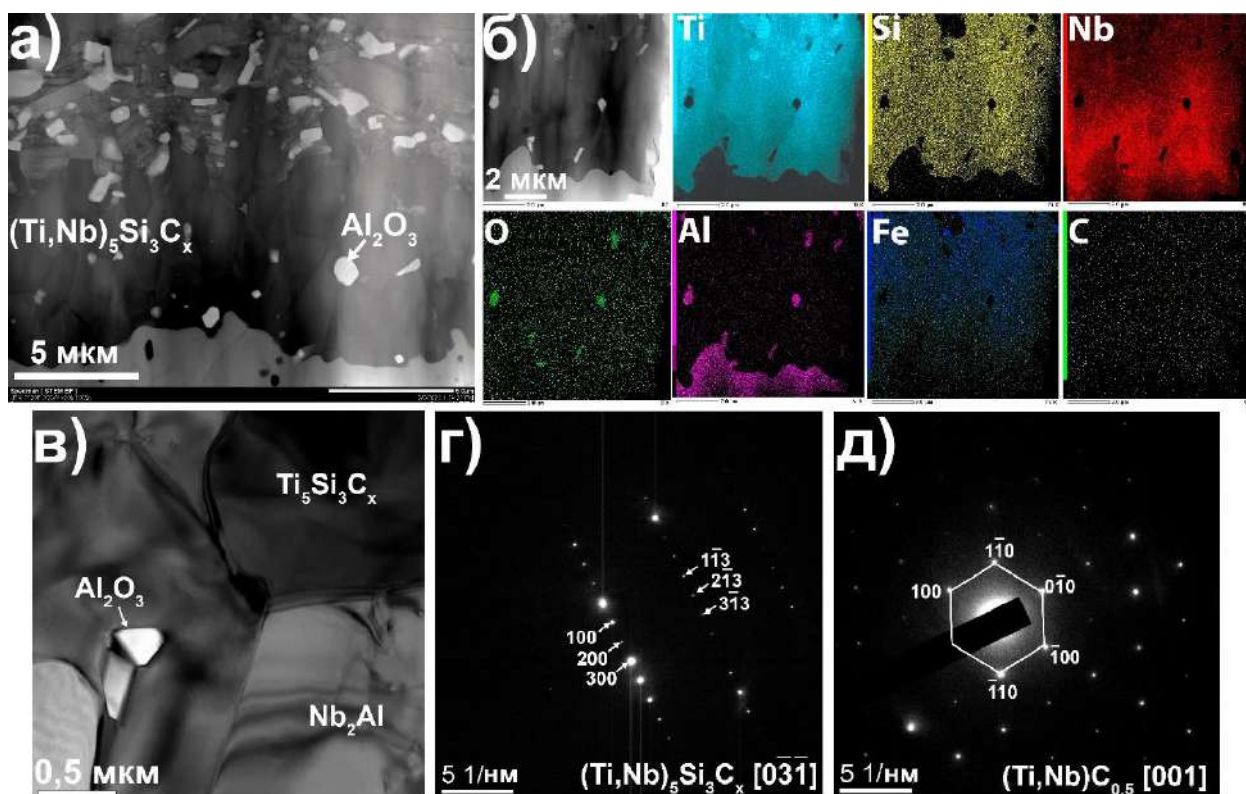
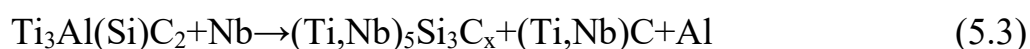


Рисунок 5.19 – Микроструктура реакционного слоя, наблюдаемого вблизи керамического слоя: изображение микроструктуры силицидного слоя в режиме СПЭМ (а); карты распределения элементов (б); изображение зёрновой структуры силицидного слоя в режиме ПЭМ (в); электронные дифрактограммы фазы $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (г) и $(\text{Ti,Nb})\text{C}_{0,5}$ (д)

Анализ электронных дифрактограмм и данных распределения элементов (рис. 5.19б и 5.19г) показал формирование в указанном слое силицидной фазы $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$ с гексагональной структурой (пространственная группа $R\bar{6}_3/mc2$). Размер зёрен силицидной фазы составил

от 0,6 до 1,8 мкм в ширину и от 1,9 до 4,5 мкм в длину. Кроме того, в структуре керамического слоя и в верхних слоях реакционного слоя наблюдаются частицы карбида титана ниобия $(\text{Ti,Nb})\text{C}_{0,5}$, о чём свидетельствуют данные электронной дифракции (рис. 5.19д). Необходимо отметить, что соотношение Ti/Nb в структуре зёрен $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$ уменьшается по мере удаления от керамического слоя к металлическому слою, что можно наблюдать по картам распределения элементов (рис. 5.19в). Таким образом, формирование реакционного слоя сопровождается разложением МАХ–фазы и может протекать в соответствии со следующей реакцией:



Диффузия алюминия, образованного при разложении МАХ–фазы, в металлический слой из Nb приводит к формированию интерметаллидного слоя Nb–Al с ярко выраженной столбчатой структурой, под силицидным слоем $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (рис. 5.20а). Анализ данных нанодифракции показал формирование интерметаллидной фазы Nb_2Al с тетрагональной кристаллической структурой (пространственная группа $P4_2/mnm$) (рис. 5.20в). Ширина столбчатых зёрен Nb_2Al варьируется от 1,8 до 4 мкм. Атомы Si и Ti также диффундируют в металлический ниобиевый слой, образуя фазу силицида $(\text{Nb,Ti})_5\text{Si}_3$ (тёмный контраст) с тетрагональной кристаллической структурой (пространственная группа $I4/mcm$) (рис. 5.20в). Зёрна силицидных выпадений имеют неравноосную глобулярную и вытянутую пластинчатую формы, а их средний размер не превышает 1,2 мкм. Формирование силицидной фазы происходит как на границах, так и внутри столбчатых зёрен интерметаллидной фазы Nb_2Al . Последнее, по-видимому, обусловлено низким пределом растворимости Si и Al в фазах Nb–Al и Nb–Si, соответственно [337].

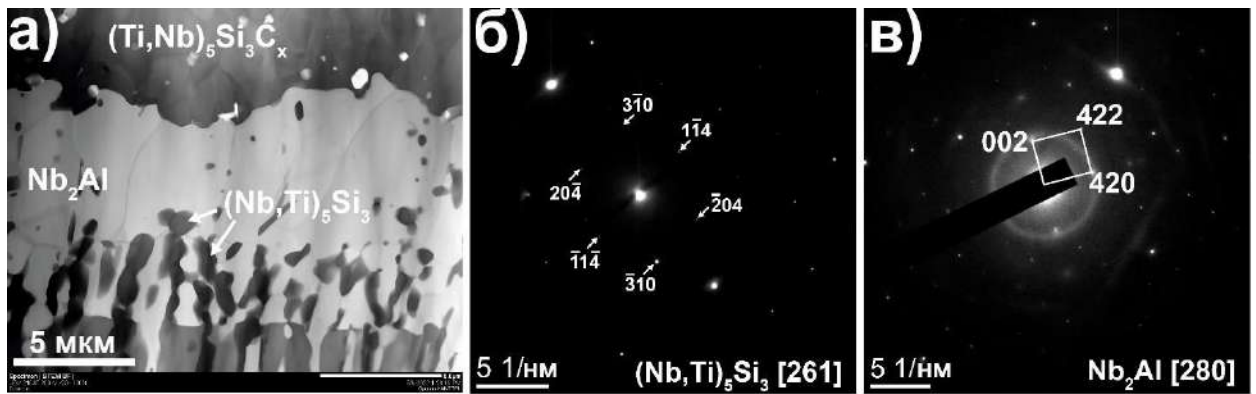


Рисунок 5.20 – Микроструктура реакционного слоя: изображение микроструктуры интерметаллидного слоя в режиме СПЭМ (а); электронные дифрактограммы фазы $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (б) и Nb_2Al (в)

В столбчатых зёрнах интерметаллидного слоя видна чёткая граница раздела, которая характеризуется различным контрастом зёрен (рис. 5.21а).

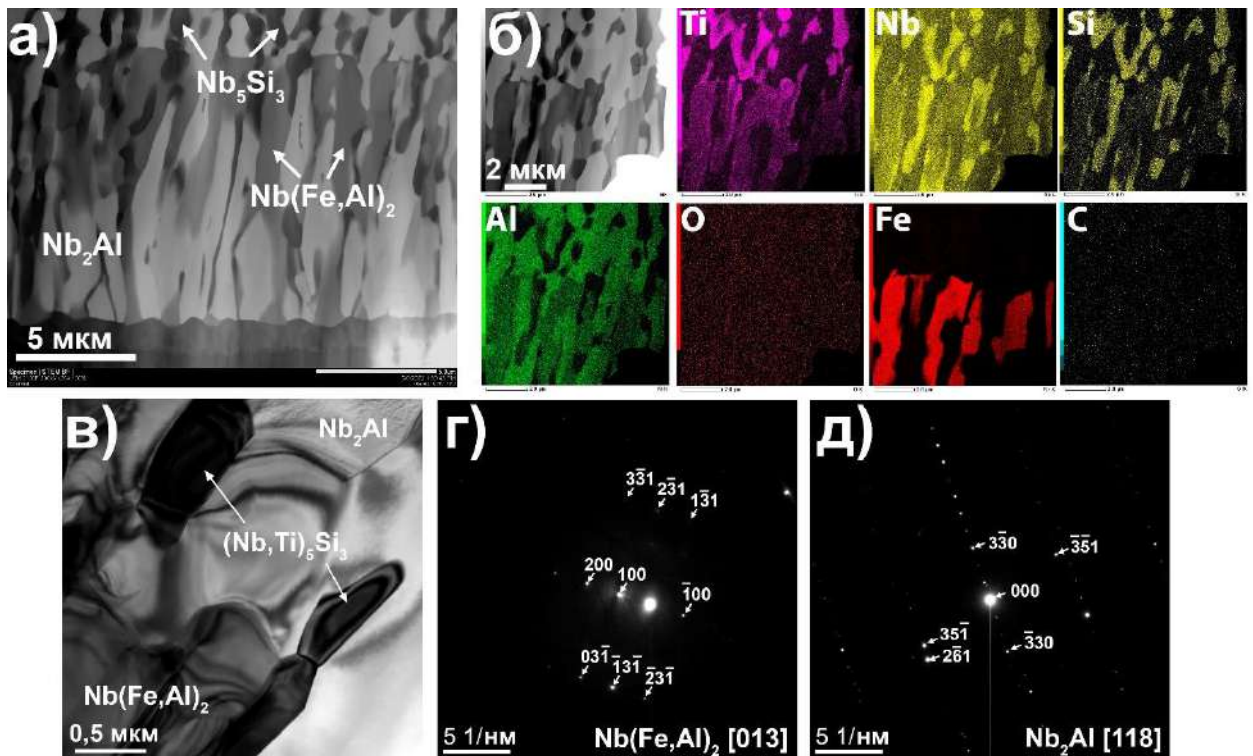


Рисунок 5.21 – Микроструктура реакционного слоя, наблюдаемого вблизи металлического слоя: изображение микроструктуры интерметаллидного слоя в режиме СПЭМ (а); карты распределения элементов (б); изображение зёрненной структуры вблизи границы раздела фаз Nb_2Al и $\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$ в режиме ПЭМ (в); электронные дифрактограммы фаз $\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$ (г) и Nb_2Al (д)

Энергодисперсионный анализ состава и распределения элементов показал, что данное различие обусловлено наличием железа в зёрнах с тёмно-серым контрастом (рис. 5.21б). Данные зёрна являются интерметаллидным соединением $\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$ с гексагональной кристаллической структурой фазы

Лавеса C14, о чём свидетельствуют данные электронных дифрактограмм (рис. 5.21г). Зёрна фазы $\text{Nb}(\text{Fe},\text{Al})_2$ имеют схожий столбчатый вид и размер с зёрнами Nb_2Al . Вдоль границ зёрен также наблюдаются включения силицидной фазы $(\text{Nb},\text{Ti})_5\text{Si}_3$ преимущественно вытянутой формы (рис. 5.21в). Таким образом, в процессе формирования реакционного слоя происходит диффузия примесного железа из керамического слоя, что приводит к формированию выраженной границы раздела внутри интерметаллидного слоя Nb_2Al , ниже которой образуются столбчатые зёрна $\text{Nb}(\text{Fe},\text{Al})_2$.

Вблизи границы раздела реакционного интерметаллидного слоя и металлического слоя ниобия (рис. 5.22) наблюдается тонкий слой с более высоким содержанием ниобия и более низким алюминия, о чём свидетельствуют карты распределения элементов, представленные на рисунке 5.22б.

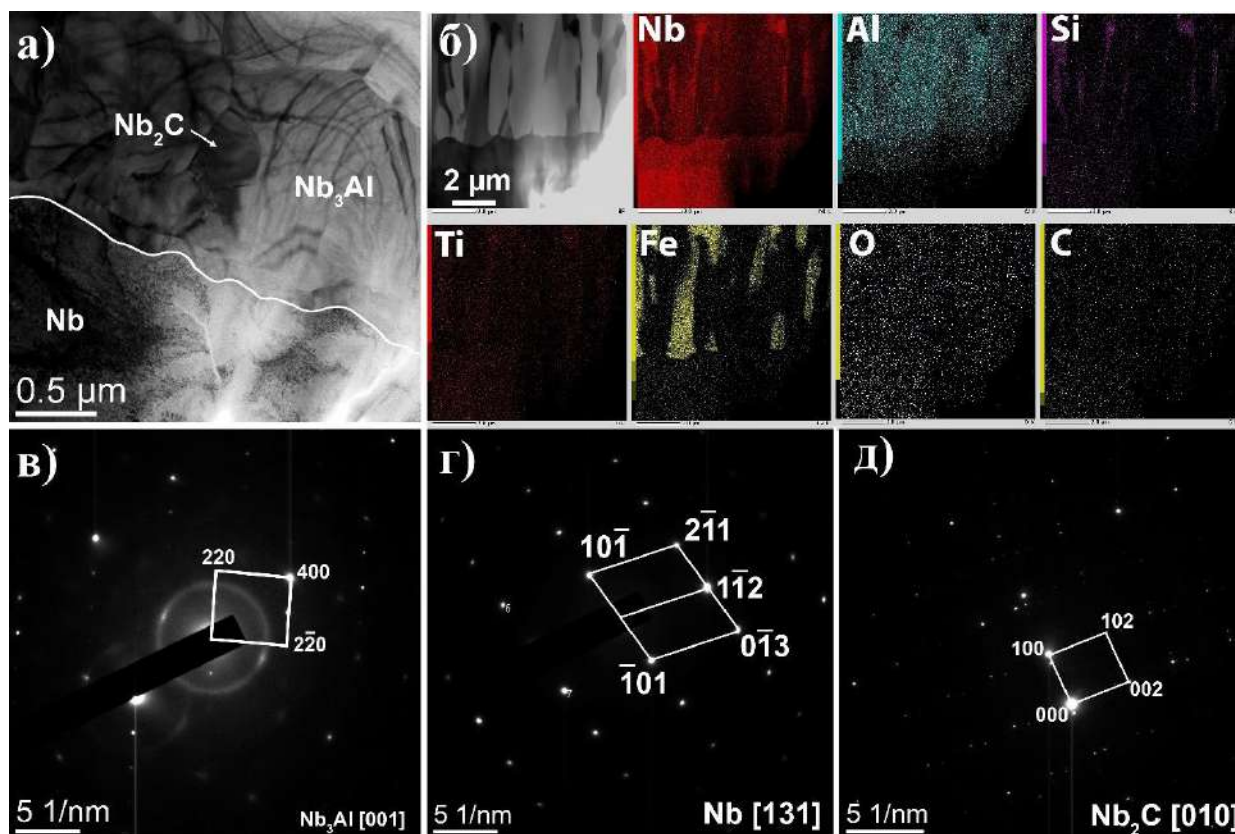


Рисунок 5.22 – Микроструктура реакционного слоя, наблюдаемого вблизи металлического слоя: ПЭМ изображение микроструктуры на границе раздела реакционный слой/Nb слой (а); карты распределения элементов (б); электронные дифрактограммы фаз Nb_2Al (в), Nb_2C (г) и Nb (д)

Анализ электронных дифрактограмм (рис. 5.22в) показал формирование в данном слое интерметаллической фазы Nb_3Al с кубической кристаллической структурой (пространственная группа $R\bar{m}-3n$). Ниже данного слоя наблюдается металлический слой из ниобия (рис. 5.22а и 5.22г). Кроме того, включения мелкодисперсных частиц карбидной фазы Nb_2C наблюдались в интерметаллидном и ниобиевом слоях (рис. 5.22а и 5.22д).

Проанализировав данные о микроструктуре и фазовом составе реакционного слоя, был предложен следующий механизм его формирования, схематично представленный на рисунке 5.23.

1. Частичное разложение МАХ–фазы в процессе спекания ламинированного композита сопровождается выделением алюминия (преимущественно) из А–слоя МАХ–фазы. Это происходит за счёт более низкой энергии связи Al в А–слое МАХ–фазы по сравнению с Si. Данное заключение подтверждается, как результатами моделирования из первых принципов, представленного в разделе 3.4, так и результатами теоретических и экспериментальных работ других авторов по твёрдорастворным МАХ–фазам на основе $Ti_3(Si,Al)C_2$ [338, 339].

2. Обеднение А–слоя МАХ–фазы алюминием наряду с взаимной диффузией ниобия из металлического слоя в керамический слой обуславливают формирование силицидного слоя $(Ti,Nb)_5Si_3C_x$ согласно реакции (5.3).

3. Диффузия Al из керамического слоя в металлический слой приводит к формированию интерметаллидного слоя Nb_3Al/Nb_2Al со столбчатой микроструктурой на границе раздела керамика/металл. Примесь железа, присутствующая в керамическом слое, диффундируя в металлический слой приводит к росту столбчатых зёрен $Nb(Fe,Al)_2$, по видимому, одновременно с ростом зёрен Nb_2Al . Ввиду низкого содержания железа в керамическом слое, рост зёрен $Nb(Fe,Al)_2$ ограничивается, в результате чего образуется граница раздела, выше которой в интерметаллидном слое отсутствует железо и наблюдаются лишь столбчатые зёрна Nb_2Al . При этом скорость роста

интерметаллидного слоя контролируется диффузией алюминия через сформированный силицидный слой $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$. Предполагается, что силицидный слой снижает диффузию алюминия, что также наблюдалось в работе Бауэра и др. [340].

4. Диффузия кремния и титана из силицидного слоя протекает преимущественно по границам зёрен интерметаллидной фазы Nb_2Al . Ввиду крайне низкого предела растворимости Si в данной фазе, происходит выпадение силицидов $(\text{Nb,Ti})_5\text{Si}_3$ по границам и внутри столбчатых зёрен Nb_2Al . Стоит отметить, что силициды $(\text{Nb,Ti})_5\text{Si}_3$ не наблюдаются вблизи металлического слоя, что косвенно указывает на более позднюю (или медленную) диффузию кремния и титана к ниобиевому слою.

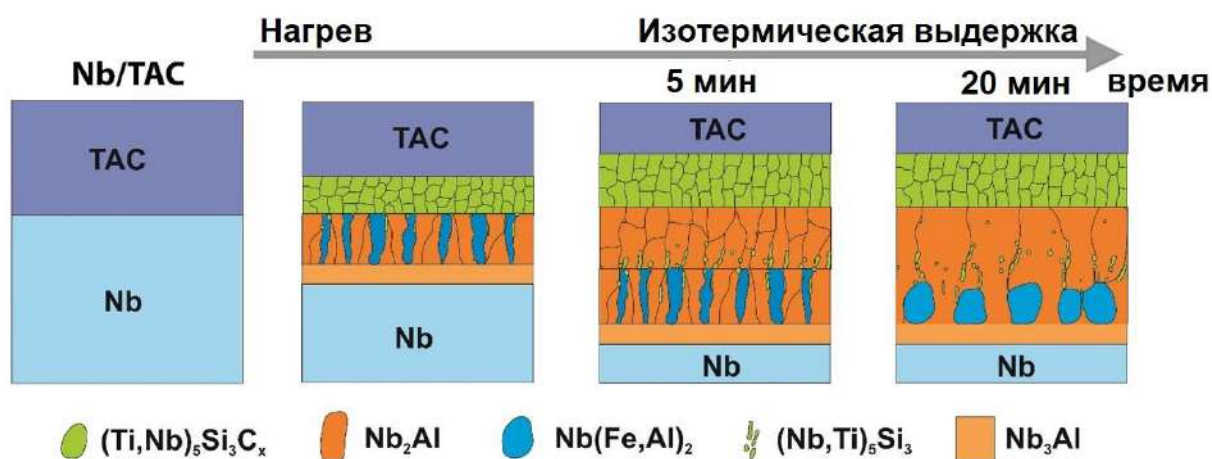


Рисунок 5.23 – Схематическая диаграмма формирования реакционного слоя в ламинированных металл-керамических композитах Nb/TAC в процессе искрового плазменного спекания

5.2.4 Механические свойства и деформационное поведение ламинированных композитов на основе $\text{Nb/Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$

Для исследования механических свойств проводилось измерение микротвёрдости по Виккерсу, предела прочности на изгиб, а также трещиностойкости ламинированных композитов Nb/TAC.

На рисунке 5.24 представлены результаты измерений микротвёрдости в поперечном сечении композита Nb/TAC–1/1. Хорошо видно, что значения

твёрдости значительно изменяются при переходе от металлического к керамическому слою. Средняя твёрдость керамических слоёв составляет 13,7 ГПа, металлических слоёв – 0,9 ГПа. Твёрдость металлических слоёв хорошо согласуется с литературными данными для чистого ниобия. Твёрдость керамических слоёв выше, чем для чистой МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, что обусловлено присутствием более твёрдых фаз TiC и Al_2O_3 , и обсуждалось подробно в разделе 3.2.3.

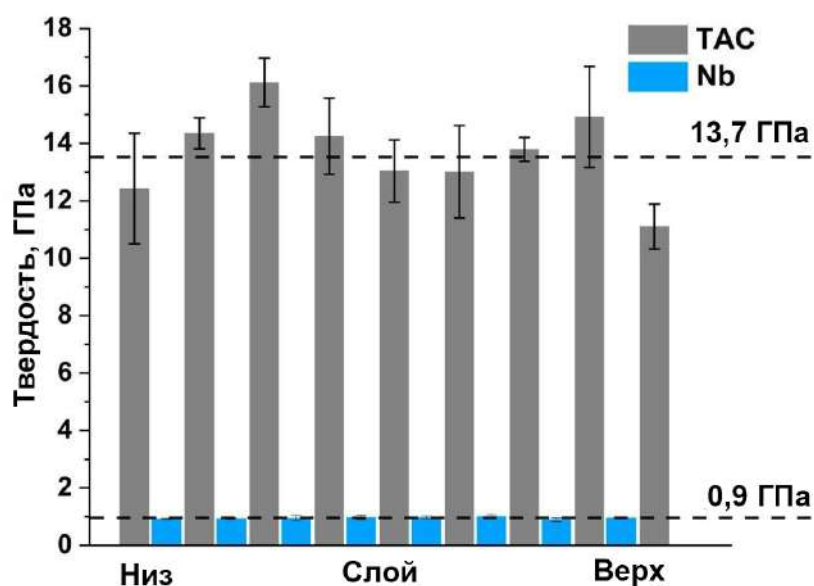


Рисунок 5.24 – Распределение твёрдости для композита Nb/TAC–1/1

Более детальное исследование твёрдости было проведено методом наноиндентирования и позволило проанализировать изменение твёрдости и модуля Юнга при переходе от металлического к керамическому слою (рис. 5.25). Анализ данных показал, что твёрдость при переходе от слоя Nb к слою TAC постепенно увеличивается с 1,5 до 17 ГПа. Данное изменение твёрдости обусловлено образованием в реакционном слое интерметаллидов Nb–Al с твёрдостью 7–10 ГПа [341, 342] и присутствием более твёрдых фаз $(Ti,Nb)_5Si_3$ с твёрдостью 12–17 ГПа [343, 344] и TiC вблизи границе раздела реакционного слоя и TAC (PC/TAC). Модуль упругости увеличивается от 105 ± 5 ГПа (слой Nb) до 400 ± 40 ГПа (TAC), что также хорошо коррелирует с микроструктурными и фазовыми изменениями вдоль реакционного слоя.

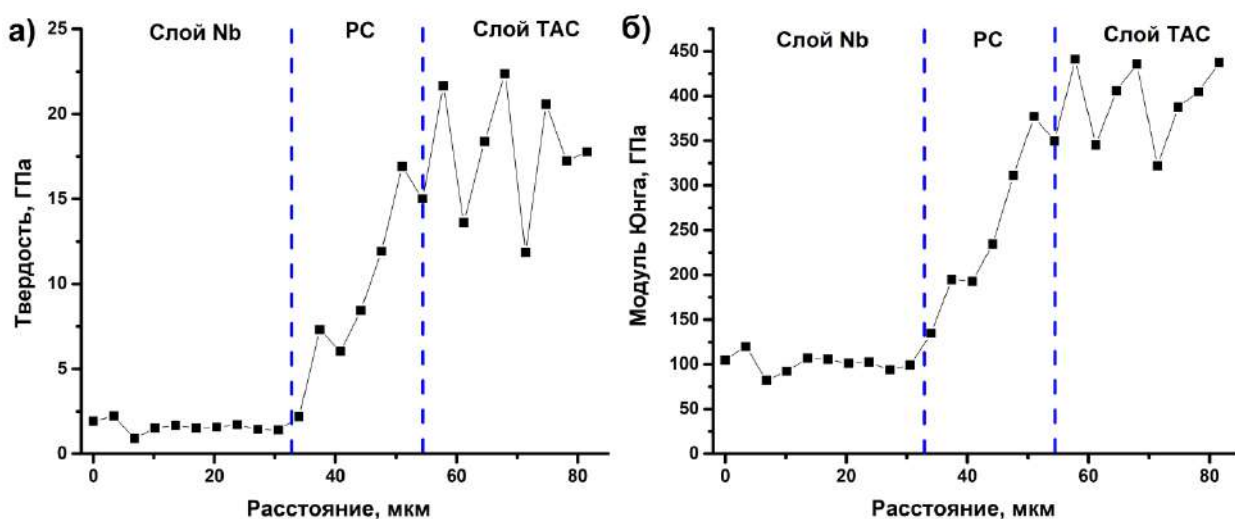


Рисунок 5.25 – Изменение нанотвёрдости (а) и модуля Юнга (б) от слоя Nb к слою ТАС в ламинированном композите Nb/ТАС1–1

Влияние архитектуры ламината на механические свойства композитов Nb/ТАС оценивалось путём измерения прочности при изгибе и трещиностойкости. Обобщённые результаты приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Механические свойства ламинированных металл-керамических композитов Nb/ТАС с различной архитектурой

Образец	Прочность на изгиб, МПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Работа разрушения, кДж/м ²
Nb/ТАС–1/1	350±20	10,2±0,4	7,5±0,3
Nb/ТАС–1/2	385±20	7,1±0,5	3,2±0,2
Nb/ТАС–1/3	410±30	6,0±0,3	2,1±0,2

Было установлено, что увеличение объёмного содержания Nb в ламинированных композитах приводит к снижению их прочности на изгиб и существенному увеличению трещиностойкости (рис. 5.26). Предел прочности на изгиб уменьшается от 410 МПа для композита Nb/ТАС–1/3 до 350 МПа – для композита Nb/ТАС–1/1. Кроме того, архитектура композитов оказывает существенное влияние на характер их разрушения (рис. 5.26а). Для композита с архитектурой 1/3 характерно наличие ярко выраженного пика на кривой «напряжение–деформация» после линейной части упругой деформации, что вызвано разрушением внешних слоёв на основе МАХ–фазы Ti₃Al(Si)C₂. Для ламинированного композита Nb/ТАС–1/2 пик на деформационной кривой менее выражен по сравнению с композитом Nb/ТАС–1/3. Для этого композита наблюдается ступенчатое разрушение, обусловленное последовательным

разрушением (образованием трещин) керамических слоёв ТАС. Стоит отметить, что после каждой ступени разупрочнения отмечается наличие некоторого плато на деформационной кривой, связанного с пластической деформацией слоёв ниобия. Поэтому из-за большего количества слоёв Nb кривая деформации композита Nb/ТАС–1/1 имеет профиль, близкий к профилю пластичных материалов. Резкого падения механических напряжений после образования первой трещины (разрушения внешнего керамического слоя) не наблюдается. На начальной стадии разрушения наблюдается постоянный рост напряжений в процессе деформирования композита, за которым следует длительное плато и монотонное снижение механических напряжений. По деформационной кривой можно судить о наличии ступенчатого разрушения для композита Nb/ТАС–1/1, что заметно по спадам напряжений на кривой деформирования.

