

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Кашкаров Егор Борисович

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Томск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

Научный руководитель:

Лидер Андрей Маркович

доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», заведующий кафедрой – руководитель отделения экспериментальной физики на правах кафедры

Официальные оппоненты:

Сычев Максим Максимович

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения

Дудина Дина Владимировна

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

Иванов Юрий Федорович

доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники

Защита состоится «30» октября 2024 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.



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

Автореферат разослан « ____ » июля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук



С.А. Гынгазов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 Н. Nowotny и W. 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 М. Barsoum и Т. 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. Мержанова 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: M. Radovic, Y. Zhou, Z. Sun, M. Sokol, P. Eklund, T. Lapauw, P. Persson, Е.А. Левашов, С.Н. Перевислов, В.А. Горшков, Д.Ю. Ковалев, А.А. Сметкин, А.М. Столин, А.П. Амосов 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. Гращенков 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, M. Steinbrueck, C. 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.

Основоположителем 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, Al_2O_3 , Si_3N_4 и МАХ–фазы Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 . Также установлены особенности физико-химического взаимодействия органических и неорганических компонентов прекерамических бумаг. Проведены исследования и установлены закономерности спекания прекерамических бумаг на основе МАХ–фазы Ti_3SiC_2 в вакуумных печах.

В последние годы ведутся разработки композиционных материалов на основе МАХ–фаз (Ti_3SiC_2 , $Ti_3(Si,Al)C_2$ и Ti_3AlC_2), 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: C. Spencer, S. Guo, J. Gonzalez-Julian, L. Zhang, J. Yang, C. 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 Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$, полученные методом искрового плазменного спекания с использованием прекерамических бумаг; металл-керамические ламинированные композиты на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ с ниобиевыми металлическими слоями; керамические матричные композиты на основе МАХ–фаз, армированные непрерывными карбидокремниевыми 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/МАХ–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 МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$, и металл-керамических ламинированных композитов на основе Nb/МАХ–фаза.

9. Провести численные расчёты энергии связи и подвижности элементов в А–слое в зависимости от его состава; установить влияние элементного состава А–слоя на реакционное взаимодействие и частичное разложение МАХ–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 МАХ–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 МАХ–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 c/a 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 межзёрненным и внутризёрненным 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 МПа·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 создании, 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 AVINIT.

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 $1250\text{ }^\circ\text{C}$.

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 $265\text{ }\mu\text{m}$ 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 $800\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ и неоднородного пористого оксидного слоя, состоящего из TiO_2 , SiO_2 и Al_2TiO_5 при температурах $1200\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$; 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-техническая 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 138 рисунков, 36 таблиц; список литературы состоит из 369 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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.

Прекерамическая бумага представляет собой композиционный материал, состоящий преимущественно из органических волокон (целлюлозы) и неорганического наполнителя. Получение прекерамической бумаги включает в себя три основных этапа: подготовка водной суспензии, содержащей порошок наполнителя и волокна целлюлозы; обеспечение коагуляции волокон и наполнителя в суспензии с использованием полимерных

добавок; формирование бумажного полотна путем дегидратации. Подготовленные полотна сушились для удаления остаточной влаги и выравнивались с использованием двухвалкового каландра. В состав полученных в работе прекерамических бумаг входило 60–90 масс. % порошкового наполнителя, 37,3–7,3 масс. % волокон целлюлозы из твердой и мягкой пород древесины, 0,97 масс. % катионного крахмала, 0,97 масс. % анионного крахмала и 0,76 масс. % флокулянта на основе полиакриламида. В качестве наполнителя использовался порошок из МАХ–фаз Ti_3SiC_2 (далее TSC) и $Ti_3Al(Si)C_2$ (далее TAC). Средний размер частиц порошка составлял 2,4 мкм.

На рис. 1 представлено типичное изображение высоконаполненных прекерамических бумаг на основе TSC и TAC с содержанием наполнителя 90 масс. %, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). 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 имеют нерегулярную форму, а их средний размер составил 2,4 мкм. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в состав порошка TSC входит 48,1 ат. % Ti, 16,3 ат. % Si, 34,5 ат. % С и 1,1 ат. % Fe. Анализ частиц порошка TAC, показал, что его состав соответствует твёрдорастворной МАХ–фазе $Ti_3Al(Si)C_2$, в которой соотношение элементов Al/Si в составе А–слоя МАХ–фазы составляет примерно 3. Кроме того, в составе порошка встречаются мелкие частицы оксида алюминия размером до 2 мкм.

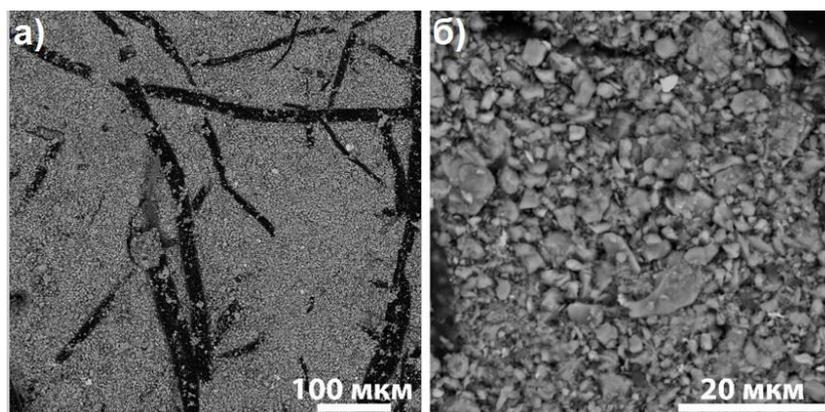


Рисунок 1 – СЭМ–изображение прекерамической бумаги на основе (TSC) с долей порошкового наполнителя 90 масс. % (а); увеличенное изображение области порошка (б)

Получение однородных по составу композитных материалов осуществлялось путём послойной укладки прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе МАХ–фаз и последующем искровом плазменном спекании сформированных заготовок. Градиентные по составу материалы с различной архитектурой слоёв получались путём послойной укладки прекерамических бумаг на основе TSC и TAC с содержанием наполнителя 90 масс. % (табл. 1).

Таблица 1 – Наименования образцов, порядок укладки прекерамических бумаг и параметры спекания градиентных по составу образцов на основе МАХ–фаз

Образец	Прекерамическая бумага	Порядок укладки	Количество слоёв	Параметры ИПС
ФГМ2–2	TSC 90 масс. %, TAC 90 масс. %	$(2TAC/2TSC)_6$	24	Т = 1250 °С Скорость нагрева 180 °С/мин Р= 50 МПа t= 5 мин
ФГМ3–3		$(3TAC/3TSC)_4$		
ФГМ6–12–6		$6TAC/12TSC/6TAC$		

Получение керамических матричных композитов (КМК) на основе SiC/Ti₃SiC₂ и SiC/Ti₃Al(Si)C₂ осуществлялось путем послойной укладки прекерамических бумаг на основе TSC или TAC и непрерывных волокон из карбида кремния с определенными углами ориентации относительно каждого слоя. Средний диаметр волокон SiC составлял 10 мкм. Покрyтия из углерода толщиной ~4 мкм наносились методом химического осаждения из газовой фазы на поверхность волокон для защиты от взаимодействия с матрицей.

Получение композиционных металл-керамических (ламинированных) материалов Nb/TAC осуществлялось путем формирования многослойной заготовки, состоящей из слоёв прекерамических бумаг с порошковым наполнителем Ti₃Al(Si)C₂ и металлических фольг из 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 Nb/TAC с разной толщиной керамических слоев: один через один слой (1/1), один через два слоя (1/2) и один через три слоя (1/3).

Режимы спекания КМК и ламинированных композитов Nb/TAC были подобраны таким образом, чтобы была обеспечена высокая плотность материалов с минимальным разложением МАХ-фазы в процессе спекания. Температура спекания составила 1250 °С, время выдержки 5 мин, давление 50 МПа.

Для 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. В качестве объекта исследования задавался ламинированный композит, включающий заданное количество (от 10 до 240) чередующихся слоёв (рис. 2).

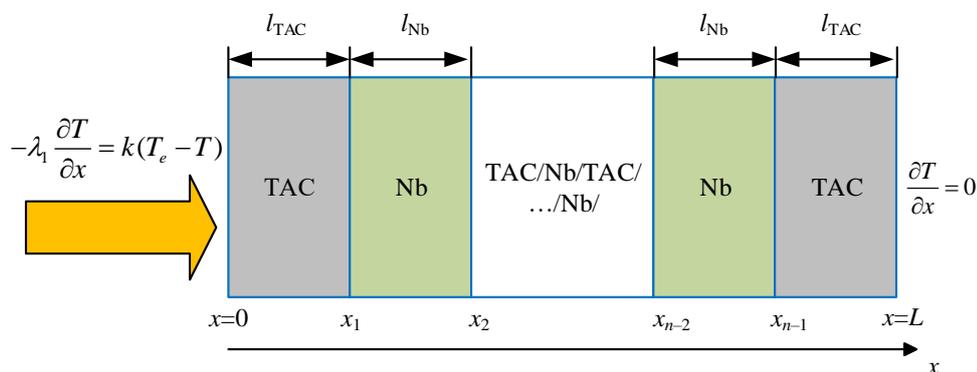


Рисунок 2 – Схема области решения задачи теплопередачи для многослойного металл-керамического ламинированного композита

Теплофизические свойства металл-керамических ламинированных композитов были заданы послойно с учётом зависимости этих свойств от температуры. Соотношение толщин индивидуальных слоёв TAC/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 $T_e = 1300 \text{ °С}$, воздействующая на одну из поверхностей ламинированного композита. В результате конвективной теплопередачи происходил прогрев поверхностного керамического слоя. Теплота отводилась путём теплопередачи от нагреваемого внешнего слоя композита вглубь материала, имеющего начальную температуру $T_0 = 27 \text{ °С}$.

Для определения влияния состава А-слоя на связь и подвижность в нём атомов Al и Si в твердорастворных МАХ-фазах Ti₃(Al_{1-x}Si_x)C₂ проводились численные расчеты из первых принципов. Все расчёты в настоящей работе были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием обобщённо-градиентного

приближения методом псевдопотенциала, реализованным в пакете программ AVINIT. 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 $9 \times 9 \times 3$ во всей зоне Бриллюэна.

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. Типичные графики изменения параметров в процессе ИПС прекерамических бумаг на основе TSC и TAC показаны на рис. 3.

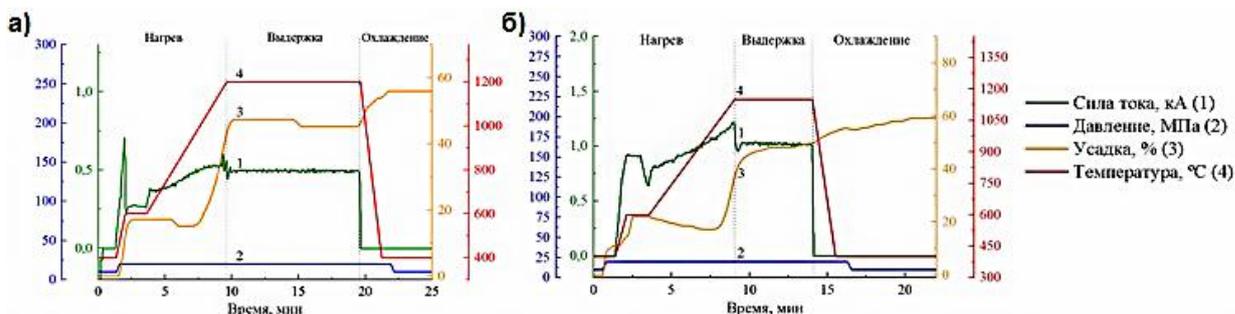


Рисунок 3 – Графики временных зависимостей параметров ИПС прекерамических бумаг на основе TSC при 1200 °С, 20 МПа (а) и TAC при 1150 °С, 20 МПа (б)

Выявлены основные особенности усадки и термического разложения органических компонентов при спекании прекерамических бумаг. Анализируя поведение кривых усадки, можно отметить, что при нагреве материал уплотняется в несколько этапов (рис. 3). Первый этап наблюдается в момент начала пропускания электрического тока через пресс-форму, сопровождающийся постепенным нагревом системы «пресс-форма-материал» до температуры ~600 °С. На этом этапе, резкая усадка материала (13–16 %) объясняется термическим разложением органических компонентов и соответствующей потерей массы заготовки. Последующая стадия нагрева характеризуется отсутствием усадки, что в основном обусловлено термическим расширением элементов пресс-формы и частиц наполнителя, и зависит от прикладываемого давления прессования. Усадка материалов возобновляется при достижении температуры 1050–1100 °С для TSC и 980–1050 °С для TAC, что связано с началом процесса спекания и консолидации частиц наполнителя. Таким образом, температура начала спекания порошков TAC ниже на 50–70 °С в сравнении с TSC.

Разложение органических компонентов в процессе ИПС подтверждается значительным выделением газов, сопровождающимся увеличением давления в камере от 5 до 135 Па после пропускания импульсного тока (рис. 4а). При термической обработке прекерамических бумаг, содержащиеся в её составе органические компоненты (в основном целлюлоза) подвергаются пиролизу. Для детального анализа физико-химических процессов, протекающих при разложении волокон целлюлозы были проведены термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) при нагреве прекерамических бумаг до 600 °С (рис. 4б). На основе полученных результатов и литературных данных были выявлены несколько характерных процессов разложения целлюлозы: 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) деполимеризация, сопровождающаяся разрывом связей C–O и C–C внутри кольцевых единиц, растворяющих H₂O, CO и CO₂ (в диапазоне температур 260–410 °С). На данном этапе происходит наибольшая потеря массы образца, составившая ~ 7,3 масс. %; 4) ароматизация и образование неупорядоченных графитовых

слоёв углерода (выше 410 °С). 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 примерно 2 масс. %.

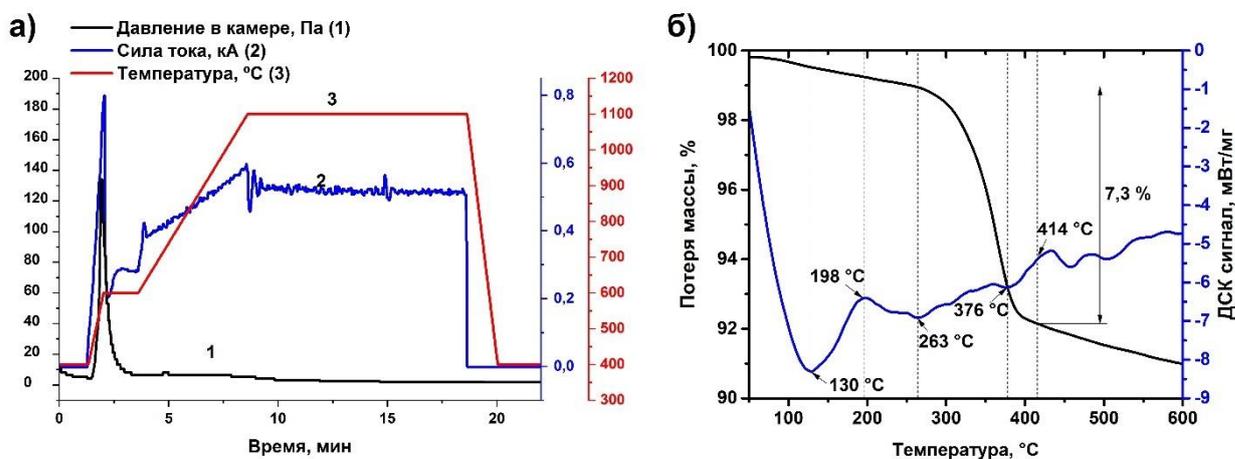


Рисунок 4 – Типичные кривые изменения давления газа в камере, силы тока и температуры при искровом плазменном спекании прекерамических бумаг на основе Ti_3SiC_2 (а); ТГА/ДСК кривые термического разложения органических компонент прекерамической бумаги на основе Ti_3SiC_2 (б)

Фазовый состав прекерамической бумаги представлен кристаллическими фазами Ti_3SiC_2 с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, TiC с кубической гранецентрированной (ГЦК) решеткой, $TiSi_2$ с базоцентрированной орторомбической решеткой и аморфной фазой от органических компонентов (рис. 5а). 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. Было показано, что при повышении температуры спекания наблюдается снижение содержания фазы Ti_3SiC_2 и увеличение содержания фазы TiC (рис. 5б). Увеличение содержания TiC происходит незначительно (на 2–5 об. %) при повышении температуры спекания от 1100 до 1200 °С, однако интенсивное разложение МАХ-фазы и соответствующий рост содержания TiC происходит при температуре 1300 °С.

