

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Пермский национальный исследовательский политехнический университет

На правах рукописи

Кац

КАЧЕНЮК МАКСИМ НИКОЛАЕВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ,
КРЕМНИЯ ПРИ КОНСОЛИДАЦИИ ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ
СПЕКАНИЕМ**

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация

на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант
д.т.н., профессор кафедры МКМК

Оглезнева С.А.

Пермь 2022

Оглавление

Введение.....	7
Список сокращений.....	14
1 Структура, свойства и методы получения технической керамики на основе Ti, Zr, Si.....	15
1.1 Карбиды переходных металлов.....	17
1.2 Карбосилицид титана.....	24
1.3 Керамика на основе оксидов титана и циркония.....	42
1.4 Подготовка керамических порошков к компактированию.....	43
1.5 Методы компактирования керамических порошковых материалов.....	46
1.5.1 Консолидация керамических материалов.....	46
1.5.2 Горячее прессование.....	47
1.5.3 Метод искрового плазменного спекания.....	47
1.6 Теплозащитные покрытия.....	48
2 Исходные материалы и методики экспериментов и исследований.....	52
2.1 Исходные материалы.....	52
2.2 Методики проведения эксперимента.....	52
2.2.1 Высокоэнергетическая обработка порошковых смесей в планетарной мельнице «САНД».....	52
2.2.2 Горячее прессование.....	53
2.2.3 Искровое плазменное спекание.....	53
2.3 Методики исследований.....	54
2.3.1 Определение гранулометрического состава.....	54
2.3.2 Определение кажущейся плотности, открытой, общей (истинной), закрытой пористости и водопоглощения.....	54
2.3.3 Определение твердости по Виккерсу.....	54
2.3.4 Определение трещиностойкости.....	55
2.3.5 Определение прочности на сжатие.....	55
2.3.6. Приготовление шлифов и металлографический анализ.....	55
2.3.7 Рентгеноструктурный анализ.....	56
2.3.8 Исследование элементного состава порошков.....	56

2.3.9. Определение удельной поверхности.....	57
2.3.10 Сканирующая электронная микроскопия.....	57
2.3.11 Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	57
2.3.12 Термомеханический анализ порошков.....	57
2.3.13 Измерение теплопроводности.....	58
2.3.14 Высокотемпературное окисление.....	58
2.3.15 Статистическая обработка результатов.....	59
2.3.16 Использование электронно-вычислительной техники.....	60
3 Моделирование термодинамического состояния в тройной системе Ti – Si – C.....	61
3.1 Описание методики термодинамических расчетов.....	61
3.2 Результаты термодинамического моделирования.....	63
4 Влияние механоактивации на фазовый состав и порошковых композиций для синтеза композиционного материала на основе карбосилицида титана.....	71
4.1 Расчёт энергонасыщенности механоактивации.....	71
4.2 Исследование механоактивации композиции Ti - SiC- C.....	73
4.3 Исследование механоактивации порошковой смеси для синтеза композиционного материала на основе карбосилицида титана модифицированного оксидом алюминия и циркония.....	82
5 Исследование влияния условий синтеза и консолидации на фазовый состав, структуру и свойства композиционного материала на основе карбосилицида титана.....	90
5.1 Исследование кинетики спекания и фазообразования порошковых композиций.....	90
5.2 Исследование влияния параметров горячего прессования композиций на основе Ti ₃ SiC ₂ на их структуру и свойства.....	97
5.3 Изучение влияние параметров ИПС на фазообразование и структуру композиционного материала 3Ti – 1,25 SiC – 0,75C.....	106
5.4 Сравнение экспериментальных данных о фазовом составе с теоретическим моделированием.....	113
5.5 Физико-механические свойства композиционного материала на основе карбосилицида титана.....	117