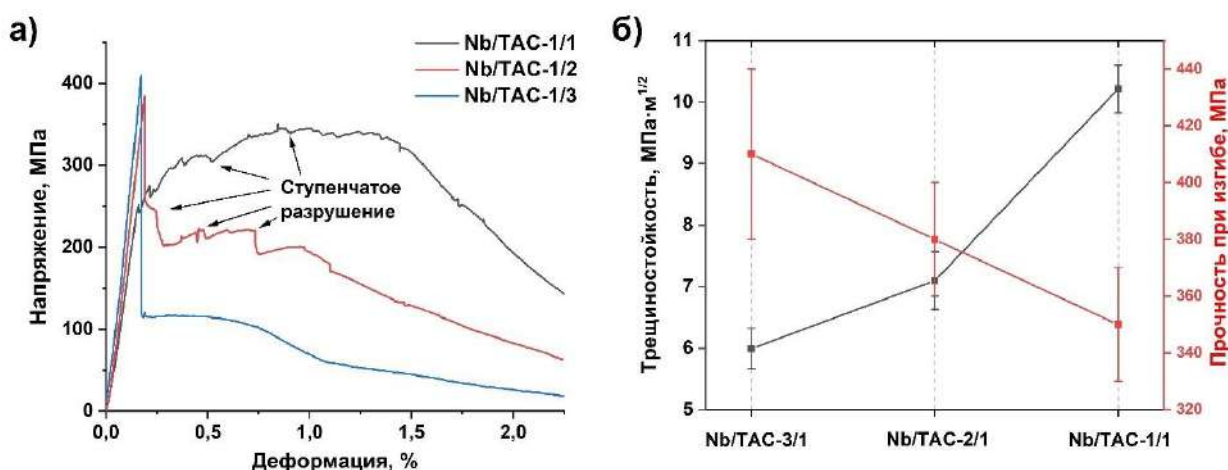


Рисунок 5.26 – Характерные кривые напряжения–деформации для ламинированных композитов Nb/ТАС при испытаниях на трёхточечный изгиб (а) и изменение вязкости разрушения в зависимости от архитектуры слоёв композитов (б)

Трещиностойкость композитов Nb/ТАС сильно зависит от архитектуры композитов (рис. 5.26б). Увеличение объёмной доли слоёв Nb приводит к увеличению трещиностойкости от 6 МПа·м^{1/2} для композита с архитектурой 1/3 до 10,2 МПа·м^{1/2} для композита с архитектурой 1/1. Относительно большие значения трещиностойкости достигаются за счёт комплексных механизмов упрочнения ламинированных композитов. Наличие большего количества

слоёв металла и керамики, а следовательно, и большего количества границ раздела (интерфейсов), затрудняет распространение трещин вследствие их разветвления и прогиба, а также расслоения слоёв в композитах (рис. 5.27). Фрактографические исследования показали явление множественного разветвления трещин в реакционном слое, образующее характерный «рисунок» в виде песочных часов (рис. 5.27г). Такой тип растрескивания вызван растягивающими латеральными напряжениями в слоях композита, возникающих в процессе испытаний. При образовании и дальнейшем раскрытии трещины в слое керамики на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, пластичный слой Nb препятствует распространению трещины в следующем слое керамики, при этом происходит множественное растрескивание реакционного слоя у вершин трещины (рис. 5.27г и 5.27д). Также, было отмечено преимущественное распространение трещин в направлении перпендикулярном реакционному слою, то есть вдоль границ столбчатых зёрен. Отклонение трещины происходит и в керамических слоях, где наблюдалось отклонение трещины на угол до 90 градусов (рис. 5.27е). Такое поведение трещин, связанное с микроструктурой и фазовым составом слоёв ТАС, способствует повышению общей вязкости и прочности композита при разрушении.

Описанные выше механизмы, повышающие трещиностойкость композитов, приводят к значительному повышению работы разрушения. Расчёты показали, что работа разрушения для композита с архитектурой 1/1 составила 7,5 кДж/м², в то время как для композита с архитектурой 1/3 – всего 2,1 кДж/м². Аналогичный результат для работы разрушения около 2 кДж/м² и предела прочности на изгиб 470 МПа наблюдался для ламинированных композитов Nb/HfB₂-SiC, полученных методом пленочного литья и последующего ИПС [345], для которого соотношение толщин керамического и металлического слоёв было близко к образцу Nb/ТАС-1/3. В то же время вязкость разрушения ламината Nb/HfB₂-SiC составила 14 МПа·м^{1/2}. Ламинированный композит Ti(Al)/B₄C, полученный в работе [346], имеет одинаковую толщину керамических и металлических слоёв, и по сравнению с

Nb/TAC–1/1, показал более низкую вязкость разрушения $\sim 9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и несколько большую прочность на изгиб $\sim 420 \text{ МПа}$. В целом, сравнительный анализ подобных металл-керамических ламинированных материалов показал относительно высокие механические свойства полученных композитов Nb/TAC и перспективность их применения в качестве конструкционных материалов.

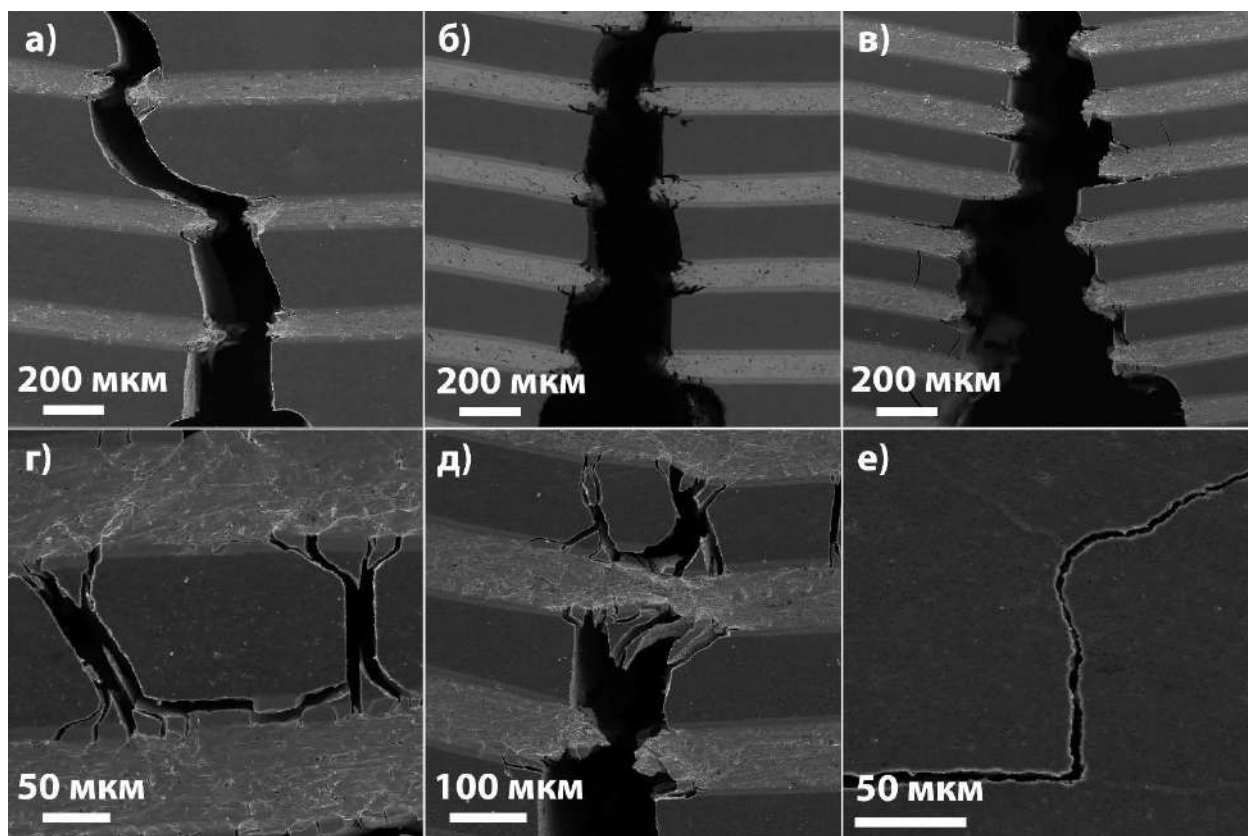


Рисунок 5.27 – СЭМ–изображения поверхностей разрушения ламинированных композитов Nb/TAC с архитектурой 1/3(а), 1/2 (б), 1/1 (в); распространение трещин в слоях TAC и PC (г); пластическая деформация и разрушение слоёв Nb (д); прогиб и разветвление трещин в слоях TAC (е)

Детальное рассмотрение деформационного поведения композитов позволило выявить ряд особенностей распространения трещин и их разрушения [347]. На рисунке 5.28а показаны две деформационные кривые для композитов Nb/TAC–1/1 (обозначенные как 1 и 2), испытанных до относительной деформации 1,6 и 2,3 %, соответственно. Из рисунка 5.28б видно, что в керамических слоях происходит образование многократных трещин, ориентированных под определёнными углами относительно композита, а также пластическая деформация металлических слоёв и

частичные деляминации на границах раздела. При этом разупрочнения композита не происходит, а трещины присутствуют только в керамических слоях ТАС и границах раздела реакционного слоя. С увеличением степени деформации композитов более 1,5–1,6 % наблюдается постепенное разупрочнение материала, сопровождающееся снижением прочности на изгиб до 130 МПа при 2,6 % относительной деформации. Разупрочнение происходит вследствие образования поверхностной трещины и её распространения вглубь материала, что приводит к разрыву части слоёв ниобия. Тем не менее, полного разрушения композита не происходит. Важным фактором, влияющим на распространения основной трещины, является пластическая деформация слоёв ниобия. Анализ многочисленных изображений распространения трещин показал, что образование многократных трещин в керамических слоях способствует значительно большей деформации слоёв ниобия без разрушения (рис. 5.28б и 5.28в).

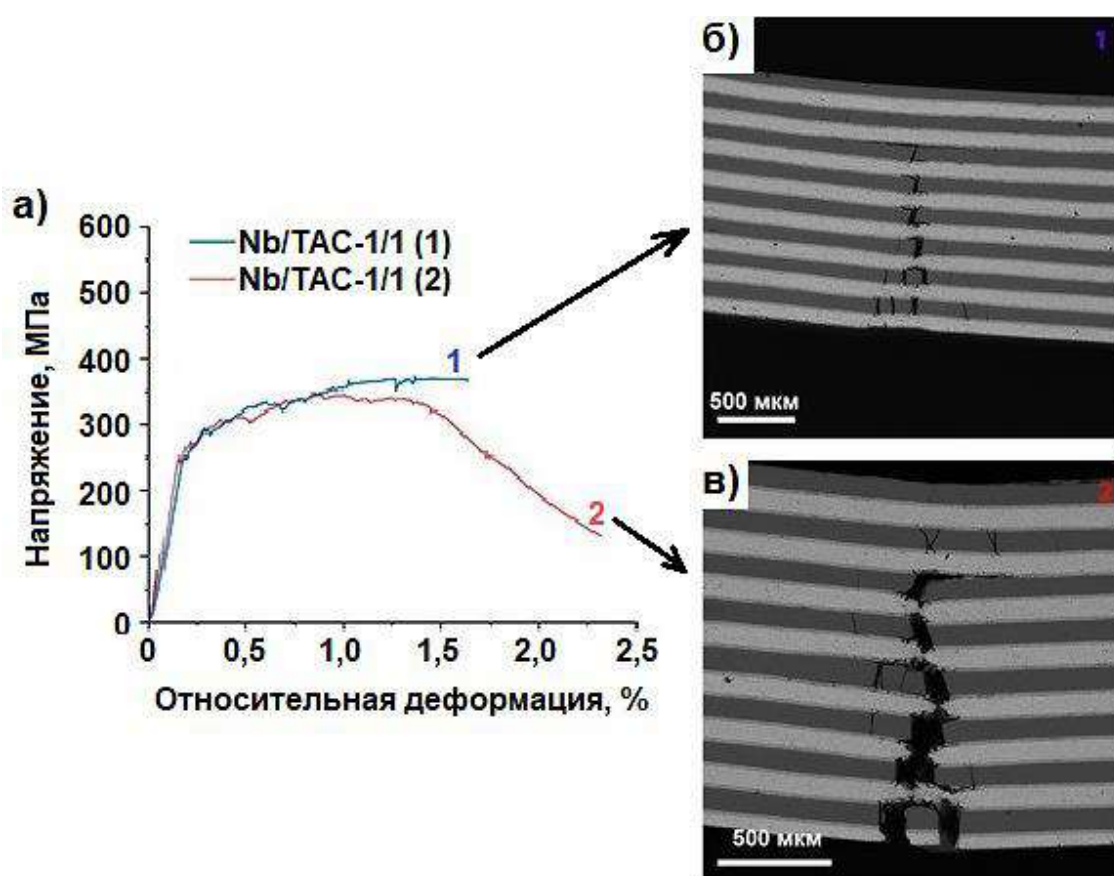


Рисунок 5.28 – Типичные деформационные кривые для ламинированного композита Nb/TAC–1/1 (а); СЭМ–изображения боковой поверхности композитов при относительных деформациях 1,6 % (б) и 2,3 % (в)

На рисунке 5.29а показана область распространения трещины в композите Nb/TAC–1/1, где наблюдается формирование шейки в пластичном слое Nb и расслоение на границах раздела слоёв. Можно заметить, что во время деформации трещина распространяется путём повторного зарождения в следующих керамических слоях TAC. На поверхности разрушения слоёв Nb наблюдается наличие характерного для вязкого разрушения ямочного рельефа (рис. 5.29б). При пластической деформации слоёв Nb наблюдается многократное растрескивание реакционного слоя (рис. 5.29). Подобные явления также были характерны для ламинированных композитов с металлическими слоями из тантала [348]. Расслоение в композите преимущественно наблюдалось вдоль границы реакционного слоя и керамического слоя TAC. Предполагается, что основной причиной растрескивания реакционного слоя и расслоения композитов является формирование в реакционном слое хрупкого силицидного слоя $(\text{Ti, Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$ вблизи керамического слоя TAC. Кроме того, распространение трещин в реакционном слое определяется в основном его столбчатой микроструктурой и формированием на границе столбчатых зёрен на основе Nb–Al более хрупких силицидных включений $(\text{Nb, Ti})_5\text{Si}_3$.

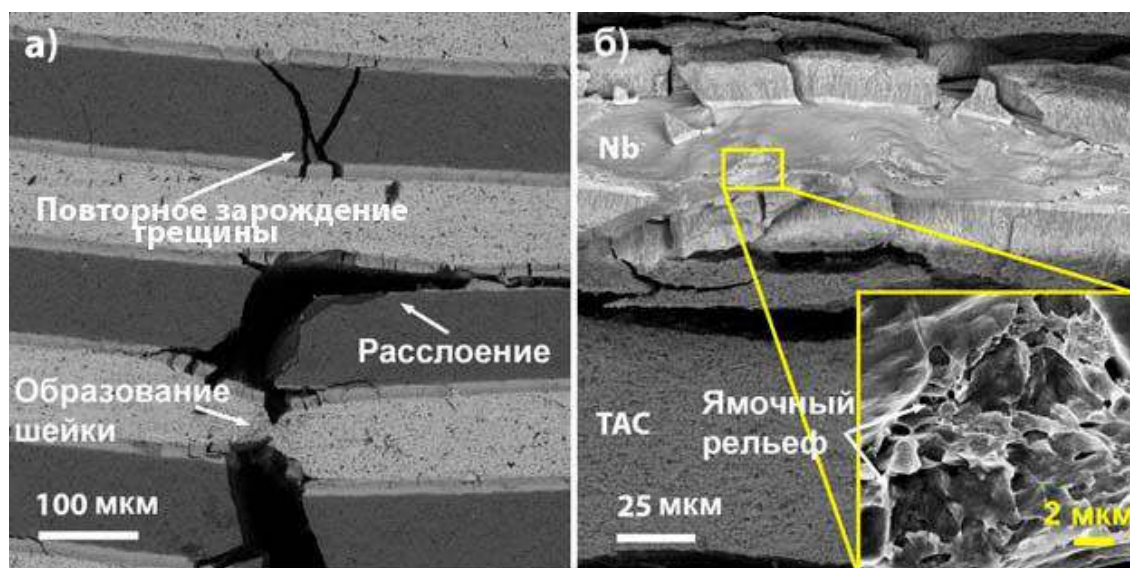


Рисунок 5.29 – СЭМ–изображения области распространения трещины в композите Nb/TAC–1/1 (а) и области пластической деформации слоёв ниобия в композитах (б)

Как было отмечено выше, существенный вклад в деформационное поведение ламинированных композитов оказывает формирование многократных трещин в керамическом слое. В случае большей доли металлической фазы и, соответственно, толщины керамических слоёв, образование многократных трещин является типичным для всех испытанных композитов. На рисунке 5.30 представлены сравнительные изображения боковой поверхности для композитов Nb/TAC-1/1 и Nb/TAC-1/3, в которых толщина керамического слоя отличается в ~ 3 раза. Из анализа изображений можно заметить, что в композите Nb/TAC-1/3 трещина распространяется преимущественно магистрально (туннельное распространение), формирования нескольких трещин наблюдалось лишь в единичных керамических слоях (рис. 5.30б).

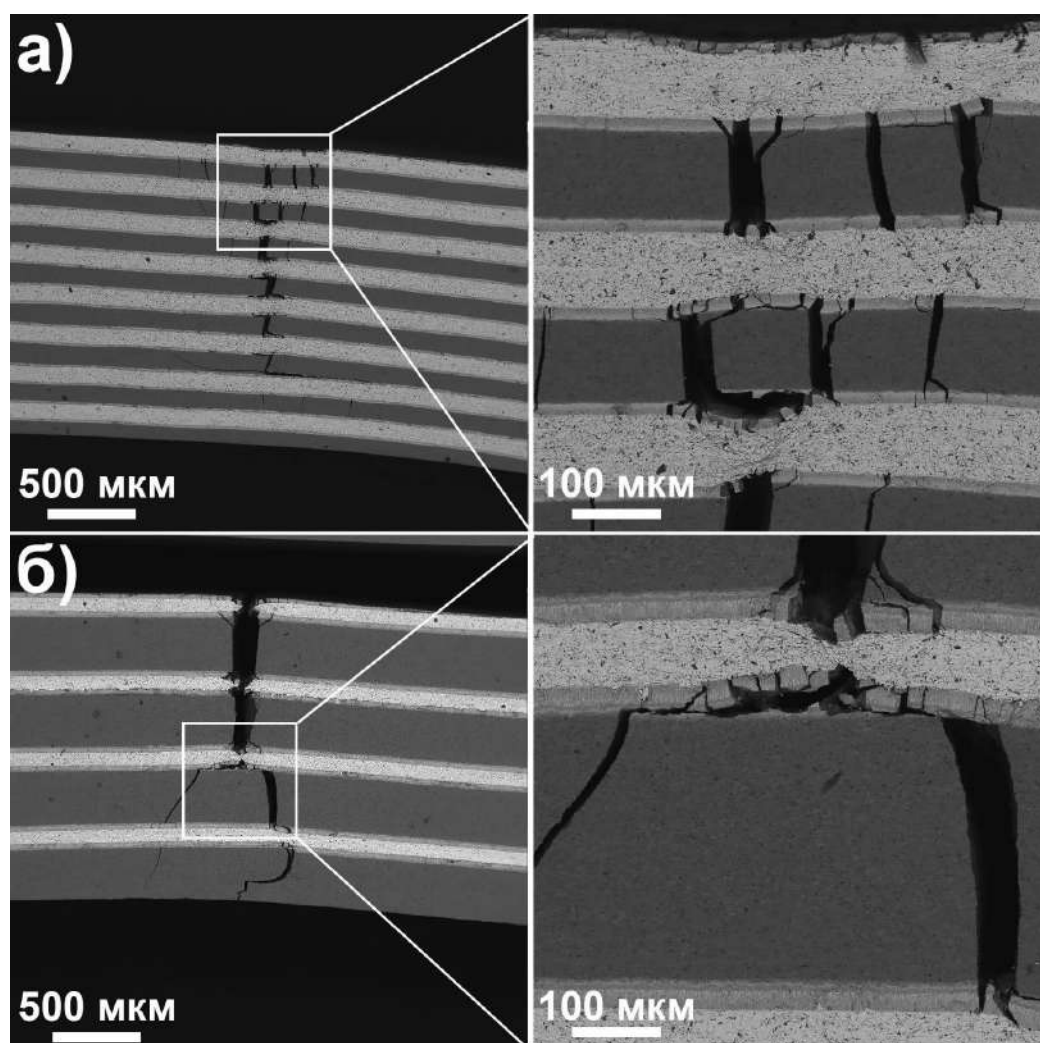


Рисунок 5.30 – СЭМ-изображения боковой поверхности композитов Nb/TAC-1/1 (а) и Nb/TAC-1/3 (б) после испытаний на трёхточечный изгиб

Для определения критических параметров разрушения ламинированных композитов были проведены расчёты предельной толщины керамического слоя, при которой будет наблюдаться хрупкое разрушение без образования многократных трещин в керамическом слое. Для рассмотрения действующих напряжений в ламинированных композитах можно рассмотреть модель, предложенную Huang и Zhang [349] (рис. 5.31).

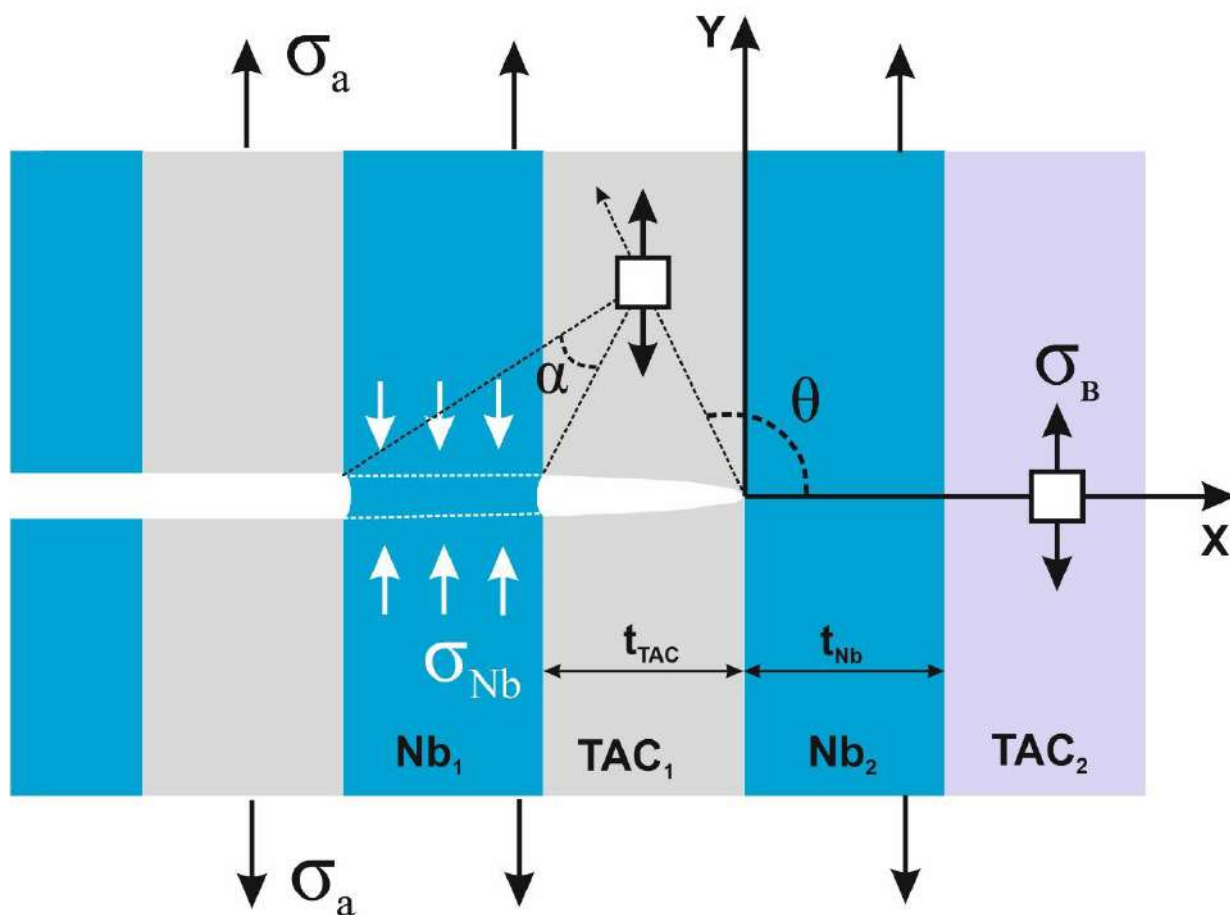


Рисунок 5.31 – Схематическое изображение формирования трещины и действующих напряжений в ламинированном композите Nb/TAC

В рассматриваемой модели содержатся две трещины: длинная предварительно сформированная трещина и повторно инициированная микротрещина, заключенная между двумя соседними металлическими слоями (Nb_1 и Nb_2). Предполагается, что пластичность металла ограничена плоскостью (шириной) трещины. Таким образом, допуская отсутствие упрочнения металлического слоя, по мере раскрытия трещины, в металлическом слое будут действовать сжимающие напряжения, направленные на закрытие трещины. Напряжения вблизи вершины трещины

можно оценить из решения задачи упругого разрушения с учётом напряжений, создаваемых неповрежденным, но пластически деформированным слоем металла на границах трещины. На основе модели Нwu [350] коэффициент интенсивности напряжений K можно выразить следующим образом:

$$K = K_a + K_b \quad (5.4)$$

где K_a – коэффициент интенсивности приложенных напряжений, K_b – вклад от напряжений в металлических слоях Nb (имеет отрицательный знак), σ_a – приложенное растягивающее напряжение.

Распространение одиночной туннельной трещины или многократных трещин могут быть инициированы под действием напряжений σ_T и σ_{MH} , соответственно:

$$\sigma_T = \frac{1}{t_{TAC}} \int_{t_{Nb}}^{t_{TAC/Nb}} \sigma_{yy}(x, y) dx = \frac{1}{t_{TAC}} \int_{t_{Nb}}^{t_{TAC/Nb}} \frac{K}{\sqrt{2\pi x}} dx \quad (5.5)$$

$$\sigma_{MH} = \frac{1}{t_{TAC}} \int_{-t_{TAC}}^0 \sigma_{yy}(x, y) dx = \frac{1}{t_{TAC}} \int_{-t_{TAC}}^0 \left[\frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{yy}(\theta) + \frac{\sigma_{Nb}}{\pi} (\alpha + \sin \alpha \cdot \cos \varphi) \right] dx \quad (5.6)$$

где:

$$f_{yy}(\theta) = \cos \frac{\theta}{2} \left[1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right], \theta = \arctan \frac{x}{y} \quad (5.7)$$

$$\alpha \left(\frac{t_{Nb}}{t_{TAC}}, \frac{y}{t_{TAC}}, \frac{x}{t_{TAC}} \right) = \arctan \left(\frac{\frac{t_{Nb}+1-\left|\frac{x}{t_{TAC}}\right|}{y}}{\frac{t_{TAC}}{t_{TAC}}} \right) - \arctan \left(\frac{1-\left|\frac{x}{t_{TAC}}\right|}{\frac{y}{t_{TAC}}} \right) \quad (5.8)$$

$$\varphi \left(\frac{t_{Nb}}{t_{TAC}}, \frac{y}{t_{TAC}}, \frac{x}{t_{TAC}} \right) = \arctan \left(\frac{\frac{t_{Nb}+1-\left|\frac{x}{t_{TAC}}\right|}{y}}{\frac{t_{TAC}}{t_{TAC}}} \right) + \arctan \left(\frac{1-\left|\frac{x}{t_{TAC}}\right|}{\frac{y}{t_{TAC}}} \right) \quad (5.9)$$

t_{Nb} и t_{TAC} – толщины слоёв Nb и TAC, соответственно. σ_{Nb} и σ_{TAC} – предельное напряжение в слоях Nb и TAC, соответственно. Перечисленные выше выражения указывают на то, что переход от одиночной туннельной трещины к многократному распространению трещин определяется следующим соотношением:

$$\sigma_T \leq \sigma_{MH} = \sigma_{TAC} \quad (5.10)$$

Переход к многократному формированию трещин зависит от ряда факторов, включающих соотношение толщин керамического и

металлического слоёв $\frac{t_{Nb}}{t_{TAC}}$ и соотношение предельного напряжения в металлическом слое Nb к предельному напряжению в композитном керамическом слое $\frac{\sigma_{Nb}}{\sigma_{TAC}}$. Таким образом, ламинированные композиты с различной объёмной долей керамической фазы и различным соотношением толщин $\frac{t_{Nb}}{t_{TAC}}$ имеют разный характер разрушения.

Анализ поверхностей разрушения показал значительное влияние соотношения толщины керамического и металлического слоя на формирование и распространение трещин в ламинированных композитах. Композиты с архитектурой 1/1 и 1/2 демонстрируют многократное растрескивание керамического слоя, в то время как композит 1/3 разрушается практически полностью хрупко. На основе работы Inoue и др. [351] можно вывести следующее выражение для определения критической толщины керамического слоя в ламинированных композитах с использованием упругопластической деформационной модели:

$$t_{TAC} \leq \frac{2\sqrt{3}K_{IC(TAC)}^2 \sigma_{0.2(Nb)}}{\sigma^3} = t_{кр} \quad (5.11)$$

Используя соотношение (5.11), были рассчитаны значения критической толщины керамического слоя. Рассчитанные значения представлены в таблице 5.6. Из анализа данных хорошо видно, что критическая толщина керамического слоя уменьшается с 397 до 247 мкм с увеличением критической нагрузки разрушения с 350 до 410 МПа, соответственно. Сравнение расчётных данных и данных о реальной толщине керамического слоя в ламинированных композитах, свидетельствует о превышении толщины керамического слоя в случае формирования композита с архитектурой 1/3. Наряду с наблюдаемыми характерными разрушениями композитов, можно заключить, что переход от вязкого разрушения с образованием многократных трещин в керамическом слое к преимущественно хрупкому разрушению с образованием сквозной трещины происходит при соотношении толщин керамического и металлического слоя более 2/1.

Таблица 5.6 – Рассчитанные значения критической толщины керамического слоя для ламинированных композитов Nb/ТАС с различной архитектурой

Композит	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	$\sigma_{0.2}$ (Nb), МПа	σ , МПа	$t_{кр}$, мкм	$t_{ТАС}$, мкм
Nb/ТАС–1/1	5,4	207	350	397	95
Nb/ТАС–1/2			385	298	185
Nb/ТАС–1/3			410	247	300

Для оценки предельной толщины керамического слоя были построены и аппроксимированы графики зависимости критической толщины и реальной толщины керамического слоя ТАС от предела прочности ламинированных композитов (рис. 5.32).