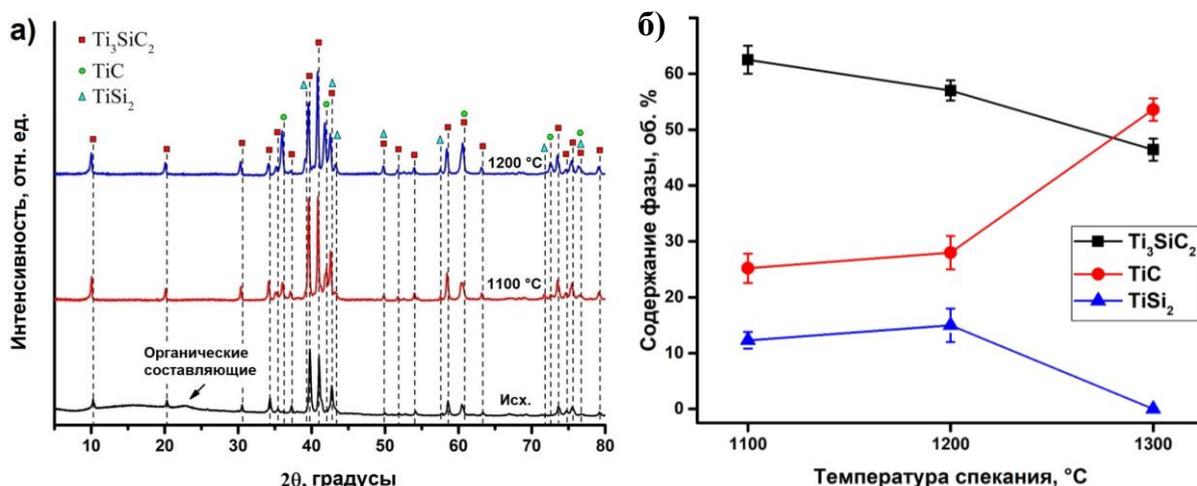


Рисунок 5 – Дифрактограммы исходной прекерамической бумаги на основе TSC и композитов, полученных методом ИПС при давлении 20 МПа (а); содержание фаз в композитах в зависимости от температуры ИПС (б)

Частичное разложение Ti_3SiC_2 может быть обусловлено двумя основными факторами, связанными с наличием примесных фаз в исходных порошках и углеродному остатку, формирующемуся при спекании. Наличие примесного железа может оказывать дестабилизирующий эффект и снижать температуру разложения Ti_3SiC_2 . Однако, 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 TiC , Si или $TiSi_2$. Анализ состава композитов методом энергодисперсионной спектроскопии подтвердил повышенное содержание (более 50 ат. %) углерода в продолговатых областях, в которых он может вступать в реакцию с Ti_3SiC_2 или присутствовать в виде непрореагировавшего остатка.

Результаты измерения механических свойств показали, что высокая пористость композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных при температуре 1100 °С, обуславливает низкие значения их прочности на изгиб (80–130 МПа). Прочность на изгиб композитов, полученных при температуре 1200 °С, увеличивается от 120 до 340 МПа при увеличении давления прессования от 20 до 100 МПа соответственно. Поскольку фазовый и элементный составы существенно не изменяются в зависимости от давления прессования в указанном диапазоне температур, повышение механических свойств в основном объясняется уплотнением (уменьшением пористости) композитов. Полученные экспериментальные данные по прочности композитов были аппроксимированы несколькими известными моделями. Анализ сходимости экспериментальных данных показал, что модель Хассельмана не подходит для описания полученных данных, в то время как наибольшую сходимость показали модели Рышкевича и Шиллера. Модуль упругости композитов увеличивается от 50 до 260 ГПа при уменьшении пористости композитов от 56 до 8 %. Экспериментальные данные по модулю упругости композитов на основе Ti_3SiC_2 хорошо описываются известными экспоненциальной и перколяционной моделями.

На рис. 6 показана типичная морфология поверхности разрушения композитов на основе Ti_3SiC_2 , полученных при температуре спекания 1200 °С. На поверхностях разрушения можно наблюдать межкристаллитные трещины и слоистую структуру МАХ–фазы Ti_3SiC_2 . Также наблюдаются большие гладкие поверхности, характерные для транскристаллитного разрушения. Следует отметить, что при деформации происходит скольжение пластин в базальной плоскости зёрен Ti_3SiC_2 (межслоевое скольжение), расслаивание и образование полос перегиба.

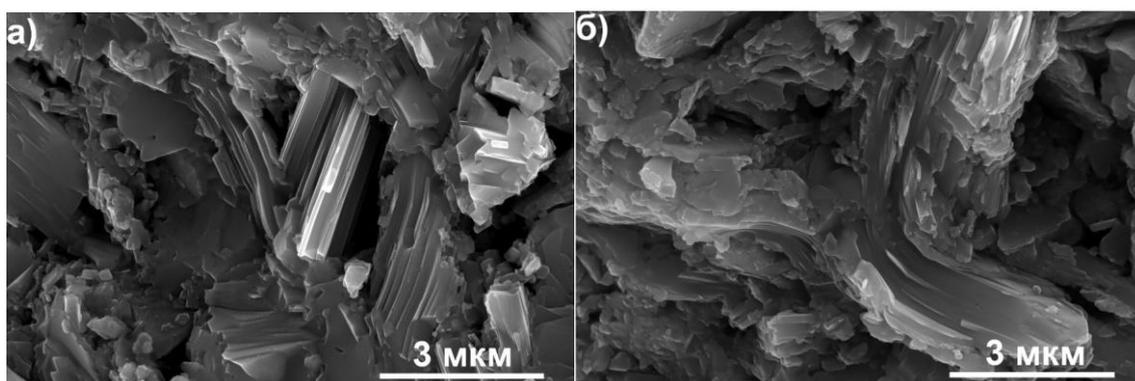


Рисунок 6 – Типичные изображения поверхностей излома композитов на основе TSC, полученных при температуре 1200 °С и давлениях 20 МПа (а) и 40 МПа (б)

Прекерамическая бумага на основе TAC состоит из кристаллических фаз $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC , Al_2O_3 и аморфной фазы от органических компонент (рис. 7а). Наибольшее содержание МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (более 84 об. %) достигалось в композитах, полученных при температуре 1150 °С. Частичное разложение фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ сопровождалось образованием вторичных фаз TiC и Al_2O_3 . Было установлено, что фаза

$Ti_3Al(Si)C_2$ имеет ГПУ структуру, где атомы Al частично замещены атомами Si, образуя твёрдый раствор замещения в А-слое МАХ-фазы. С ростом температуры спекания основные рефлексы $Ti_3Al(Si)C_2$ смещаются в сторону больших углов, что наиболее характерно для плоскости (008) (рис. 7б). Последнее указывает на то, что параметр c ГПУ решетки уменьшается быстрее, чем параметр a . Наблюдаемое изменение параметров решетки может быть объяснено уменьшением соотношения Al/Si в $Ti_3Al(Si)C_2$, которое составляло 2,4–2,7 при 1150 °С и 1,5–1,8 при 1350 °С.

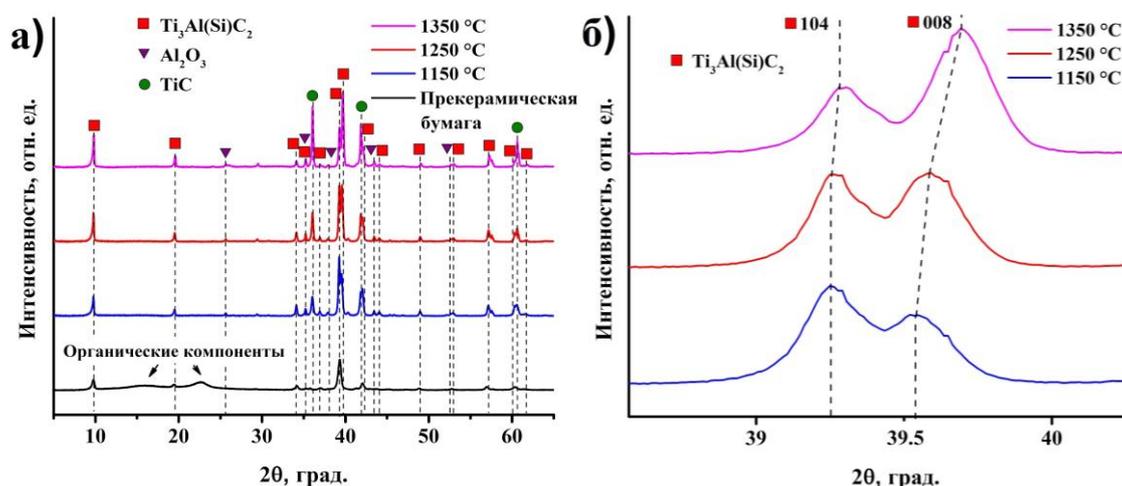


Рисунок 7 – Дифрактограммы композитов на основе ТАС, полученных при 1150–1350 °С (а); увеличенная область основных рефлексов фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (б)

Микроструктура композитов на основе ТАС, полученных при 1150–1250 °С, представлена глобулярными зёрнами размером от 1 до 10 мкм и пластинчатыми зёрнами шириной 1,5–2,5 мкм и длиной до 10 мкм, а также частицами из оксида алюминия размером до 2 мкм (рис. 8). В указанном диапазоне температур при давлениях 50 и 100 МПа формируются плотные композиты (пористость менее 2%). Увеличение среднего размера зёрен до 5 мкм происходило для композитов, полученных при температуре спекания 1350 °С, для которых также наблюдались образование пор и увеличение доли TiC в результате разложения $Ti_3Al(Si)C_2$ и испарения Al в процессе ИПС (рис. 8в). Таким образом, повышение температуры спекания от 1150 °С до 1350 °С приводит к частичному разложению $Ti_3Al(Si)C_2$ с образованием обогащенной кремнием фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и вторичных фаз Al_2O_3 и TiC с содержанием последней ~23 об. % при температуре 1350 °С.

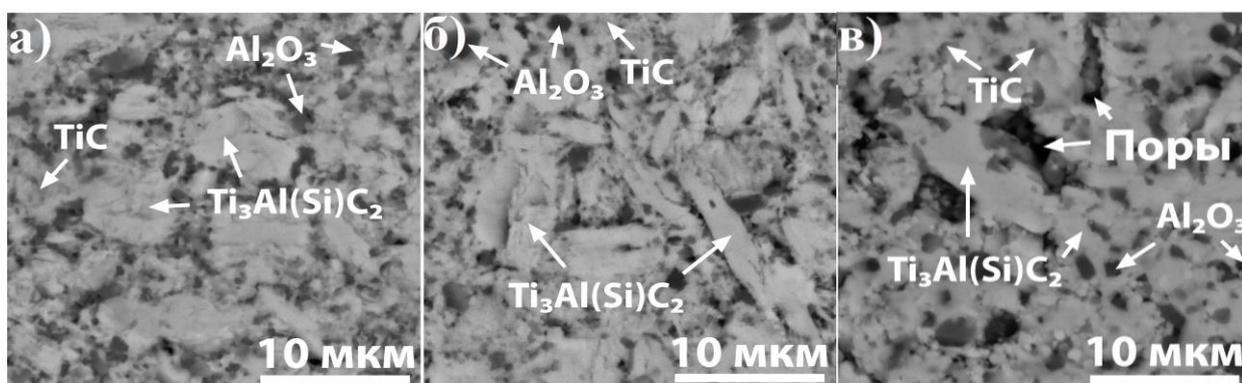


Рисунок 8 – Микроструктура химически травленной поверхности композитов на основе ТАС, полученных при 1150 °С (а – 50 МПа, б – 100 МПа) и 1350 °С (в – 50 МПа)

Результаты измерений механических свойств композитов на основе ТАС приведены в табл. 2. Было установлено, что ввиду наличия вторичных упрочняющих фаз TiC и Al_2O_3 ,

композиты обладают повышенными значениями прочности на изгиб и твёрдости в сравнении с плотными материалами из чистых МАХ–фаз. Максимальная прочность на изгиб (980 МПа) достигается при температуре 1150 °С и давлении прессования 50 МПа. Незначительное уменьшение прочности на изгиб композитов происходит при температуре спекания 1250 °С. Увеличение температуры спекания до 1350 °С приводит к снижению прочности на изгиб композитов на ~30 %, что обусловлено повышением их пористости.

Таблица 2 – Механические свойства керамических композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$

Параметры ИПС	$\sigma_{\text{изгиб}}$, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	HV, МПа	E, ГПа	Пористость, %
1150 °С, 50 МПа	980±60	5,4±1,0	10,2±0,7	296±8	<1
1150 °С, 100 МПа	920±70	5,1±0,7	9,7±0,4	290±10	<1
1250 °С, 50 МПа	930±40	5,0±1,0	10,0±1,0	285±7	2
1250 °С, 100 МПа	870±80	5,0±1,0	9,4±0,9	291±11	<1
1350 °С, 50 МПа	650±60	3,9±0,3	11,2±0,7	274±10	5
1350 °С, 100 МПа	850±40	4,5±0,9	10,6±0,2	289±9	1

Детальный анализ поверхностей разрушения композитов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ показал, что механизм разрушения носит смешанный межзеренный и внутризеренный характер (рис. 9). На поверхностях разрушения можно наблюдать разнонаправленную пластическую деформацию зёрен $Ti_3Al(Si)C_2$, обусловленную влиянием пластинчатых зерен TiC, образующихся между ламелями МАХ–фазы при её частичном разложении (рис. 9б). Некоторые зёрна вторичных фаз и ламели МАХ–фазы подвергаются выкалыванию (вытаскиванию) в процессе разрушения. При деформации пластинчатых зёрен МАХ-фаз происходит также расслоение ламелей. Увеличение содержания TiC и повышение пористости композитов, полученных при 1350 °С, приводят к изменению преимущественного характера разрушения на внутризеренный, сопровождающийся снижением их прочности на изгиб и трещиностойкости (рис. 9в–г, табл. 2).