6 Исследование влияния условий синтеза, консолидации и модифицирующих добавок на структуру и свойства композиционных керамических материалов системы Ti - Si — C.....	124
6.1 Влияние наноразмерных карбидов титана и кремния на синтез, структуру и свойства композиционного материала на основе карбосилицида титана.....	124
6.2 Исследование влияния ультрадисперсных оксидов алюминия и циркония на синтез и консолидацию материалов системы Ti-Si-C.....	133
6.2.1 Формирование структуры и свойств материала системы Ti - SiC - C, модифицированного оксидом алюминия.....	133
6.2.2 Влияние Al ₂ O ₃ на синтез КМ TiC - SiC при искровом плазменном спекании.....	141
6.2.3 Физико-механические свойства материалов системы Ti-Si-C с модифицирующими добавками.....	159
6.3 Исследование износостойкости керамических материалов.....	164
6.3.1 Износостойкость горячепрессованного композиционного материала на основе карбосилицида титана.....	164
6.3.2 Износостойкость материала на основе карбосилицида титана, полученного методом ИПС.....	168
6.3.3 Исследование влияния Al ₂ O ₃ на износостойкость композиционного материала TiC-SiC- Al ₂ O ₃ после ИПС.....	169
6.3.4 Исследование износостойкости композиционного керамического материала на основе карбосилицида титана с добавкой наноразмерного карбида титана.....	173
6.4 Исследование жаростойкости керамических материалов.....	174
6.4.1 Жаростойкость горячепрессованных материалов на основе карбосилицида титана.....	174
6.4.2 Жаростойкость материалов на основе карбосилицида титана, полученных искровым плазменным спеканием.....	175
6.4.3 Жаростойкость пористых материалов на основе карбосилицида титана.....	179

6.5	Определение стойкости керамических материалов к воздействию химически активных сред.....	184
7	Исследование консолидации диоксидов титана и циркония.....	186
7.1	Исследование консолидации керамических материалов на основе диоксида титана методом ИПС.....	186
7.2	Исследование консолидации керамических порошковых материалов на основе диоксида циркония.....	189
7.2.1	Консолидация промышленного порошка $ZrO_2-3Y_2O_3$ методом ИПС...	189
7.2.2	Исследование консолидации лабораторных наноразмерных порошков диоксида циркония методом ИПС.....	191
7.2.3	Формирование ТЗП методом ИПС.....	195
8	Практическое применение полученных результатов.....	209
8.1	Разработка эскизной конструкторской документации экспериментальных образцов для ускоренных стендовых испытаний композиционного материала на основе карбида титана.....	209
8.2	Разработка технологии изготовления наноструктурированного композиционного материала системы $TiC - SiC - Al_2O_3$	213
8.3	Проведение ускоренных испытаний экспериментальных образцов пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана для центробежных насосов.....	216
8.4	Разработка износостойких материалов и способов их изготовления.....	220
8.4.1	Разработка способа получения порошковой композиции на основе карбосилицида титана для напыления.....	220
8.4.2	Разработка способа получения композиционного материала на основе карбосилицида титана.....	222
8.4.3	Разработка технологии получения детали «Кольцо скольжения торцевого уплотнения».....	223
8.4.4	Разработка технологии получения высокотемпературного порошкового композиционного материала на основе карбидов кремния и титана.....	224
8.5	Разработка электродов-инструментов для электро-эрозионной обработки	226
8.6	Разработка установки горячего прессования.....	233

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	245
Приложение А. ЭКД пресс-формы для изготовления экспериментальных образцов для ускоренных испытаний торцевого уплотнения.....	268
Приложение Б. ЭКД пресс-формы для изготовления экспериментальных образцов для ускоренных испытаний торцевого уплотнения.....	269
Приложение В. Акты исследования и ускоренных испытаний экспериментальных образцов из КМ на основе карбосилицида титана. Лабораторный регламент плазменно-искрового спекания.....	270
Приложение Г. Акт выпуска и испытания опытной партии узлов торцевого уплотнения.....	274
Приложение Д. Полученные патенты.....	275
Приложение Е. Акт внедрения в учебный процесс результатов исследований, изложенных в диссертации.....	281
Приложение Ж. Схема рабочей камеры установки горячего прессования.....	282
Приложение З. Чертёж графитового нагревателя.....	283

Введение

Актуальность темы. Современная керамика успешно находит применение в качестве функциональных и конструкционных материалов в авиационной, энергетической, химической, машиностроительной и других отраслях промышленности благодаря сочетанию многообразных свойств - высокой твердости, низкому удельному весу, коррозионной стойкости, износостойкости, жаростойкости и жаропрочности. Новые виды композиционной керамики могут сочетать с вышеперечисленными свойствами еще и электропроводность, антифрикционные свойства, обрабатываемость резанием, пониженную хрупкость. К таким уникальным материалам относятся МАХ-фазы, имеющие слоистую структуру, обеспечивающую высокие триботехнические характеристики, модуль упругости, электропроводность и теплопроводность. Сочетание нескольких фазовых составляющих в одном материале позволяет варьировать свойства композиционного материала в больших пределах, а также расширять области их применения. Наиболее перспективными видами керамики в настоящее время являются композиты, содержащие МАХ-фазы, например, карбосилицид титана в сочетании с карбидом титана и карбидом кремния. Для масштабного применения керамических материалов необходимо повышение производительности методов изготовления керамики. Кроме того, для многих видов керамики необходима максимальная плотность для достижения повышенных механических характеристик. Для получения плотных керамических материалов обычно используются методы, сочетающие высокие температуры и давление, или самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Искровое плазменное спекание (ИПС) является одним из перспективных методов консолидации широкого спектра керамических материалов с относительно высокой производительностью за счёт быстрого нагрева и малой продолжительности выдержки, позволяющим достаточно гибко управлять процессом формирования структуры и свойств композитов. Однако, параметры изготовления методом ИПС, фазо- и структурообразование в материалах на основе двойных и