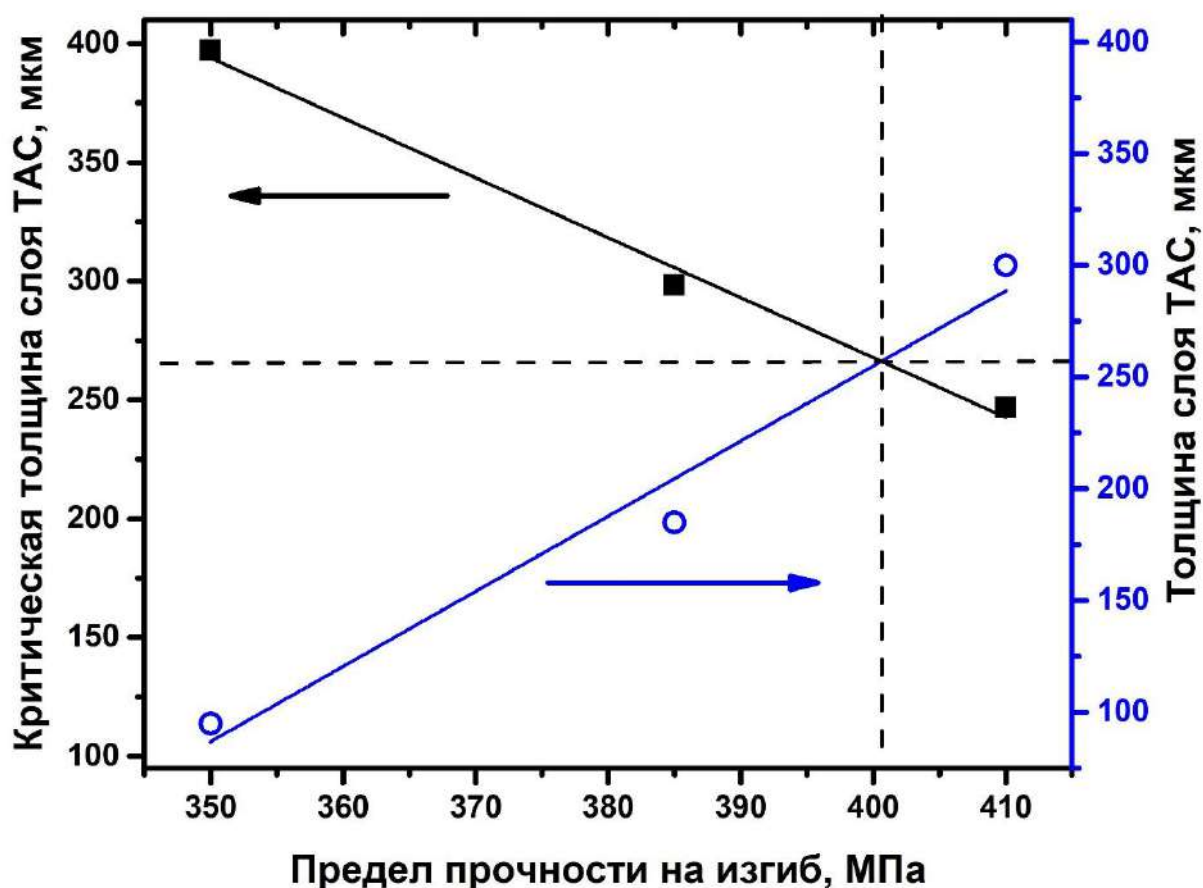


Рисунок 5.32 – Зависимость критической (расчётной) и экспериментальной толщин керамического слоя от предела прочности при изгибе ламинированных композитов Nb/ТАС

На основе полученных данных была определена критическая толщина керамического слоя, которая составила ~265 мкм. Полученный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными. Таким образом, применяя указанный подход можно проводить оценку критической толщины керамического слоя в ламинированных металл-керамических композитах с

целью проектирования архитектуры материала, обеспечивающей повышенную трещиностойкость и степень деформации при изгибе за счёт образования многократных трещин в керамическом слое.

5.2.5 Высокотемпературное окисление композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ и ламинированных композитов на основе $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$

В предыдущих разделах было описано и экспериментально показано, что повышение механических характеристик при сохранении высокой стойкости к окислению возможно за счёт применения различных подходов, включающих упрочнения частицами вторичных фаз, текстурирования, твёрдорастворного упрочнения и формирования ламинированных композитов. Последние, на примере композитов Nb/TAC , позволяют значительно повысить трещиностойкость материалов на основе МАХ–фаз и перейти от хрупкого механизма разрушения к вязкому. Другой важной характеристикой для применения в качестве высокотемпературного материала является его коррозионная стойкость. Ввиду этого в настоящем разделе приводятся результаты исследования высокотемпературной коррозии на воздухе в диапазоне температур (800–1300 °С) ламинированных композитов Nb/TAC , полученных из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ и металлических фольг методом ИПС.

5.2.5.1 Эволюция реакционного слоя в ламинированных композитах при высокотемпературном воздействии при испытаниях на окисление

На рисунке 5.33 приведены измеренные по данным сканирующей электронной микроскопии толщины реакционных слоёв в ламинированных композитах Nb/TAC , подвергнутых высокотемпературному окислению на воздухе. Для испытаний использовались образцы с архитектурой слоёв 1/2 ($Nb/TAC-1/2$), подробнее о методике испытаний см. в разделе 2.8.5. Анализ

изменений проводился во внутренних реакционных слоях, не взаимодействовавших с кислородом, для оценки термической стабильности реакционного слоя. Начальная толщина реакционного слоя в ламинированных композитах до высокотемпературных испытаний составляла $17,0 \pm 1,5$ мкм. Анализ данных после высокотемпературных испытаний показал, что толщина реакционного слоя составляет в среднем ~ 17 – 18 мкм во всём исследованном диапазоне температур от 800 до 1200 °С, что соответствует толщине реакционного слоя в исходном образце. Таким образом, было установлено, что при спекании прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС) и металлических фольг из Nb, формируется термодинамически стабильный реакционный слой, устойчивый в диапазоне температур от 800 до 1200 °С.

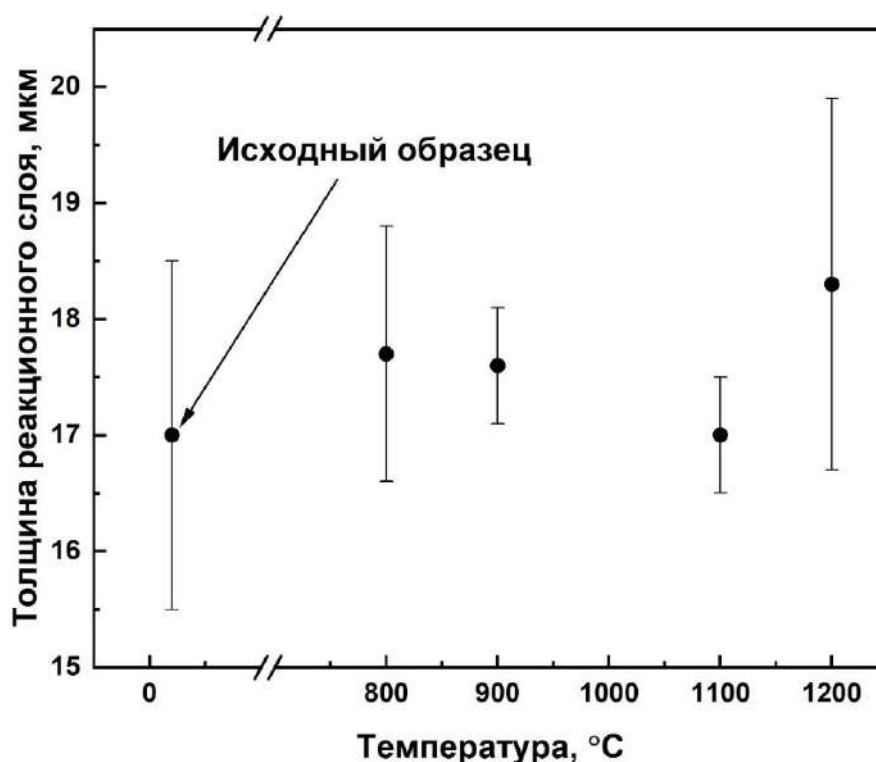


Рисунок 5.33 – Толщины реакционных слоёв в ламинированных композитах Nb/ТАС в исходном состоянии и подвергнутых высокотемпературному воздействию при различной температуре окисления на воздухе в течение 2 ч

Высокотемпературное воздействие хотя и не приводит к увеличению толщины реакционного слоя в композитах, но оказывает влияние на его микроструктуру, что выражается в росте зёрен при температуре 1200 °С (рис. 5.34). В исходном образце композита Nb/ТАС наблюдаются столбчатые

зёрна на основе интерметаллидных фаз Nb–Al со средней шириной 0,9 мкм и высотой 8 мкм. Повышение температуры до 1100 °С приводит к незначительному изменению размеров столбчатых зёрен (рис. 5.34а и 5.34б). Однако при повышении температуры до 1200 °С средняя ширина и высота столбчатых зёрен увеличивается до 1,3 мкм и уменьшается до 5 мкм, соответственно (рис. 5.34в).

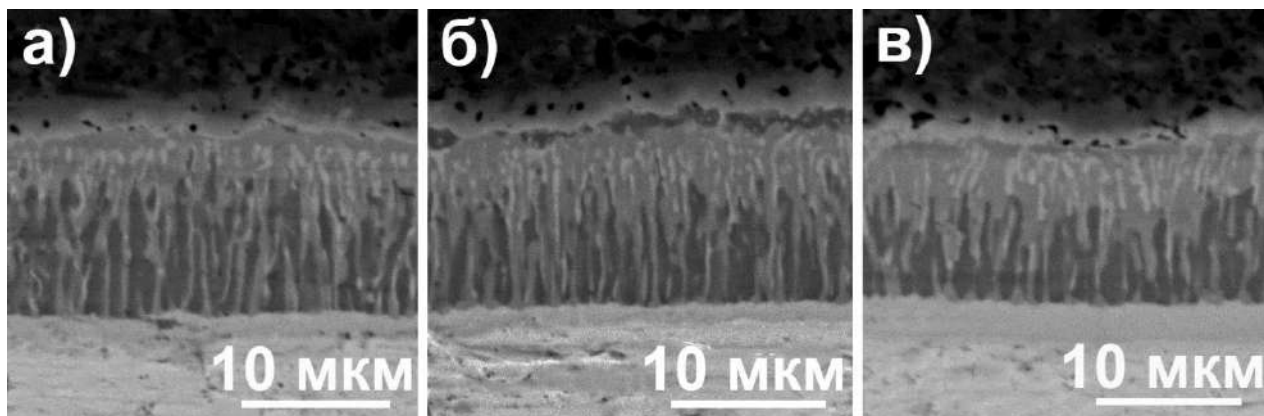


Рисунок 5.34 – Типичные СЭМ–изображения реакционных слоёв ламинированных композитов Nb/TiAlC, окисленных при 800 (а), 1100 (б) и 1200 °С (в)

5.2.5.2 Влияние температуры на коррозионную стойкость металл-керамических композитов Nb/Ti₃Al(Si)C₂

На рисунке 5.35 приведены зависимости изменения удельного привеса образцов ламинированных композитов Nb/TiAlC, подвергнутых окислению на воздухе при различных температурах [352]. Стойкость композитов к окислению была проанализирована путём сравнения их удельных привесов со значениями образцов из композитов на основе TiAlC без добавления слоёв ниобия. Видно, что керамические образцы TiAlC показали более высокую стойкость к окислению во всём диапазоне температур окисления. При температурах 1200 и 1300 °С значения удельных привесов в 8 и 11 раз меньше, соответственно, в сравнении со значениями для металл-керамических образцов Nb/TiAlC. Анализ изменения значений коррозионных привесов свидетельствует о высокой стойкости к окислению композитов TiAlC вплоть до 1300 °С. При этом удельный привес окисленных образцов при температуре

800 °С практически отсутствует. С увеличением температуры до 1300 °С удельный привес увеличивается до 2 мг/см². Необходимо отметить, что удельные привесы для композитов ТАС имеют схожие значения, которые наблюдались для чистых МАХ–фаз Ti₃AlC₂ [160, 163].

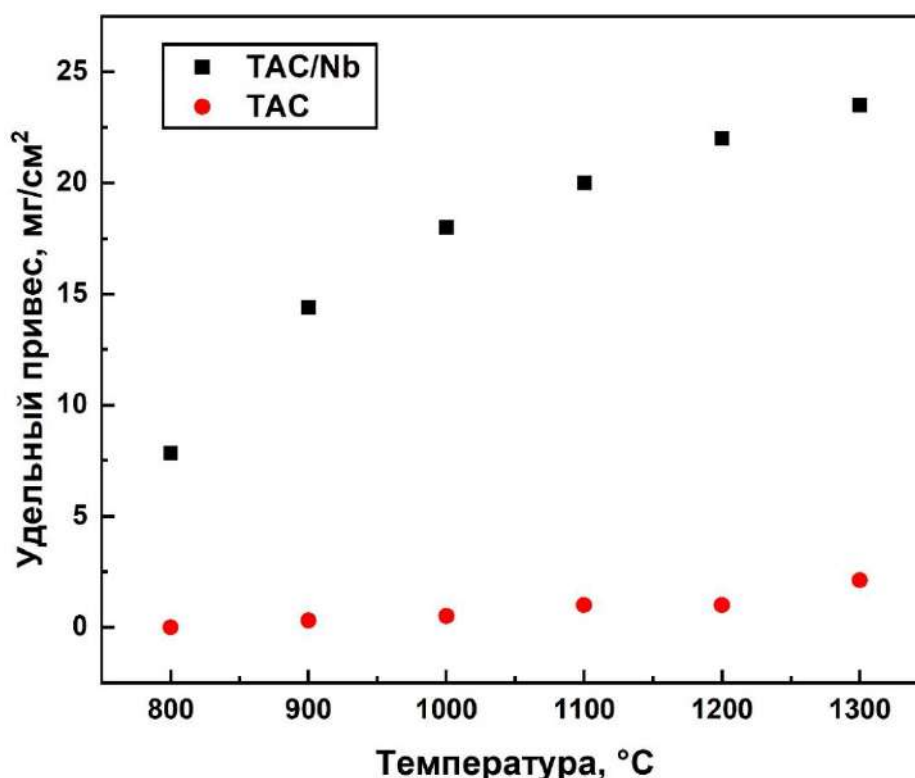


Рисунок 5.35 – Удельные привесы ламинированных металл-керамических композитов Nb/ТАС и керамики ТАС после окисления на воздухе при различных температурах в течение 2 ч

Добавление металлических слоёв Nb оказывает значительное влияние на стойкость к окислению композитов Nb/ТАС. Значение удельного коррозионного привеса увеличивается от 7,6 до 23 мг/см² с увеличением температуры окисления от 800 до 1300 °С, соответственно. Визуальный контроль и анализ данных микроструктуры окисленных образцов свидетельствуют о том, что основной вклад в увеличение удельного привеса оказывает окисление ниобиевых слоёв на боковой поверхности образцов. Известно, что ниобий обладает относительно низкой стойкостью к окислению и обычно демонстрирует линейную кинетику окисления в диапазоне температур от 600 до 800 °С за счёт образования фазы NbO₂ [353, 354]. При более высоких температурах кинетика окисления обычно также описывается

линейной зависимостью, поэтому удельный привес может увеличиваться более чем в 5 раз при изменении температуры окисления с 800 до 1200 °С [355]. В настоящей работе увеличение удельного привеса с повышением температуры менее значительно из-за того, что доля слоёв Nb в композитах не превышала 30 об. % (архитектура композитов 1/2). Кроме того, более сложный механизм окисления многослойных структур, связанный с ростом слоя оксида ниобия между керамическими слоями, также оказывает влияние на кинетику окисления и будет обсужден далее.

5.2.5.3 Фазовый состав и микроструктура ламинированных металл-керамических композитов после высокотемпературного окисления

Для определения фазового состава окисленных образцов был проведён рентгеноструктурный анализ для образцов однородных композитов ТАС и для ламинированных металл-керамических композитов Nb/ТАС. На рисунке 5.36 представлены дифрактограммы монолитных образцов композитов ТАС после высокотемпературного окисления на воздухе в течение 2 ч. Было обнаружено, что в результате окисления образуются фазы α -Al₂O₃ с ромбоэдрической структурой и r-TiO₂ (рутил) с тетрагональной кристаллической решеткой. Также наблюдаются рефлексы МАХ-фазы Ti₃Al(Si)C₂ и кубической фазы TiC, относящиеся к неокисленному керамическому слою. При увеличении температуры окисления с 800 до 1300 °С интенсивность рефлексов оксидных фаз становится выше, что свидетельствует об увеличении толщины оксидного слоя. Образование оксидов TiO₂ и Al₂O₃ при окислении на воздухе композитов Ti₃Al(Si)C₂ в диапазоне температур от 1100 до 1300 °С также наблюдалось в работах [356, 357]. Однако, наряду с этими фазами, в композитах ТАС, полученных из прекерамической бумаги и окисленных при 1300 °С в течение 5 ч, наблюдалось образование фазы Al₂TiO₅ (см. раздел 4.1.3). Отсутствие фазы Al₂TiO₅ в данных экспериментах можно объяснить меньшим временем окисления.

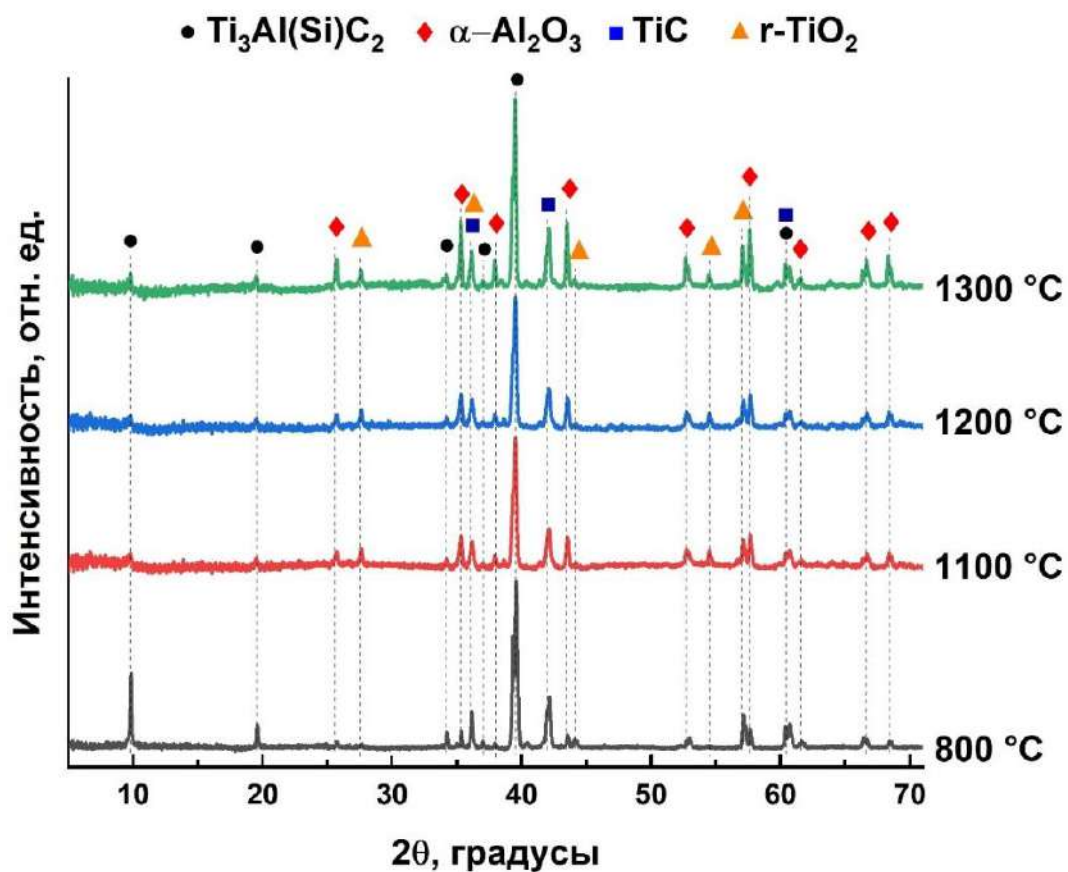


Рисунок 5.36 – Дифрактограммы монолитного композита ТАС, полученного из прекерамической бумаги, после высокотемпературного окисления на воздухе в течение 2 ч

На рисунке 5.37 представлены дифрактограммы ламинированных композитов Nb/ТАС после окисления на воздухе в диапазоне температур от 800 до 1300 °C в течение 2 ч. Как и в случае образцов композитов ТАС, после окисления при температуре 800 °C образуются оксидные фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $r\text{-TiO}_2$. Рефлексов фазы Nb не наблюдается ввиду недостаточной глубины проникновения рентгеновского излучения через внешний керамический слой толщиной 200–300 мкм. Однако для образца, окисленного при 900 °C, наблюдается появление оксидной фазы $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Это свидетельствует о частичном расслаивании/растрескивании образца, что дополнительно подтвердилось анализом СЭМ–изображений образцов после окисления (представлены ниже). Увеличение температуры до 1100 °C не приводит к изменению фазового состава образующихся оксидных слоёв. При более высоких температурах наблюдается появление оксидной фазы Al_2TiO_5 с орторомбической структурой. Кроме этого, фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и TiC от

неокисленного керамического слоя ТАС не были обнаружены при температурах 1200 и 1300 °С, что указывает на увеличение толщины внешнего оксидного слоя с повышением температуры окисления.

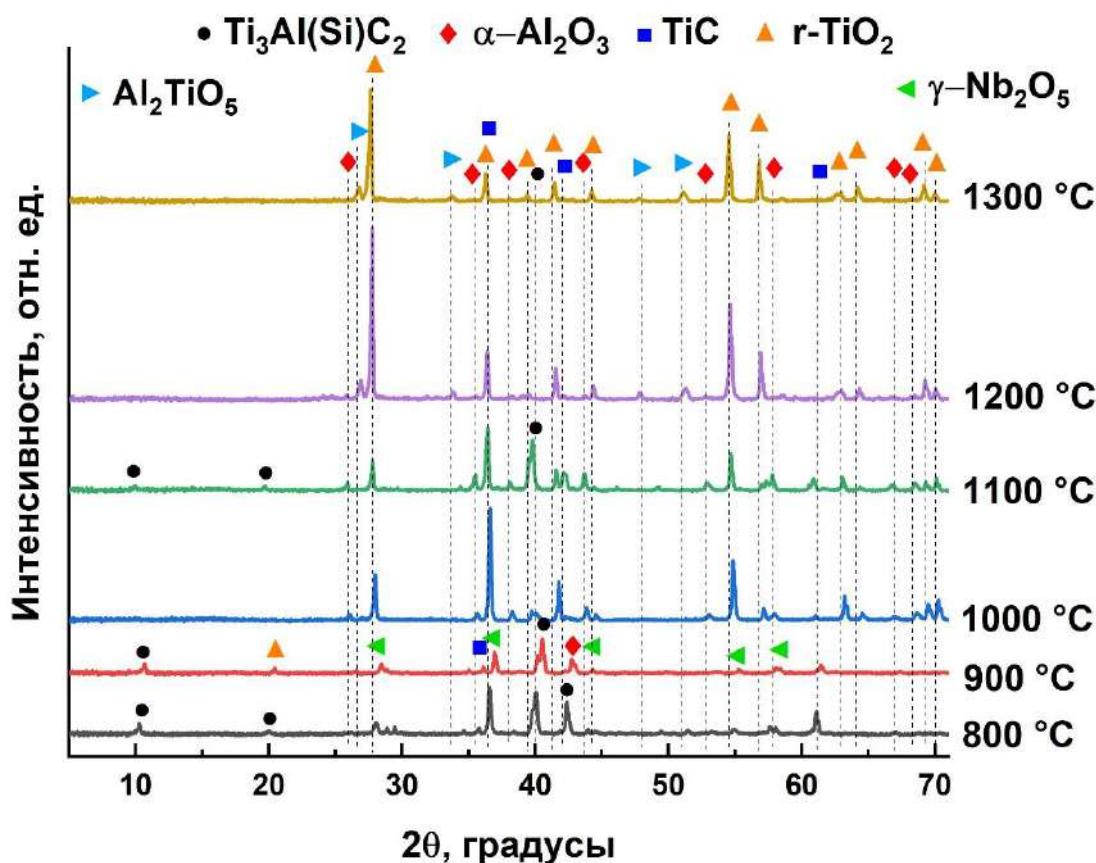


Рисунок 5.37– Дифрактограммы ламинированных композитов Nb/ТАС после высокотемпературного окисления на воздухе в течение 2 ч

На рисунке 5.38 показаны типичные СЭМ–изображения поперечных шлифов образцов композитов ТАС после окисления. Видно, что толщина внешних оксидных слоёв $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, образующихся при температурах окисления ниже 1200 °С, очень мала. Она составляет порядка нескольких сотен нм для образца, окисленного при 1100 °С (рис. 5.38а). Толщина оксидного слоя увеличивается до ~ 3 мкм с повышением температуры окисления до 1300 °С (рис. 5.38в). Измеренные толщины оксидных слоёв хорошо согласуются с данными по удельным привесам образцов.

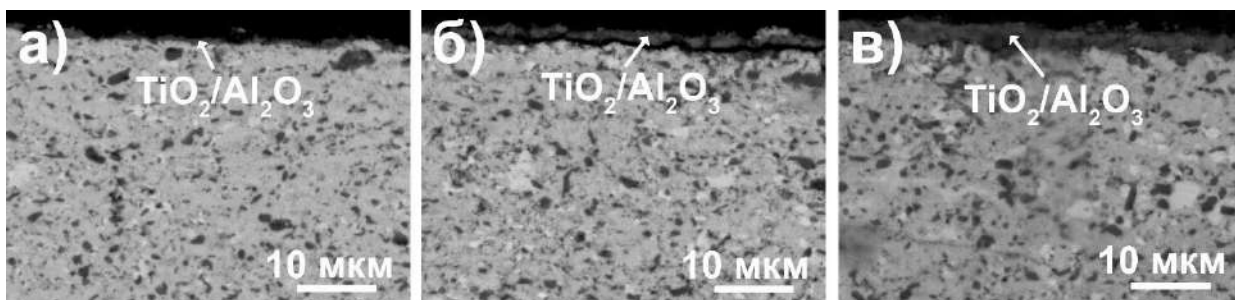


Рисунок 5.38 – СЭМ–изображения поперечных шлифов керамических образцов композитов ТАС после высокотемпературного окисления при различных температурах в течение 2 ч: 1100 (а), 1200 (б) и 1300 °С (в)

Оксидные слои, сформировавшиеся на поверхности ламинированных металл-керамических композитов Nb/ТАС приведены на рисунке 5.39. Они демонстрируют аналогичную структуру оксидных слоёв $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, образующихся на поверхности внешнего керамического слоя ТАС при температурах ниже 1200 °С.

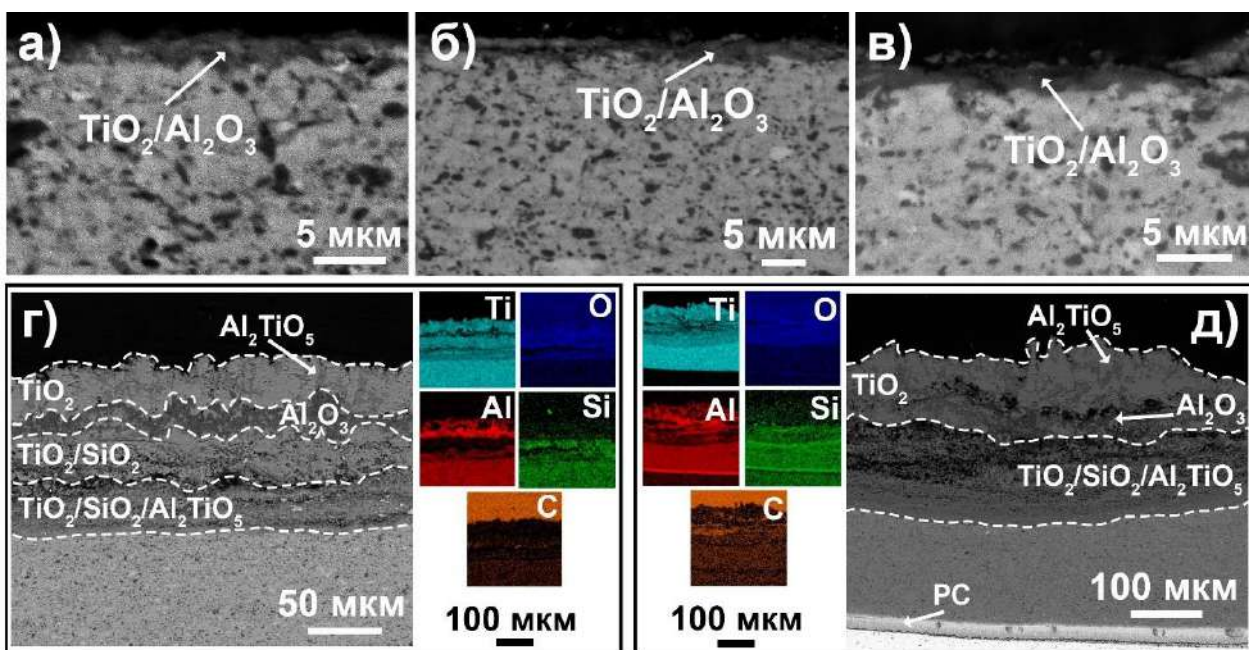


Рисунок 5.39 – СЭМ–изображения поперечных шлифов и соответствующие карты распределений элементов для ламинированных композитов Nb/ТАС после окисления на воздухе в течение 2 ч при различных температурах: 800 (а), 900 (б), 1100 (в), 1200 (г) и 1300 °С (д)

Средняя толщина оксидных слоёв увеличивается с 1,5 до 2,5 мкм при повышении температуры окисления с 800 до 1100 °С, соответственно (рис. 5.39а–5.39в). Несмотря на несколько большую толщину оксидного слоя по сравнению с монолитными образцами композитов ТАС, на поверхности образцов Nb/ТАС образуется непрерывный защитный слой, обеспечивающий

их высокую стойкость к окислению. Это также подтверждает, что значительно больший удельный привес ламинированных композитов обусловлен боковым окислением слоёв ниобия.

Повышение температуры окисления до 1200 и 1300 °С приводит к образованию сложного многослойного оксидного слоя, состоящего из внешних слоёв $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{TiO}_5$, прерывистого Al_2O_3 и пористого $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ (рис. 5.39г и 5.39д). Аналогичные микроструктуры оксидных слоёв обычно наблюдаются для МАХ–фазы $\text{Ti}_3(\text{Si},\text{Al})\text{C}_2$ с низким содержанием Al [358, 359]. Средняя толщина оксидных слоёв составила 110 и 230 мкм для образцов, окисленных при 1200 и 1300 °С, соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о низкой стойкости к окислению металл-керамических композитов Nb/ТАС в диапазоне температур от 1200 до 1300 °С. Возможной причиной является недостаточное количество алюминия, диффундирующего к внешней поверхности, для формирования плотного и непрерывного слоя оксида алюминия. Содержание алюминия в МАХ–фазе может быть снижено за счёт образования реакционного слоя, состоящего в основном из интерметаллических соединений Nb–Al (рис. 5.34). Другой причиной могут быть микронапряжения, возникающие в керамических слоях ТАС при окислении боковой поверхности и росте оксидного слоя Nb_2O_5 . В этом случае напряжения могут вызывать локальные нарушения сплошности формирующегося оксидного слоя и привести к ускоренному окислению внешнего слоя ТАС.