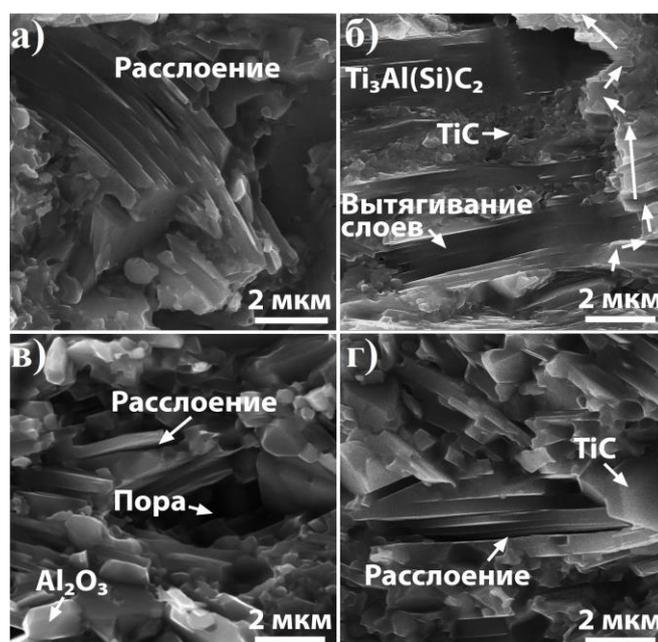


Рисунок 9 – СЭМ-изображения поверхностей разрушения композитов на основе ТАС, полученных при 1150 °С (а – 50 МПа, б – 100 МПа) и 1350 °С (в – 50 МПа, г – 100 МПа); стрелками показано направление распространения трещины

Оценка термической стабильности композитов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al(Si)C_2$ была проведена методом *in situ* рентгеновской дифрактометрии при линейном

нагреве в вакууме. Было показано, что при нагреве композитов на основе Ti_3SiC_2 , изменений фазового состава не происходит вплоть до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 10а). Фаза $TiSi_2$ полностью разлагается при температуре $1475\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$. Последующий нагрев до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержка в течение 30 минут не приводят к дальнейшим изменениям фазового состава, что свидетельствует о стабильности МАХ–фазы Ti_3SiC_2 . Композиты на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ демонстрируют стабильность фазового состава до $1350\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 10б). Дальнейшее увеличение температуры приводит к частичному разложению $Ti_3Al(Si)C_2$ с образованием TiC , интенсивность которого усиливается при повышении температуры до $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Дальнейшая выдержка при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут не приводит к изменению фазового состава в композите. Таким образом, было установлено, что МАХ–фаза Ti_3SiC_2 является термически более стабильной в сравнении с $Ti_3Al(Si)C_2$ в полученных композитах.

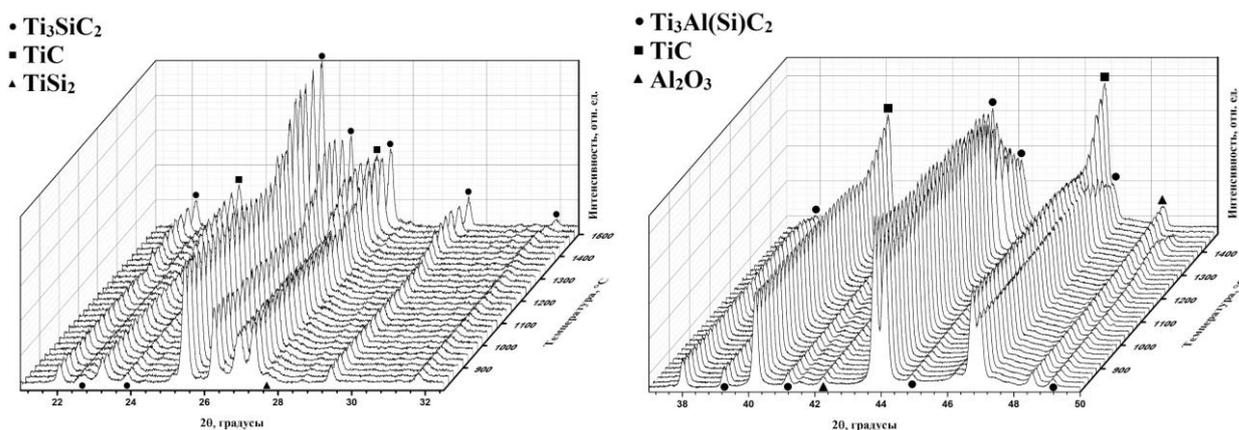


Рисунок 10 – Фазовые превращения в керамическом композите на основе Ti_3SiC_2 (а) и $Ti_3Al(Si)C_2$ (б) в процессе линейного нагрева в вакууме в диапазоне от 800 до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ и последующей выдержкой в течение 30 мин

При термическом разложении 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, на основе моделирования из первых принципов было установлено влияние элементного состава А–слоя на кристаллическую структуру и энергию связи Al и Si в твердорастворной МАХ–фазе $Ti_3(A_{1-x}Si_x)C_2$. Рассчитанные параметры решетки $Ti_3(A_{1-x}Si_x)C_2$ подтверждают наблюдаемые результаты экспериментальных исследований: с увеличением соотношения Si/Al в А–слое от 0 до 1 наблюдалось постепенное уменьшение параметра c от $18,654\text{ }\text{Å}$ до $18,181\text{ }\text{Å}$ и незначительное изменение параметра a (рис. 11).

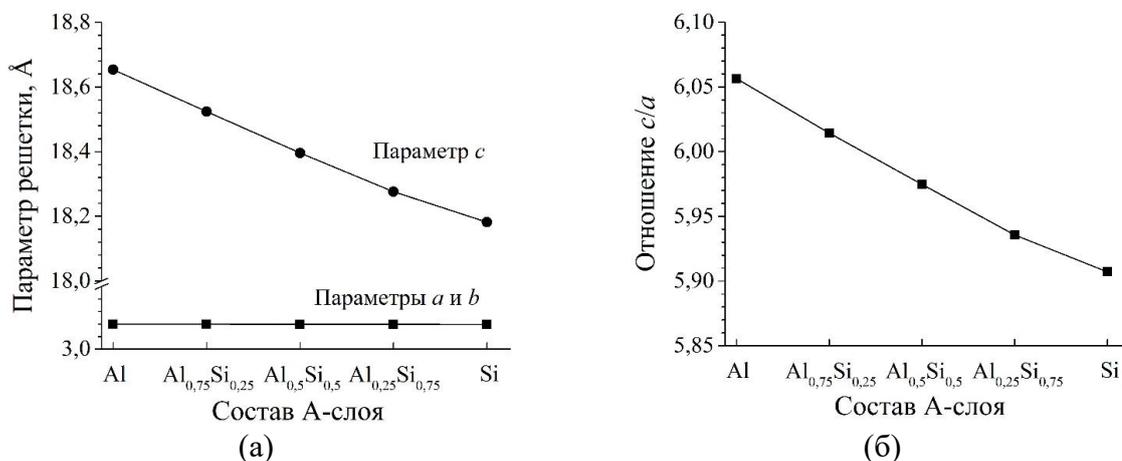


Рисунок 11 – Параметры решетки (а) и отношение c/a (б) рассчитанные из первых принципов для МАХ–фазы $Ti_3(A_{1-x}Si_x)C_2$

Заметное уменьшение отношения c/a приводит к изменению длины связей между атомами соседних слоёв и практически не влияет на расстояние между атомами в слое. С увеличением 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. Было установлено, что наблюдаемое изменение длины связей между атомами А–слоя обусловлено неоднородным распределением электронной плотности в системе (рис. 12). Видно, что при любом соотношении атомов Al и Si в А–слое в межатомной области наблюдаются большие области с низкой электронной плотностью (менее $0,02 \text{ e}/\text{Å}^3$). Атомы Ti и С охвачены общей изоповерхностью с электронной плотностью $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$, что свидетельствует о формировании достаточно прочной химической связи Ti–С. Замещение атомов алюминия кремнием в А–слое слабо влияет на перераспределение электронной плотности между атомами Ti и С. 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 Ti–Al и Ti–Si.

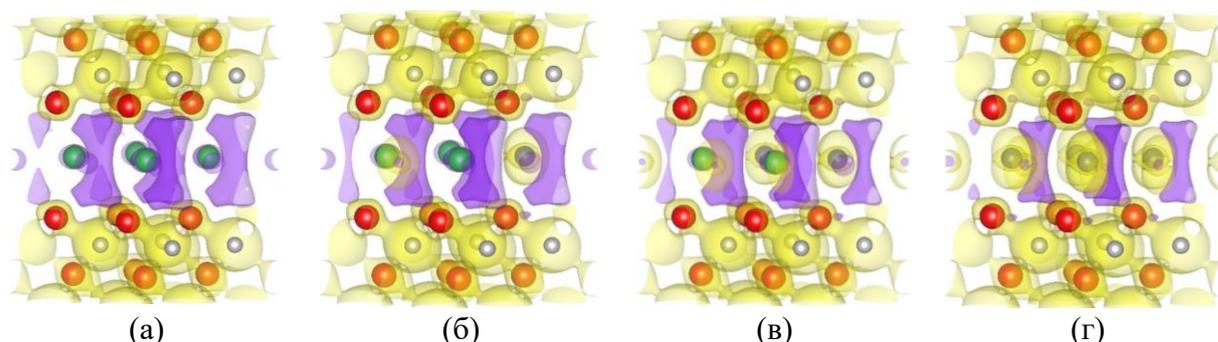


Рисунок 12 – Распределение валентной электронной плотности МАХ–фаз $\text{Ti}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)\text{C}_2$ при x равном 0 (а), 0,25 (б), 0,50 (в) и 1 (г). Изоповерхности с электронной плотностью $0,02 \text{ e}/\text{Å}^3$ обозначены фиолетовым цветом, $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$ – жёлтым. Красным цветом отмечены атомы Ti, зелёным – Al, серым – С, синим – Si

Для изучения зарядового состояния атомов рассматриваемой системы был рассчитан перенос заряда по Бадеру. Было показано, что замещение атомов алюминия 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 С. Таким образом, рост числа атомов Si в А–слое будет способствовать более высокой мобильности оставшихся атомов Al за счёт достаточно низкой электронной плотности в межатомной области А–слоя и близкого к нейтральному зарядового состояния атомов алюминия. Анализ значений высот диффузионного барьера и частоты осцилляций атома Al показали, что смещение атома алюминия вдоль гексагональной оси является более вероятным, чем в плоскости А слоя, и подтвердили более интенсивную миграцию атомов алюминия в присутствии кремния в А слое.

Комплексный анализ структурно-фазового состояния полученных композитов на основе МАХ–фаз Ti_3SiC_2 и $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ показал, что в процессе ИПС прекерамических бумаг происходит частичное разложение МАХ–фаз. Ввиду более низкой энергии связи Ti–Si (Ti–Al) по сравнению с Ti–С, при разложении МАХ–фаз происходит деинтеркаляция (разрыв связей) атомов А–слоя. Разрыв связи атомов алюминия более вероятен из-за более низкой связи атомов алюминия в сравнении с атомами кремния в А–слое МАХ–фазы, что также подтверждает более высокую термическую стойкость Ti_3SiC_2 в сравнении с твердорастворной фазой $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ в полученных композитах.

Четвертая глава посвящена исследованию закономерностей формирования структуры и свойств функциональных градиентных материалов (ФГМ) на основе МАХ–фаз, получаемых из прекерамических бумаг. 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. Показана возможность получения градиентных по составу композитных материалов с различной архитектурой и изменяющимся соотношением Al/Si в А–слое МАХ–фазы путём послойной укладки прекерамических бумаг с порошковым наполнителем ТАС и ТSC (рис. 13). Установлено, что увеличение количества укладываемых прекерамических бумаг приводит к монотонному увеличению толщины соответствующего керамического слоя, усадка составила 66 % для ТSC и 68 % для ТАС. Анализ карт распределения элементов, полученных методом ЭДС, показал равномерное распределение титана и углерода по толщине композитов ФГМ2–2 и ФГМ3–3 (рис. 13а и 13б). Состав слоёв отличается соотношением Si/Al, которое изменяется от 0,25 до 3 при переходе от слоя, обогащенного алюминием, к слою, обогащенному кремнием. Наблюдалась миграция примеси железа, находящегося в слоях ТSC, к границам раздела слоёв ТSC/ТАС. Было установлено, что данная примесь входит в состав силицидной фазы $(Ti,Fe)Si_2$, образование которой связано с частичным распадом МАХ–фазы $Ti_3Si(Al)C_2$ в процессе спекания. Композит ФГМ6–12–6 имеет слоистую структуру, состоящую из внешних слоёв на основе ТАС и внутреннего слоя на основе ТSC (рис. 13в).

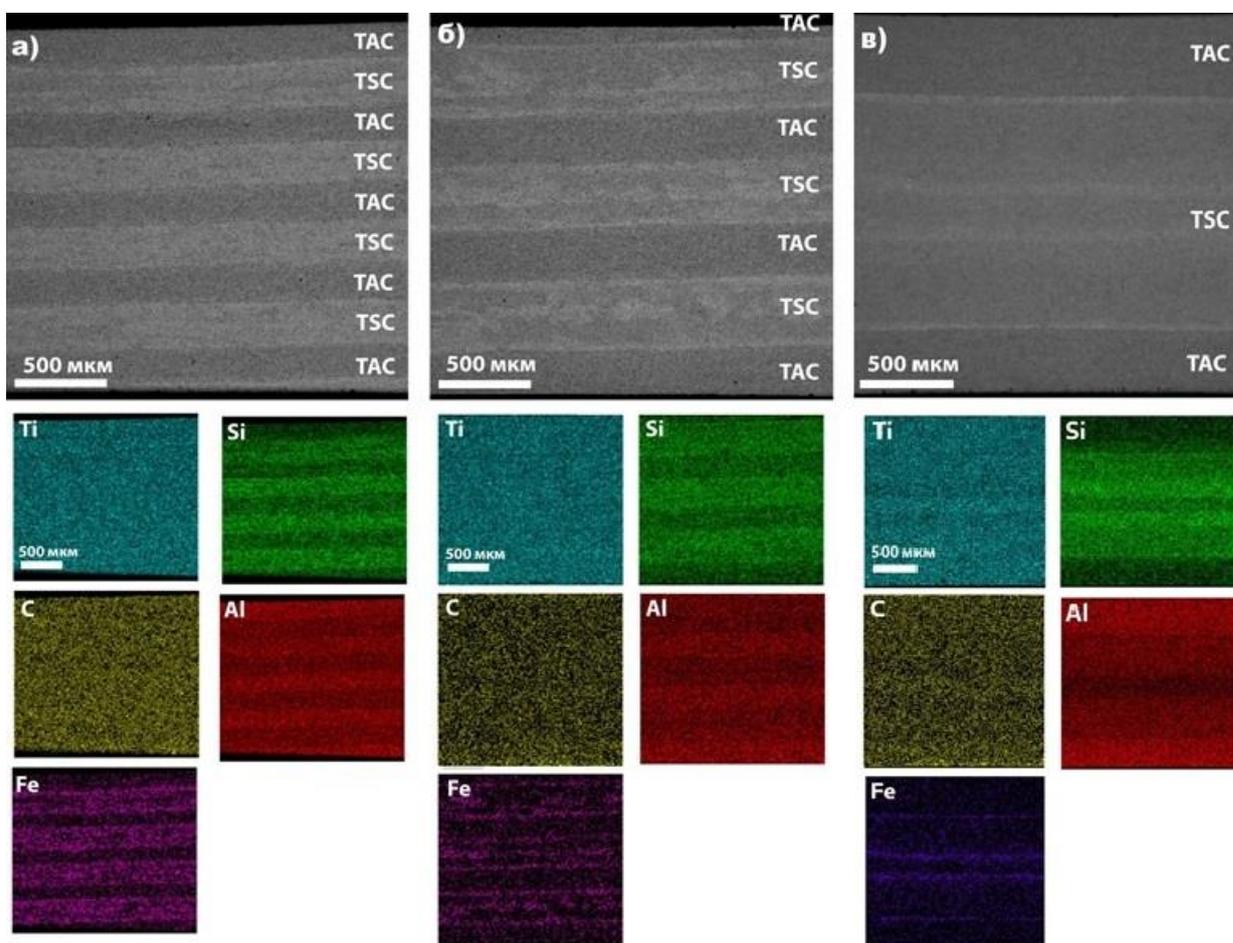


Рисунок 13 – СЭМ–изображения и соответствующие ЭДС–карты распределения элементов для композитов ФГМ2–2 (а), ФГМ3–3 (б) и ФГМ6–12–6 (в)

Установлены закономерности формирования анизотропной микроструктуры и её влияние на механические свойства получаемых ФГМ. Типичные изображения поперечного шлифа для ФГМ приведены на рис. 14. Микроструктура слоя ТАС 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 Al₂O₃ размером до 2 мкм (рис. 14а). Аналогичная микроструктура наблюдалась 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. 14б). На границе слоёв TSC/TAC наблюдаются силицидные включения (рис. 14в). Данные силицидные фазы легко подвергаются травлению в растворах, содержащих HF, поэтому в областях, подвергнутых химическому травлению, наблюдаются образовавшиеся от них пустоты (рис. 14г). Пластинчатые зёрна МАХ-фаз в композитах преимущественно ориентированы перпендикулярно прикладываемой нагрузке при ИПС, что особенно характерно для слоёв TSC. Преимущественная ориентация зёрен также подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, где МАХ-фазы имеют различную кристаллографическую текстуру, наблюдаемую в верхнем поверхностном слое и на поперечном шлифе.