тройных соединений системы Ti-SiC-C изучены недостаточно. Установление закономерностей уплотнения порошковых материалов и формирования структуры керамики позволит разработать технологии получения широкого ряда керамических износ- и термостойких материалов на основе титана, кремния, циркония.

Степень разработанности темы. Анализ исследований зарубежных и российских учёных свидетельствует о недостаточности разработанности темы получения керамических износостойких материалов методом искрового плазменного спекания. Исследования структуры и свойств, керамики системы «титан-кремний-углерод», полученных методами реакционного спекания без приложения давления, горячего прессования, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, искрового плазменного спекания представлены в ряде работ авторов M.W. Barsoum, J. Lis, H. Hashimoto, Т.Л. Талако, А.П. Амосова, Д.В. Дудиной, Д. В. Гращенкова, Н. В. Севостьянова с сотрудниками и др. Работы по получению методом ИПС градиентных материалов для теплозащитных покрытий единичны.

Цель работы - разработка научных основ формирования структуры и свойств керамических материалов на основе соединений титана, циркония, кремния при консолидации методом искрового плазменного спекания.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) Анализ базы экспериментальных данных и термодинамические расчеты фазообразования в тройной системе «титан-кремний-углерод».
- 2) Исследование влияния механоактивации на фазообразование и активность к спеканию порошковых керамических материалов «титан-кремний-углерод».
- 3) Выявление закономерностей фазообразования при консолидации без приложения давления, методами ИПС и горячего прессования (ГП) керамических материалов системы «титан-кремний-углерод».
- 4) Исследование закономерностей формирования структуры при ИПС материалов на основе диоксидов титана и циркония.
- 5) Определение физико-механических и триботехнических характеристик синтезированных материалов, стендовые испытания, теромоциклические и климатические испытания.

б) Разработка технологических рекомендаций для изготовления керамических материалов

Научная новизна.

1. Впервые разработана тройная диаграмма фазовых состояний, позволяющая прогнозировать фазовый состав в системе «титан-кремний-углерод». Достоверность подтверждена экспериментальными результатами формирования фазового состава при различных видах реакционного синтеза.

2. Установлен механизм образования соединений в системе Ti – Si – C при механоактивации (МА), заключающийся в протекании экзотермической лавинообразной реакции при превышении порогового значения энергонасыщенности и длительности МА; установлена последовательность реакций синтеза карбосилицида и карбида титана при МА; показана необходимость МА для синтеза карбосилицида титана.

3. Определены механизм формирования структуры, включающий 4 разные стадии консолидации и фазовые превращения, и кинетика уплотнения при искровом плазменном спекании в системе «титан-кремний-углерод».

4. Получены экспериментальные закономерности формирования фаз в системе «титан-кремний-углерод» при различных видах консолидации, отражающие зависимость фазового состава материала от параметров синтеза. Предложены физические модели, связывающие фазовый состав, пористость и параметры реакционного синтеза фаз в условиях консолидации методами ГП и ИПС.

5. Обнаружены особенности формирования микроструктуры в соединениях титана с кислородом при ИПС, заключающиеся в образовании ламеллярных элементов структуры нестехиометрического состава.

6. На основе установленных закономерностей разработана серия новых композиционных материалов «титан-кремний-углерод», полученных методом ИПС, обладающих повышенной износостойкостью за счет высокой плотности, формирования карбидов и слоистых квазипластичных ламеллярных фаз.

Практическая и теоретическая значимость.

1. Разработаны новые износостойкие материалы на основе карбида титана, полученные методами ИПС (патент № 2610380, № 2372167), обладающие не менее чем в 10 раз большей износостойкостью по сравнению с карбидом кремния.

2. Разработаны технологические рекомендации для производства износостойких материалов на основе карбосилицида титана методом ИПС (патент № 2638866), обеспечивающие повышенные ресурс работы и более высокую производительность изготовления по сравнению с ГП.