5.2.5.4 Окисление металлических слоёв и механизм разрушения металл-керамических композитов Nb/Ti₃Al(Si)C₂

По данным СЭМ–изображений (рис. 5.39) и результатам измерения элементного состава (табл. 5.7), выявлено, что на боковых поверхностях металл-керамических композитов в процессе окисления образуется оксидный слой из Nb_2O_5 , который растёт вдоль металлических слоёв ниобия. Известно,

что при высокотемпературном окислении фазовое превращение $\text{Nb} \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5$ приводит к значительному объёмному расширению (в $\sim 2,5$ раза) [360]. В результате этого растущий слой оксида ниобия подвергается воздействию поперечных сжимающих напряжений, создаваемых керамическими слоями ТАС. Следовательно, под действием этих напряжений растущий слой Nb_2O_5 может растрескиваться при достижении определённой толщины (рис. 5.40а). Этому также способствует относительно высокая хрупкость оксида Nb_2O_5 [361]. В процессе окисления и роста оксидного слоя также возникают поперечные растягивающие напряжения в слоях Nb. Это приводит к локальному расширению всей многослойной системы, вызывая пластическую деформацию слоёв Nb, что хорошо видно по утолщению слоёв ниобия вблизи оксида Nb_2O_5 (рис. 5.40в и 5.40д).

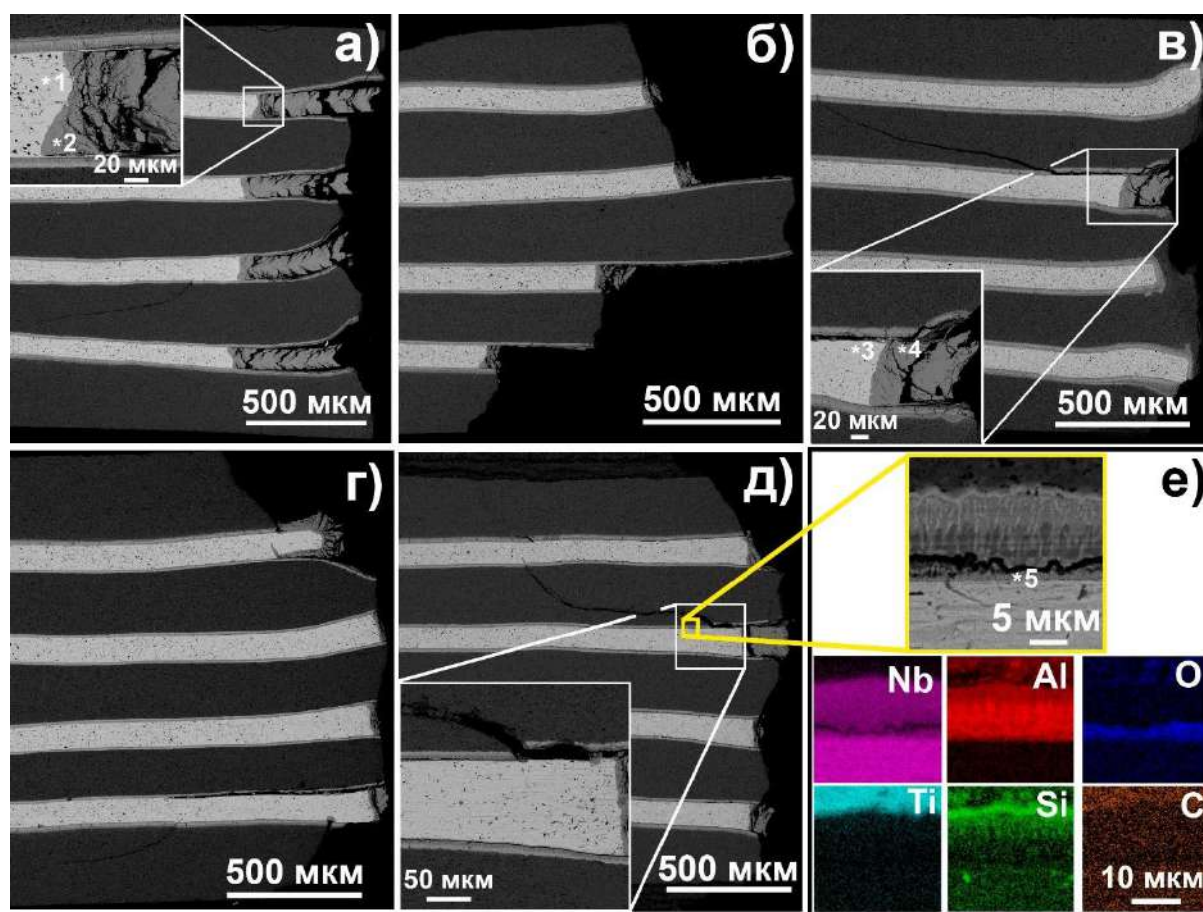


Рисунок 5.40 – Типичные СЭМ–изображения поперечных шлифов образцов композитов Nb/ТАС после окисления в течение 2 ч при температуре: 800 (а), 900 (б), 1000 (в), 1100 (г) и 1200 °С (д); СЭМ–изображение и ЭДС карты распределения элементов в реакционном слое, выделенной области (е)

Дальнейшее окисление и рост оксида ниобия могут привести к релаксации напряжений, возникающих в керамических слоях ТАС, путём расслаивания композита на границе раздела Nb/PC или PC/ТАС, и растрескивания керамических слоёв (рис. 5.40 и 5.41). Последнее происходит за счёт образования трещин на границах раздела, так как керамические слои подвергаются локальным сжимающим напряжениям из-за роста Nb₂O₅.

Таблица 5.7 – Элементный состав в выделенных точках на рисунке 5.40 для образцов композитов Nb/ТАС после высокотемпературного окисления

Температура окисления, °С	Точка	O, ат. %	Nb, ат. %	Al, ат. %	Si, ат. %
800 (а)	1	19	81	–	–
	2	68	32	–	–
1000 (в)	3	–	100	–	–
	4	68	32	–	–
1200 (е)	5	49	30	20	1

Расслаивание и растрескивание керамических слоёв ТАС может усиливаться при охлаждении ламинированных композитов, что особенно характерно для образцов, окисленных при температурах выше 1000 °С. Видно, что композиты, окисленные при 1000–1300 °С, имеют области, где реакционный слой отслаивается от металлического слоя Nb, но значительного окисления слоёв Nb в этих областях не наблюдается (рис. 5.40в–5.40д и рис. 5.41б–5.41д).

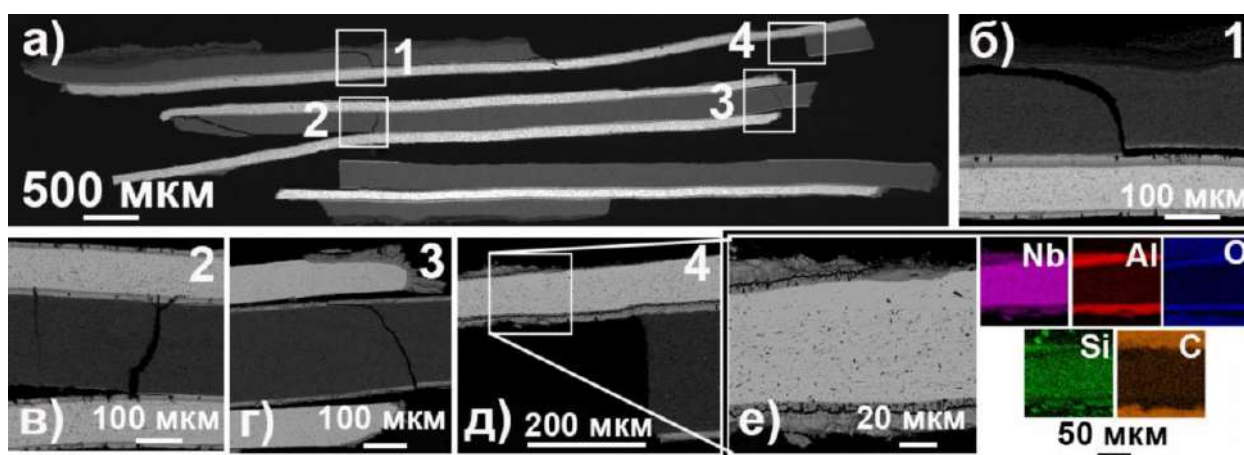


Рисунок 5.41 – Типичные СЭМ–изображения поперечных шлифов образцов композитов Nb/ТАС после окисления при температуре 1300 °С в течение 2 ч: общий вид (а); увеличенные области, указанные на рисунке 5.41а (б–е); СЭМ изображение и соответствующие ЭДС карты распределений элементов в увеличенной области на рисунке 5.41д (е)

Анализ СЭМ-изображений на рисунках 5.40е и 5.41е, а также данные элементного состава показали, что на границе раздела Nb/PC наблюдается частичное окисление слоя Nb₃Al. В результате окисления образуется пористый оксидный слой Nb₂O₅+Al₂O₃ толщиной ~1 мкм. Трещины распространяются вглубь композита по границам столбчатых зёрен реакционного слоя. Более того, композит, окисленный при 1300 °С, имеет полностью разделённые друг от друга слои, в то время как металлические слои Nb остаются в основном неокисленными и пластичными (рис. 5.41а). Эти факторы указывают на то, что расслаивание ламинированных композитов происходит в основном в процессе охлаждения. Известно, что коэффициент теплового расширения Nb₂O₅ ($5,3-5,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [362]) значительно ниже, чем для чистого Nb ($7,1-8,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [363]) и Ti₃AlC₂ ($6,7-10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [112]) в интервале температур от 20 до 1000 °С. При охлаждении большое несоответствие теплового сжатия между слоями Nb₂O₅, неокисленного Nb и керамики ТАС приводит к ещё большему увеличению напряжений между ними [362]. Таким образом, релаксация этих напряжений приводит к расслаиванию композита и растрескиванию керамических слоёв.

Образование трещин в основном происходит в отдельных слоях керамических слоях ТАС, то есть трещина зарождается и распространяется до реакционного слоя, после чего её рост или переход в следующий слой прекращается. Соответственно, ниобиевые слои могут ограничивать распространение трещин за счёт релаксации создаваемых напряжений в вершине трещины путём пластической деформации. Таким образом, за счёт слоистой структуры и пластической деформации металлических слоёв, ламинированные композиты демонстрируют повышенную вязкость разрушения, однако наблюдаемое разрушение композитов, обусловленное напряжениями, возникающими в результате локального объёмного расширения при окислении слоёв ниобия и разницей в КТР ограничивают их температурный диапазон применения в условиях окисления на воздухе. Для исключения бокового окисления металлических слоёв в ламинированных

композитах Nb/TAC могут быть применены подходы, связанные с формированием внешнего керамического слоя TAC при подготовке исходных заготовок для спекания, а также нанесением защитного покрытия на изготовленные композиты.

Проведенные предварительные исследования показали возможность формирования заготовок с внешней боковой поверхностью из прекерамических бумаг на основе TAC. На рисунке 5.42 приведены изображения поперечного шлифа образцов композитов Nb/TAC со слоями ниобия внутри керамической матрицы после окисления на воздухе при 800 °С в течение 2 ч.

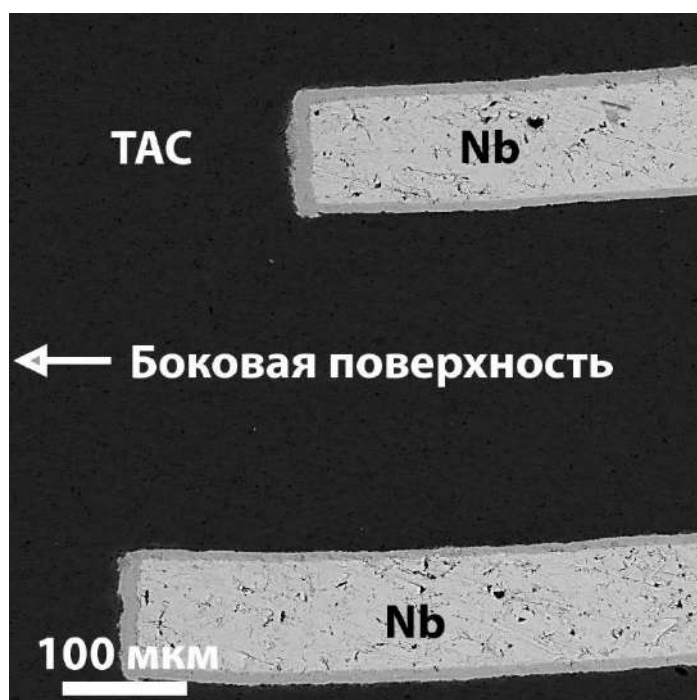


Рисунок 5.42 – СЭМ–изображение поперечного шлифа образцов композитов Nb/TAC с внешним боковым слоем TAC после окисления на воздухе при температуре 1300 °С в течение 2 ч

Результаты проведенных испытаний показали, что такой подход является перспективным для обеспечения защиты слоёв Nb от бокового окисления. В результате этого, разработанные композиты демонстрируют устойчивый рост внешнего оксидного слоя на всей внешней поверхности TAC. Тем не менее, при изготовлении таких материалов необходимо обеспечивать

контроль равномерной укладки металлических фольг для формирования структурно-однородных композитов Nb/TAC.

5.2.6 Теплофизические свойства ламинированных металл-керамических композитов

При разработке высокотемпературных конструкционных и функциональных материалов крайне важным является определение и прогнозирование их теплофизических свойств. В настоящем разделе представлены результаты экспериментальных исследований и численного моделирования теплофизических свойств ламинированных металл-керамических композитов Nb/TAC. Кроме того, приводятся результаты разработки численных моделей для определения и прогнозирования распределения температуры и времени выхода на стационарный тепловой режим указанных материалов.

5.2.6.1 Экспериментальные данные по теплофизическим свойствам керамических композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ и ламинированных композитов на основе Nb/ $Ti_3Al(Si)C_2$

На начальном этапе работ проводился сравнительный анализ теплофизических свойств керамических композитов TAC, полученных из прекерамических бумаг на основе MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, и ламинированных композитов Nb/TAC, полученных из прекерамических бумаг и металлических фольг из ниобия. Измерения теплофизических свойств проводились методом лазерной вспышки (см. раздел 2.10). Для описания полученных результатов, на основе литературных данных были приведены основные теплофизические свойства при комнатной температуре для различных фаз, входящих в структуру получаемых композитов (табл. 5.8).

Таблица 5.8 – Теплофизические свойства различных фаз, входящих в ламинированные композиты Nb/TAC [112, 150, 263, 364, 365]

Фаза	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Удельная теплоёмкость, Дж/(кг·К)	КТР, К ⁻¹
Nb	8,5	2476	53,5	254	7,3
Ti ₃ AlC ₂	4,2	2100	28–40	720	9,3
TiC	4,9	3065	16	570	7,7
Al ₂ O ₃	4,0	2072	25	295	7,9

Измеренные значения теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоёмкости в диапазоне температур от 100 до 800 °С для монолитных композитов TAC и ламинированных композитов Nb/TAC представлены на рисунке 5.43. Анализ результатов показал, что теплопроводность полученных материалов монотонно возрастает с повышением температуры: от 15,1 до 18,1 Вт/(м·К) для композитов TAC и от 19,8 до 24,4 Вт/(м·К) для ламинированных композитов Nb/TAC–1/1 (рис. 5.43а). Согласно литературным данным, теплопроводность чистой МАХ–фазы Ti₃AlC₂ лежит в диапазоне от 27,5 до 40 Вт/м·К (табл. 5.8). Полученные более низкие значения теплопроводности для образцов композитов TAC и Nb/TAC могут быть обусловлены присутствием фазы карбида титана, имеющей более низкую теплопроводность (~16 Вт/(м·К)) [263], а также силицидных фаз в реакционном слое [366]. Также на теплопроводность может влиять наличие пор в структуре из-за крайне низкой теплопроводности воздуха [367]. Однако полученные композиты обладают высокой плотностью (пористость менее 0,1 %), поэтому вклад пористости в теплопроводность должен быть незначительным. Ламинированные композиты Nb/TAC демонстрируют более высокие значения теплопроводности по сравнению с образцами TAC. Увеличение доли металлических слоёв из ниобия с более высоким коэффициентом теплопроводности (табл. 5.8) приводит к повышению общей теплопроводности ламинированных композитов Nb/TAC.

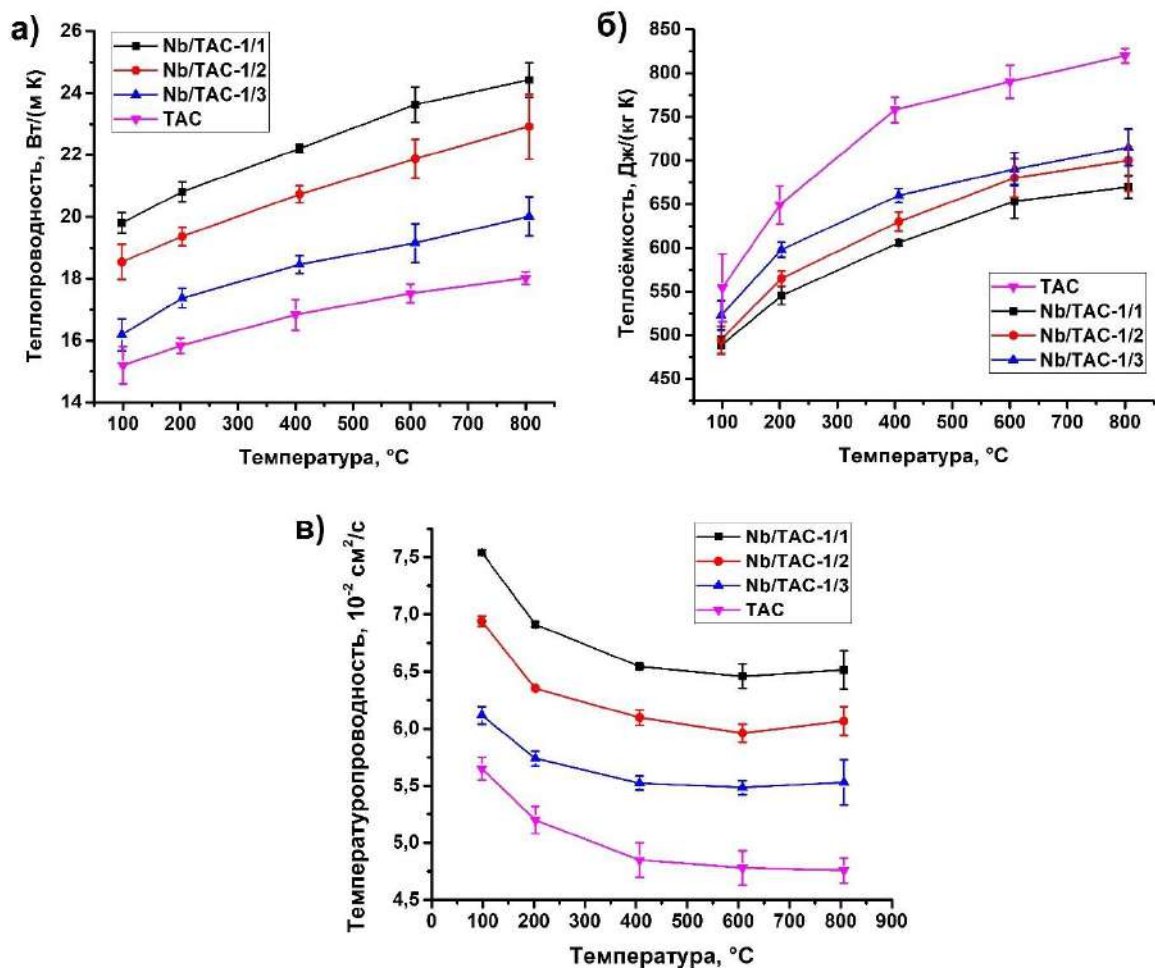


Рисунок 5.43 – Теплофизические свойства композитов TAC и Nb/TAC в зависимости от температуры: теплопроводность (а); удельная теплоёмкость (б); температуропроводность (в)

Удельная теплоёмкость характеризует количество энергии, которое материал способен поглотить на единицу массы. Полученная температурная зависимость удельной теплоёмкости для TAC хорошо согласуется с литературными данными для MAX-фаз (рис. 5.43б) [368, 369]. С повышением температуры от 100 до 800 °C удельная теплоёмкость монотонно возрастает с 631 до 889 Дж/(кг·К) и с 490 до 670 Дж/(кг·К) для образцов TAC и Nb/TAC-1/1, соответственно. Такая разница в значениях объясняется тем, что удельная теплоёмкость для фаз Ti_3AlC_2 и TiC выше, чем для Nb (табл. 5.8).

Повышение температуры от 100 до 800 °C приводит к снижению температуропроводности от 0,056 до 0,048 $см^2/с$ для TAC и от 0,075 до 0,065 $см^2/с$ для Nb/TAC-1/1 (рис. 5.43в). Видно, что температуропроводность композитов TAC снижается во всём исследованном диапазоне температур. В

случае ламинированных композитов Nb/TAC минимальное значение температуропроводности достигалось при температуре 400–600 °С, после чего оставалось почти постоянным при дальнейшем повышении температуры. Разница в поведении температуропроводности в основном обусловлена более медленным увеличением теплоёмкости с повышением температуры для ламинированных композитов Nb/TAC по сравнению с TAC.

Анализ влияния соотношения толщин индивидуальных слоёв показал, что увеличение доли керамических слоёв TAC приводит к повышению теплоёмкости и снижению теплопроводности ламинированных композитов, что в целом хорошо коррелирует с изменением вклада входящих фаз в состав композита и создаёт предпосылки для применения аддитивного подхода для прогнозирования изменения теплофизических свойств ламинированных композитов в зависимости от их архитектуры.

5.2.6.2 Результаты численного моделирования распределения температуры и выхода на стационарный режим металл-керамических композитов при нагреве

Для моделирования нагрева металл-керамических композитов Nb/TAC при конвективном теплообмене с нагретой окружающей средой (воздухом) была разработана математическая модель, подробное описание которой приведено в разделе 2.11. Температура внешней среды, подводимой к одной из сторон композита, составляла 1300 °С. На первом этапе проводилась оценка влияния соотношения толщин индивидуальных слоёв на распределение температуры и время выхода на стационарный тепловой режим (время прогрева) ламинированных металл-керамических композитов Nb/TAC. На рисунке 5.44 приведены графики распределения температуры по толщине композитов, содержащих 31 слой одинаковой толщины, в различные моменты времени. Анализ полученных данных показал, что увеличение соотношения толщины керамического слоя к металлическому слою (TAC/Nb) приводит к

более медленному прогреву ламинированных композитов ввиду более низкой теплопроводности керамических слоёв на основе МАХ–фазы.

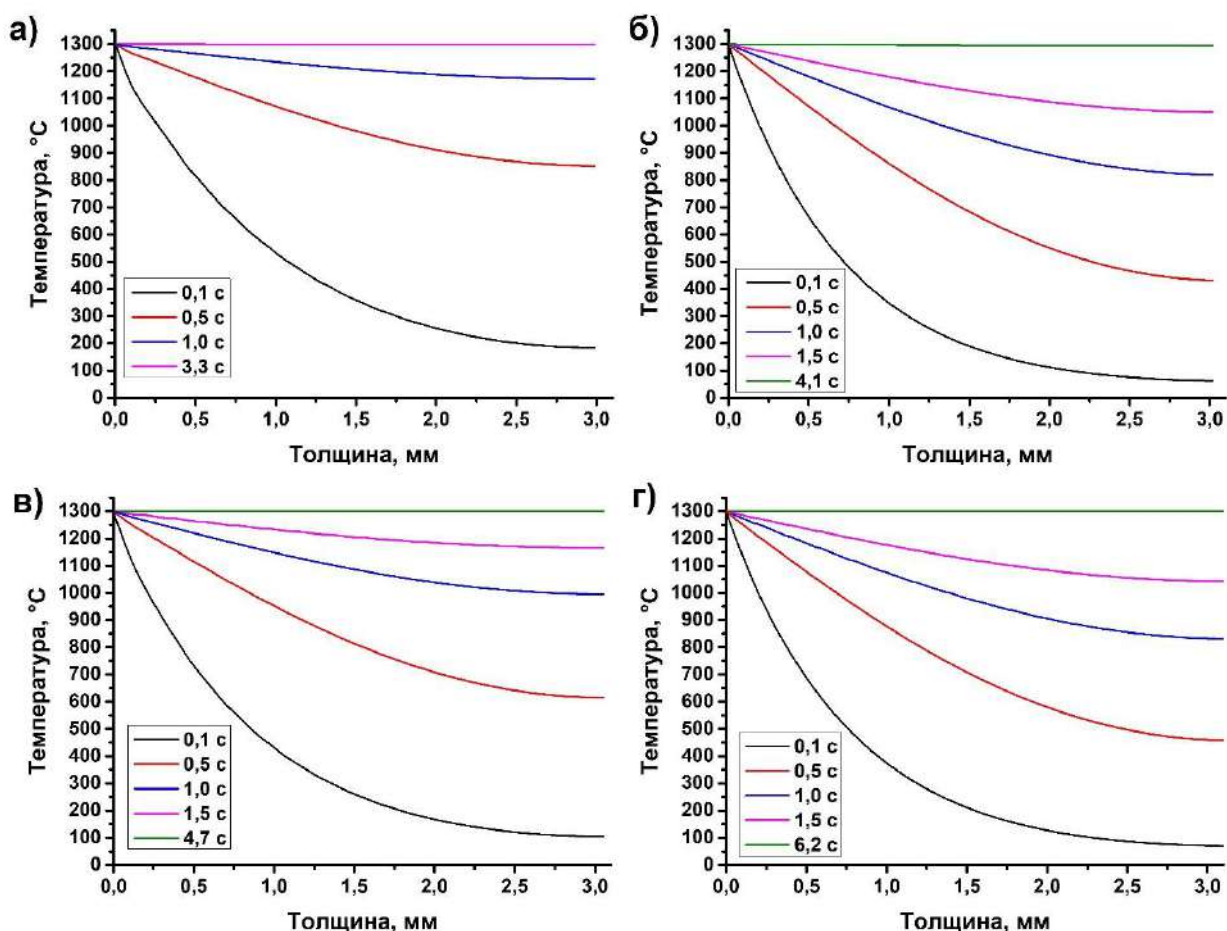


Рисунок 5.44 – Распределение температуры по толщине пластины при соотношении толщин ТАС/Nb в композите: 0,5 ($t_{sr}=3,3$ с) (а); 1 ($t_{sr}=4,1$ с) (б); 2 ($t_{sr}=4,7$ с) (в) и 10 ($t_{sr}=6,2$ с) (г)

На рисунке 5.45 приведены графики распределения температуры по толщине материала в различные моменты времени при варьировании количества слоёв с постоянным соотношением толщин материалов в композите ($TAC/Nb = 1$). Результаты расчётов показали, что при увеличении толщины композитов будет увеличиваться время прогрева композитов и наблюдаться длительный перепад температур между внешней и внутренней поверхностями, что при достаточно высоких КТР металлического и керамического слоя может приводить к возникновению значительных растягивающих напряжений в слоях со стороны менее нагретой поверхности.

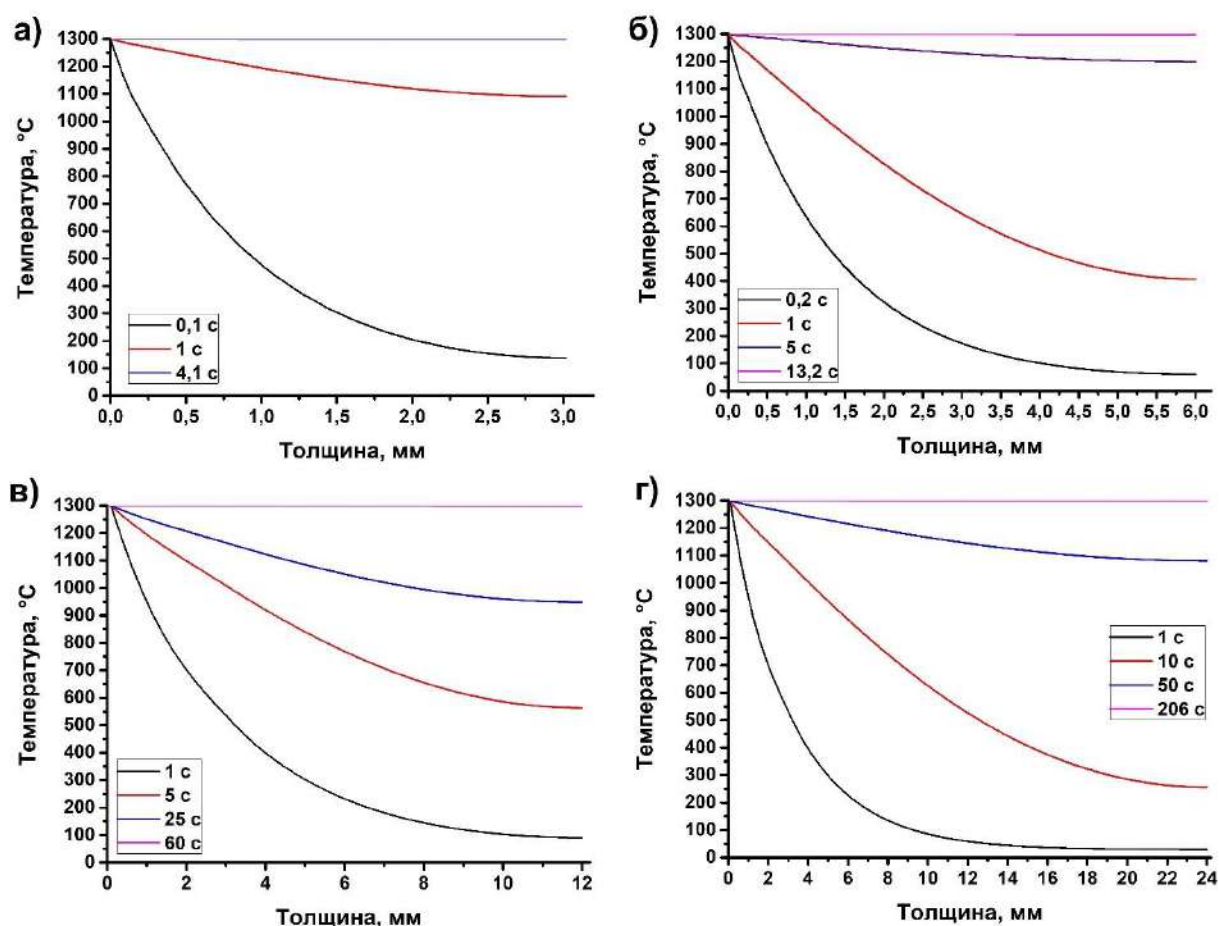


Рисунок 5.45 – Распределение температуры по толщине ламинированного композита при соотношении толщин индивидуальных слоёв Nb/ТАС = 1 и различным общим количеством слоёв: 31 (а); 60 (б); 120 (в) и 240 слоёв (г)

Для сравнительного анализа были построены графики зависимости времени выхода на стационарный температурный режим для ламинированных композитов в зависимости от соотношения толщин индивидуальных слоёв ТАС/Nb (31 слой) и общего количества слоёв (рис. 5.46). Анализ данных показал, что увеличение соотношения ТАС/Nb от 0,5 до 10 (увеличение доли керамических слоёв) приводит к увеличению времени выхода ламинированных композитов на стационарный режим от 3,3 до 6,2 с (рис. 5.46а). С увеличением общей толщины ламинированных композитов Nb/ТАС наблюдается нелинейный рост времени их выхода на стационарный тепловой режим: от 4,1 до 206 с при увеличении количества слоёв от 31 (3,0 мм) до 240 (23,4 мм), соответственно (рис. 5.46б).