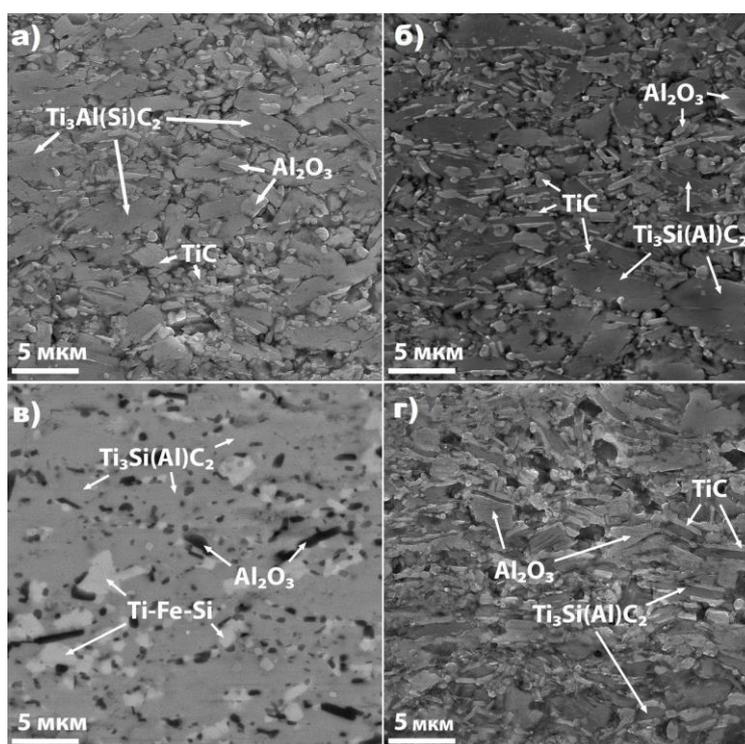


Рисунок 14 – СЭМ-изображения поперечного шлифа ФГМ: слоев TAC (а) и TSC (б) после травления; границы раздела между слоями TAC/TSC до (в) и после травления (г)

Результаты измерения механических свойств ФГМ приведены в табл. 3. Анализ данных показал, что полученные градиентные композиты обладают анизотропными механическими свойствами.

Таблица 3 – Результаты измерения механических свойств градиентных композитов на основе твёрдорастворных МАХ-фаз

ФГМ	σ _{изгиб} , МПа	ε, %	E, ГПа	HV слоя TAC, ГПа		HV слоя TSC, ГПа	
				поверхность	шлиф	поверхность	шлиф
2-2	520±60	0,21±0,01	300±30	10,7±0,4	9,5±0,6	8,8±0,5	8,0±0,6
3-3	660±70	0,24±0,06	325±15	10,7±0,3	9,6±0,5	8,6±0,4	7,7±0,3
6-12-6	485±35	0,19±0,02	319±3	10,9±0,4	9,5±0,5	8,7±0,5	7,8±0,4

Твёрдость на поверхности слоёв ТАС составила 10,7 ГПа, в то время как твёрдость, измеренная на поперечном шлифе, в слое ТАС – 9,5 ГПа. В слоях ТSC 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 %. Поверхности разрушения ФГМ имеют развитую морфологию с наличием выступов, формируемых в основном на границах раздела слоёв (рис. 15а). Более детальный анализ поверхностей разрушения проводился в областях керамических слоёв ТАС и ТSC, а также на границах раздела ТSC/ТАС (области 1–3 на рис. 15а). Разрушение композитов сопровождается деламинациями, перегибами, деформацией (короблением) зёрен, а также выкалыванием отдельных ламелей из зёрен МАХ–фаз (рис. 15б–15е). Также наблюдаются выкалывания частиц (зёрен) оксида алюминия и/или карбида титана (рис. 15б–15г). На границах слоёв ТSC/ТАС 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 зёрен силицидной и карбидной фаз.

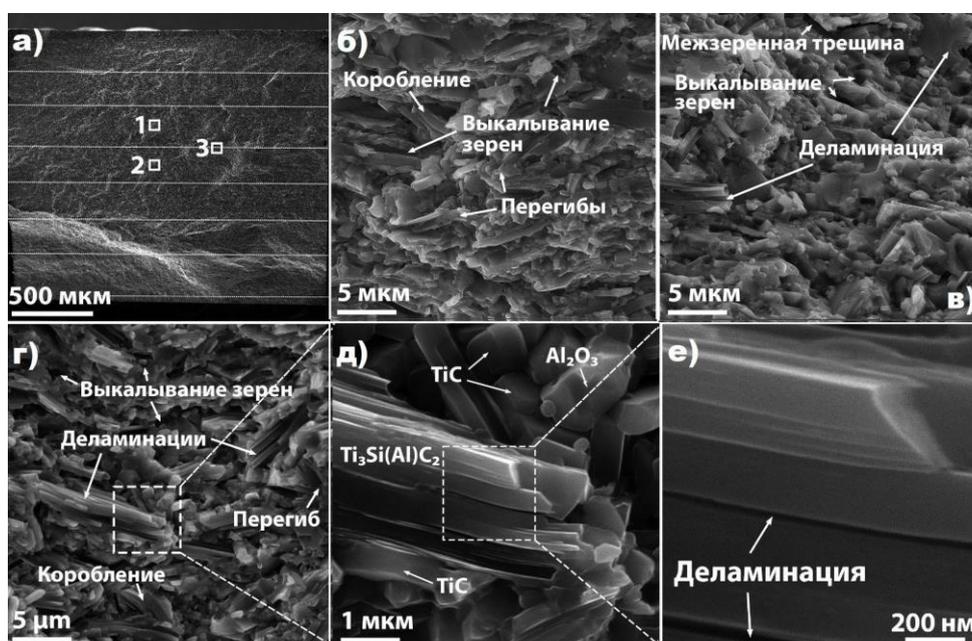


Рисунок 15 – Морфология поверхности разрушения образца ФГМ2–2: общий вид, где пунктирной линией показаны границы раздела слоёв (а); слой ТSC (область 1) (б); граница раздела слоёв ТSC/ТАС (область 3) (в); слой ТАС (область 2) (г); увеличенное изображение выделенных областей (д, е)

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 упрочняющих фаз TiC и Al₂O₃, комплексным механизмом деформации слоистых зёрен МАХ–фаз, а также мелкозернистой структурой композитов, формируемой при ИПС. Формирование слоистой структуры композита также оказывает влияние на разрушение композита на макроуровне. Было показано, что в результате диффузионных процессов при спекании, граница раздела слоёв композита имеет в своём составе хрупкую силицидную фазу, что приводит к отклонению направления трещины на границах раздела слоёв.

Выявлены механизмы высокотемпературной коррозии на воздухе однородных и градиентных по составу композитов на основе МАХ–фаз. Коррозионные испытания

проводились на воздухе при температуре 1300 °С в течение 5 ч. Измеренные значения коррозионного привеса после испытаний образцов приведены на рис. 16а. Анализ полученных результатов показал, что композиты на основе МАХ–фазы $Ti_3Si(Al)C_2$ (TSC) обладают низкой стойкостью к окислению на воздухе, их коррозионный привес составил 37 мг/см². Для ФГМ коррозионный привес был более, чем на порядок ниже (менее 3 мг/см²), что свидетельствует о их высокой коррозионной стойкости, обеспечиваемой за счет формирования внешних слоёв из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС), имеющей более высокую стойкость к коррозии. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, 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 (рис. 16б). Оксидный слой ФГМ состоит из фаз TiO_2 (рутил), Al_2TiO_5 , $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$, что также соответствует фазовому составу окисленного образца композита ТАС.

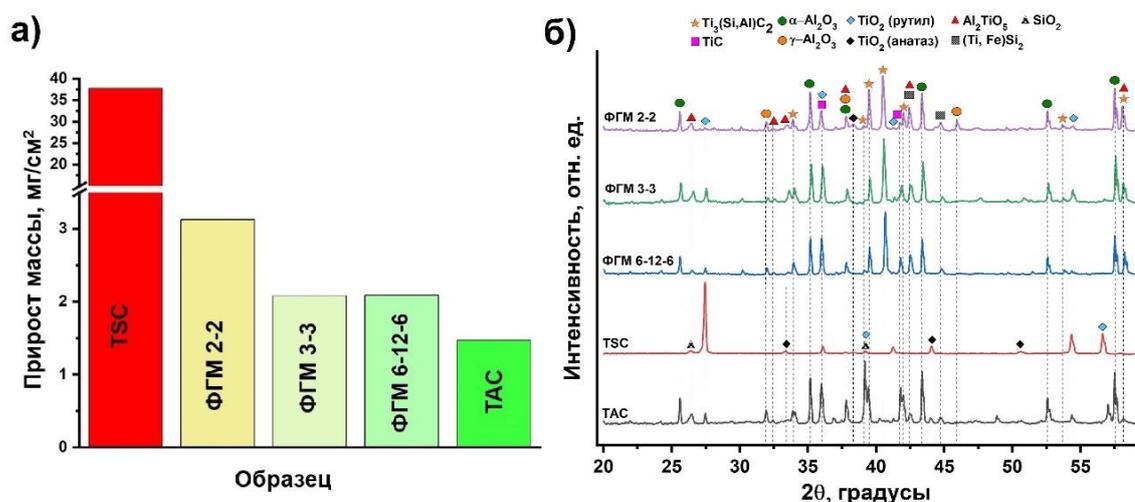


Рисунок 16 – Коррозионный привес (а) и рентгеновские дифрактограммы (б) композитов ТАС, TSC и ФГМ после окисления на воздухе при 1300 °С в течение 5 ч

Анализ микроструктуры сформированных оксидных слоёв на поверхности образцов показал существенное различие в окислении слоёв TSC и ТАС (рис. 17). На внешней поверхности всех образцов ФГМ после окисления формировался тонкий слой из TiO_2 и Al_2TiO_5 , плотный и сплошной внутренний оксидный слой из Al_2O_3 , препятствующий дальнейшей диффузии кислорода в материал (рис. 17б и 17в). По всей поверхности композитов не наблюдалось микротрещин или отслоений оксидного слоя. 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.

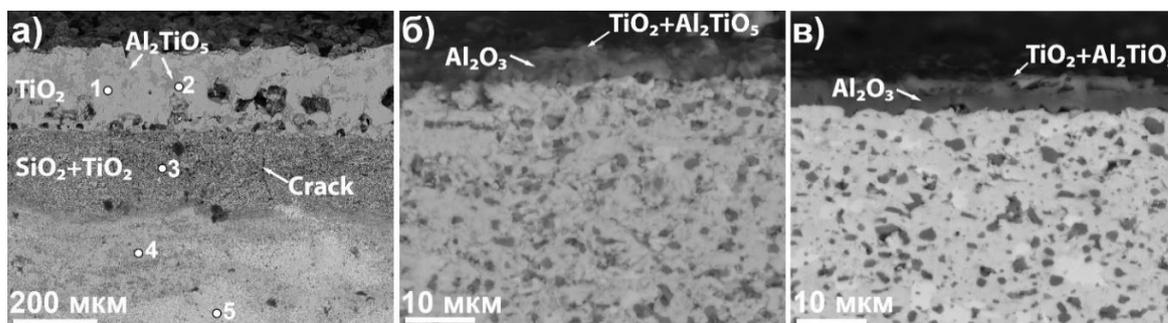
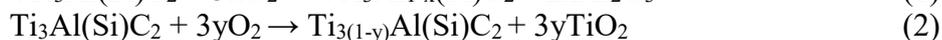


Рисунок 17 – СЭМ–изображения поперечного шлифа образцов после высокотемпературного окисления на воздухе при 1300 °С в течение 5 ч: ТАС (а); ФГМ2–2 (б); ФГМ6–12–6 (в)

Анализ элементного состава в образцах ФГМ в области керамического слоя ТАС 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 результатами первопринципных расчётов, показавших 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 . Парциальное давление кислорода на границе раздела воздушной атмосферы и композита (МАХ–фазы) таково, что Ti и Al могут окисляться одновременно с образованием на поверхности фаз TiO_2 и Al_2O_3 . 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 МАХ–фаза/оксидный слой уменьшается и рост TiO_2 прекращается, так как свободная энергия Гиббса образования Al_2O_3 меньше, чем TiO_2 . При этом приток алюминия и, соответственно, рост плотного оксидного слоя Al_2O_3 , обеспечиваются за счёт низкой энергии связи и высокой диффузионной подвижности Al в структуре МАХ–фазы. Дальнейшая кинетика окисления контролируется диффузией кислорода и ростом защитного слоя из оксида алюминия.

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. Показана возможность формирования керамических матричных композитов (КМК) SiC/ Ti_3SiC_2 и SiC/ $Ti_3Al(Si)C_2$ с различной укладкой волокон.

Установлены механизмы реакционного взаимодействия волокон SiC с керамической матрицей на основе МАХ–фазы $Ti_3Al(Si)C_2$. На рис. 18 показана поверхность разрушения КМК на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ в области расположения карбидокремниевых волокон. 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. 18б). 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. 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. Входящие в состав композита вторичные фазы TiC и Al_2O_3 являются стабильными и не реагируют с волокнами SiC при температуре 1250 °С.

Из анализа бинарных систем известно, что в системе Al–C растворимость углерода в алюминии довольно мала, оценивается в 0,03 ат. %. 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 . В системе Al–Si максимальная растворимость кремния в алюминии составляет ~1,59 ат. % при эвтектической температуре 577 °С. При этом между алюминием и кремнием не может образоваться никаких соединений. Таким образом, ниже

эвтектической температуры в системе Al–Si, помимо незначительного растворения кремния в алюминии, может протекать реакция с образованием карбида алюминия и кремния. Данная реакция является термодинамически выгодной, поскольку энтальпия образования для Al_4C_3 составляет $-215,8$ кДж/моль, в то время как для SiC составляет $-67,0$ кДж/моль. Таким образом, в процессе высокотемпературного взаимодействия волокон SiC и Al, выделяющегося при частичном разложении МАХ–фазы, происходит формирование реакционного слоя, содержащего карбид алюминия и кремний.