3. Разработана технологическая оснастка, технологические рекомендации для производства детали «Торцевое уплотнение» (лабораторный регламент, патент № 2639437), удовлетворяющих техническим условиям на детали торцевого уплотнения центробежных насосов системы охлаждения дизельного двигателя ДТ-50 (акты испытаний).

4. Разработан способ получения композиционного керамического материала на основе карбосилицида титана методом ГП (патент № 2421534), позволяющий в 7-10 раз повысить ресурс работы пар трения по сравнению с карбидом кремния, полученного ГП.

5. Показана возможность использования карбосилицида титана для изготовления композиционных электродов-инструментов на основе меди для электроэрозионной обработки металлов с пониженным относительным электроэрозионным износом за счет хорошей электропроводности и капиллярной структуры карбосилицида титана.

6. Показана возможность использования ИПС для формирования градиентного материала системы "металл-керамика" и предложена его архитектура (патент РФ № 2766404). Разработанная технология обеспечивает формирование керамического теплозащитного слоя на жаропрочных сплавах.

7. Разработана и изготовлена установка ГП для проведения экспериментальных работ по исследованию влияния параметров консолидации на структуру и свойства керамических материалов на основе тугоплавких соединений.

Работа выполнена в рамках проектов ФЦП «Разработка процессов получения и исследование свойств материалов на основе наноструктурного карбосилицида ти-

тана для экстремальных условий эксплуатации» № 02.513.11.3244, ФЦП «Исследования и разработка технологии получения и обработки функционального наноструктурированного износостойкого материала на основе карбосилицида титана для изделий машиностроения» № 14.574.21.0065 (ответственный исполнитель), грантов РФФИ «Разработка технологии плазменно-искрового спекания и исследование свойств наноструктурированного композита TiC-SiC-Al₂O₃ для изделий с повышенной износостойкостью, применяемых в нефтедобывающем производстве» № 17-48-590547 (руководитель), «Исследование закономерностей реакционного синтеза МАХ-фаз на основе титана для создания функциональных порошковых материалов» № 18-58-00031, «Физико-химические процессы формирования функционально-градиентных материалов теплозащитных покрытий для деталей ГТД методом искрового плазменного спекания» № 19-48-590007, АВЦП «Разработка процессов получения слоистых композиционных материалов со сложно-организованной поровой структурой, обладающих функциональными свойствами шумогашения и защиты от катастрофических разрушений газотурбинных двигателей» № 2.1.2/341.

Полученные эмпирические и теоретические закономерности формирования структуры и свойств материалов систем «титан-кремний-углерод», оксидной керамики при различных видах консолидации будут полезны для теории и практики порошковой металлургии, материаловедения и машиностроения.

Методы и методология исследования. Методологической основой диссертации являются общенаучные и специальные методы познания, лежащие в основе теоретических и экспериментальных научных методов исследования материалов от субмикроскопического уровня структуры до физико-механических и эксплуатационных характеристик. Применены экспериментальные методы количественного и качественного анализа структуры и свойств и выполнен глубокий анализ связей между структурой и свойствами композиционных материалов.

Степень достоверности обеспечивается применением современных стандартизованных методов исследований, применением методов статистической обработки и воспроизводимостью экспериментальных данных. Интерпретация

полученных экспериментальных и теоретических результатов не противоречит теоретическим положениям материаловедения и порошковой металлургии.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Тройная диаграмма «титан-кремний-углерод».
- 2) Закономерности фазообразования при механоактивации системы «титан-кремний-углерод».
- 3) Кинетика уплотнения, закономерности фазо- и структурообразования при консолидации системы «титан-кремний-углерод» при спекании, ИПС, ГП.
- 4) Сопоставление расчетных и экспериментальных данных о фазообразовании в системе «титан-кремний-углерод» при спекании, ИПС, ГП.
- 5) Свойства керамических материалов системы $Ti - Si - C$. Эмпирические зависимости состава, пористости, твердости от параметров консолидации при ИПС.
- 6) Технологические рекомендации для получения функциональных керамических материалов на основе титана, кремния, циркония.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач работы, планировании и проведении экспериментальных работ по получению представленных в работе материалов, исследованию их структуры и свойств, интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и патентов.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на VII международной научно-практической конференции «Инновации в машиностроении (ИнМаш-2015)» (г. Кемерово, 2015 г.), на конференции «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (г. Екатеринбург, 2016 г.), на научно-практической конференции «Современные электроимпульсные методы и технологии консолидации композиционных материалов: проблемы и перспективы» (г. Москва, 2016 г.), на международной конференции «Синтез и консолидация порошковых материалов» (г. Черноголовка, 2018 г.), на международной научно-практической конференции «Современные материалы, техника и технология» (г. Курск, 2018 г.), на 5-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Прогрессивные технологии и процессы» (г. Курск, 2018 г.), на 11 международном симпозиуме «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные мате-

риалы. Сварка» (г. Минск, 2019 г.), на 14-й Международной научно-технической конференции, посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (г. Минск, 2020 г.), на Международной научно-технической конференции, посвященной 150-летию со дня рождения академика А.А. Байкова «Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов» (г. Курск, 2020 г.), на IV Международной научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Электрофизические методы обработки в современной промышленности» (г. Пермь, 2021 г) и других.