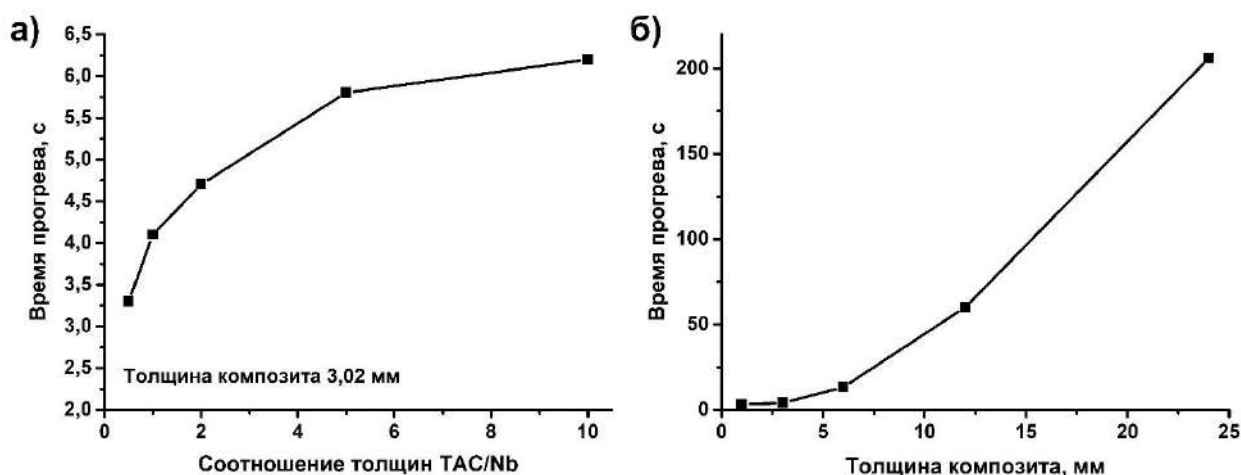


Рисунок 5.46 – Зависимость времён выхода на стационарный температурный режим ламинированных композитов Nb/ТАС (31 слой) в зависимости от соотношения толщин индивидуальных слоёв (а) и общего количества слоёв (б)

Полученные результаты численного моделирования иллюстрируют применимость разработанной математической модели для прогнозирования характеристик процесса и определения времени выхода на стационарный тепловой режим многослойных материалов, в частности металл-керамических композитов Nb/ТАС, при конвективном теплообмене с нагретой окружающей средой (воздухом).

5.2.6.3. Результаты численного моделирования теплофизических свойств ламинированных композитов в зависимости от их архитектуры и толщины

Оценка и прогнозирование теплофизических свойств слоистых металл-керамических композитов могут быть проведены с применением аддитивного подхода, в котором рассчитываются эффективные теплофизические характеристики на основе данных о свойствах индивидуальных слоёв материала. В настоящем разделе приводятся результаты проведённых расчётов и оценка применимости аддитивного подхода для определения эффективных теплофизических параметров и прогрева ламинированных композитов Nb/ТАС в зависимости от их архитектуры и толщины.

Результаты проведённых расчётов эффективных теплофизических свойств при различных конфигурациях ламинированного композита Nb/TAC приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Результаты расчёта эффективных теплофизических параметров (аддитивный подход) для различных конфигураций ламинированного композита Nb/TAC при комнатной температуре

$n(\text{TAC})$	$n(\text{Nb})$	N	l_{TAC} , мкм	l_{Nb} , мкм	$L_{\text{Nb/TAC}}$, мм	TAC/Nb	$\alpha(\text{TAC})$	$\beta(\text{Nb})$	$\lambda_{\text{эф}}$, Вт/(м·К)	$C_{\text{эф}}$, Дж/(кг·К)	ρ , кг/м ³	$a_{\text{эф}}$, 10 ⁶ м ² /с
16	15	31	65	130	2,99	0,5	0,348	0,652	28,51	386,5	7120	10,36
16	15	31	100	100	3,1	1	0,516	0,484	23,26	450,6	6418	8,04
16	15	31	130	65	3,055	2	0,681	0,319	19,70	513,4	5730	6,70
16	15	31	150	50	3,15	3	0,762	0,238	18,32	544,3	5393	6,24
16	15	31	165	33	3,135	5	0,842	0,158	17,14	574,8	5058	5,89
16	15	31	180	18	3,15	10	0,914	0,086	16,19	602,3	4757	5,65
30	30	60	65	130	5,85	0,5	0,333	0,667	29,08	381,0	7180	10,63
30	30	60	100	100	6	1	0,500	0,500	23,67	444,5	6485	8,21
30	30	60	130	65	5,85	2	0,667	0,333	19,96	508,0	5790	6,79
30	30	60	150	50	6	3	0,750	0,250	18,51	539,8	5443	6,30
30	30	60	165	33	5,94	5	0,833	0,167	17,26	571,5	5095	5,93
30	30	60	180	18	5,94	10	0,909	0,091	16,26	600,4	4779	5,67
60	60	120	65	130	11,7	0,5	0,333	0,667	29,08	381,0	7180	10,62
60	60	120	100	100	12	1	0,500	0,500	23,67	444,5	6485	8,21
60	60	120	130	65	11,7	2	0,667	0,333	19,96	508,0	5790	6,79
60	60	120	150	50	12	3	0,750	0,250	18,51	539,8	5443	6,30
60	60	120	165	33	11,88	5	0,833	0,167	17,26	571,5	5095	5,93
60	60	120	180	18	11,88	10	0,909	0,091	16,26	600,4	4779	5,67
120	120	240	65	130	23,4	0,5	0,333	0,667	29,08	381,0	7180	10,63
120	120	240	100	100	24	1	0,500	0,500	23,67	444,5	6485	8,21
120	120	240	130	65	23,4	2	0,667	0,333	19,96	508,0	5790	6,79
120	120	240	150	50	24	3	0,750	0,250	18,51	539,8	5442	6,30
120	120	240	165	33	23,76	5	0,833	0,167	17,26	571,5	5095	5,93
120	120	240	180	18	23,76	10	0,909	0,091	16,26	600,4	4779	5,67

Примечание: n – количество слоёв соответствующего материала; N – общее количество слоёв; l – толщина индивидуального слоя в композите; L – общая толщина композита; TAC/Nb – соотношение толщин слоёв TAC и Nb; α – доля керамических слоёв TAC; β – доля металлических слоёв Nb; $\lambda_{\text{эф}}$ – эффективное значение теплопроводности композита; $C_{\text{эф}}$ – эффективное значение удельной теплоёмкости композита; ρ – плотность композита; $a_{\text{эф}}$ – эффективное значение температуропроводности композита.

Для оценки применимости аддитивного подхода при расчёте эффективных теплофизических характеристик ламинированных композитов были построены экспериментальные и расчётные температурные зависимости теплопроводности, теплоёмкости и температуропроводности для образцов композитов с различной архитектурой (рис. 5.47). При расчётах задавались толщины и количество индивидуальных слоёв синтезированных для измерения теплофизических свойств образцов, измеренные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Из рисунка 5.47 видно, что полученные расчётные параметры имеют схожие с экспериментальными температурные зависимости. Высокая сходимость (выше 94 %) результатов наблюдается при расчёте теплопроводности и теплоёмкости ламинированных композитов. Коэффициент температуропроводности также хорошо описывает полученные экспериментальные результаты для различных архитектур (относительное отклонение значений не превышает 5 %). Более высокая сходимость расчётных и экспериментальных значений коэффициента теплопроводности наблюдается в основном при большей толщине слоёв ТАС и, соответственно, меньшей доле границ раздела металл/керамика. Экспериментальные исследования микроструктуры ламинированных композитов показали формирование сложных реакционных слоёв на границе раздела, теплофизические свойства которых могут существенно влиять на эффективные значения теплофизических свойств. Таким образом, предполагается, что расхождение расчётных данных в основном обусловлена влиянием формирующихся реакционных слоёв, которые не учитывались в расчётах. Представленные результаты показали, что аддитивный подход может быть применён для оценки эффективных теплофизических параметров ламинированных композитов Nb/ТАС. Однако, точность определения теплофизических свойств будет зависеть от доли и толщины реакционных слоёв на границе раздела Nb/ТАС.

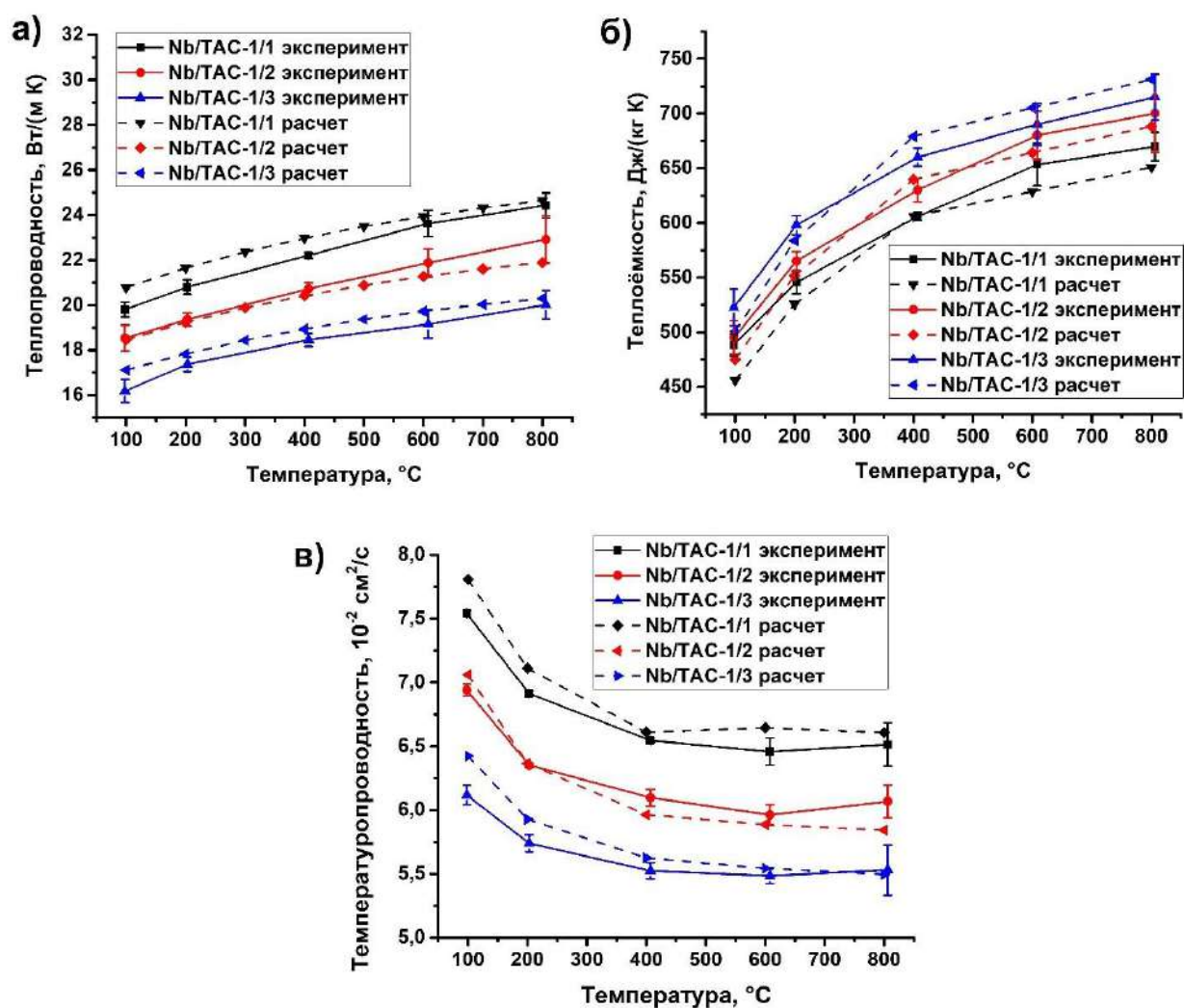


Рисунок 5.47 – Экспериментальные и расчётные температурные зависимости изменения теплофизических свойств ламинированных композитов Nb/TAC при различных соотношениях толщин индивидуальных слоёв: теплопроводность (а), удельная теплоёмкость (б) и температуропроводность (в)

Для оценки применимости эффективных значений теплофизических характеристик композитного материала при расчёте процессов теплообмена были построены графики распределения температуры по толщине пластины (для 31 слоя) в различные моменты времени при использовании эффективных, экспериментальных и послойно-задаваемых теплофизических параметров (рис. 5.48). Анализ профилей распределения графиков указывает на высокую сходимость результатов (~95 %) при послойном задании теплофизических параметров и при использовании рассчитанных эффективных параметров. Таким образом, оба этих подхода дают схожие результаты распределения температуры в ламинированных композитах Nb/TAC. Профили распределения температуры при моделировании с использованием

полученных экспериментальных температурных зависимостей теплофизических параметров для композитов имеют схожий вид, однако нагрев материала происходит медленнее. Рассчитанное время выхода композитов на стационарный тепловой режим при использовании экспериментальных теплофизических параметров выше на ~20 % в сравнении со временем, полученными при использовании эффективных и послойно-задаваемых параметров. Различие в значениях может быть вызвано некоторым отклонением температурных зависимостей теплофизических свойств для них от реальных свойств индивидуальных металлических слоёв композита, а также вкладом от реакционных слоёв, формируемых на границе раздела металл/керамика. Теплофизические свойства данных слоёв оценить или измерить крайне сложно ввиду их сложной микроструктуры и фазового состава. Поэтому, при моделировании с использованием эффективных и послойно-задаваемых параметров, теплофизические свойства реакционных слоёв не учитывались. В свою очередь, определённые экспериментально температурные зависимости изменения теплофизических свойств могут быть использованы для более достоверного моделирования распределения температуры и нагрева композитов, но лишь в случае с тонкими и равномерно распределёнными индивидуальными слоями. В противном случае, при значительных изменениях толщины или теплофизических свойств индивидуального слоя будет невозможно проанализировать профили распределения температуры для многослойных композитов с использованием эффективных или экспериментальных теплофизических свойств материала.

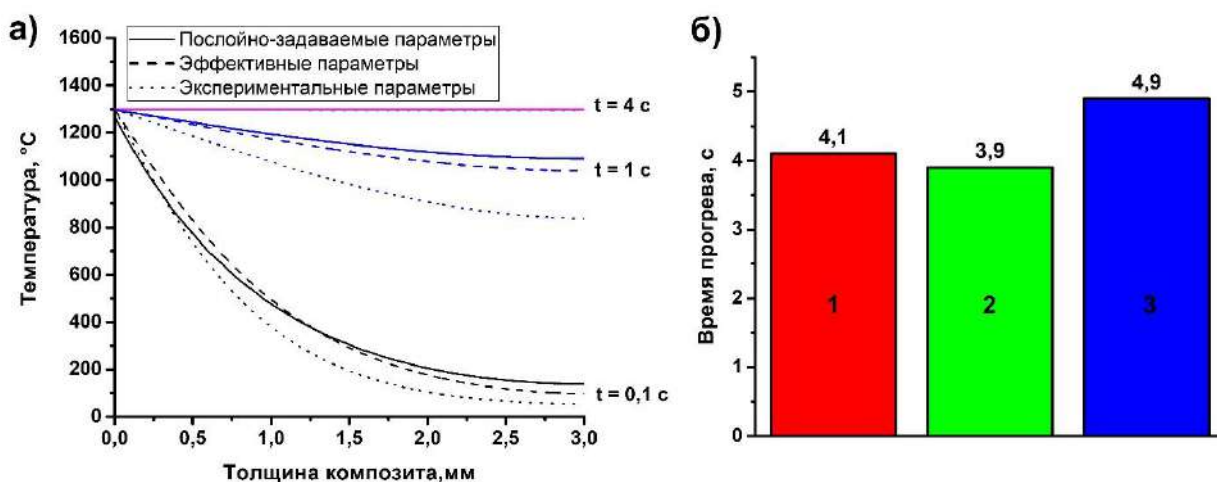


Рисунок 5.48 – Сравнение температурных распределений в различные моменты времени (а) и времени выхода на стационарный тепловой режим (б) для ламинированных композитов с соотношением толщин слоёв ТАС/Nb = 1, рассчитанных при использовании послойно-задаваемых (1), эффективных (2) и экспериментальных (3) теплофизических параметров

В результате проделанной работы были разработаны математические модели, позволяющие проводить оценку и прогнозирование теплофизических характеристик ламинированных композитов Nb/ТАС, их нагрев и профили распределения температуры в условиях конвективного теплообмена с нагретой окружающей средой (воздухом). Показана применимость аддитивного подхода для расчёта эффективных теплофизических свойств ламинированных композитов. С учётом температурных зависимостей рассмотрены три способа задания исходных теплофизических параметров для моделирования нагрева композитов: с использованием эффективных параметров, рассчитанных аддитивным методом или полученных экспериментально, и послойно-задаваемых параметров для каждого компонента рассматриваемой системы. Полученные модели являются универсальными и могут быть применены для прогнозирования теплофизических свойств и нагрева других слоистых металл-керамических материалов.

5.3 Основные результаты и выводы по главе 5

Представленные в настоящей главе результаты по разработке композиционных материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз, армированных непрерывными волокнами SiC или металлической фазой (Nb), позволили сформулировать следующие выводы.

1. Предложены новые подходы для получения композиционных материалов на основе МАХ–фаз ($Ti_3Al(Si)C_2$ и Ti_3SiC_2), основанные на формировании слоистой структуры из прекерамических бумаг с межслойным армированием непрерывными волокнами SiC или фольгами из тугоплавких пластичных металлов (Nb). Показано, что искровое плазменное спекание слоистых заготовок при температуре 1250 °С и давлении прессования 50 МПа позволяет получать плотные композиционные материалы с повышенными механическими характеристиками. Продемонстрирована возможность получения ламинированных металл-керамических композитов Nb/ $Ti_3Al(Si)C_2$ с различной толщиной индивидуальных слоёв (архитектурой).

2. Установлено, что послойная армированная волокнами структура наряду с наличием упрочняющих фаз (TiC и Al_2O_3) обеспечивают упрочнение композитов на основе SiC/ $Ti_3Al(Si)C_2$ и SiC/ Ti_3SiC_2 за счёт прогиба и разветвления трещин на макро- и микроуровнях. Волокна SiC оказывают сильное влияние на прочность при изгибе и механизмы разрушения композитов. Использование волокон без покрытия приводит к реакционному взаимодействию волокон SiC с матрицей на основе $Ti_3Al(Si)C_2$, преимущественно за счёт частичного разложения МАХ–фазы и реакции Al с волокнами, что ограничивает подвижность волокон в матрице. Химическое осаждение из паровой фазы углеродных покрытий на волокна SiC обеспечивает повышение механических характеристик композитов SiC/ $Ti_3Al(Si)C_2$ на ~20 % в сравнении с непокрытыми волокнами за счёт дополнительных механизмов, связанных с отрывом и последующим вытягиванием волокон. Показано, что существенного реакционного

взаимодействия волокон и матрицы не происходит при формировании композитов на основе $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$, прочность на изгиб которых составила 850 МПа. Взаимное скольжение и вытягивание волокон, а также прогиб и разветвление трещин на границе раздела слоёв является одной из основных причин упрочнения ламинатов на основе $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$. Наличие вторичных фаз на границах зёрен МАХ–фазы оказывает дополнительный эффект упрочнения за счёт отклонения и разветвления трещин внутри слоёв слоистых материалов на основе МАХ–фазы.

3. Впервые проведены комплексные исследования реакционного взаимодействия и эволюции структуры на границе раздела металл/керамика в ламинированных композитах на основе $\text{Nb}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, полученных искровым плазменным спеканием. Установлено, что усадка композитов при спекании определяется, в основном, вкладом от усадки прекерамических бумаг, которая составляет ~67 %. Определены механизмы структурообразования и взаимной диффузии на границе раздела слоёв ламинированных композитов, в результате которых формируется многослойная структура, содержащая силицидный слой с неравноосными зёрнами фазы $(\text{Ti},\text{Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$ и включениями частиц оксида алюминия, интерметаллидный слой на основе Nb_2Al и $\text{Nb}(\text{Fe},\text{Al})_2$ со столбчатой структурой и включениями силицидной фазы $(\text{Nb},\text{Ti})_5\text{Si}_3$ и Nb_3Al с включениями мелкодисперсных частиц карбидной фазы Nb_2C . Увеличение времени спекания от 5 до 20 минут приводит к росту зёрен столбчатой интерметаллической фазы Nb–Al, при этом толщина реакционного слоя увеличивается от 17,0 до 20,5 мкм.

4. Установлены закономерности деформационного поведения и влияния архитектуры ламинированных композитов на основе $\text{Nb}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ на их механические свойства. Показано, что ламинированные композиты демонстрируют хрупко-пластичное разрушение, характеризующееся хрупким разрушением твёрдых (13,7 ГПа) слоёв керамики на основе МАХ–фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и пластической деформацией мягких слоёв Nb (0,9 ГПа). Полученные композиты демонстрируют высокую прочность на изгиб и

вязкость разрушения, которые обратно пропорционально зависят от доли слоёв Nb (соотношения толщин слоёв металла и керамики). Было показано, что при увеличении соотношения толщин Nb/Ti₃Al(Si)C₂ с 1/3 до 1/1 прочность на изгиб композитов снижается с 410 до 350 МПа, в то время как вязкость разрушения возрастает с 6 до 10,2 МПа·м^{1/2}. Повышение вязкости разрушения обусловлено блокировкой распространения трещин в результате отклонения, разветвления и частичного расслоения на границах раздела металл/керамика из-за образования более хрупких силицидных и карбидных фаз в реакционном слое, а также пластической деформацией слоёв Nb. Показано, что при увеличении соотношения толщин металлического и керамического слоя от 1/2 до 1/3 происходит переход от туннельного распространения трещины к формированию многократных трещин в керамическом слое. На основе теоретических расчётов и экспериментальных данных определена критическая толщина керамического слоя на основе МАХ-фазы Ti₃Al(Si)C₂ (265 мкм), при которой происходит данный переход.

5. Установлены закономерности окисления керамических композитов на основе Ti₃Al(Si)C₂ (ТАС) и ламинированных металл-керамических композитов на основе Nb/ТАС в диапазоне температур от 800 до 1300 °С. Показано, что окисление поверхностных слоёв Ti₃Al(Si)C₂ в обоих типах композитов приводит к образованию внешнего оксидного слоя TiO₂ и внутреннего сплошного слоя Al₂O₃ при температурах до 1100 °С. При более высоких температурах окисление внешних слоёв на основе Ti₃Al(Si)C₂ в ламинированных композитах сопровождается формированием неоднородного оксидного слоя, состоящего из внешнего слоя TiO₂ и Al₂TiO₅, прерывистого промежуточного слоя Al₂O₃ и внутреннего слоя на основе TiO₂, SiO₂ и Al₂TiO₅. Однородные композиты на основе Ti₃Al(Si)C₂ обладают высокой стойкостью к окислению в диапазоне температур от 800 до 1300 °С.

6. Металлические слои Nb оказывают существенное влияние на коррозионную стойкость ламинированных композитов Nb/ТАС и механизм их разрушения при окислении. Установлено, что окисление слоёв Nb с боковой

поверхности образцов приводит к росту оксида Nb_2O_5 вдоль слоёв ниобия, сопровождающемуся пластической деформации слоёв Nb, расслаиванием и растрескиванием реакционных и керамических слоёв за счёт возникающих напряжений, вызванных значительным объёмным расширением при фазовом превращении Nb в Nb_2O_5 и различием в коэффициентах термического расширения.

7. Установлено, что ламинированные композиты Nb/ТАС демонстрируют более высокие теплопроводность и температуропроводность по сравнению с монолитными керамическими композитами ТАС, что обусловлено вкладом слоёв Nb с более высокой теплопроводностью. Показано, что аддитивный подход может быть применён для оценки теплофизических свойств ламинированных композитов. Разработана и применена численная модель нагрева ламинированных композитов различной архитектуры и толщины при конвективном теплообмене с нагретым воздухом.

Заключение

В соответствии с целью и задачами настоящей работы был проведён комплекс теоретических и экспериментальных работ, позволивший создать научные основы формирования функциональных материалов на основе МАХ-фаз при искровом плазменном спекании высоконаполненных прекерамических бумаг. Экспериментально показано, что новый подход, позволяет получать однородные и градиентные по составу и пористости материалы на основе МАХ-фаз, ламинированные металл-керамические композиты с повышенной вязкостью разрушения, а также высокопрочные керамические матричные композиты, армированные непрерывными карбидокремниевыми волокнами.

Проведённые исследования позволили сформировать новые подходы к структурному дизайну композитных материалов на основе МАХ-фаз с послойно-задаваемыми свойствами. Выявлены механизмы эволюции микроструктуры и свойств функциональных материалов на основе МАХ-фаз в зависимости от условий спекания и состава исходных прекерамических бумаг. Определены оптимальные параметры спекания для получения композитных материалов с высоким содержанием МАХ-фаз, контролируемым фазовым составом, пористостью и микроструктурой, определяющими их физико-механические свойства. Результаты моделирования из первых принципов и экспериментальных исследований позволили выявить особенности и механизмы термического разложения и реакционного взаимодействия МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ в присутствии углерода от целлюлозных волокон, карбидокремниевых волокон и промежуточных слоёв ниобия. Определены механизмы разрушения и высокотемпературной коррозии на воздухе полученных композитных материалов на основе МАХ-фаз. Разработана и подтверждена математическая модель для прогнозирования температурных полей в условиях конвективного

нагрева ламинированных металл-керамических композитов, а также значений теплофизических свойств в зависимости от их архитектуры.

Таким образом, в диссертационной работе впервые предложен и экспериментально реализован подход к получению градиентных композитных материалов на основе МАХ–фаз, основанный на консолидации слоистых заготовок из прекерамических бумаг методом искрового плазменного спекания. Разработанный подход лег в основу нового научного направления: создания функциональных градиентных материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ–фаз с управляемыми структурой и свойствами.

Сокращения и условные обозначения

- АЭ – акустическая эмиссия
- ГП – горячее прессование
- ГПМ – градиентный пористый материал
- ГИП – горячее изостатическое прессование
- ГПУ – гексагональная плотноупакованная структура
- ГЦК – гранецентрированная кубическая структура
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ИПС – искровое плазменное спекание
- КЗ – крупнозернистый
- КМК – керамические матричные композиты
- КТ – компьютерная томография
- КТР – коэффициент теплового расширения
- МА – механоактивация
- МЗ – мелкозернистый
- ОГП – обобщённое градиентное приближение
- ОКР – области когерентного рассеяния
- ОМ – оптическая микроскопия
- ПЛП – приближение локальной плотности
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- РКТ – рентгеновская компьютерная томография
- РС – реакционный слой
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез
- СЗ – среднезернистый
- СП – светлопольный
- СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТГА – термогравиметрический анализ
ТП – тёмнопольный
ТФП – теория функционала плотности
ФГМ – функциональных градиентных материалов
ЭДС – энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии
ЭЯ – элементарная ячейка
CVD – химическое осаждение из паровой фазы
ТФП – теория функционала плотности
PLS – pressureless sintering (безнапорное спекание)
SPT – small punch test

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Barsoum M.W. The $MN+1AXN$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Progress in solid state chemistry. – 2000. – Vol. 28, No. 1–4. – P. 201–281.
- 2 Haemers J., Gusmão R., Sofer Z. Synthesis protocols of the most common layered carbide and nitride MAX phases // Small Methods. – 2020. – Vol. 4, No. 3. – Article number 1900780. – 32 p.
- 3 Sokol M., Natu V., Kota S. On the chemical diversity of the MAX phases // Trends in Chemistry. – 2019. – Vol. 1, No. 2. – P. 210–223.
- 4 Li M., Huang Q. Recent progress and prospects of ternary layered carbides/nitrides MAX phases and their derived two-dimensional nanolaminates MXenes // Journal of Inorganic Materials. – 2020. – Vol. 35, No. 1. – P. 1–7.
- 5 Magnuson M., Mattesini M. Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory // Thin Solid Films. – 2017. – Vol. 621. – P. 108–130.
- 6 Zhang H., Hu T., Wang X.H., Zhou Y.C. Structural defects in MAX phases and their derivative MXenes: A look forward // Journal of Materials Science & Technology. – 2020. – Vol. 38. – P. 205–220.
- 7 Tallman D.J., Anasori B., Barsoum M.W. A critical review of the oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in air // Materials Research Letters. – 2013. – Vol. 1, No. 3. – P. 115–125.
- 8 Ward J., Bowden D., Prestat E., Holdsworth S., Stewart D., Barsoum M.W., Preuss M., Frankel P. Corrosion performance of Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and Cr_2AlC MAX phases in simulated primary water conditions // Corrosion Science. – 2018. – Vol. 139. – P. 444–453.
- 9 Smialek J.L., Nesbitt J.A., Gabb T.P., Garg A., Miller R.A. Hot corrosion and low cycle fatigue of a Cr_2AlC -coated superalloy // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Vol. 711. – P. 119–129.