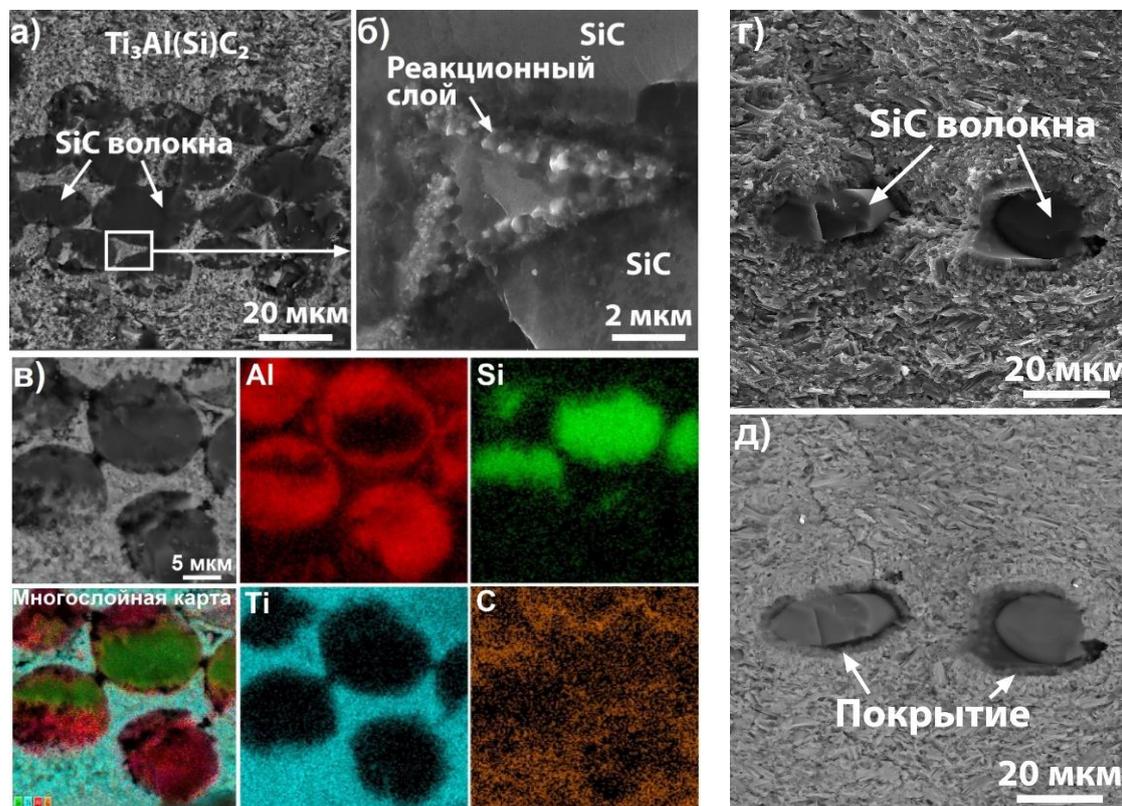


Рисунок 18 – СЭМ–изображение поверхности разрушения КМК SiC/Ti₃Al(Si)C₂, полученного при 1250 °С, 50 МПа и длительности 5 мин: общий вид слоя, армированного волокном (а); увеличенная область реакционного слоя между волокнами (б); увеличенное изображение слоя с волокнами и соответствующие карты распределения элементов (в); СЭМ–изображения поверхности разрушения КМК на основе C/SiC/Ti₃Al(Si)C₂ в области слоя волокон: режимы вторичных электронов (г) и обратно-отраженных электронов (д)

Предложен подход для снижения реакционного взаимодействия путём формирования углеродного покрытия толщиной ~ 4 мкм на поверхности волокон методом химического осаждения из паровой фазы. На рис. 18г и 18д показана поверхность разрушения КМК на основе C/SiC/Ti₃Al(Si)C₂. Углеродное покрытие предотвращает реакцию волокон с матрицей, и тем самым позволяет реализовать механизм частичного вытягивания волокон в процессе разрушения. Анализ изображений показал, что волокна имеют более низкую связь с покрытием, чем покрытие с матрицей. Таким образом, энергия при разрушении в случае покрытых волокон дополнительно тратится на отрыв волокон от покрытия, трение между матрицей (покрытием) и волокнами, и на разрыв волокон. Кроме того, важную роль играют границы раздела волокно/покрытие, на которых наблюдались прогибы и разветвления трещин.

В табл. 4 приведены данные измерений прочности на изгиб и трещиностойкости полученных КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂ и SiC/Ti₃Al(Si)C₂, в том числе с защитным углеродным покрытием. Межслойное армирование композитов на основе Ti₃Al(Si)C₂ не покрытыми волокнами SiC 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. Армирование композитов волокном SiC с защитным углеродным покрытием обеспечивает повышение прочности на изгиб КМК на основе SiC/Ti₃Al(Si)C₂ на 20 % по сравнению с КМК, армированным непокрытым волокном. Достигнутые значения прочности на изгиб соответствуют лучшим мировым показателям для подобных композитов, и превышают значения, полученные в работах S. Guo, C. Spencer, J. Gonzalez-Julian, L. Zhang для материалов на основе МАХ-фаз, армированных частицами вторичных фаз или непрерывными волокнами. Армирование волокнами позволяет повысить трещиностойкость композитов до 6,9 МПа·м^{1/2} (SiC/Ti₃SiC₂) и 6,3 МПа·м^{1/2} (C/SiC/Ti₃Al(Si)C₂) в сравнении с неармированными композитами (5,4 МПа·м^{1/2}).

Таблица 4 – Механические свойства КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂ и SiC/Ti₃Al(Si)C₂

Материал	$\sigma_{\text{изгиб}}$, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
Композит на основе Ti ₃ Al(Si)C ₂	930±60	5,4
КМК на основе SiC/Ti ₃ Al(Si)C ₂	780±40	5,9
КМК на основе C/SiC/Ti ₃ Al(Si)C ₂	990±70	6,3
КМК SiC/Ti ₃ SiC ₂	850±70	6,9

Определены механизмы разрушения керамических матричных композитов на основе SiC/Ti₃SiC₂ и SiC/Ti₃Al(Si)C₂. На рис. 19 показаны типичные поверхности разрушения КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂. В обоих типах КМК наблюдались межзёренный и внутризёренный механизмы разрушения. Характерные механизмы разрушения МАХ-фаз, включающие расслоение, формирование полос перегиба, вытаскивание ламелей происходят в керамической матрице (рис. 19а). 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. 19б и 19в). В этом случае разрушение сопровождается взаимным скольжением и вытягиванием волокон (рис. 19б–19г).

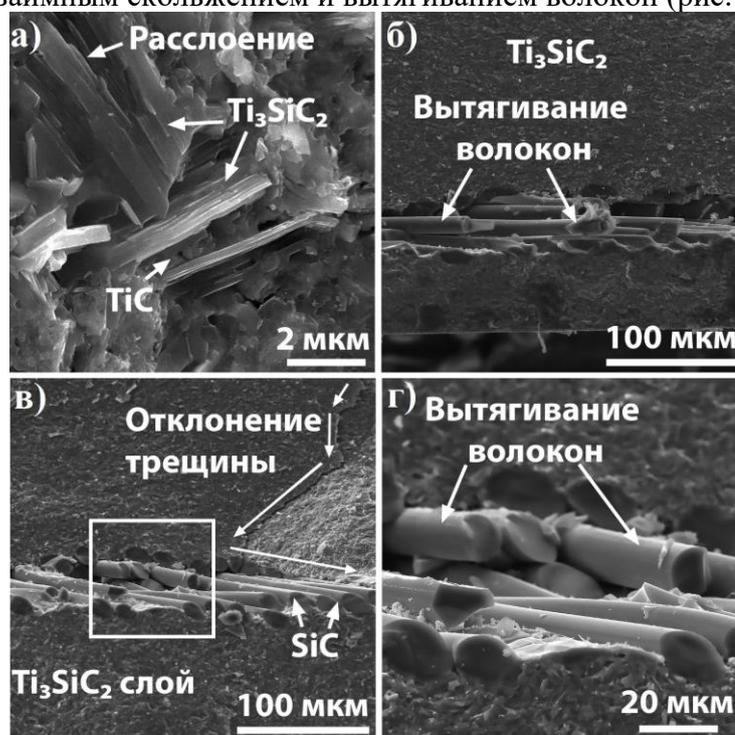


Рисунок 19 – СЭМ–изображения поверхности разрушения КМК на основе SiC/Ti₃SiC₂ в различных областях композита: в керамическом слое (а); общий вид вблизи края образца (б); общий вид в центральной части образца (в) и в слое волокон (г)

Согласно полученным данным, было показано, что ламинированные КМК на основе МАХ–фаз, армированные непрерывными волокнами, позволяют реализовать комплекс эффективных механизмов упрочнения на макро- и микромасштабах. Эти механизмы связаны с влиянием поверхностей раздела между керамическими слоями на основе МАХ–фаз и слоями, содержащими волокна. Данные интерфейсы могут служить эффективными барьерами для распространяющихся трещин. 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. Второй механизм упрочнения связан с вытягиванием волокон. При реализации этого механизма затрачивается дополнительная работа на преодоление сил трения между волокнами и волокнами и керамической матрицей (защитным покрытием).

Показана возможность формирования ламинированных металл-керамических композитов Nb//ТАС различной архитектуры из прекерамических бумаг на основе ТАС и фольг из Nb (рис. 20). В индивидуальных слоях ламинированных композитов на основе Nb/Ti₃Al(Si)C₂ распределение элементов однородное, а на границе раздела металл/керамика формируется реакционный слой, обогащенный алюминием, ниобием и кремнием. Для всех полученных композитов наблюдается равномерное и однородное распределение слоёв.

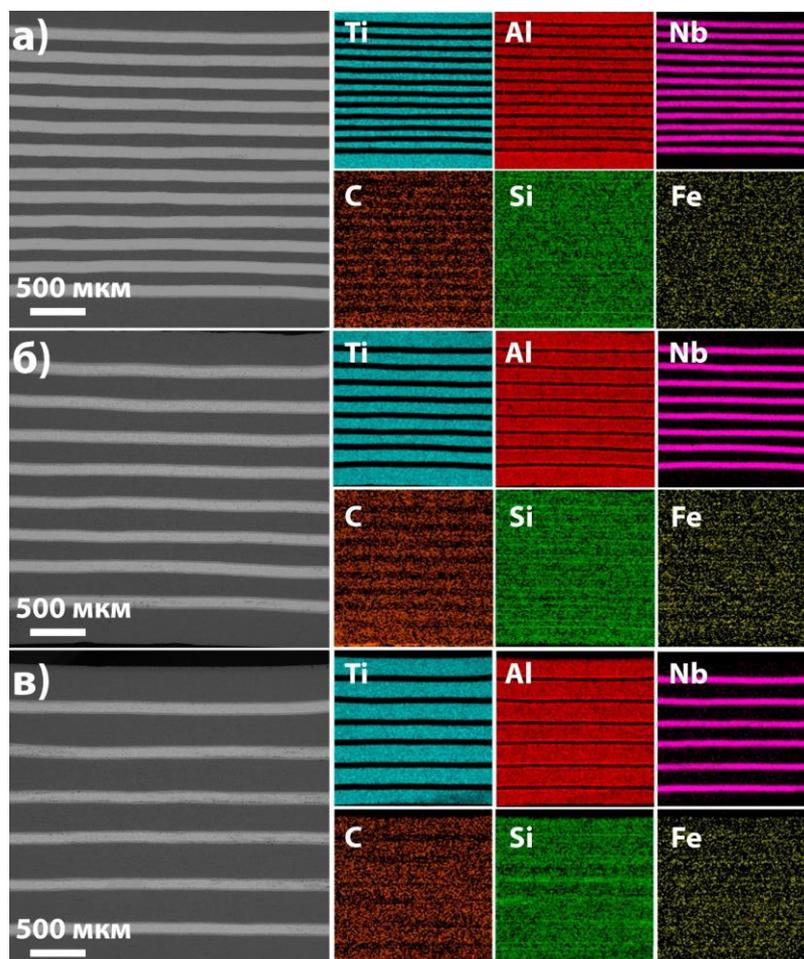


Рисунок 20 – СЭМ–изображения ламинированных композитов на основе Nb/Ti₃Al(Si)C₂ и соответствующие карты распределения элементов для различных архитектур: 1/1 (а), 1/2 (б), 1/3 (в)

Установлены закономерности формирования реакционного слоя в металл-керамических композитах Nb//ТАС при искровом плазменном спекании. Детальный анализ реакционного слоя методом просвечивающей электронной микроскопии выявил его

комплексную многослойную структуру. Верхний слой реакционной зоны с тёмным контрастом состоит из неравноосных зёрен, преимущественно вытянутых в направлении параллельном плоскости композита, с включениями частиц оксида алюминия (рис. 21а и 21в). 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. Анализ электронных дифрактограмм и данных распределения элементов (рис. 21б и 21г) показал формирование в указанном слое силицидной фазы $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$ с гексагональной структурой. 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 $(\text{Ti,Nb})\text{C}_{0,5}$ (рис. 21д). Таким образом, формирование реакционного слоя сопровождается разложением МАХ–фазы и может протекать в соответствии со следующей реакцией:

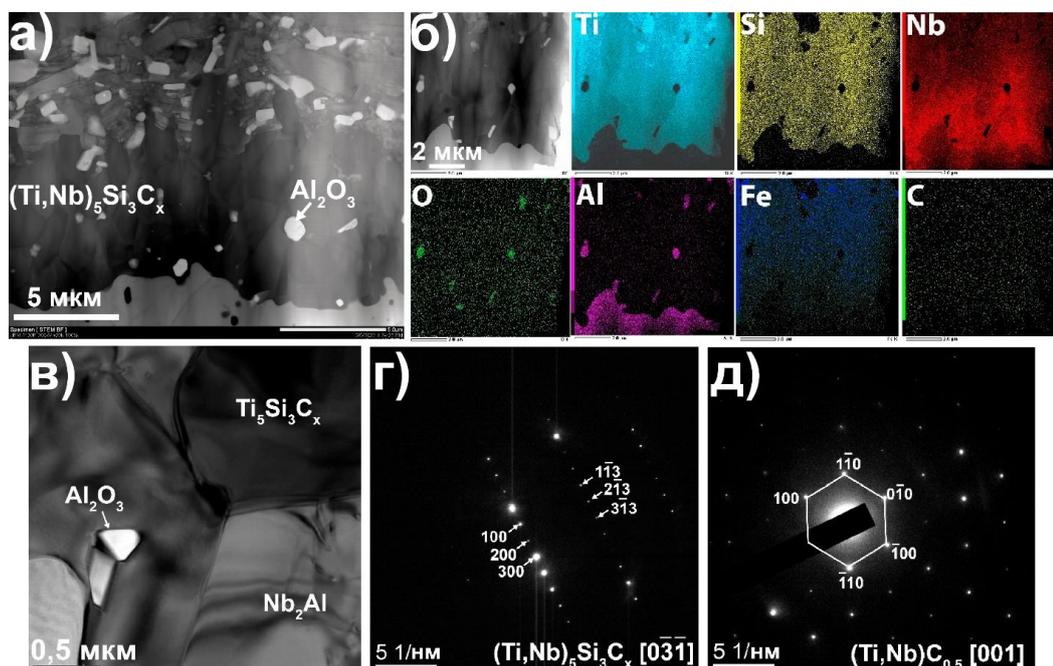
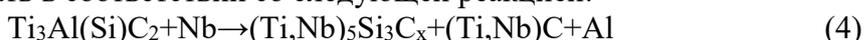


Рисунок 21 – Микроструктура реакционного слоя, наблюдаемого вблизи керамического слоя: изображение микроструктуры силицидного слоя (а); карты распределения элементов (б); изображение зёренной структуры силицидного слоя (в); электронные дифрактограммы фазы $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (г) и $(\text{Ti,Nb})\text{C}_{0,5}$ (д)

Диффузия алюминия, образованного при разложении МАХ–фазы, в металлический слой из Nb приводит к формированию интерметаллидного слоя Nb–Al с ярко выраженной столбчатой структурой (рис. 22а). Анализ данных нанодифракции показал формирование интерметаллидной фазы Nb_2Al с тетрагональной кристаллической структурой (рис. 22в). Ширина столбчатых зёрен Nb_2Al варьируется от 1,8 до 4 мкм. Атомы Si и Ti также диффундируют в ниобиевый слой, образуя фазу силицида $(\text{Nb,Ti})_5\text{Si}_3$ (тёмный контраст) с тетрагональной кристаллической структурой (рис. 22в). 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 , по-видимому, обусловленное низким пределом растворимости Si и Al в фазах Nb–Al и Nb–Si, соответственно.

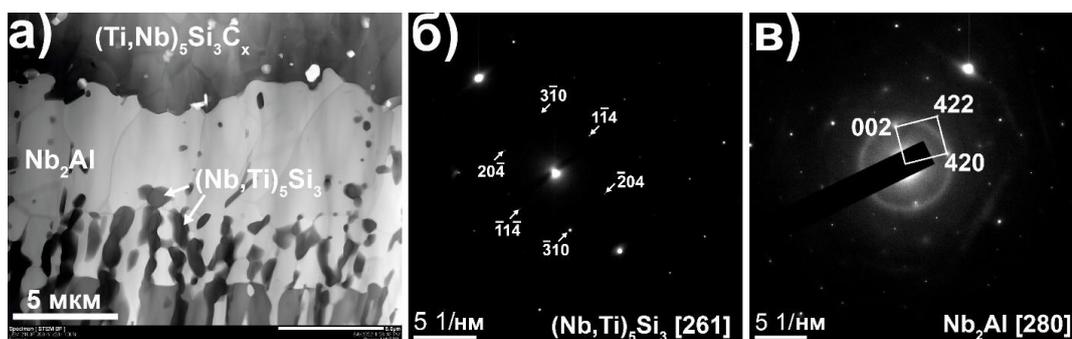


Рисунок 22 – Микроструктура реакционного слоя: изображение интерметаллидного слоя (а); электронные дифрактограммы фазы $(\text{Ti,Nb})_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (б) и Nb_2Al (в)

В столбчатых зёрнах интерметаллидного слоя видна чёткая граница раздела, которая характеризуется различным контрастом зёрен (рис. 23а). Энергодисперсионный анализ состава и распределения элементов показал, что данное различие обусловлено наличием железа в зёрнах с тёмно-серым контрастом (рис. 23б). Данные зёрна являются интерметаллидным соединением $\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$ с гексагональной кристаллической структурой фазы Лавеса С14 (рис. 23г). Вдоль границ зёрен $\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$ также наблюдаются включения силицидной фазы $(\text{Nb,Ti})_5\text{Si}_3$ преимущественно вытянутой формы (рис. 23в).

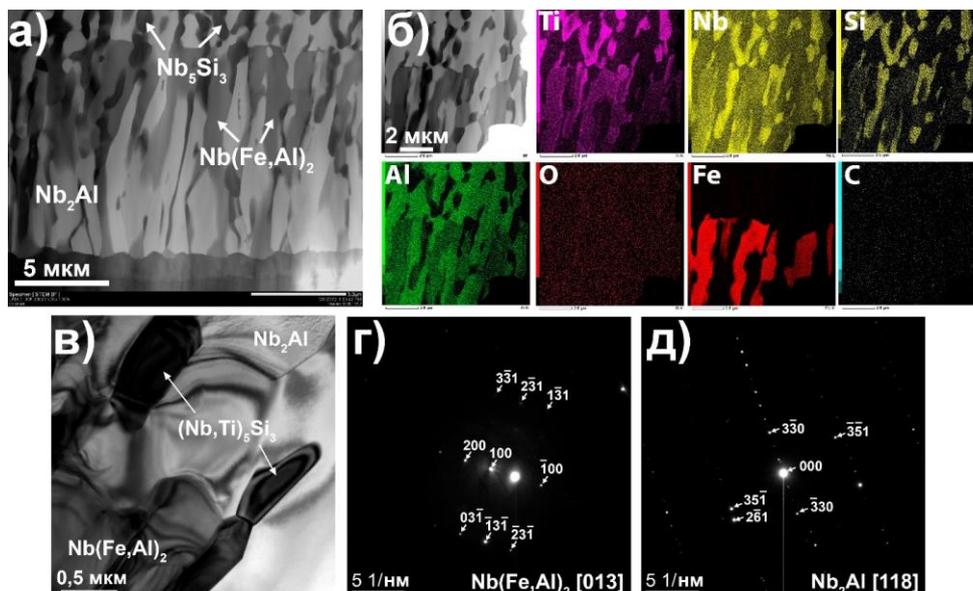


Рисунок 23 – Микроструктура реакционного слоя, наблюдаемого вблизи металлического слоя: изображение микроструктуры интерметаллидного слоя (а); карты распределения элементов (б); изображение зёрненной структуры вблизи границы раздела фаз Nb_2Al и $\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$ (в); электронные дифрактограммы фаз $\text{Nb}(\text{Fe,Al})_2$ (г) и Nb_2Al (д)

Вблизи границы раздела интерметаллидного слоя и металлического слоя ниобия (рис. 24) наблюдается тонкий слой с более высоким содержанием ниобия и более низким алюминия, о чём свидетельствуют карты распределения элементов (рис. 24а и 24б). Анализ электронных дифрактограмм (рис. 24в) показал формирование в данном слое интерметаллической фазы Nb_3Al с кубической кристаллической структурой. Ниже данного слоя наблюдается металлический слой из ниобия (рис. 24а и 24г).

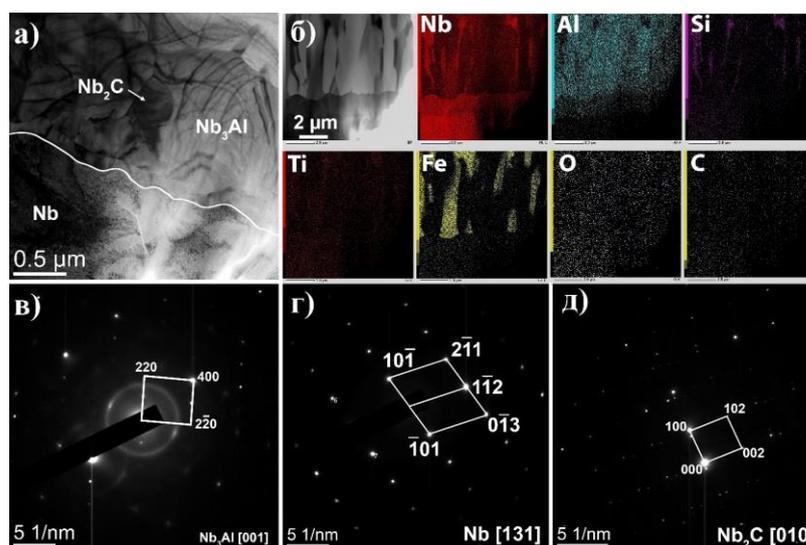


Рисунок 24 – Микроструктура реакционного слоя вблизи металлического слоя: граница раздела реакционный слой/Nb слой (а); карты распределения элементов (б); электронные дифрактограммы фаз Nb_2Al (в), Nb_2C (г) и Nb (д)

Проанализировав данные о микроструктуре и фазовом составе реакционного слоя, был предложен механизм его формирования: 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 результатами моделирования из первых принципов; 2. Обоеднение А–слоя МАХ–фазы алюминием наряду с взаимной диффузией ниобия из металлического слоя в керамический слой обуславливают формирование силицидного слоя $(Ti,Nb)_5Si_3C_x$; 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 $(Ti,Nb)_5Si_3C_x$; 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 $(Nb,Ti)_5Si_3$ по границам и внутри столбчатых зёрен Nb_2Al .

Определены особенности деформационного поведения и механизмы разрушения ламинированных композитов Nb/ТАС, а также критическая толщина керамического слоя для реализации в нём механизма многократного растрескивания. Было установлено, что увеличение объёмного содержания Nb в ламинированных композитах приводит к снижению их прочности на изгиб и существенному увеличению трещиностойкости (рис. 25). Предел прочности на изгиб снижается от 410 МПа (Nb/ТАС–1/3) до 350 МПа (Nb/ТАС–1/1) при уменьшении толщины керамического слоя от 300 до 95 мкм соответственно. Архитектура композитов также оказывает существенное влияние на характер их разрушения (рис. 25а). Для композита с архитектурой 1/3 характерно наличие ярко выраженного пика на кривой «напряжение–деформация» после линейной части упругой деформации, что вызвано разрушением внешних керамических слоёв на основе ТАС. Для ламинированных композитов Nb/ТАС–1/1 и 1/2 наблюдается ступенчатое разрушение, обусловленное последовательным разрушением (образованием трещин)

керамических слоёв ТАС. 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. Увеличение объёмной доли слоёв Nb приводит к увеличению трещиностойкости от $6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для композита Nb/ТАС–1/3 до $10,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для композита Nb/ТАС–1/1 (рис. 25б).

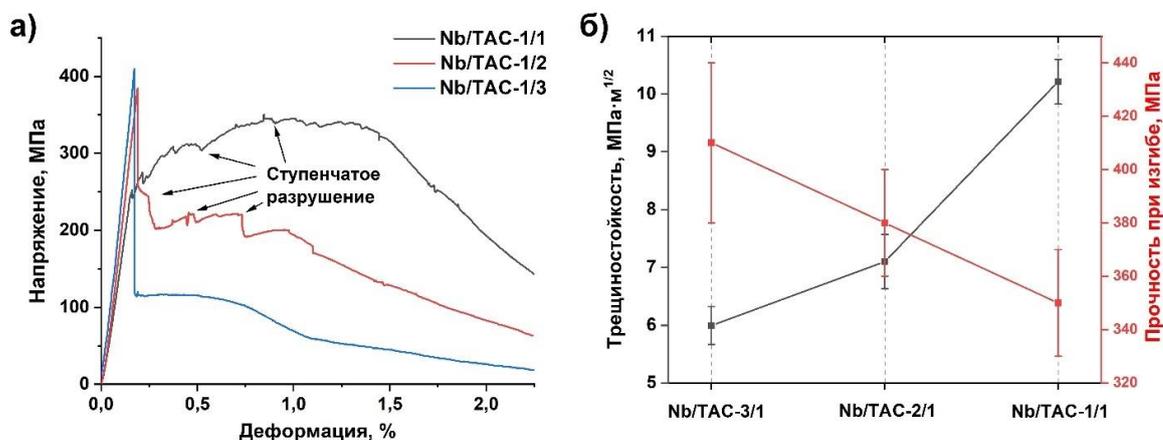


Рисунок 25 – Характерные кривые напряжения–деформации для ламинированных композитов Nb/ТАС при испытаниях на трёхточечный изгиб (а) и изменение вязкости разрушения в зависимости от архитектуры слоёв композитов (б)

Повышение трещиностойкости ламинированных композитов Nb/ТАС достигается за счёт реализации нескольких механизмов разрушения. 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 композита (рис. 26).

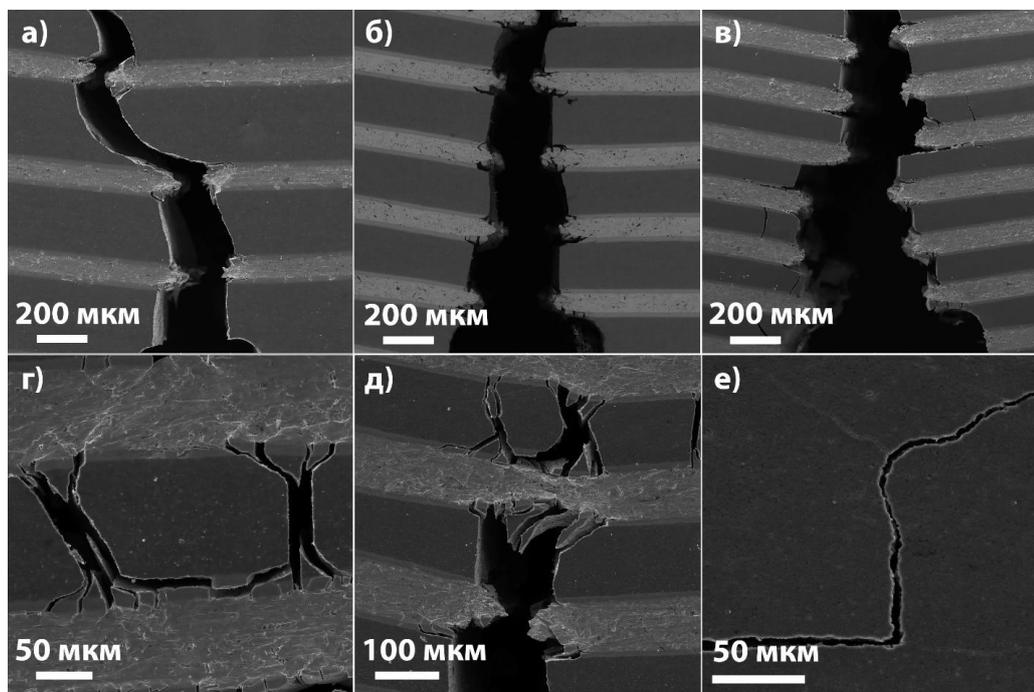


Рисунок 26 – СЭМ–изображения поверхностей разрушения ламинированных композитов Nb/ТАС-1/3(а), Nb/ТАС-1/2 (б) и Nb/ТАС-1/1 (в); распространение трещин в слое ТАС и реакционном слое (г); пластическая деформация и разрушение слоёв Nb (д); прогиб и разветвление трещин в слоях ТАС (е)

Фрактографические исследования показали явление множественного разветвления трещин в реакционном слое, образующее характерный «рисунки» в виде песочных часов (рис. 26г). 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 вершины трещины (рис. 26г и 26д). Отклонение направления распространения трещины является характерным и для керамических слоёв ТАС (рис. 26е). В случае большей доли металлической фазы и, соответственно, меньшей толщины керамических слоёв, образование многократных трещин является типичным для всех испытанных композитов. На рис. 27 представлены сравнительные изображения боковой поверхности для композитов Nb/ТАС–1/1 и Nb/ТАС–1/3, в которых толщина керамического слоя отличается примерно в 3 раза. Из анализа изображений можно заметить, что в композите Nb/ТАС–1/3 трещина распространяется без значительных отклонений (туннельное распространение), формирования нескольких трещин наблюдалось лишь в единичных керамических слоях.

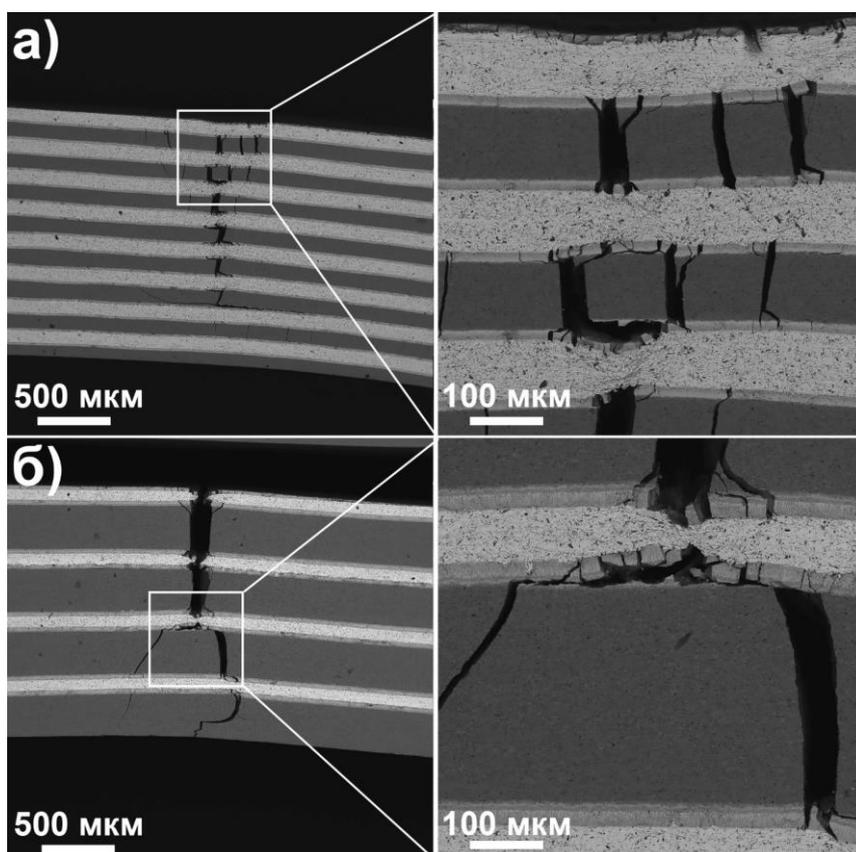


Рисунок 27 – СЭМ–изображения боковой поверхности композитов Nb/ТАС–1/1 (а) и Nb/ТАС–1/3 (б) после испытаний на трёхточечный изгиб

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 была рассмотрена модель, предложенная Huang и Zhang. 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). Напряжения вблизи вершины трещины можно оценить из решения задачи упругого разрушения с учётом напряжений, создаваемых неповрежденным, но пластически деформированным слоем металла на границах трещины.