- 10 Kashkarov E., Afornu B., Sidelev D., Krinitcyn M., Gouws V., Lider A. Recent advances in protective coatings for accident tolerant Zr-based fuel claddings // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11, No. 5. – Article number 557. – 32 p.
- 11 Biesuz M., Sglavo V.M. Flash sintering of ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 39, No. 2–3. – P. 115–143.
- 12 Chaim R., Chevallier G., Weibel A., Estournès C. Grain growth during spark plasma and flash sintering of ceramic nanoparticles: a review // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53. – P. 3087–3105.
- 13 Rajkumar Y., Rahul B., Akash P.A., Panigrahi B. Nonisothermal sintering of Cr₂AlC powder // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2017. – Vol. 14, No. 1. – P. 63–67.
- 14 Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Rathel J., Herrmann M. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments // *Advanced Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 16, No. 7. – P. 830–849.
- 15 Быков Ю.В., Егоров С.В., Еремеев А.Г., Плотников И.В., Рыбаков К.И., Сорокин А.А., Холопцев В.В. Сверхбыстрое спекание оксидных керамических материалов при микроволновом нагреве // *Журнал технической физики*. – 2018. – Т. 88, №. 3. – С. 402–408.
- 16 Shamsipoor A., Farvizi M., Razavi M., Keyvani A. Influences of processing parameters on the microstructure and wear performance of Cr₂AlC MAX phase prepared by spark plasma sintering method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Т. 815. – Article number 152345. – 16 p.
- 17 Lopacinski M., Puszynski J., Lis J. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high-temperature synthesis technique // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 84, No. 12. – P. 3051–3053.
- 18 Zhu C.C., Zhu J., Wu H., Lin H. Synthesis of Ti₃AlC₂ by SHS and thermodynamic calculation based on first principles // *Rare Metals*. – 2015. – Vol. 34. – P. 107–110.

- 19 Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Kovalev D.Y., Shchukin A.S., Konovalikhin S.V. Self-propagating high-temperature synthesis in the Ti-Si-C system: Features of product patterning // *Nanotechnologies in Russia*. – 2015. – Vol. 10. – P. 67–74.
- 20 Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Luginina M.A., Sachkova N.V., Belikova A.F. High-temperature synthesis of a cast material with a maximum content of the MAX phase Cr₂AlC // *Inorganic Materials*. – 2017. – Vol. 53. – P. 271–277.
- 21 Yeh C.L., Chiang C.H. Combustion synthesis of MAX phase solid solution Ti₃(Al,Sn)C₂ // *Nano Hybrids and Composites*. – 2017. – Vol. 16. – P. 73–76.
- 22 Kovalev D.Y., Luginina M.A., Vadchenko S.G., Konovalikhin S.V., Sychev A.E., Shchukin A.S. Synthesis of a new MAX phase in the Ti–Zr–Al–C system // *Mendeleev Communications*. – 2017. – Vol. 27, No. 1. – P. 59–60.
- 23 Potanin A.Y., Loginov P.A., Levashov E.A., Pogozhev Y.S., Patsera E.I., Kochetov N.A. Effect of mechanical activation on Ti₃AlC₂ MAX phase formation under self-propagating high-temperature synthesis // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2015. – Vol. 17, No. 3. – P. 233–242.
- 24 Cuskelly D., Richards E., Kisi E. MAX phase–alumina composites via elemental and exchange reactions in the Ti_{n+1}AC_n systems (A= Al, Si, Ga, Ge, In and Sn) // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. – Vol. 237. – P. 48–56.
- 25 Azarniya A., Azarniya A., Safavi M.S., Ahmadipour M.F., Seraji M.E., Sovizi S., Saqaei M., Yamanoglu R., et al. Physicomechanical properties of porous materials by spark plasma sintering // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2020. – Vol. 45, No. 1. – P. 22–65.
- 26 Munir Z.A., Quach D.V., Ohyanagi M. Electric current activation of sintering: a review of the pulsed electric current sintering process // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94, No. 1. – P. 1–19.

- 27 Dudina D.V., Bokhonov B.B., Olevsky E.A. Fabrication of porous materials by spark plasma sintering: a review // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, No. 3. – Article number 541. – 28 p.
- 28 Salamon D., Kalousek R., Maca K., Shen Z.J. Rapid Grain Growth in 3Y-TZP Nanoceramics by Pressure-Assisted and Pressure-Less SPS // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 98, No. 12. – P. 3706–3712.
- 29 Hulbert D.M., Anders A., Andersson J., Lavernia E.J., Mukherjee A.K. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering // *Scripta Materialia*. – 2009. – Vol. 60, No. 10. – P. 835–838.
- 30 Chaim R. On densification mechanisms of ceramic particles during spark plasma sintering // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 115. – P. 84–86.
- 31 Orru R., Cao G. Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite ultra high temperature ceramics (UHTC) materials // *Materials*. – 2013. – Vol. 6, No. 5. – P. 1566–1583.
- 32 Saheb N., Iqbal Z., Khalil A., Hakeem A.S., Al Aqeeli N., Laoui T., Al-Qutub A., Kirchner R. Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: a review // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – Vol. 2012. – Article number 490872. – 9 p.
- 33 Saheb N., Hayat U., Hassan S.F. Recent advances and future prospects in spark plasma sintered alumina hybrid nanocomposites // *Nanomaterials*. – 2019. – T. 9. – №. 11. – Article number 1607. – 43 p.
- 34 Marder R., Estournes C., Chevallier G., Chaim R. Plasma in spark plasma sintering of ceramic particle compacts // *Scripta materialia*. – 2014. – Vol. 82. – P. 57–60.
- 35 Dong P., Wang Z., Wang W.X., Chen S.P., Zhou J. Understanding the spark plasma sintering from the view of materials joining // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 123. – P. 118–121.

- 36 Hitchcock D., Livingston R., Liebenberg D. Improved understanding of the spark plasma sintering process // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – Vol. 117, No. 17. – Article number 174505. – 5 p.
- 37 Dermeik B., Lorenz H., Bonet A., Travitzky N. Highly filled papers, on their manufacturing, processing, and applications // *Advanced Engineering Materials*. – 2019. – Vol. 21, No. 6. – Article number 1900180. – 49 p.
- 38 Pfeiffer S., Lorenz H., Fu Z., Fey T., Greil P., Travitzky N. Al₂O₃/Cu-O composites fabricated by pressureless infiltration of paper-derived Al₂O₃ porous preforms // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 17. – P. 20835–20840.
- 39 Schultheiß J., Dermeik B., Filbert-Demut I., Hock N., Yin X., Greil P., Travitzky N. Processing and characterization of paper-derived Ti₃SiC₂ based ceramic // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41, No. 10. – P. 12595–12603.
- 40 Lorenz H., Thäter J., Matias Carrijo M.M., Rambo C.R., Greil P., Travitzky N. In situ synthesis of paper-derived Ti₃SiC₂ // *Journal of Materials Research*. – 2017. – Vol. 32, No. 17. – P. 3409–3414.
- 41 Studart A.R. Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J. Processing routes to macroporous ceramics: a review // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 89, No. 6. – P. 1771–1789.
- 42 Sun Z.M., Murugaiah A., Zhen T., Zhou A., Barsoum M.W. Microstructure and mechanical properties of porous Ti₃SiC₂ // *Acta materialia*. – 2005. – Vol. 53, No. 16. – P. 4359–4366.
- 43 Liu X., Jiang Y., Zhang H., Yu L., Kang J., He Y. Porous Ti₃SiC₂ fabricated by mixed elemental powders reactive synthesis // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35, No. 4. – P. 1349–1353.
- 44 Gonzalez-Julian J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 104, No. 2. – P. 659–690.
- 45 Velasco B., Gordo E., Hu L., Radovic M., Tsipas S.A. Influence of porosity on elastic properties of Ti₂AlC and Ti₃SiC₂ MAX phase foams // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 764. – P. 24–35.

- 46 Hu L., Benitez R., Basu S., Karaman I., Radovic M. Processing and characterization of porous Ti₂AlC with controlled porosity and pore size // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60, No. 18. – P. 6266–6277.
- 47 Zhou C.L., Ngai T.W.L., Lu L., Li Y.Y. Fabrication and characterization of pure porous Ti₃SiC₂ with controlled porosity and pore features // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 131. – P. 280–283.
- 48 Gonzalez-Julian J., Onrubia S., Bram M., Broeckmann C., Vaßen R., Guillon O. High-temperature oxidation and compressive strength of Cr₂AlC MAX phase foams with controlled porosity // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101, No. 2. – P. 542–552.
- 49 Sun Z., Liang Y., Li M., Zhou Y. Preparation of reticulated MAX-phase support with morphology-controllable nanostructured ceria coating for gas exhaust catalyst devices // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 93, No. 9. – P. 2591–2597.
- 50 Bowen C.R., Thomas T. Macro-porous Ti₂AlC MAX-phase ceramics by the foam replication method // *Ceramics international*. – 2015. – Vol. 41, No. 9. – P. 12178–12185.
- 51 Karimi S., Go T., Vassen R., Gonzalez-Julian J. Cr₂AlC MAX phase foams by replica method // *Materials letters*. – 2019. – Vol. 240. – P. 271–274.
- 52 Potoczek M., Guzi de Moraes E., Colombo P. Ti₂AlC foams produced by gel-casting // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35, No. 9. – P. 2445–2452.
- 53 Fey T., Stumpf M., Chmielarz A., Colombo P., Greil P., Potoczek M. Microstructure, thermal conductivity and simulation of elastic modulus of MAX-phase (Ti₂AlC) gel-cast foams // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, No. 10. – P. 3424–3432.
- 54 Belmonte M., Koller M., Moyano J.J., Seiner H., Miranzo P., Osendi M.I. et al. Multifunctional 3D-Printed Cellular MAX-Phase Architectures // *Advanced Materials Technologies*. – 2019. – Vol. 4, No. 9. – Article number 1900375. - 8 p.

- 55 Elsayed H., Chmielarz A., Potoczek M., Fey T., Colombo P. Direct ink writing of three dimensional Ti₂AlC porous structures // Additive Manufacturing. – 2019. – Vol. 28. – P. 365–372.
- 56 Tian W., Sun Z., Hashimoto H., Du Y. Synthesis, microstructure and mechanical properties of Ti₃SiC₂-TiC composites pulse discharge sintered from Ti/Si/TiC powder mixture // Materials Science and Engineering: A. – 2009. – Vol. 526, No. 1–2. – P. 16–21.
- 57 Ho-duc L.H., El-raghy T., Barsoum M.W. Synthesis and characterization of 0.3 Vf TiC-Ti₃SiC₂ and 0.3 Vf SiC-Ti₃SiC₂ composites // Journal of alloys and compounds. – 2003. – Vol. 350, No. 1–2. – P. 303–312.
- 58 Zhang J., Wang L., Jiang W., Chen L. Effect of TiC content on the microstructure and properties of Ti₃SiC₂-TiC composites in situ fabricated by spark plasma sintering // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 487, No. 1–2. – P. 137–143.
- 59 Yang J., Pan L.M., Gu W., Gu X.B., Song K., Qiu T., Zhu S.M. Oxidation behavior and kinetics of in situ (TiB₂+ TiC)/Ti₃SiC₂ composites in air // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38, No. 1. – P. 159–168.
- 60 Chen J.X., Zhou Y.C. Strengthening of Ti₃AlC₂ by incorporation of Al₂O₃ // Scripta Materialia. – 2004. – Vol. 50, No. 6. – P. 897–901.
- 61 Zhang Z., Xu J., Ma Y., Sun M., Pan B. et al. Morphing characteristics and damage analysis of 3D printing variable stiffness bistable laminates based on continuous fiber thermosetting composites // Composite Structures. – 2023. – Vol. 315. – Article number 117026. – 15 p.
- 62 Naranjo-Balseca J M, Martínez-Cisneros C S, Pandit B, Várez A. High performance NASICON ceramic electrolytes produced by tape-casting and low temperature hot-pressing: Towards sustainable all-solid-state sodium batteries operating at room temperature // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – Vol. 43, No. 11. – P. 4826–4836.
- 63 Kashkarov E.B., Krotkevich D.G., Mingazova Y.R., Pushilina N.S., Syrtanov M.S. 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. – Vol. 42, No. 5. – P. 2062–2072.

64 Bai Y., Sun M., Cheng L., Fan S. Developing high toughness laminated HfB₂-SiC ceramics with ductile Nb interlayer // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No. 16. – P. 20977–20982.

65 Bai Y., Sun M., Li M., Fan S., Cheng L. Improved fracture toughness of laminated ZrB₂-SiC-MoSi₂ ceramics using SiC whisker // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 8. – P. 8890–8897.

66 Bai Y., Ma Y., Sun M., Fan S., Cheng L. Strong and tough ZrB₂ materials using a heterogeneous ceramic–metal layered architecture // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 102, No. 9. – P. 5013–5019.

67 Xiang L., Cheng L., Shi L., Yin X., Zhang L. Laminated HfC–SiC ceramics produced by aqueous tape casting and hot pressing // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41, No. 10. – P. 14406–14411.

68 Lin C., Jiang F., Han Y., Wang E., Yuan D., Guo C. Microstructure evolution and fracture behavior of innovative Ti-(SiCf/Al₃Ti) laminated composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 743. – P. 52–62.

69 Liu Z.M., Zheng L.Y., Sun L.C., Qian Y.H., Wang J.Y., Li M.S. (Cr₂/3Ti₁/3)(3)AlC₂ and (Cr₅/8Ti₃/8)(4)AlC₃: new MAX-phase compounds in Ti–Cr–Al–C system // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 97, No. 1. – P. 67–69.

70 Talapatra A., Duong T., Son W., Gao H., Radovic M., Arroyave R. High-throughput combinatorial study of the effect of M site alloying on the solid solution behavior of M₂AlC MAX phases // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 94, No. 10. – Article number 104106. – 15 p.

71 Nechiche M., Cabioc'h T., Casp E.N., Rivin O., Hoser A., Gauthier-Brunet V., Chartier P., Dubois S. Evidence for symmetry reduction in Ti-3(Al₁₁-delta Cu delta)C-2 MAX phase solid solutions // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56, No. 23. – P. 14388–14395.

- 72 Arroyave R., Talapatra A., Duong T., Son W., Gao H., Radovic M. Does aluminum play well with others? Intrinsic Al–A alloying behavior in 211/312 MAX phases // *Materials Research Letters*. – 2017. – Vol. 5, No. 3. – P. 170–178.
- 73 Xu X.L., Ngai T.L., Li Y.Y. Synthesis and characterization of quaternary $\text{Ti}_3\text{Si}(1-x)\text{Al}_x\text{C}_2$ MAX phase materials // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41, No. 6. – P. 7626–7631.
- 74 Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX-phases // *Annual review of materials research*. – 2011. – Vol. 41. – P. 195–227.
- 75 Lapauw T., Tunca B., Potashnikov D., Pesach A., Ozeri O., Vleugels J., Lambrinou K. The double solid solution $(\text{Zr,Nb})_2(\text{Al,Sn})\text{C}$ MAX phase: a steric stability approach // *Scientific reports*. – 2018. – Vol. 8, No. 1. – Article number 12801. – 13 p.
- 76 Halim J., Palisaitis J., Lu J., Thornberg J., Moon E.J., Precner M. et al. Synthesis of twodimensional $\text{Nb}_{1.33}\text{C}$ (MXene) with randomly distributed vacancies by etching of the quaternary solid solution $(\text{Nb}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$ MAX phase // *ACS Applied Nano Materials*. – 2018. – Vol. 1, No. 6. – P. 2455–2460.
- 77 Tao Q.Z., Lu J., Dahlqvist M., Mockute A., Calder S., Petruhins A. et al. Atomically layered and ordered rare-earth i-MAX phases: a new class of magnetic quaternary compounds // *Chemistry of Materials*. – 2019. – Vol. 31, No. 7. – P. 2476–2485.
- 78 Dahlqvist M., Lu J., Meshkian R., Tao Q.Z., Hultman L., Rosen J. Prediction and synthesis of a family of atomic laminate phases with Kagome-like and in-plane chemical ordering // *Science advances*. – 2017. – Vol. 3, No. 7. – Article number e1700642. – 9 p.
- 79 Zhang H., Wang X.H., Ma Y.H., Sun L.C., Zheng L.Y., Zhou Y.C. Crystal structure determination of nanolaminated $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ by combined techniques of XRPD, TEM and ab initio calculations // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2012. – Vol. 1. – P. 268–273.

- 80 Radovic M., Barsoum M.W., Ganguly A., Zhen T., Finkel P. et al. On the elastic properties and mechanical damping of Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , $Ti_3Si_{0.5}Al_{0.5}C_2$ and Ti_2AlC in the 300–1573 K temperature range // *Acta materialia*. – 2006. – Vol. 54, №. 10. – P. 2757–2767.
- 81 Bei G.P., Gauthier-Brunet V., Tromas C., Dubois S. Synthesis, characterization, and intrinsic hardness of layered nanolaminate Ti_3AlC_2 and $Ti_3Al_{0.8}Sn_{0.2}C_2$ solid solution // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95, No. 1. – P. 102–107.
- 82 Gao H., Benitez R., Son W., Arroyave R., Radovic M. Structural, physical and mechanical properties of $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$ solid solution with $x = 0-1$ // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 676. – P. 197–208.
- 83 Barsoum M.W., Ali M., El-Raghy T. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2000. – Vol. 31. – P. 1857–1865.
- 84 Salama I., El-Raghy T., Barsoum M.W. Synthesis and mechanical properties of Nb_2AlC and $(Ti, Nb)_2AlC$ // *Journal of Alloys and compounds*. – 2002. – Vol. 347, No. 1–2. – P. 271–278.
- 85 Sun Z.M., Hashimoto H., Tian W.B., Zou Y. Synthesis of the MAX phases by pulse discharge sintering // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2010. – Vol. 7, No. 6. – P. 704–718.
- 86 Bazhin P. M., Stel'makh L. S., Stolin A. M. Effect of strain on the formation of a MAX phase in Ti–Al–C materials during self-propagating high temperature synthesis and extrusion // *Inorganic Materials*. – 2019. – Vol. 55. – P. 302–307.
- 87 He R.J., Cheng X.M., Qu Z.L., Fang D.N. Pull-off behavior of MAX phase ceramic bolted connections: experimental testing and simulation analysis // *Advanced Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 18, No. 4. – P. 591–596.
- 88 Ashton M., Hennig R.G., Broderick S.R., Rajan K., Sinnott S.B. Computational discovery of stable $M(2)AX$ phases // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 94, No. 5. – Article number 054116. – 8 p.

- 89 Zhou Y.C., Meng F.L., Zhang J. New MAX-phase compounds in the V–Cr–Al–C system // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91, No. 4. – P. 1357–1360.
- 90 Meshkian R., Tao Q.Z., Dahlqvist M., Lu J., Hultman L., Rosen J. Theoretical stability and materials synthesis of a chemically ordered MAX phase, Mo₂ScAlC₂, and its two-dimensional derivate Mo₂ScC₂ MXene // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 125. – P. 476–480.
- 91 Dahlqvist M., Rosen J. Predictive theoretical screening of phase stability for chemical order and disorder in quaternary 312 and 413 MAX phases // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12, No. 2. – P. 785–794.
- 92 Konovalikhin S.V., Mingazov A.I., Guda S.A., Kovalev D.Y. Estimating the stability of the structure of MAX phases of Ti₃AlC_{2-x}B_x composition on the basis of quantum-chemical calculations // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – Vol. 93. – P. 1277–1280.
- 93 Burr P.A., Horlait D., Lee W.E. Experimental and DFT investigation of (Cr,Ti)₃AlC₂ MAX phases stability // *Materials Research Letters*. – 2017. – Vol. 5, No. 3. – P. 144–157.
- 94 Chen L.L., Deng Z.X., Li M., Li P., Chang K.K., Huang F., Du S.Y., Huang Q. Phase diagrams of Novel MAX phases // *Journal of Inorganic Materials*. – 2020. – Vol. 35, No. 1. – P. 35–40.
- 95 Hossein-Zadeh M., Mirzaee O., Mohammadian-Semnani H., Razavi M. Microstructure investigation of V₂AlC MAX phase synthesized through spark plasma sintering using two various sources V and V₂O₅ as the starting materials // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No. 18. – P. 23902–23916.
- 96 Tunca B., Lapauw T., Karakulina O.M., Batuk M., Cabioc'h T., Hadermann J. et al. Synthesis of MAX phases in the Zr–Ti–Al–C system // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56, No. 6. – P. 3489–3498.
- 97 Scheibe B., Kupka V., Peplinska B., Jarek M., Tadyszak K. The influence of oxygen concentration during MAX phases (Ti₃AlC₂) preparation on

the $\text{-Al}_2\text{O}_3$ microparticles content and specific surface area of multilayered MXenes ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, No. 3. – Article number 353. – 11 p.

98 Gonzalez-Julian J., Onrubia S., Bram M., Guillon O. Effect of sintering method on the microstructure of pure Cr_2AlC MAX phase ceramics // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2016. – Vol. 124, No. 4. – P. 415–420.

99 Duan X.M., Shen L., Jia D.C., Zhou Y., van der Zwaag S., Sloof W.G. Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr_2AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35, No. 5. – P. 1393–1400.

100 Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Karpov A.V., Shchukin A.S., Sytshev A.E. Investigation of the composition and properties of a Cr_2AlC MAX phase-based material prepared by metallothermic SHS // *Physics of Metals and Metallography*. – 2019. – Vol. 120. – P. 471–475.

101 Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Asl M.S., Schmidt G. Self-propagating high-temperature synthesis of $\text{Ti}_3\text{-AlC}_2$ MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 8. – P. 9671–9678.

102 Hu C.F., Zhang J., Bao Y.W., Wang J.Y., Li M.S., Zhou Y.C. In-situ reaction synthesis and decomposition of Ta_2AlC // *International journal of materials research*. – 2008. – Vol. 99, No. 1. – P. 8–13.

103 Hu C.F., He L.F., Liu M.Y., Wang X.H., Wang J.Y., Li M.S., Bao Y.W., Zhou Y.C. in situ reaction synthesis and mechanical properties of V_2AlC // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91, No. 12. – P. 4029–4035.

104 Ge M.N., Wang X.F., Li G.Y., Lu C., Zhang J.F., Tu R. Synthesis of Cr_2AlC from elemental powders with modified pressureless spark plasma sintering // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2019. – Vol. 34. – P. 287–292.

105 Hasegawa G., Kawahara K., Shima K., Inada M., Enomoto N., Hayashi K. Characterization of an AX compound derived from Ti_2SC MAX phase

// European Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 2019, No. 17. – P. 2312–2317.

106 Tian W., Vanmeensel K., Wang P., Zhang G., Li Y., Vleugels J., Van der Biest O. Synthesis and characterization of Cr₂AlC ceramics prepared by spark plasma sintering // Materials Letters. – 2007. – Vol. 61, No. 22. – P. 4442–4445.

107 Hamm C.M., Schafer T., Zhang H.B., Birkel C.S. Nonconventional Synthesis of the 413 MAX Phase V₄AlC₃ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2016. – Vol. 642, No. 23. – P. 1397–1401.

108 Kozak K., Bucko M.M., Chlubny L., Lis J., Antou G., Chotard T. Influence of composition and grain size on the damage evolution in MAX phases investigated by acoustic emission // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 743. – P. 114–122.

109 Lyu J., Kashkarov E.B., Travitzky N., Syrtanov M.S., Lider A.M. Sintering of MAX-phase materials by spark plasma and other methods // Journal of Materials Science. – 2021. – Vol. 56. – P. 1980–2015.

110 Parrikar P.N., Benitez R., Gao H., Radovic M., Shukla A. The effect of grain size on deformation and failure of Ti₂AlC MAX phase under thermo-mechanical loading // Experimental Mechanics. – 2017. – Vol. 57. – P. 675–685.

111 Ложкина Ю.А., Сметкин А.А. Высокотемпературные свойства композиционных материалов на основе карбосилицида титана (краткий обзор) // Master's Journal. – 2016. – No. 2. – С. 114–124.

112 Qian X.K., Li Y.B., He X.D., Chen Y.X., Yun S.N. Electrical and thermal properties of Ti₃AlC₂ at high temperature // Journal of Ceramic Science and Technology. – 2011. – Vol. 2, No. 3. – P. 155–158.

113 Tzenov N.V., Barsoum M.W. Synthesis and characterization of Ti₃AlC₂ // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Vol. 83, No. 4. – P. 825–832.

114 Bao Y.W., Zhou Y.C., Zhang H.B. Investigation on reliability of nanolayer-grained Ti₃SiC₂ via Weibull statistics // Journal of materials science. – 2007. – Vol. 42, No. 12. – P. 4470–4475.

- 115 Barsoum M.W., Zhen T., Kalidindi S.R., Radovic M., Murugaiah A. Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti₃SiC₂ to 1 GPa // *Nature Materials*. – 2003. – Vol. 2, No. 2. – P. 107–111.
- 116 Gilbert C.J., Bloyer D.R., Barsoum M.W., El-Raghy T., Tomsia A.P., Ritchie R.O. Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained Ti₃SiC₂ // *Scripta Materialia*. – 2000. – Vol. 42, No. 8. – P. 761–767.
- 117 Hu C., Sakka Y., Grasso S., Nishimura T., Guo S., Tanaka H. Shell-like nanolayered Nb₄AlC₃ ceramic with high strength and toughness // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 64, No. 8. – P. 765–768.
- 118 Radovic M., Barsoum M.W., El-Raghy T., Wiederhorn S.M., Luecke W.E. Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti₃SiC₂ in tension // *Acta materialia*. – 2002. – Vol. 50, No. 6. – P. 1297–1306.
- 119 Radovic M., Barsoum M.W., El-Raghy T., Wiederhorn S.M. Tensile creep of coarse-grained Ti₃SiC₂ in the 1000–1200°C temperature range // *Journal of Alloys and compounds*. – 2003. – Vol. 361, No. 1–2. – P. 299–312.
- 120 Zhang H., Wang X., Wan P., Zhan X., Zhou Y. Insights into high temperature uniaxial compression deformation behavior of Ti₃AlC₂ // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 98, No. 10. – P. 3332–3337.
- 121 Tallman DJ, Naguib M, Anasori B, Barsoum MW. Tensile creep of Ti₂AlC in air in the temperature range 1000–1150°C // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 66, No. 10. – P. 805–808.
- 122 Drouelle E., Joulain A., Cormier J., Gauthier-Brunet V., Villechaise P., Dubois S., et al. Deformation mechanisms during high temperature tensile creep of Ti₃AlC₂ MAX phase // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 693. – P. 622–630.
- 123 El-Raghy T., Barsoum M.W., Zavaliangos A., Kalidindi S.R. Processing and mechanical properties of Ti₃SiC₂: II, effect of grain size and deformation temperature // *Journal of the American ceramic society*. – 1999. – Vol. 82, No. 10. – P. 2855–2860.

- 124 Li S., Li H., Zhou Y., Zhai H. Mechanism for abnormal thermal shock behavior of Cr₂AlC // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – Vol. 34, No. 5. – P. 1083–1088.
- 125 Bao Y.W., Wang X.H., Zhang H.B., Zhou Y.C. Thermal shock behavior of Ti₃AlC₂ from between 200°C and 1300°C // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25, No. 14. – P. 3367–3374.
- 126 Фирстов С.А., Печковский Э.П., Горбань В.Ф. Прочность и пластичность спеченных материалов на основе титанового наноламината Ti₃SiC₂ // Успехи физики металлов. – 2006
- 127 Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // International Materials Reviews. – 2011. – Vol. 56, No. 3. – P. 143–166.
- 128 Fraczkiewicz M., Zhou A.G., Barsoum M.W. Mechanical damping in porous Ti₃SiC₂ // Acta materialia. – 2006. – Vol. 54, No. 19. – P. 5261–5270.
- 129 Parrikar P.N., Benitez R., Radovic M., Shukla A. Effect of microstructure on mechanical response of MAX phases // Mechanics of Composite and Multi-functional Materials, Volume 7: Proceedings of the 2016 Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics. – Springer International Publishing, 2017. – P. 171–175.
- 130 Lapauw T., Swarnakar A.K., Tunca B., Lambrinou K., Vleugels J. Nanolaminated ternary carbide (MAX phase) materials for high temperature applications // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – Vol. 72. – P. 51–55.
- 131 Сметкин А.А., Майорова Ю.К. Свойства материалов на основе МАХ-фаз (обзор) // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2015. – Т. 17, No. 4. – P. 120–138.
- 132 Zhang J., Wang L., Shi L., Jiang W., Chen L. Rapid fabrication of Ti₃SiC₂–SiC nanocomposite using the spark plasma sintering-reactive synthesis (SPS-RS) method // Scripta Materialia. – 2007. – Vol. 56, No. 3. – P. 241–244.