Распространение одиночной туннельной трещины или многократных трещин могут быть инициированы под действием напряжений σ_T и σ_{MH} , соответственно:

$$\sigma_T = \frac{1}{t_{TAC}} \int_{t_{Nb}}^{t_{TAC/Nb}} \sigma_{yy}(x, y) dx = \frac{1}{t_{TAC}} \int_{t_{Nb}}^{t_{TAC/Nb}} \frac{K}{\sqrt{2\pi x}} dx \quad (5)$$

$$\sigma_{MH} = \frac{1}{t_{TAC}} \int_{-t_{TAC}}^0 \sigma_{yy}(x, y) dx = \frac{1}{t_{TAC}} \int_{-t_{TAC}}^0 \left[\frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{yy}(\theta) + \frac{\sigma_{Nb}}{\pi} (\alpha + \sin\alpha \cdot \cos\varphi) \right] dx \quad (6)$$

где:

$$f_{yy}(\theta) = \cos \frac{\theta}{2} \left[1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right], \theta = \arctan \frac{x}{y} \quad (7)$$

$$\alpha \left(\frac{t_{Nb}}{t_{TAC}}, \frac{y}{t_{TAC}}, \frac{x}{t_{TAC}} \right) = \arctan \left(\frac{\frac{t_{Nb}}{t_{TAC}} + 1 - \left| \frac{x}{t_{TAC}} \right|}{\frac{y}{t_{TAC}}} \right) - \arctan \left(\frac{1 - \left| \frac{x}{t_{TAC}} \right|}{\frac{y}{t_{TAC}}} \right) \quad (8)$$

$$\varphi \left(\frac{t_{Nb}}{t_{TAC}}, \frac{y}{t_{TAC}}, \frac{x}{t_{TAC}} \right) = \arctan \left(\frac{\frac{t_{Nb}}{t_{TAC}} + 1 - \left| \frac{x}{t_{TAC}} \right|}{\frac{y}{t_{TAC}}} \right) + \arctan \left(\frac{1 - \left| \frac{x}{t_{TAC}} \right|}{\frac{y}{t_{TAC}}} \right) \quad (9)$$

K – коэффициент интенсивности напряжений, 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 показывают, что переход от одиночной туннельной трещины к многократному распространению трещин определяется следующим соотношением:

$$\sigma_T \leq \sigma_{MH} = \sigma_{TAC} \quad (10)$$

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 $\frac{\sigma_{Nb}}{\sigma_{TAC}}$.

На основе работы Inoue и др. было выведено следующее выражение для определения критической толщины керамического слоя в ламинированных композитах:

$$t_{TAC} \leq \frac{2\sqrt{3}K_{IC(TAC)}^2 \sigma_{0.2(Nb)}}{\sigma^3} = t_{кр} \quad (11)$$

Используя соотношение (11), были рассчитаны значения критической толщины керамического слоя. Для оценки предельной толщины керамического слоя были аппроксимированы зависимости критической толщины и реальной толщины керамического слоя TAC от предела прочности ламинированных композитов. На основе полученных данных была определена критическая толщина керамического слоя, которая составила примерно 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.

По результатам проведенных исследований были установлены механизмы высокотемпературной коррозии и деградации ламинированных композитов при окислении на воздухе в диапазоне температур 800–1300 °С. Стойкость композитов к окислению была проанализирована путём сравнения их удельных привесов со значениями образцов из композитов на основе TAC без добавления слоёв ниобия. Керамические образцы TAC показали более высокую стойкость к окислению во всём диапазоне температур окисления. Добавление металлических слоёв Nb оказывает значительное влияние на стойкость к окислению композитов Nb/TAC. Значения удельных коррозионных привесов увеличиваются с 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.

На рис. 28 представлены дифрактограммы ламинированных композитов Nb/TAC после окисления на воздухе в диапазоне температур от 800 до 1300 °С. Оксидные фазы α - Al_2O_3 и γ - TiO_2 образуются на поверхности ламинированных композитов Nb/TAC после окисления при температурах 800–1100 °С. При более высоких температурах наблюдается появление оксидной фазы Al_2TiO_5 с орторомбической структурой.

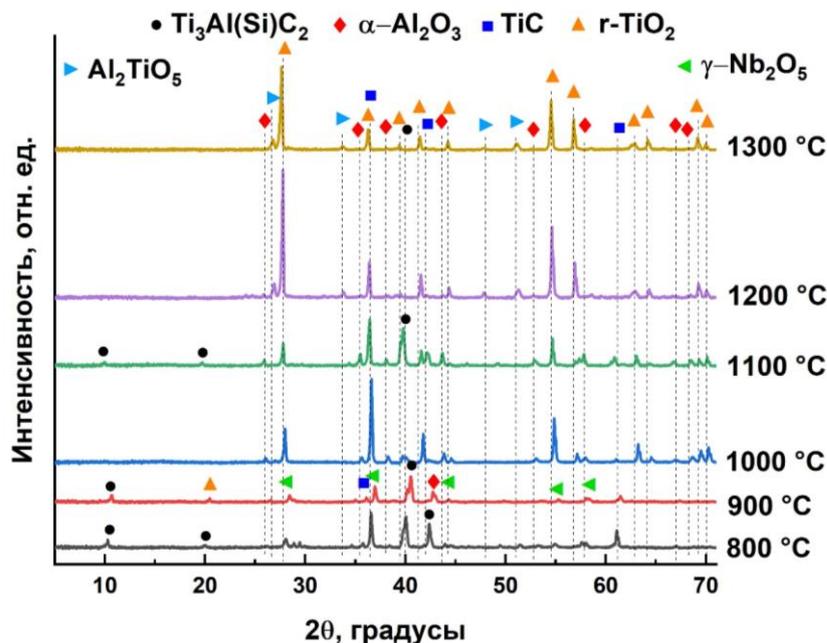


Рисунок 28 – Дифрактограммы ламинированных композитов Nb/TAC после высокотемпературного окисления на воздухе в течение 2 ч

Микроструктурные исследования также подтвердили формирование оксидных слоёв $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на поверхности внешнего керамического слоя TAC при температурах до 1100 °С (рис. 29). Средняя толщина данных оксидных слоёв увеличивается с 1,5 до 2,5 мкм при повышении температуры окисления с 800 до 1100 °С, соответственно (рис. 29а–29в).

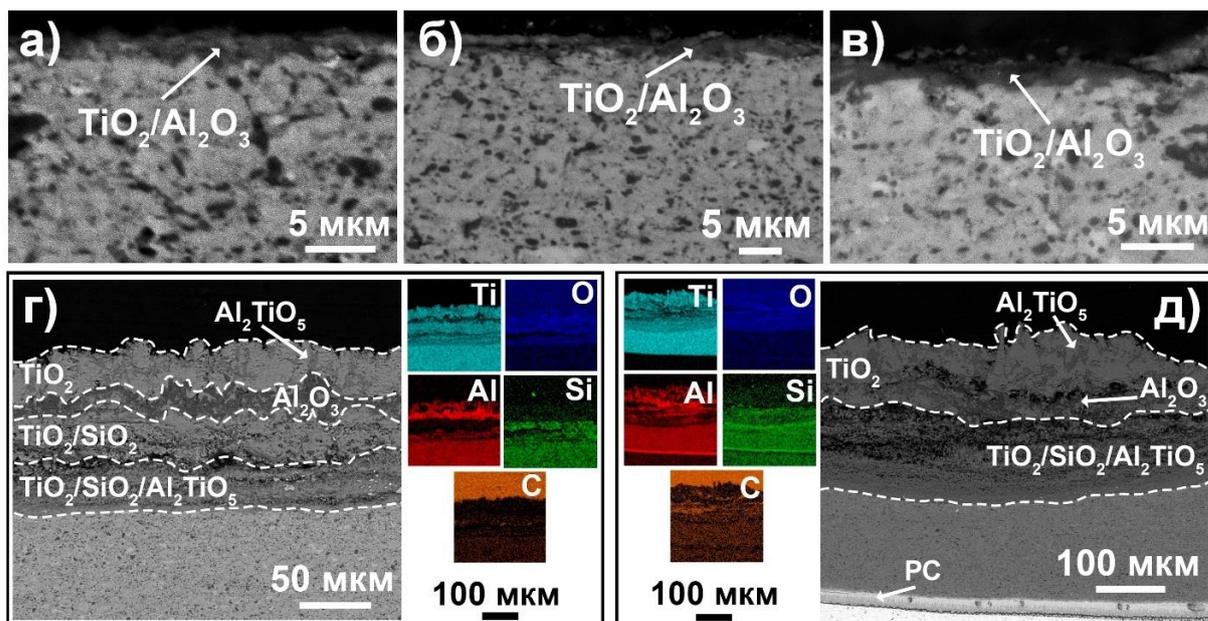


Рисунок 29 – СЭМ–изображения поперечных шлифов и соответствующие карты распределений элементов для композитов Nb/TAC после окисления на воздухе в течение 2 ч при температурах: 800 °С (а), 900 °С (б), 1100 °С (в), 1200 °С (г) и 1300 °С (д)

Повышение температуры окисления до 1200 и 1300 °С приводит к образованию сложного многослойного оксидного слоя, состоящего из внешних слоёв TiO_2/Al_2TiO_5 , прерывистого Al_2O_3 и пористого $TiO_2/SiO_2/Al_2TiO_5$ (рис. 29г и 29д). Полученные результаты свидетельствуют о низкой стойкости к окислению металл-керамических композитов Nb/ТАС в диапазоне температур 1200–1300 °С. Одной из возможных причин является недостаточное количество алюминия, диффундирующего к внешней поверхности, для формирования плотного и непрерывного слоя оксида алюминия. Пониженное содержание алюминия в МАХ–фазе может быть вызвано образованием реакционного слоя, состоящего в основном из интерметаллических соединений Nb–Al. 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 вызвать локальные нарушения сплошности формирующегося оксидного слоя и привести к ускоренному окислению внешнего слоя ТАС.

По данным микроструктурных исследований и результатам измерения элементного состава было выявлено, что на боковых поверхностях металл-керамических композитов в процессе окисления образуется оксидный слой из Nb_2O_5 , который растёт вдоль металлических слоёв ниобия (рис. 30).

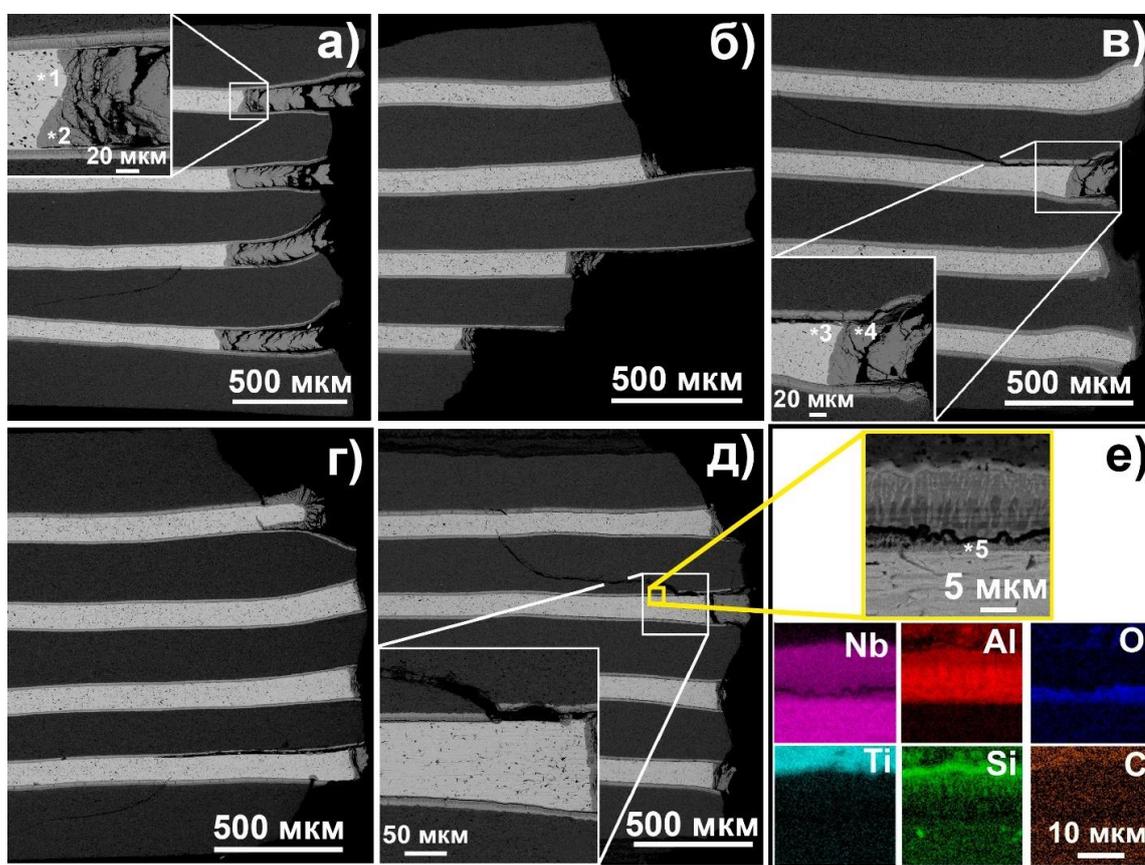


Рисунок 30 – СЭМ–изображения поперечных шлифов композитов Nb/ТАС после окисления в течение 2 ч при температурах: 800 °С (а), 900 °С (б), 1000 °С (в), 1100 °С (г) и 1200 °С (д); изображение и карты распределения элементов в выделенной области (е)

Известно, что при высокотемпературном окислении фазовое превращение $Nb \rightarrow Nb_2O_5$ приводит к значительному объёмному расширению (примерно в 2,5 раза). 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. 30а). В процессе окисления и роста оксидного слоя, в слоях Nb возникают

поперечные растягивающие напряжения, что приводит к локальному расширению многослойной системы, вызывая пластическую деформацию слоёв Nb вблизи Nb₂O₅ (рис. 30в и 30д). Дальнейшее окисление и рост оксида ниобия приводят к релаксации напряжений, возникающих в керамических слоях ТАС, путём расслаивания композита и растрескивания керамических слоёв, что может усиливаться при охлаждении ламинированных композитов. 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. 30в–30д). Известно, что коэффициент теплового расширения Nb₂O₅ ($5,3\text{--}5,9\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) значительно ниже, чем для чистого Nb ($7,1\text{--}8,7\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и Ti₃AlC₂ ($6,7\text{--}10\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в интервале температур от 20 до 1000 °С. При охлаждении большое несоответствие теплового сжатия между слоями Nb₂O₅, неокисленного Nb и композитной керамики ТАС приводит к ещё большему увеличению напряжений между ними. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что расслаивание композитов происходит в основном в процессе их охлаждения.

При разработке высокотемпературных конструкционных и функциональных материалов крайне важным является определение и прогнозирование их теплофизических свойств. Ввиду этого, была разработана численная модель нагрева и выхода на стационарный тепловой режим металл-керамических композитов при конвективном теплообмене с окружающей средой. Проводилась оценка влияния соотношения толщин индивидуальных слоёв на распределение температуры и время выхода на стационарный тепловой режим (t_{st}) на примере ламинированных металл-керамических композитов Nb/ТАС. На рис. 31 приведены графики распределения температуры по толщине композитов, содержащих 31 слой одинаковой толщины, в различные моменты времени.