- 133 Wan D.T., Zhou Y.C., Bao Y.W., Yan C.K. In situ reaction synthesis and characterization of $Ti_3Si(Al)C_2/SiC$ composites // *Ceramics international*. – 2006. – Vol. 32, No. 8. – P. 883–890.
- 134 Salvo C., Chicardi E., Garcia-Garrido C., Jimenez J.A., Aguilar C., Usuba J., Mangalaraja R.V. The influence of mechanical activation process on the microstructure and mechanical properties of bulk Ti_2AlN MAX phase obtained by reactive hot pressing // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No. 14. – P. 17793–17799.
- 135 Wang H.J., Jin Z.H., Miyamoto Y. Effect of Al_2O_3 on mechanical properties of Ti_3SiC_2/Al_2O_3 composite // *Ceramics international*. – 2002. – Vol. 28, No. 8. – P. 931–934.
- 136 Luo Y.M., Li S.Q., Chen J., Wang R.G., Li J.Q., Pan W. Effect of composition on properties of alumina/titanium silicon carbide composites // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 85, No. 12. – P. 3099–3101.
- 137 Ghosh N.C., Harimkar S.P. Consolidation and synthesis of MAX phases by Spark Plasma Sintering (SPS): A review // *Advances in science and technology of $Mn+1AX_n$ phases*. – 2012. – P. 47–80.
- 138 Song G.M., Xu Q., Sloof W.G., Li S.B., Zwaag S.V.D. Toughening of a ZrC particle-reinforced Ti_3AlC_2 composite // *Mechanical Properties and Processing of Ceramic Binary, Ternary, and Composite Systems: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 29, Issue 2*. – 2008. – P. 31–39.
- 139 Yang J., Pan L., Gu W., Qiu T., Zhang Y., Zhu S. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized $(TiB_2+TiC)/Ti_3SiC_2$ composites // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38, No. 1. – P. 649–655.
- 140 Wei C., Zhang X., Hu P., Han W., Tian G. The fabrication and mechanical properties of bionic laminated ZrB_2-SiC/BN ceramic prepared by tape casting and hot pressing // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 65, No. 9. – P. 791–794.

- 141 Wang C., Huang Y., Zan Q., Zou L., Cai, S. Control of composition and structure in laminated silicon nitride/boron nitride composites // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 85, No. 10. – P. 2457–2461.
- 142 Chen X., Bei G. Toughening mechanisms in nanolayered MAX phase ceramics – A review // *Materials*. – 2017. – Vol. 10, No. 4. – Article number 366. – 12 p.
- 143 Lapauw T., Vanmeensel K., Lambrinou K., Vleugels J. A new method to texture dense $Mn_{1-x}Al_x$ ceramics by spark plasma deformation // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 111. – P. 98–101.
- 144 Gonzalez-Julian J., Llorente J., Bram M., Belmonte M., Guillon O. Novel Cr_2AlC MAX-phase/ SiC fiber composites: Synthesis, processing and tribological response // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37, No. 2. – P. 467–475.
- 145 Spencer C. B. Fiber-reinforced Ti_3SiC_2 and Ti_2AlC mAX phase composites : Doctoral dissertation. – Drexel University, 2010. – 107 p.
- 146 Spencer C.B., Córdoba J.M., Obando N.H., Radovic M., Odén M. et al. The reactivity of Ti_2AlC and Ti_3SiC_2 with SiC fibers and powders up to temperatures of $1550^\circ C$ // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94, No. 6. – P. 1737–1743.
- 147 Guo S., Hu C., Gao H., Tanaka Y., Kagawa Y. SiC (SCS-6) fiber-reinforced Ti_3AlC_2 matrix composites: Interfacial characterization and mechanical behavior // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35, No. 5. – P. 1375–1384.
- 148 Guo S. Improvement of mechanical properties of SiC (SCS-6) fibre-reinforced Ti_3AlC_2 matrix composites with Ti barrier layer // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36, No. 6. – P. 1349–1358.
- 149 Guo S. Fiber size effects on mechanical behaviours of SiC fibres-reinforced Ti_3AlC_2 matrix composites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37, No. 15. – P. 5099–5104.

- 150 Barsoum M.W. MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides / Weinheim : John Wiley & Sons, 2013. – 436 p.
- 151 Gupta S., Barsoum M.W. Synthesis and oxidation of V_2AlC and $(Ti_{0.5},V_{0.5})_2AlC$ in air // Journal of the Electrochemical Society. – 2004. – Vol. 151, No. 2. – P. D24–D29.
- 152 Salama I., El-Raghy T., Barsoum M.W. Oxidation of Nb_2AlC and $(Ti,Nb)_2AlC$ in air // Journal of the Electrochemical Society. – 2003. – Vol. 150, No. 3. – P. C152–C158.
- 153 Smialek J.L. Oxygen diffusivity in alumina scales grown on Al-MAX phases // Corrosion Science. – 2015. – Vol. 91. – P. 281–286.
- 154 Yu W., Vallet M., Levraut B., Gauthier-Brunet V., Dubois S. Oxidation mechanisms in bulk Ti_2AlC : influence of the grain size // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, No. 5. – P. 1820–1828.
- 155 Smialek J.L. Unusual Oxidative Limitations for Al-MAX Phases. – 2017. – NASA/TM-219444. – 36 p.
- 156 Sundberg M, Malmqvist G, Magnusson A, El-Raghy T. Alumina forming high temperature silicides and carbides // Ceramics International. – 2004. – Vol. 30, No. 7. – P. 1899–1904.
- 157 Cui B., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Microstructural evolution during high-temperature oxidation of Ti_2AlC ceramics // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59, No. 10. – P. 4116–4125.
- 158 Lee D.B., Nguyen T.D., Han J.H., Park S.W. Oxidation of Cr_2AlC at 1300 C in air // Corrosion Science. – 2007. – Vol. 49, No. 10. – P. 3926–3934.
- 159 Basu S., Obando N., Gowdy A., Karaman I., Radovic M. Long-term oxidation of Ti_2AlC in air and water vapor at 1000–1300°C temperature range // Journal of the Electrochemical Society. – 2011. – Vol. 159, No. 2. – P. C90–C96.
- 160 Wang X.H., Zhou Y.C. Oxidation behavior of Ti_3AlC_2 at 1000–1400 C in air // Corrosion Science. – 2003. – Vol. 45, No. 5. – P. 891–907.

- 161 Li X., Zheng L., Qian Y., Xu J., Li M. Breakaway oxidation of Ti₃AlC₂ during long-term exposure in air at 1100° C // *Corrosion Science*. – 2016. – Vol. 104. – P. 112–122.
- 162 Douelle E., Gauthier-Brunet V., Cormier J., Villechaise P., Sallot P. et al. Microstructure-oxidation resistance relationship in Ti₃AlC₂ MAX phase // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 826. – Article number 154062. – 12 p.
- 163 Lee D.B., Park S.W. High-temperature oxidation of Ti₃AlC₂ between 1173 and 1473 K in air // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 434, No. 1–2. – P. 147–154.
- 164 Li S.B., Cheng L.F., Zhang L.T. The morphology of oxides and oxidation behavior of Ti₃SiC₂-based composite at high-temperature // *Composites science and technology*. – 2003. – Vol. 63, No. 6. – P. 813–819.
- 165 Zhou Y., Sun Z., Sun J., Zhang Y., Zhou J. Titanium silicon carbide: ceramic or a metal // *International Journal of Materials Research*. – 2000. – Vol. 91, No. 4. – P. 329–334.
- 166 Barsoum M.W., Ho-Duc L.H., Radovic M., El-Raghy T. Long time oxidation study of Ti₃SiC₂, Ti₃SiC₂/SiC, and Ti₃SiC₂/TiC composites in air // *Journal of the electrochemical society*. – 2003. – Vol. 150, No. 4. – P. B166–B175.
- 167 Travitzky N., Windsheimer H., Fey T., Greil P. Pre-ceramic paper-derived ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91, No. 11. – P. 3477–3492.
- 168 Menge G., Lorenz H., Fu Z., Eichhorn F., Schader F., et al. Paper-derived ferroelectric ceramics: a feasibility study // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 20, No. 7. – Article number 1800052. – 8 p.
- 169 Li K., Kashkarov E., Syrtanov M., Sedanova E., Ivashutenko A., Lider A., Fan P., Yuan D., Travitzky N. Pre-ceramic paper-derived SiCf/SiCp composites obtained by spark plasma sintering: Processing, microstructure and mechanical properties // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, No. 3. – Article number 607. – 14 p.

170 Li K., Kashkarov E., Ma H., Fan P., Zhang Q., Zhang P., Cao X., Zhang J., Wu Z., Lider A., Travitzky N., Yuan D. Irradiation resistance of preceramic paper-derived SiC_f/SiC laminated composites // Journal of Materials Science. – 2022. – Vol. 57, No. 22. – P. 10153–10166.

171 Li K., Kashkarov E., Ma H., Fan P., Zhang Q., Zhang P., Zhang J., Wu Z., Wahl L., Laptev R., Lider A., Travitzky N., Yuan D. Microstructural analysis of novel preceramic paper-derived SiC_f/SiC composites // Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 22. – Article number 6737. – 13 p.

172 Gaydaychuk A., Zenkin S., Linnik S. Influence of Al-Si-N interlayer on residual stress of CVD diamond coatings // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 357. – P. 348–352.

173 ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. – Введ. 01.01.1982. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 30 с.

174 Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // Journal of materials research. – 1992. – Vol. 7, No. 6. – P. 1564–1583.

175 ГОСТ Р 56810-2015 Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов. – Введ. 01.01.2017. – М.: Издательство стандартов, 2016. – 24 с.

176 Börger A., Supancic P., Danzer R. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22, No. 9–10. – P. 1425–1436.

177 Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements // Journal of the American ceramic society. – 1981. – Vol. 64, No. 9. – P. 533–538.

178 Mor M., Vinci A., Failla S., Galizia P., Zoli L., Sciti D. A novel approach for manufacturing of layered, ultra-refractory composites using pliable,

short fibre-reinforced ceramic sheets // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2023. – Vol. 12, No. 1. – P. 155–168.

179 Zhang Z., Duan X., Tian Z., Wang Y., Wang L., Chen L., Qiu B., Cai D., He P., Jia D., Zhou, Y. Texture and anisotropy of hot-pressed h-BN matrix composite ceramics with in situ formed YAG // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2022. – Vol. 11, No. 4. – P. 532–544.

180 Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. – М. : Металлургия, 1989. – 382 с.

181 Кузнецов Г.В., Шеремет М.А. Разностные методы решения задач теплопроводности. – Томск : Изд-во ТПУ, 2007. – 173 с.

182 Немощкаленко В.В. Методы вычислительной физики в теории твёрдого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах / В.В. Немощкаленко, Ю.Н. Кучеренко. – Киев : Наук. думка, 1986. – 296 с.

183 Jones R.O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects // *Reviews of Modern Physics*. – 1989. – Vol. 61, No. 3. – P. 689–746.

184 Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Physical review*. – 1964. – Vol. 136, No. 3B. – P. 864–871.

185 Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Physical Review*. – 1965 – Vol. 140, No. 4A. – P. A1133–A1138.

186 Арбузников А.В. Гибридные обменно-корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции // *Журнал структурной химии*. – 2007. – Т. 48. – С. 5–38.

187 Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A., Joannopoulos A.J. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients // *Reviews of modern physics*. – 1992. – Vol. 64, No. 4. – P. 1045–1097.

- 188 Fuchs M., Scheffler M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory // *Computer Physics Communications*. – 1999. – Vol. 119, No. 1. – P. 67–98.
- 189 Ying G., He X., Li M., Han W., He F., Du S. Synthesis and mechanical properties of high-purity Cr₂AlC ceramic // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 528, No. 6. – P. 2635–2640.
- 190 Li S.B., Yu W.B., Zhai H.X., Song G.M., Sloof W.G., Van der Zwaag S. Mechanical properties of low temperature synthesized dense and fine-grained Cr₂AlC ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 31, No. 1–2. – P. 217–224.
- 191 Jeitschko W., Nowotny H. Die kristallstruktur von Ti₃SiC₂ – Ein neuer komplexcarbidgebiet // *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. – 1967. – Vol. 98. – P. 329–337.
- 192 Nickl J.J., Schweitzer K.K., Luxenberg P. Gasphasenabscheidung im system Ti–Si–C // *Journal of the Less Common Metals*. – 1972. – Vol. 26, No. 3. – P. 335–353.
- 193 Ngai T. L., Lu L., Chen J., Zhang J., Li Y. Preparation of SiC reinforced Ti₃SiC₂-base composite and its biocompatibility evaluation // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, No. 4. – P. 5343–5348.
- 194 Zhou C., Wu X., Lu Y., Wu W., Zhao H., Li L. Fabrication of hydrophobic Ti₃SiC₂ surface with micro-grooved structures by wire electrical discharge machining // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 15. – P. 18227–18234.
- 195 Shi S.L., Pan W. Machinable Ti₃SiC₂/hydroxyapatite bioceramic composites by spark plasma sintering // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90, No. 10. – P. 3331–3333.
- 196 Zhang H.B., Bao Y.W., Zhou Y.C. Current status in layered ternary carbide Ti₃SiC₂, a review // *Journal of Materials Sciences and Technology*. – 2009. – Vol. 25, No. 01. – P. 1–38.

- 197 Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H., Abe T. Application of pulse discharge sintering (PDS) technique to rapid synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/Si/C powders // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 22, No. 16. – P. 2957–2961.
- 198 Sedanova E.P., Kashkarov E.B., Lider A.M., Travitzky N. Porous SiC ceramic obtained by spark plasma sintering of preceramic paper: Microstructure, mechanical properties and gas permeability // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – P. 12950–12959.
- 199 Sedanova E.P., Kashkarov E.B., Lider A.M. Microstructure and Phase Composition of Porous SiC-Ceramic Obtained by Spark Plasma Sintering of Preceramic Paper // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2023. – Vol. 17, №. S1. – P. S60–S67.
- 200 Седанова Е.П., Кашкаров Е.Б., Сыртанов М.С., Лидер А.М. Получение композитов на основе карбида кремния из прекерамических бумаг методом искрового плазменного спекания // *Известия вузов. Физика*. – 2021. – Т. 64, № 2-2. – С. 83–89.
- 201 Islak B.Y., Ayas E. Evaluation of properties of spark plasma sintered Ti_3SiC_2 and Ti_3SiC_2/SiC composites // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No. 9. – P. 12297–12306.
- 202 Zhu Y.Y., Jia J., Zhou A.G., Wang L.B., Zan Q.F. Sintering of Ti_3SiC_2 ceramics by hot press from commercial powders // *Key Engineering Materials*. – Trans Tech Publications Ltd, 2015. – Vol. 655. – P. 68–71.
- 203 Hulbert D. M. The absence of plasma in “spark plasma sintering” // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104, No. 3. – Article number 033305. – 7 p.
- 204 Greil P. Biomorphous ceramics from lignocellulosics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 21, No. 2. – P. 105–118.
- 205 Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе / под ред. Л. А. Алешиной, В. А. Гуртова, Н. В. Мелех. – Петрозаводск : Изд-во ПетрГУ, 2014. – 240 с.

- 206 Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Бугаева А.Ю., Кучин А.В. Термический анализ порошковых целлюлоз, полученных деструкцией сульфатной целлюлозы тетрахлоридом титана // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 43–46.
- 207 Byrne C.E., Nagle D.C. Carbonization of wood for advanced materials applications // Carbon. – 1997. – Vol. 35, No. 2. – P. 259–266.
- 208 Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Sedanova E.P., Ivashutenko A.S., Lider A.M., Travitzky N. Fabrication of Paper-Derived Ti_3SiC_2 -Based Materials by Spark Plasma Sintering // Advanced Engineering Materials. – 2020. – Vol. 22, No. 6. – Article number 2000136. – 8 p.
- 209 Tzenov N., Barsoum M.W., El-Raghy T. Influence of small amounts of Fe and V on the synthesis and stability of Ti_3SiC_2 // Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – Vol. 20, No. 6. – P. 801–806.
- 210 Lagos M.A., Pellegrini C., Agote I., Azurmendi N., Barcena J., et al. Ti_3SiC_2 -Cf composites by spark plasma sintering: Processing, microstructure and thermo-mechanical properties // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Vol. 39, No. 9. – P. 2824–2830.
- 211 Radhakrishnan R., Williams J.J., Akinc M. Synthesis and high-temperature stability of Ti_3SiC_2 // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 285, No. 1–2. – P. 85–88.
- 212 El Saeed M.A., Deorsola F.A., Rashad R.M. Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties of sintered Ti_3SiC_2 powders // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Vol. 41. – P. 48–53.
- 213 Peng M., Shi X., Zhu Z., Wang M., Zhang Q. Facile synthesis of Ti_3SiC_2 powder by high energy ball-milling and vacuum pressureless heat-treating process from Ti–TiC–SiC–Al powder mixtures // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38, No. 3. – P. 2027–2033.
- 214 Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Sedanova E.P., Ivashutenko A.S., Lider A.M., Travitzky N. Synthesis of Ti_3SiC_2 -based composites by spark plasma

sintering of preceramic papers // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 597, No. 1. – Article number 012058. – 5 p.

215 Arunajatesan S., Carim A.H. Symmetry and crystal structure of Ti_3SiC_2 // Materials Letters. – 1994. – Vol. 20, No. 5–6. – P. 319–324.

216 Zhou Y., Sun Z. Crystallographic relations between Ti_3SiC_2 and TiC // Material Research Innovations. – 2000. – Vol. 3. – P. 286–291.

217 El Saeed M.A., Deorsola F.A., Rashad R.M. Optimization of the Ti_3SiC_2 MAX phase synthesis // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – Vol. 35. – P. 127–131.

218 Gao N.F., Li J.T., Zhang D., Miyamoto Y. Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22, No. 13. – P. 2365–2370.

219 Qin J., He D. Phase stability of Ti_3SiC_2 at high pressure and high temperature // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39, No. 8. – P. 9361–9367.

220 Emmerlich J., Music D., Eklund P., Wilhelmsson O., Jansson U., et al. Thermal stability of Ti_3SiC_2 thin films // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55, No. 4. – P. 1479–1488.

221 Kero I., Tegman R., Antti M.L. Effect of the amounts of silicon on the in situ synthesis of Ti_3SiC_2 based composites made from TiC/Si powder mixtures // Ceramics International. – 2010. – Vol. 36, No. 1. – P. 375–379.

222 Gao N.F., Miyamoto Y., Zhang D. On physical and thermochemical properties of high-purity Ti_3SiC_2 // Materials Letters. – 2002. – Vol. 55, No. 1–2. – P. 61–66.

223 Bandyopadhyay D. The Ti-Si-C system (titanium-silicon-carbon) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2004. – Vol. 25, No. 5. – P. 415–420.

224 Turki F., Abderrazak H., Schoenstein F., Abdellaoui M., Jouini N. SPS parameters influence on Ti_3SiC_2 formation from Si/TiC : Mechanical properties of the bulk materials // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 708. – P. 123–133.

- 225 Knudsen F.P. Effect of porosity on Young's Modulus of Alumina // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. – Vol. 45, No. 2. – P. 94–95.
- 226 Hasselman D.P.H. On the porosity dependence of the elastic moduli of polycrystalline refractory materials // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. – Vol. 45, No. 9. – P. 452–453.
- 227 Kováčik J. Correlation between Young's modulus and porosity in porous materials // Journal of materials science letters. – 1999. – Vol. 18, No. 13. – P. 1007–1010.
- 228 Li L., Aubertin M. A general relationship between porosity and uniaxial strength of engineering materials // Canadian Journal of Civil Engineering. – 2003. – Vol. 30, No. 4. – P. 644–658.
- 229 Ryshkewitch E. Compression strength of porous sintered alumina and zirconia: 9th communication to ceramography // Journal of the American Ceramic Society. – 1953. – Vol. 36, No. 2. – P. 65–68.
- 230 Balshin M.Y. Relation of mechanical properties of powder metals and their porosity and the ultimate properties of porous metal-ceramic materials // Dokl Akad Nauk SSSR. – 1949. – T. 67. – №. 5. – C. 831-834.
- 231 Schiller K.K. Strength of porous materials // Cement and Concrete Research. – 1971. – Vol. 1, No. 4. – P. 419–422.
- 232 Hasselman D.P.H. Griffith flaws and the effect of porosity on tensile strength of brittle ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 1969. – Vol. 52, No. 8. – P. 457–457.
- 233 Zhou Y., Sun Z. Micro-scale plastic deformation of polycrystalline Ti₃SiC₂ under room-temperature compression // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21, No. 8. – P. 1007–1011.
- 234 Bhattacharya R., Goulbourne N.C. Heterogeneous strain evolution in representative polycrystalline MAX phases // International Journal of Solids and Structures. – 2016. – Vol. 81. – P. 13–22.

- 235 Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. Deformation and fracture behavior of ternary compound Ti_3SiC_2 at 25–1300 C // *Materials Letters*. – 2003. – Vol. 57, No. 7. – P. 1295–1299.
- 236 Radovic M., Barsoum M.W., El-Raghy T., Seidensticker J., Wiederhorn S. Tensile properties of Ti_3SiC_2 in the 25–1300° C temperature range // *Acta materialia*. – 2000. – Vol. 48, No. 2. – P. 453–459.
- 237 Zhang Z.F., Sun Z.M., Zhang H., Hashimoto H. Micron-scale deformation and damage mechanisms of Ti_3SiC_2 crystals induced by indentation // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – Vol. 6, No. 12. – P. 980–983.
- 238 Xu L., Zhu D., Liu Y., Suzuki T. S., Kim B. N., Sakka Y., Grasso S., Hu C. Effect of texture on oxidation resistance of Ti_3AlC_2 // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, No. 10. – P. 3417–3423.
- 239 Drouelle E., Gauthier-Brunet V., Cormier J., Villechaise P., Sallot P. et al. Microstructure-oxidation resistance relationship in Ti_3AlC_2 MAX phase // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 826. – Article number 154062. – 12 p.
- 240 Li X., Xie X., Gonzalez-Julian J., Malzbender J., Yang R. Mechanical and oxidation behavior of textured Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX phase materials // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40, No. 15. – P. 5258–5271.
- 241 Dmitruk A., Zak A., Naplocha K., Dudzinski W., Morgiel J. Development of porefree Ti-Al-C MAX/Al-Si MMC composite materials manufactured by squeeze casting infiltration // *Materials Characterization*. – 2018. – Vol. 146. – P. 182–188.
- 242 Yoshida M. Microstructural examination during the formation of Ti_3AlC_2 from mixtures of Ti/Al/C and Ti/Al/TiC / I.M. Low (Ed.) // *Advances Sci. Technol. Mn+1AXn Phases*, Elsevier, 2012. – P. 81–101.
- 243 Ping W., Mei B.C., Hong X.L., Zhou W.B. Synthesis of Ti_2AlC by hot pressing and its mechanical and electrical properties // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2007. – Vol. 17, No. 5. – P. 1001–1004.

- 244 Wang X.H., Zhou Y.C. Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid–liquid reaction synthesis and simultaneous in situ hot pressing process // *Acta Materialia*. – 2002. – Vol. 50, No. 12. – P. 3143–3151.
- 245 Zhou W., Mei B., Zhu J. Fabrication of high-purity ternary carbide Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering (SPS) technique // *Ceramics international*. – 2007. – Vol. 33, No. 7. – P. 1399–1402.
- 246 Han J.H., Hwang S.S., Lee D., Park S.W. Synthesis and mechanical properties of Ti_3AlC_2 by hot pressing TiC_x/Al powder mixture // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 28, No. 5. – P. 979–988.
- 247 Zhou Y.C., Chen J.X., Wang J.Y. Strengthening of Ti_3AlC_2 by incorporation of Si to form $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2$ solid solutions // *Acta materialia*. – 2006. – Vol. 54, No. 5. – P. 1317–1322.
- 248 Krotkevich D.G., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Murashkina T.L., Lider A.M., Schmiedeke S., Travitzky N. Pre-ceramic paper-derived $Ti_3Al(Si)C_2$ -based composites obtained by spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, No. 9. – P. 12221–12227.
- 249 Syrtanov M., Kashkarov E., Murashkina T., Travitzky N. Spark plasma sintering of paper-derived Ti_3AlC_2 -based composites: Influence of sintering temperature // *Materials Science Forum*. – 2021. – Vol. 1016. – P. 1790–1796.
- 250 Wo S., Huang Z., Cai L., Hu W., Wang Y., Zhou Y., Zhai H. High strengthening effects and excellent wear resistance of $Ti_3Al(Si)C_2$ solid solutions // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2019. – Vol. 16, No. 6. – P. 2398–2408.
- 251 Hahn J., Park S.W., Lee D.B. Long-time oxidation of $Ti_3(Al,Si)C_2$ carbides at 400–800 °C // *Korean Journal of Metals and Materials*. – 2020. – Vol. 58, No. 3. – P. 182–189.
- 252 Myhra S., Crossley J.A.A., Barsoum M.W. Crystal-chemistry of the Ti_3AlC_2 and Ti_4AlN_3 layered carbide/nitride phases-characterization by XPS // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2001. – Vol. 62, No. 4. – P. 811–817.

- 253 Kisi E.H., Crossley J.A.A., Myhra S., Barsoum M.W. Structure and crystal chemistry of Ti_3SiC_2 // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1998. – Vol. 59, No. 9. – P. 1437–1443.
- 254 Pang W.K., Low I.M., O'Connor B.H., Studer A.J., Peterson V.K., Sun Z.M., Palmquist J.P. Comparison of thermal stability in MAX211 and 312 phases // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2010. – Vol. 251, No. 1. – Article number 012025. – 4 p.
- 255 Zheng L., Li F., Zhou Y. Preparation, microstructure, and mechanical properties of TiB_2 using Ti_3AlC_2 as a sintering aid // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95, No. 6. – P. 2028–2034.
- 256 Mizuno Y., Sato K., Mrinalini M., Suzuki T.S., Sakka Y. Fabrication of textured Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering and their anisotropic mechanical properties // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2013. – Vol. 121, No. 1412. – P. 366–369.
- 257 Babapoor A., Asl M.S., Ahmadi Z., Namini A.S. Effects of spark plasma sintering temperature on densification, hardness and thermal conductivity of titanium carbide // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 12. – P. 14541–14546.
- 258 Chen W.H., Lin H.T., Nayak P.K., Chang M.P., Huang J.L. Sintering behavior and mechanical properties of WC- Al_2O_3 composites prepared by spark plasma sintering (SPS) // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2015. – Vol. 48. – P. 414–417.
- 259 Cai L., Huang Z., Hu W., Lei C., Wo S., et al., Fabrication and microstructure of a new ternary solid solution of $Ti_3Al_{0.8}Si_{0.2}Sn_{0.2}C_2$ with high solid solution strengthening effect // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 8. – P. 9593–9600.
- 260 Krotkevich D.G., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Sedanova E.P., Mingazova Y.R., Travitzky N. High-temperature mechanical properties of preceramic paper-derived $Ti_3Al(Si)C_2$ composites obtained by spark plasma

sintering // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1989. – Article number 012007. – 5 p.

261 Jung Y.I., Park D.J., Park J.H., Park J.Y., Kim H.G., Koo Y.H. Effect of TiSi₂/Ti₃SiC₂ matrix phases in a reaction-bonded SiC on mechanical and high-temperature oxidation properties // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36, No. 6. – P. 1343–1348.

262 Son W., Gao H., Duong T., Talapatra A., Radovic M., Arróyave R. Effect of A mixing on elastic modulus, cleavage stress, and shear stress in the Ti₃(SixAl_{1-x})C₂ MAX phase // Physical Review B. – 2017. – Vol. 95, No. 23. – Article number 235131. – 16 p.

263 Wang X.H., Zhou Y.C. Layered Machinable and Electrically Conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ Ceramics: a Review // Journal of Materials Science & Technology. – 2010. – Vol. 26, No. 5. – P. 385–416.

264 Yin X.H., Li M.S., Li T.P., Zhou Y.C. Diffusion bonding of Ti₃AlC₂ ceramic via a Si interlayer // Journal of materials science. – 2007. – Vol. 42. – P. 7081-7085.

265 Zhou Y.C., Wang X.H., Sun Z.M., Chen S.Q. Electronic and structural properties of the layered ternary carbide Ti₃AlC₂ // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – Vol. 11, No. 9. – P. 2335–2339.

266 Cai Y., Wang N., Cheng L., Yin X., Yin H. et al. Electrical conductivity and electromagnetic shielding properties of Ti₃SiC₂/SiC functionally graded materials prepared by positioning impregnation // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Vol. 39, No. 13. – P. 3643–3650.

267 Cai Y., Cheng L., Yin H., Yin X., Tian Y., Chen J., Wang N. Preparation and mechanical properties of Ti₃SiC₂/SiC functionally graded materials // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, No. 9. – P. 6648–6658.

268 Krinitcyn M., Ragulina M., Firsina I., Travitzky N. Influence of selective laser treatment on thermal stability of Ti₃AlC₂ and Ti₃AlC₂/Cu powders // Materials Letters. – 2022. – Vol. 309. – Article number 131354. – 4 p.

- 269 Whittle K.R., Blackford M.G., Aughterson R.D., Moricca S., Lumpkin G.R., Riley D. P., Zaluzec N.J. Radiation tolerance of $Mn_{+1}AX_n$ phases, Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2 // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58, No. 13. – P. 4362–4368.
- 270 Tunes M.A., Harrison R.W., Donnelly S.E., Edmondson P.D. A Transmission Electron Microscopy study of the neutron-irradiation response of Ti-based MAX phases at high temperatures // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol. 169. – P. 237–247.
- 271 Zhang L., Qi Q., Shi L.Q., O'Connor D.J., King B.V., Kisi E.H., Venkatachalam D.K. Damage tolerance of Ti_3SiC_2 to high energy iodine irradiation // *Applied surface science*. – 2012. – Vol. 258, No. 17. – P. 6281–6287.
- 272 Tan Y., Xia Y., Teng Z., Chen C., Zhou X., Zhang H. Synthesis and enhanced mechanical properties of compositionally complex MAX phases // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41, No. 8. – P. 4658–4665.
- 273 Zhang H.B., Zhou Y.C., Bao Y.W., Li M.S. Improving the oxidation resistance of Ti_3SiC_2 by forming a $Ti_3Si_{0.9}Al_{0.1}C_2$ solid solution // *Acta materialia*. – 2004. – Vol. 52, No. 12. – P. 3631–3637.
- 274 Magnus C., Cooper D., Sharp J., Rainforth W.M. Microstructural evolution and wear mechanism of Ti_3AlC_2 – Ti_2AlC dual MAX phase composite consolidated by spark plasma sintering (SPS) // *Wear*. – 2019. – Vol. 438. – Article number 203013. – 18 p.
- 275 He G., Xu J., Zhang Z., Qian Y., Zuo J., Li M., Liu C. Interfacial reactions and mechanical properties of SiC fiber reinforced Ti_3SiC_2 and $Ti_3(SiAl)C_2$ composites // *Materials Science and Engineering: A*. – 2021. – Vol. 827. – Article number 142069. – 9 p.
- 276 El-Raghy T., Barsoum M.W. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : I, reaction path and microstructure evolution // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82, No. 10. – P. 2849–2854.
- 277 Le Flem M., Liu X., Doriot S., Cozzika T., Monnet I. Irradiation damage in $Ti_3(Si,Al)C_2$: a TEM investigation // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2010. – Vol. 7, No. 6. – P. 766–775.

- 278 Yu R., Zhan Q., He L.L., Zhou Y.C., Ye H.Q. Stacking faults and grain boundaries of Ti_3SiC_2 // Philosophical magazine letters. – 2003. – Vol. 83, No. 5. – P. 325–331.
- 279 Joulain A., Thilly L., Rabier J. Revisiting the defect structure of MAX phases: the case of Ti_4AlN_3 // Philosophical Magazine. – 2008. – Vol. 88, No. 9. – P. 1307–1320.
- 280 Frommeyer G., Rosenkranz R. Structures and properties of the refractory silicides Ti_5Si_3 and $TiSi_2$ and Ti-Si-(Al) eutectic alloys / In: Senkov, O.N., Miracle, D.B., Firstov, S.A. (eds) // Metallic Materials with High Structural Efficiency. – Springer, Dordrecht, 2004. – Vol. 146. – P. 287–308.
- 281 Zhang L., Wu J. Thermal expansion and elastic moduli of the silicide based intermetallic alloys Ti_5Si_3X and Nb_5Si_3 // Scripta materialia. – 1997. – Vol. 38, No. 2. – P. 307–313.
- 282 Krotkevich D.G., Kashkarov E.B., Krinitsyn M.G., Travitzky N. High-temperature mechanical properties of MAX-phase based functionally graded laminated composites fabricated from preceramic papers // AIP Conference Proceedings. – 2023. – Vol. 2899. – Article number 020082. – 5 p.
- 283 Low I.M., Wren E., Prince K.E., Atanacio A. Characterisation of phase relations and properties in air-oxidised Ti_3SiC_2 // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – Vol. 466, No. 1–2. – P. 140–147.
- 284 Liu G., Li M., Zhang Y., Zhou Y. Cracking behavior of oxide scale formed on Ti_3SiC_2 -based ceramic // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Vol. 360, No. 1–2. – P. 408–414.
- 285 Wang X.H., Zhou Y.C. High-temperature oxidation behavior of Ti_2AlC in air // Oxidation of Metals. – 2003. – Vol. 59. – P. 303–320.
- 286 Boatemaa L., Kwakernaak C., Van Der Zwaag S., Sloof W.G. Selection of healing agents for autonomous healing of alumina at high temperatures // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36, No. 16. – P. 4141–4145.

- 287 Pang W.K., Oo Z., Hanna J.V., Low I.M. Oxidation characteristics of Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 and Ti_2AlC // *Advances in Science and Technology of $Mn+1AX_n$ Phases.* – Woodhead Publishing, 2012. – P. 289–322.
- 288 Westermann U., Lugscheider E., Wonka J. $TiSi$ 2-high-temperature corrosion resistance material with metallic properties // *Metall.* – 1993. – Vol. 47, No. 8. – P. 741–745.
- 289 Chirkin A.D., Lavrenko V.O., Talash V.M. High-temperature and electrochemical oxidation of transition metal silicides // *Powder metallurgy and metal ceramics.* – 2009. – Vol. 48. – P. 330–345.
- 290 Becker S., Rahmel A., Schütze M. Oxidation of $TiSi_2$ and $MoSi_2$ // *Solid State Ionics.* – 1992. – Vol. 53. – P. 280–289.
- 291 Pal N., Agarwal M., Maheshwari K., Solanki Y.S. A review on types, fabrication and support material of hydrogen separation membrane // *Materials Today: Proceedings.* – 2020. – Vol. 28. – P. 1386–1391.
- 292 Duran M., Tüzün F.N. Exploration of ceramic supports to be used in membrane reactors for hydrogen production and separation // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2021. – Vol. 46, No. 57. – P. 29216–29229.
- 293 Wang C., Yu J., Hu X.J., Huang Y. A review of the development of porous substrate-supported carbon membranes // *Carbon.* – 2015. – Vol. 85. – P. 445–449.
- 294 Krotkevich D.G., Kashkarov E. B., Syrtanov M.S., German D.Y., Mishchenko D.D., Travitzky N. Structural and Phase Stability of the Pd-Plated Pre-ceramic Paper-Derived $Ti_3(Al,Si)C_2$ - TiC Composite at Elevated Temperatures: In-Situ X-Ray Diffraction Investigation // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* – 2023. – Vol. 17, No. S1. – P. S150–S154.
- 295 Dyussambayev A.K., Krinitsyn M.G., Krotkevich D.G., Koptsev M.O., Kashkarov E.B. Fabrication of porous composites from Ti_3AlC_2 and Al_2O_3 for potential separation membrane supports // *AIP Conference Proceedings.* – 2023. – Vol. 2899. – Article number 020046. – 6 p.

- 296 Kashkarov E., Krinitcyn M., Dyussambayev A., Pirozhkov A., Koptsev M. Structure and Properties of Porous Ti_3AlC_2 -Doped Al_2O_3 Composites Obtained by Slip Casting Method for Membrane Application // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 4. – Article number 1537. – 10 p.
- 297 Wang K., Du H., Wang Z., Gao M., Pan H., Liu Y. Novel MAX-phase Ti_3AlC_2 catalyst for improving the reversible hydrogen storage properties of MgH_2 // *International journal of hydrogen energy*. – 2017. – Vol. 42, No. 7. – P. 4244–4251.
- 298 Velasco B., Gordo E., Tsipas S.A. MAX phase Ti_2AlC foams using a leachable space-holder material // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 646. – P. 1036–1042.
- 299 Potoczek M., Chmielarz A., Innocentini M.D.D.M., da Silva I.C., Colombo P., Winiarska B. Porosity effect on microstructure, mechanical, and fluid dynamic properties of Ti_2AlC by direct foaming and gel-casting // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101, No. 12. – P. 5346–5357.
- 300 Sarwar J., Shrouf T., Srinivasa A., Gao H., Radovic M., Kakosimos K. Characterization of thermal performance, flux transmission performance and optical properties of MAX phase materials under concentrated solar irradiation // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2018. – Vol. 182. – P. 76–91.
- 301 Van Loo K., Lapauw T., Ozalp N., Ström E., Lambrinou K., Vleugels J. Compatibility of SiC -and MAX phase-based ceramics with a KNO_3 - $NaNO_3$ molten solar salt // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2019. – Vol. 195. – P. 228–240.
- 302 Stolin A.M., Bazhin P.M., Averichev O.A., Alymov M.I., Gusev A.O., Simakov D.A. Electrode materials based on a Ti - Al - C MAX phase // *Inorganic Materials*. – 2016. – Vol. 52. – P. 998–1001.
- 303 Firstov S.A., Gorban' V.F., Ivanova I.I., Pechkovskii E.P. Mechanical properties of porous Ti_3SiC_2/TiC , Ti_3AlC_2/TiC , and Ti_4AlN_3/TiN nanolaminates at 20 to $1300^\circ C$ // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2010. – Vol. 49. – P. 414–423.

- 304 Сметкин А.А., Гилёв В.Г., Каченюк М.Н., Вохмянин Д.С. Получение пористого карбосилицида титана и его жаростойкость // Новые огнеупоры. – 2020. – №. 1. – С. 57–62.
- 305 Velasco B., Tsipas S.A., Ferrari B., Gordo E. PM Lightweight Materials: MAX Phases Foams Produced via a Powder Metallurgy Process Using a Water Soluble Space-Holder // European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings. – The European Powder Metallurgy Association, 2014. – P. 1.
- 306 Кроткевич Д.Г., Кашкаров Е.Б., Мингазова Ю.Р., Лидер А.М., Травицкий Н. Получение градиентных пористых материалов на основе MAX-фаз из прекерамических бумаг // Известия вузов. Физика. – 2022. – Т. 65, № 12. – С. 132–138.
- 307 Mingazova Y.R., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Sedanova E.P., Krotkevich D.G., Travitzky N. Formation of gradient porous composites from preceramic papers with Ti_3SiC_2 powder filler // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1989. – Article number 012031. – 4 p.
- 308 Sedanova E.P., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Abdullina K.R., Mingazova Y.R., Lider A.M., Travitzky N. Influence of preceramic paper composition on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti_3SiC_2 -based composites // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Vol. 1611, No. 1. – Article number 012007. – 5 p.
- 309 El-Raghy T., Barsoum M.W. Diffusion kinetics of the carburization and silicidation of Ti_3SiC_2 // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 83, No. 1. – P. 112–119.
- 310 Panigrahi B.B., Chu M.C., Balakrishnan A., Cho S.J. Synthesis and pressureless sintering of Ti_3SiC_2 powder // Journal of Materials Research. – 2009. – Vol. 24. – P. 487–492.
- 311 Fan X., Yin X. Progress in research and development on matrix modification of continuous fiber-reinforced silicon carbide matrix composites // Advanced Composites and Hybrid Materials. – 2018. – Vol. 1. – P. 685–695.

- 312 Dash A., Malzbender J., Vaßen R., Guillon O., Gonzalez-Julian J. Short SiC fiber/Ti₃SiC₂ MAX phase composites: Fabrication and creep evaluation // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – Vol. 103, No. 12. – P. 7072–7081.
- 313 Ma Y., Yin X., Fan X., Ju P., Dang X. Modification and toughening of 3D needled C/SiC composite by deformable MAX phase-based matrix // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Vol. 712. – P. 397–405.
- 314 Tatarko P., Casalegno V., Hu C., Salvo M., Ferraris M., Reece M.J. Joining of CVD-SiC coated and uncoated fibre reinforced ceramic matrix composites with pre-sintered Ti₃SiC₂ MAX phase using Spark Plasma Sintering // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36, No. 16. – P. 3957–3967.
- 315 Dermeik B., Travitzky N. Laminated object manufacturing of ceramic-based materials // Advanced engineering materials. – 2020. – Vol. 22, No. 9. – Article number 2000256. – 24 p.
- 316 Krinitcyn M., Fu Z., Harris J., Kostikov K., Pribytkov G.A., Greil P., Travitzky N. Laminated Object Manufacturing of in-situ synthesized MAX-phase composites // Ceramics international. – 2017. – Vol. 43, No. 12. – P. 9241–9245.
- 317 Shaoming D., Dongliang J., Shouhong T., Jingkun G. Mechanical properties of SiC/TiC composites by hot isostatic pressing // Journal of materials science letters. – 1996. – Vol. 15. – P. 394–396.
- 318 An H.G., Kim Y.W., Lee J.G. Effect of initial α -phase content of SiC on microstructure and mechanical properties of SiC–TiC composites // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21, No. 1. – P. 93–98.
- 319 Maitra S., Roy J. Nanoceramic matrix composites: types, processing, and applications // Advances in ceramic matrix composites. – Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2018. – P. 27–48.
- 320 Aluminum-silicon Casting Alloys: An Atlas of Microfractographs / Warmuzek M. (ed.). – ASM International, 2004. – 124 p.

- 321 Viala J. C., Fortier P., Bouix J. Stable and metastable phase equilibria in the chemical interaction between aluminium and silicon carbide // *Journal of Materials Science*. – 1990. – Vol. 25. – P. 1842–1850.
- 322 Ismail M.I.S., Okamoto Y., Okada A. Micro-Welding of Super Thermal Conductive Composite by Pulsed Nd: YAG Laser // *Nd YAG Laser*. – IntechOpen, 2012. – P. 161–182.
- 323 Windsheimer H., Travitzky N., Hofenauer A., Greil P. Laminated object manufacturing of preceramic-paper-derived Si–SiC composites // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19, No. 24. – P. 4515–4519.
- 324 Margiotta J.C., Zhang D., Nagle D.C. Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2010. – Vol. 28, No. 2. – P. 191–197.
- 325 Radhakrishnan R., Bhaduri S. B., Henager Jr C. H., Brimhall J. L. Synthesis of Ti₃SiC/SiC and TiSi₂/SiC composites using displacement reactions in the Ti-Si-C system // *Scripta Materialia*. – 1996. – Vol. 34, No. 12.
- 326 Wang J.Y., Zhou Y.C. First-principles study of equilibrium properties and electronic structure of Ti₃Si_{0.75}Al_{0.25}C₂ solid solution // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 15, No. 35. – P. 5959–5968
- 327 Kwon H., Zhou X., Yoon D.H. Fabrication of SiCf/Ti₃SiC₂ by the electrophoresis of highly dispersed Ti₃SiC₂ powder // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, No. 11. – P. 18168–18174.
- 328 Suryanarayanan K., Praveen R., Raghuraman S. Silicon carbide reinforced aluminium metal matrix composites for aerospace applications: a literature review // *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. – 2013. – Vol. 2, No. 11. – P. 6336–6344.
- 329 Ranjan R., Bajpai V. Graphene-based metal matrix nanocomposites: Recent development and challenges // *Journal of Composite Materials*. – 2021. – Vol. 55, No. 17. – P. 2369–2413.

- 330 Hu P., Cheng Y., Wang P., Guo X., Ma C., Qu Q., Zhang X., Du S. Rolling compacted fabrication of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramics with highly oriented architectures and exceptional mechanical feedback // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, No. 12. – P. 14907–14912.
- 331 Tang C., Li T., Gao J., Kang S., Xiong C., Li H., Jiao S., Zhao T. Microstructure and mechanical behavior of the Cf/Ti₃SiC₂-SiC composites fabricated by compression molding and pressureless sintering // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, No. 18. – P. 16204–16209.
- 332 Xia Y., Wu H., Miao K., Li X., Xu C., Geng L., Xie H., Fan G. Effects of the layer thickness ratio on the enhanced ductility of laminated aluminum // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2022. – Vol. 111. – P. 256–267.
- 333 Mao Y., He Q., Wang J., Li Z., Yang Z., Nie F., Wang D. Rational design of gradient structured fluorocarbon/Al composites towards tunable combustion performance // *Combustion and Flame*. – 2021. – Vol. 230. – Article number 111436. – P. 1–8.
- 334 Liu Y., Qiao Y., Wang Y., Liu A. Preparation of homogeneous B₄C ceramics with high toughness by tape casting // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – Vol. 549. – P. 144–148.
- 335 Kashkarov E.B., Krotkevich D.G., Abdulmenova A.V., Tolkachev O.S., Travitzky N. High toughness laminated composites fabricated from Ti₃Al(Si)C₂ filled preceramic paper and Nb foils: formation mechanism and influence of laminate architecture // *Advanced Engineering Materials*. – 2024. – Article number 2400361. – 13 p.
- 336 Кроткевич Д.Г., Кашкаров Е.Б., Лидер А.М. Влияние длительности искрового плазменного спекания на структурно-фазовое состояние и механические свойства ламинированных композитов на основе Ti₃Al(Si)C₂/Nb // *Известия ВУЗов. Физика*. – 2024. – Т. 67. – № 7. (в печати)
- 337 Zhao J.C., Peluso L.A., Jackson M.R., Tan L. Phase diagram of the Nb–Al–Si ternary system // *Journal of alloys and compounds*. – 2003. – Vol. 360, No. 1–2. – P. 183–188.

- 338 Xu C., Zhang H., Hu S., Zhou X., Peng S., Xiao H., Zhang G. First-principles calculations of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 with hydrogen interstitial // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – Vol. 488. – P. 261–266.
- 339 Myhra S., Crossley J.A.A., Barsoum M.W. Crystal-chemistry of the Ti_3AlC_2 and Ti_4AlN_3 layered carbide/nitride phases – characterization by XPS // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2001. – Vol. 62, No. 4. – P. 811–817.
- 340 Bauer P.P., Swadźba R., Klamann L., Laska N. Aluminum diffusion inhibiting properties of Ti_5Si_3 at 900 C and its beneficial properties on Al-rich oxidation protective coatings on γ -TiAl // *Corrosion Science*. – 2022. – Vol. 201. – Article number 110265. – 15 p.
- 341 Rios C. T., Ferrandini P., Caram R. Fracture toughness of the eutectic alloy $\text{Al}_3\text{Nb-Nb}_2\text{Al}$ // *Materials Letters*. – 2003. – Vol. 57, No. 24–25. – P. 3949–3953.
- 342 Yurchenko N.Y., Stepanov N.D., Gridneva A.O., Mishunin M.V., Salishchev G.A., Zherebtsov S.V. Effect of Cr and Zr on phase stability of refractory Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr high-entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 757. – P. 403–414.
- 343 Vojtěch D., Kubatík T., Pavlíčková M., Maixner J. Intermetallic protective coatings on titanium // *Intermetallics*. – 2006. – Vol. 14, No. 10–11. – P. 1181–1186.
- 344 Li Z., Tsakirooulos P. On The Microstructures and Hardness of The Nb-24Ti-18Si-5Al-5Cr-5Ge and Nb-24Ti-18Si-5Al-5Cr-5Ge-5Hf (at.%) Silicide Based Alloys // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, No. 17. – Article number 2655. – 20 p.
- 345 Bai Y., Sun M., Cheng L., Fan S. Developing high toughness laminated HfB₂-SiC ceramics with ductile Nb interlayer // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No. – P. 20977–20982.
- 346 Wu C., Li Y., Xie S. Micro-structure, mechanical properties and comparison of monolithic and laminated Ti-B₄C composite with Al doped // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – T. 733. – C. 1-7., *J. Alloys Compd.* 733 (2018) 1–7.

347 Kashkarov E.B., Krotkevich D.G., Abdulmenova A.V., Ivashutenko A.S., Perevislov S.N., Lider A.M., Travitzky N. Spark plasma sintering of Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC laminated composites // *Materialia*. – 2023. – Vol. 27. – Article number 101673. – 6 p.

348 Абдульменова А.В., Кашкаров Е.Б., Кроткевич Д.Г., Травицкий Н. Микроструктура и деформационное поведение новых металлокерамических ламинированных композитов Ta/Ti₃Al(Si)C₂-TiC // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2024 (в печати).

349 Huang Y., Zhang H.W. The role of metal plasticity and interfacial strength in the cracking of metal/ceramic laminates // *Acta metallurgica et materialia*. – 1995. – Vol. 43, No. 4. – P. 1523–1530.

350 Hwu K.L., Derby B. Fracture of metal/ceramic laminates—I. Transition from single to multiple cracking // *Acta materialia*. – 1999. – Vol. 47, No. 2. – P. 529–543.

351 Inoue J., Nambu S., Ishimoto Y., Koseki T. Fracture elongation of brittle/ductile multilayered steel composites with a strong interface // *Scripta Materialia*. – 2008. – Vol. 59, No. 10. – P. 1055–1058.

352 Kashkarov E.B., Abdulmenova A.V., Pushilina N.S., Syrtanov M.S., Mingazova Y.R., Nassyrbayev A., Krotkevich D.G., Travitzky N.A. High temperature oxidation and thermal properties of laminated Ti₃Al(Si)C₂-TiC/Nb based composites obtained by spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol. 982. – Article number 173848. – 10 p.

353 Clenny J.T., Rosa C.J. Oxidation kinetics of niobium in the temperature range of 873 to 1083 K // *Metallurgical Transactions A*. – 1980. – Vol. 11. – P. 1385–1389.

354 Sheasby J.S. The oxidation of niobium in the temperature range 450–720 C // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1968. – Vol. 115, No. 7. – P. 695–700.

355 Ramachandran K., Jayakody Y.C., Jayaseelan D.D. Oxidation behaviour and its effect on fracture toughness of Niobium metal // *International*

Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2023. – Vol. 110. – Article number 106033. – 7 p.

356 Lee D.B. High-Temperature Oxidation of $Ti_3Al_{0.7}Si_{0.3}C_2$ Carbide at 1100 and 1200° C in Air // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 775. – P. 176–179.

357 Chen J.X., Zhou Y.C. Effect of Si Content on the Oxidation Resistance of $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2$ ($x \leq 0.25$) Solid Solutions at 1000–1400° C in Air // Oxidation of metals. – 2006. – Vol. 65. – P. 123–135.

358 He G., Zhang X., Wang W., Ma K., Zuo J., Li M., Liu C., Xu J. Anisotropy oxidation behavior and mechanism of textured $Ti_3(SiAl)C_2$ ceramic // NPJ Materials Degradation. – 2023. – Vol. 7, No. 1. – Article number 19. – 11 p.

359 Zheng L.L., Sun L.C., Li M.S., Zhou Y.C. Improving the High-Temperature Oxidation Resistance of $Ti_3(SiAl)C_2$ by Nb-Doping // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94, No. 10. – P. 3579–3586.

360 Monclús M.A., Callisti M., Polcar T., Yang L.W., Llorca J., Molina-Aldareguía J.M. Selective oxidation-induced strengthening of Zr/Nb nanoscale multilayers // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 122. – P. 1–10.

361 Da Cruz J.A., Volnistem E.A., Ferreira R.F., Freitas D.B., Sales A.J.M., Costa L.C., Graça M.P.F. Structural characterization of Brazilian niobium pentoxide and treatment to obtain the single phase ($H-Nb_2O_5$) // Thermal Science and Engineering Progress. – 2021. – Vol. 25. – Article number 101015. – 6 p.

362 Yin Y., Tan Q., Zhao Y., Sun Q., Shi Z., Bermingham M., Zhuang W., Huang H., Zhang M.X. A cost-effective Fe-rich compositionally complicated alloy with superior high-temperature oxidation resistance // Corrosion Science. – 2021. – T. 180. – Article number 109190. – 15 p.

363 Wang K., Reeber R. R. The role of defects on thermophysical properties: thermal expansion of V, Nb, Ta, Mo and W // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 1998. – Vol. 23, No. 3. – P. 101–137.

364 Arblaster J.W. The thermodynamic properties of niobium // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2017. – Vol. 38, No. 5. – P. 707–722.

- 365 Barsoum M.W., El-Raghy T., Rawn C.J., Porter W.D., Wang H., Payzant E.A., Hubbard C.R. Thermal properties of Ti_3SiC_2 // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1999. – Vol. 60, No. 4. – P. 429–439.
- 366 Ito K., Hayashi T., Nakamura H. Electrical and thermal properties of single crystalline Mo_5X_3 (X=Si, B, C) and related transition metal 5-3 silicides // *Intermetallics*. – 2004. – Vol. 12, No. 4. – P. 443–450.
- 367 Liu P., Chen G. F. *Porous materials: processing and applications / first ed.*, Elsevier, Kidlington, 2014. – 576 p.
- 368 Togo A., Chaput L., Tanaka I., Hug G. First-principles phonon calculations of thermal expansion in Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , and Ti_3GeC_2 // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81, No. 17. – Article number 174301. – 6 p.
- 369 Ahmad K., Almutairi Z., Almuzaiqer R., AlHazaa A., Wan C. Processing and thermal properties of $SrTiO_3/Ti_3AlC_2$ ceramic nanocomposites // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, No. 13. – P. 18739–18744.

Приложение А. Акт внедрения

TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779
Fax +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКРО (National Classification of Enterprises and Organizations): 02069303
Company Number: 027000890168
VAT/KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 016902004

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 016902004.

№ _____

1



УТВЕРЖДАЮ

Директор Инженерной школы
ядерных технологий ТПУ

О.Ю. Долматов

» _____ 2024 г.

Акт

внедрения результатов диссертационной работы
Кашкарова Егора Борисовича

Комиссия в составе:

Председатель: профессор ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.п.н., профессор Ларионов В.В., члены комиссии: профессор-консультант ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.ф.-м.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ Чернов И.П., профессор-консультант ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.ф.-м.н., профессор Крючков Ю.Ю., доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ, к.п.н., доцент Складорова Е.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Кашкарова Егора Борисовича «Формирование функциональных керамических композитов на основе МАХ-фаз из прекерамических бумаг», представленная на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, используются в учебном процессе отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета в лекционных и методических материалах следующих дисциплин: «Вакуумное оборудование плазменных и ускорительных систем», «Дефекты в твердых телах и модифицирование материалов», «Металлы и полупроводники: технологии и процессы», «Экспериментальные методы в исследовании конденсированного состояния», а также при выполнении магистерских диссертаций и курсовых проектов студентами отделения.

Председатель комиссии

Члены комиссии

В.В. Ларионов

И.П. Чернов

Ю.Ю. Крючков

Е.А. Складорова

Приложение Б. Акт испытаний материалов

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора НИЦ «Курчатовский институт» –
ЦНИИ КМ «Прометей»



А.Д. Каштанов

06 2024 г.

ПРОТОКОЛ № 1-2024

Механических испытаний материалов

1. Наименование материалов	1. Градиентные по составу композитные материалы на основе МАХ-фаз $Ti_3(Al, Si)C_2$, полученные методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг (ТАС/ТАС) 2. Металл-керамические композиционные материалы на основе $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$, полученные методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг и металлических фольг ($Nb/ТАС$) 3. Стандартные образцы керамики из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , полученные методом искрового плазменного спекания из порошковых смесей (ТАС-ИПС) 4. Стандартные образцы керамики из МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , полученные методом искрового плазменного спекания из порошковых смесей (ТАС-ИПС)
2. Изготовитель	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Лаборатория перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий
3. Количество образцов	60 шт.
4. Дата проведения испытаний	10.06.2024 – 14.06.2024
5. Вид испытаний	1. Р56810-2015 «Метод испытаний на изгиб плоских образцов» 2. Стандарт ISO 15732 Керамика тонкая (высококачественная керамика, высококачественная техническая керамика). Метод определения вязкости разрушения монолитной керамики при комнатной температуре с применением призматического образца с предварительно нанесенными трещинами по одной кромке (SEPB)

Характеристики и обозначения испытанных материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Обозначения, описание и характеристики материалов для испытаний

Название образцов	Плотность, г/см ³	Размеры, мм	Кол-во, шт.	Описание
ТАС-ИПС	4,2	18×2×2,9	5	Стандартные образцы плотной керамики из Ti ₃ AlC ₂ , полученные по технологии искрового плазменного спекания
		18×2×1,7	5	
TSC-ИПС	4,5	18×2×2,9	5	Стандартные образцы плотной керамики из Ti ₃ SiC ₂ , полученные по технологии искрового плазменного спекания
		18×2×1,7	5	
ТАС/TSC	4,4	18×2×2,9	5	Градиентные по составу многослойные композиты с толщиной индивидуальных слоев на основе Ti ₃ Si(Al)C ₂ 330±20 мкм и Ti ₃ Al(Si)C ₂ 280±20 мкм, полученные методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг
		18×2×1,7	5	
Nb/ТАС–1/1	5,9	18×2×2,9	5	Многослойные композиты с толщиной индивидуальных слоев ниобия 82±2 мкм и керамики на основе Ti ₃ (Al,Si)C ₂ 95±5 мкм, полученные методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг и фольг ниобия
		18×2×1,7	5	
Nb/ТАС–1/2	5,4	18×2×2,9	5	Многослойные композиты с толщиной индивидуальных слоев ниобия 83±3 мкм и керамики на основе Ti ₃ (Al,Si)C ₂ 185±15 мкм, полученные методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг и фольг ниобия
		18×2×1,7	5	
Nb/ТАС–1/3	5,1	18×2×2,9	5	Многослойные композиты с толщиной индивидуальных слоев ниобия 83±4 мкм и керамики на основе Ti ₃ (Al,Si)C ₂ 300±20 мкм, полученные методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг и фольг ниобия
		18×2×1,7	5	

Результаты испытаний

Результаты проведенных испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты испытаний материалов

Образец	№ испытания	Прочность на изгиб, МПа	Среднее значение прочности на изгиб, МПа	Вязкость разрушения (K_{Ic}), МПа·м ^{1/2}	Среднее значение вязкости разрушения (K_{Ic}), МПа·м ^{1/2}
ТАС-ИПС	1	369	380±20	6,1	6,2±0,3
	2	375		6,2	
	3	398		5,9	
	4	384		6,3	
	5	382		6,4	
TSC-ИПС	1	480	460±20	6,1	6,5±0,3
	2	465		6,7	
	3	452		6,3	
	4	448		6,5	
	5	458		6,8	
ТАС/TSC	1	690	650±40	5,8	5,8±0,3
	2	645		5,5	
	3	660		5,7	
	4	620		6,0	
	5	635		5,9	
Nb/ТАС–1/1	1	349	350±20	9,9	10,2±0,4
	2	357		9,8	
	3	345		10,1	
	4	363		10,6	
	5	339		10,5	
Nb/ТАС–1/2	1	368	385±20	7,3	7,1±0,5
	2	375		6,9	
	3	394		7,1	
	4	390		7,4	
	5	398		6,7	
Nb/ТАС–1/3	1	425	410±30	5,8	6,0±0,3
	2	415		6,1	
	3	390		6,2	
	4	386		6,1	
	5	420		5,7	

Вывод: прочность на изгиб градиентных по составу композитных материалов на основе твердорастворных МАХ-фаз $Ti_3(Al,Si)C_2$, полученных методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг, значительно превышает значения прочности для стандартных материалов из МАХ-фаз Ti_3AlC_2 (на ~70 %) и Ti_3SiC_2 (на ~40 %), полученных по такой же технологии спекания. При этом вязкость разрушения (K_{Ic}) предоставленных градиентных материалов снижается на ~7 % и ~11 % относительно Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 , соответственно. Добавление металлических слоев из ниобия обеспечивает значительное повышение вязкости разрушения композиционных

материалов Nb/TAC (до $10,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) в сравнении со стандартными МАХ-фазами Ti_3AlC_2 ($6,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) и Ti_3SiC_2 ($6,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Кроме того, обеспечивается вязкий характер разрушения материала с повышенной степенью деформации (более 1,5 %), в то время как разрушение МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 имеет хрупкий характер (деформация $\sim 0,2 \%$). Уменьшение толщины индивидуальных керамических слоев от 300 до 95 мкм приводит к повышению вязкости разрушения на 70 %, однако к снижению прочности на изгиб от 410 до 350 МПа. Тем не менее, достигнутые показатели прочности на изгиб для образцов Nb/TAC-1/2 и Nb/TAC-1/3 превышают значения для стандартных образцов МАХ-фаз Ti_3AlC_2 .

Исполнители:

Ведущий инженер, к.т.н.



А.Н. Беляков

Ведущий инженер, к.т.н.



А.Н. Николаев

Начальник лаборатории
технической керамики, д.т.н.



С.Н. Перевислов