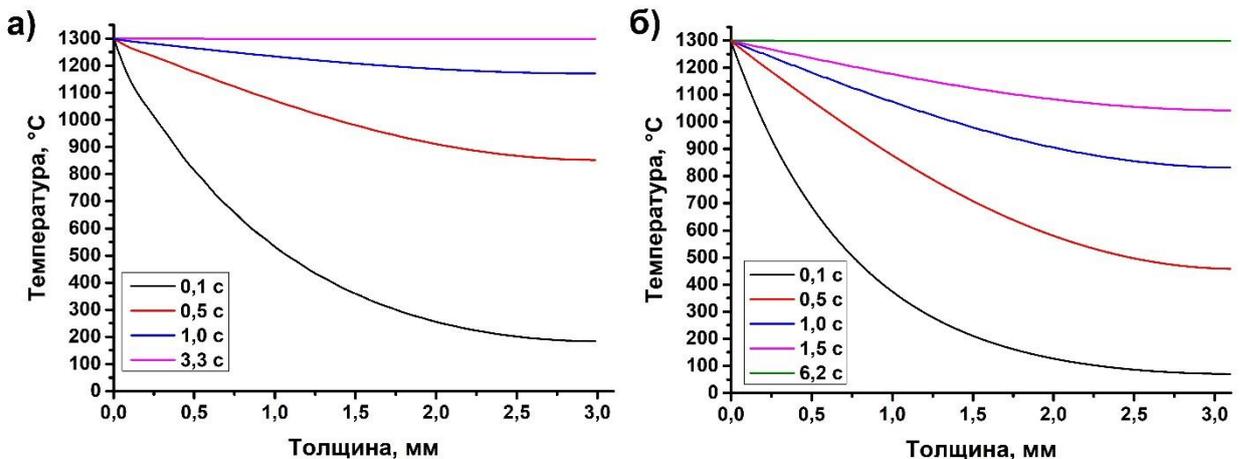


Рисунок 31 – Пример графиков распределений температуры по толщине ламинированных композитов при соотношении толщин ТАС/Nb: 0,5 ($t_{st}=3,3$ с) (а) и 10 ($t_{st}=6,2$ с) (б)

Анализ полученных данных показал, что увеличение соотношения толщины керамического слоя к металлическому слою (ТАС/Nb) приводит к более медленному прогреву ламинированных композитов ввиду более низкой теплопроводности керамических слоёв на основе МАХ-фазы Ti₃Al(Si)C₂. Анализ полученных данных показал, что увеличение соотношения ТАС/Nb от 0,5 до 10 приводит к увеличению времени выхода ламинированных композитов на стационарный режим от 3,3 до 6,2 с. С увеличением общей толщины ламинированных композитов наблюдался нелинейный рост t_{st} : от 4,1 до 206 с при увеличении количества слоёв от 31 (3,0 мм) до 240 (23,4 мм), соответственно. Таким образом, 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/TAC.

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. 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. 32). При расчётах задавались толщины и количество индивидуальных слоёв синтезированных для измерения теплофизических свойств образцов, измеренные с помощью СЭМ. Было показано, что полученные расчётные параметры имеют высокую сходимость с экспериментальными температурными зависимостями (более 94 %). Более высокая сходимость расчётных и экспериментальных значений коэффициента теплопроводности наблюдается при большей толщине слоёв TAC и, соответственно, меньшей доле границ раздела, теплофизические свойства которых не учитывались в расчётах. Представленные результаты показали, что аддитивный подход может быть применён для оценки эффективных теплофизических параметров ламинированных композитов Nb/TAC. Однако, точность определения теплофизических свойств будет зависеть от доли и толщины реакционных слоёв на границе раздела Nb/TAC.

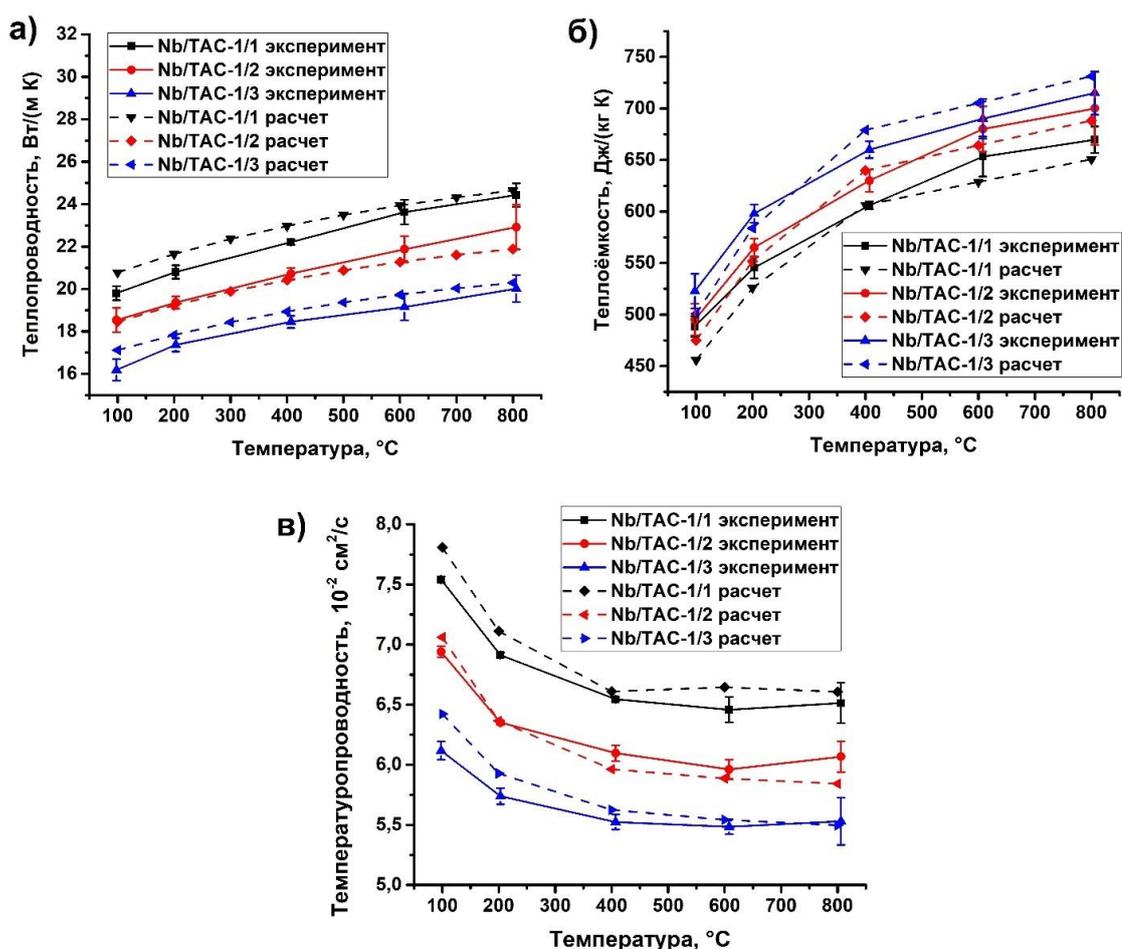


Рисунок 32 – Экспериментальные и расчётные температурные зависимости изменения теплофизических свойств ламинированных композитов Nb/TAC при различных соотношениях толщин индивидуальных слоёв: теплопроводность (а), удельная теплоёмкость (б) и температуропроводность (в)

В заключении сформулированы обобщенные результаты исследований, основ формирования функциональных материалов на основе МАХ-фаз при искровом плазменном спекании высоконаполненных прекерамических бумаг.

В приложениях представлены копии акта использования результатов работы и протокола испытаний разработанных композитных материалов.

Основные выводы по работе

1. Разработан новый подход к получению градиентных по составу, структуре и пористости композитных материалов, основанный на консолидации слоистых заготовок из высоконаполненных прекерамических бумаг методом искрового плазменного спекания, который лег в основу нового научного направления: создания функциональных градиентных материалов из прекерамических бумаг на основе МАХ-фаз с управляемыми структурой и свойствами.

2. Определены характерные этапы усадки композитных материалов из прекерамических на основе МАХ-фаз при искровом плазменном спекании, обусловленные разложением органических компонент при температурах до 600 °С и консолидацией 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, для 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, для композитов на основе Ti_3SiC_2 – при температуре выше 1200 °С и давлении не менее 50 МПа.

3. Установлены закономерности формирования микроструктуры и свойств функциональных материалов на основе МАХ-фаз в зависимости от параметров спекания и состава исходных 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 8–56 %. 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. Показано, что в результате спекания прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ формируются композиты, состоящие из $Ti_3Al(Si)C_2$ и вторичных фаз TiC и Al_2O_3 . 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. Повышение температуры спекания от 1150 до 1350 °С приводит к частичному разложению $Ti_3Al(Si)C_2$. 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.

4. Установлено, 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. Выявлено, 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 $Ti_3Al(Si)C_2$. Показано, что присутствие кремния в А-слое способствует ослаблению связей алюминия с другими атомами слоя, а также обеспечивает более вероятные диффузионные переходы атома Al в направлении между атомами Si и Al .

5. Установлены закономерности формирования микроструктуры в функциональных градиентных композитах, образованных из прекерамических бумаг на основе $Ti_3Si(Al)C_2$ и $Ti_3Al(Si)C_2$, с соотношением Si/Al в А-слое от 0,25 до 3. Показано, что в результате спекания формируется микроструктура, состоящая из пластинчатых зёрен МАХ-фаз шириной от 0,5 до 4 мкм и длиной от 2 до 15 мкм, глобулярными и пластинчатыми зёрнами TiC , а также

зёрнами Al_2O_3 размером до 2 мкм. На границе раздела слоёв разного состава формируются силицидные включения.

6. Механизм разрушения функциональных градиентных материалов на основе $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ и $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ носит сложный межзёрненный и внутризёрненный характер, обусловленный деформацией зёрен МАХ-фаз, прогибом и разветвлением трещин на вторичных фазах и границах раздела слоёв, обогащенных силицидными включениями. В результате ИПС зёрна МАХ-фаз ориентируются перпендикулярно приложенному давлению, что приводит к анизотропным механическим свойствам композитов.

7. Установлены закономерности окисления однородных по составу и градиентных композитных материалов на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ при высокотемпературном окислении на воздухе. Показано, что композиты на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и ФГМ с внешним слоем из $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ обладают высокой коррозионной стойкостью при температуре 1300 °С за счёт формирования непрерывного защитного слоя из Al_2O_3 . Композиты на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 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.

8. Разработаны новые композиционные материалы на основе МАХ-фаз с межслойным армированием непрерывными волокнами SiC или фольгами из тугоплавких пластичных металлов (Nb). Показано, что химическое осаждение из паровой фазы углеродных покрытий на волокна SiC обеспечивает повышение механических характеристик композитов $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ 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 $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$. Взаимное скольжение и вытягивание волокон, а также прогиб и разветвление трещин на границе раздела слоёв являются основными причинами упрочнения композитов на основе $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$.

9. Показано, что ламинированные металл-керамические композиты на основе $\text{Nb}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ демонстрируют хрупко-вязкий механизм разрушения. Прочность на изгиб и вязкость разрушения обратно пропорционально зависят от доли слоёв Nb (соотношения толщин слоёв металла и керамики). При увеличении соотношения толщин $\text{Nb}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ с 1/3 до 1/1 повышается вязкость разрушения с 6 до 10,2 МПа·м^{1/2}, что 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.

10. Определены механизмы структурообразования на границе раздела слоёв ламинированных металл-керамических композитов на основе $\text{Nb}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, 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 частиц карбидной фазы Nb_2C . Увеличение времени спекания от 5 до 20 минут приводит к росту зёрен столбчатой интерметаллической фазы.

11. Установлены закономерности окисления ламинированных металл-керамических композитов на основе $\text{Nb}/\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ в диапазоне температур от 800 до 1300 °С. Показано, что окисление поверхностных слоёв $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ приводит к образованию внешнего оксидного слоя TiO_2 и внутреннего сплошного слоя Al_2O_3 при температурах до 1100 °С. При более высоких температурах окисление внешних слоёв на основе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$

сопровождается формированием неоднородного оксидного слоя, состоящего из внешнего слоя TiO_2 и Al_2TiO_5 , прерывистого промежуточного слоя Al_2O_3 и внутреннего слоя на основе TiO_2 , SiO_2 и Al_2TiO_5 . Установлено, что окисление слоёв Nb с боковой поверхности образцов приводит к росту оксида Nb_2O_5 вдоль слоёв ниобия, что сопровождается пластической деформацией 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.

12. Разработана математическая модель для прогнозирования температурных полей в условиях конвективного нагрева ламинированных металл-керамических композитов, а также значений теплофизических свойств в зависимости от их архитектуры.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, индексируемых в базах данных Scopus или Web of Science

1. **Kashkarov E.B.**, Krotkevich D.G., Abdulmenova A.V., Tolkachev O.S., Travitzky N. High toughness laminated composites fabricated from $Ti_3Al(Si)C_2$ filled preceramic paper and Nb foils: formation mechanism and influence of laminate architecture //Advanced Engineering Materials. – 2024. – Vol. 26. – Article number 2400361.
2. **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 $Ti_3Al(Si)C_2$ -TiC/Nb based composites obtained by spark plasma sintering //Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 982. – Article number 173848.
3. **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/ $Ti_3Al(Si)C_2$ -TiC laminated composites //Materialia. – 2023. – Vol. 27. – Article number 101673.
4. 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.
5. 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 Preceramic 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. – № S1. – P. S150-S154.
6. 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.
7. Dyussambayev A.K., Krinitcyn 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.
8. Krotkevich D.G., **Kashkarov E.B.**, Krinitcyn 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.
9. **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. – № 4. – Article number 1537.

10. 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. – №. 22. – P. 10153-10166.
11. **Kashkarov E.B.**, Krotkevich D.G., Mingazova Y.R., Pushilina N.S., Syrtanov M.S., Lider A.M., Travitzky N. 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. – № 5. – P. 2062-2072.
12. 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. – № 22. – Article number 6737.
13. 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 Ti₃Al(Si)C₂ composites obtained by spark plasma sintering //Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1989. – Article number 012007.
14. 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 Ti₃SiC₂ powder filler //Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1989. – Article number 012031.
15. Krotkevich D.G., **Kashkarov E.B.**, Syrtanov M.S., Murashkina T.L., Lider A.M., Schmiedeke S., Travitzky N. Preceramic paper-derived Ti₃Al(Si)C₂-based composites obtained by spark plasma sintering //Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – № 9. – P. 12221-12227.
16. **Kashkarov E.B.**, Pushilina N.S., Syrtanov M.S., Krotkevich D.G., Gotman I., Travitzky N. Preceramic paper-derived SiC_f/Ti₃Al(Si)C₂ and SiC_f/Ti₃SiC₂ MAX-phase based laminates fabricated using spark plasma sintering //Scripta Materialia. – 2021. – Vol. 194. – Article number 113696.
17. Syrtanov M., **Kashkarov E.**, Murashkina T., Travitzky N. Spark plasma sintering of paper-derived Ti₃AlC₂-based composites: Influence of sintering temperature //Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1016. – P. 1790-1796.
18. 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.
19. **Kashkarov E.**, Aforu 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. – № 5. – Article number 557.
20. 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 Ti₃SiC₂-based composites //Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1611. – № 1. – Article number 012007.
21. **Kashkarov E.B.**, Syrtanov M.S., Sedanova E.P., Ivashutenko A.S., Lider A.M., Travitzky N. Fabrication of Paper-Derived Ti₃SiC₂-Based Materials by Spark Plasma Sintering //Advanced Engineering Materials. – 2020. – Vol. 22. – № 6. – Article number 2000136.
22. Li K., **Kashkarov E.**, Syrtanov M., Sedanova E., Ivashutenko A., Lider A., Fan P., Yuan D., Travitzky N. Preceramic paper-derived SiC_f/SiC_p composites obtained by spark plasma sintering: Processing, microstructure and mechanical properties //Materials. – 2020. – Vol. 13. – № 3. – Article number 607.
23. **Kashkarov E.B.**, Syrtanov M.S., Sedanova E.P., Ivashutenko A.S., Lider A.M., Travitzky N. Synthesis of Ti₃SiC₂-based composites by spark plasma sintering of preceramic papers //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 597. – № 1. – Article number 012058.

24. Sedanova E.P., **Kashkarov E.B.**, Lider A.M., Abdullina K.R., Mingazova Y.R., Travitzky N. SiC- and Ti₃SiC₂-Based Ceramics Synthesis by Spark Plasma Sintering of Pre ceramic Paper //Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1443. – № 1. – Article number 012007.

В российских изданиях, рекомендуемых ВАК РФ

25. 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.

26. 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).

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

28. 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.