1. **Публикации.** По материалам диссертационного исследования опубликовано 59 печатных работ: в том числе 20 статей в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, 16 статьи в изданиях, индексируемых в Scopus/ Web of Science, 9 патентов РФ на изобретения, 14 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения; 8 глав, содержащих литературный обзор, методическую часть, результаты экспериментальных исследований и их анализ; общих выводов по работе; списка использованной литературы из 238 источников и изложена на 283 страницах машинописного текста, содержит 143 рисунков и 28 таблиц.

Список сокращений

- ГИП - горячее изостатическое прессование
- ГП - горячее прессование
- ИПС - искровое плазменное спекание
- КМ - композиционный материал
- КТЛР - коэффициент термического линейного расширения
- МА - механоактивация
- РС - реакционное спекание
- СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез
- СЭМ - сканирующая электронная микроскопия
- ТВО - термически выращенный оксид
- ФГМ - функциональный градиентный материал
- PVD - physical vapor deposition (вакуумное напыление)

1 Структура, свойства и методы получения технической керамики на основе Ti, Zr, Si

Современная керамика используется в различных узлах, таких как режущий инструмент, электронные компоненты, футеровка печей и ядерные технологии, компоненты двигателей летательных аппаратов и автомобилей, детали медицинских имплантов. Ограничивают применение керамики два свойства, являющиеся следствием её высокой твёрдости - хрупкость и трудность машинной обработки. Материалы на основе технической керамики склонны к растрескиванию при работе в парах трения на высоких оборотах (до 4000 об/мин.), особенно в случаях «сухого трения», обладают высокой хрупкостью и низкой ударной прочностью. Кроме того, в силу своей ковалентной кристаллохимической природы керамика относится к числу «трудных» для спекания материалов. Энергия образования дефекта (дислокации) на один параметр кристаллической решетки очень велика. Очень мала подвижность дислокаций. Таким образом, возможность переноса масс, например, путем пластической деформации кристаллической решетки, за счет механизма переползания дислокации, практически исключается. Основная роль в переносе массы при твердофазном уплотнении принадлежит диффузии. Однако диффузионные процессы сильно заторможены поскольку коэффициенты самодиффузии через решётку с сильной ионной или ковалентной связью составляют всего лишь величины порядка 10^{-11} см²/с. Увеличение времени выдержки, как и температуры спекания приводит к ухудшению структуры. Поэтому получение высокоплотных керамических материалов на основе карбидов спеканием без применения горячего прессования и других дорогостоящих методов является важнейшей фундаментальной научно-технической проблемой.

В настоящее время существуют керамические триботехнические материалы на основе оксида алюминия, оксида циркония, нитрида кремния, карбида ниобия. Однако, данные материалы, несмотря на превосходные трибологические

свойства, обладают низкой трещиностойкостью. Для целенаправленного повышения тех или иных свойств керамических материалов целесообразно создание керамических композиционных материалов, содержащих различные виды керамики.

Необходимость разработок в области триботехнических композиционных материалов с повышенными механическими характеристиками обусловлена тем, что повышение свойств данного класса материалов будет повышать долговечность самого разнообразного технологического (например, нефтедобывающего) оборудования, тем самым снижая затраты на ремонт и восстановление, упрощая техническое обслуживание.

Основными преимуществами безоксидной керамики [1] на основе нитридов, карбидов и боридов перед металлами являются ее высокотемпературные характеристики и специфические функциональные свойства. Как правило, требования к эксплуатационным характеристикам или желательные свойства представляют собой комбинацию следующих характеристик: контролируемая микроструктура, механическая прочность, устойчивость к деформации или ползучести при высокой температуре, устойчивость к тепловому удару, твердость, износостойкость, стойкость к окислению и коррозии, специфические оптические, электрические и магнитные функции, контролируемые теплопроводность и термическое расширение [2]. Большое разнообразие потенциальных применений инженерной керамики делает стратегии разработки этих материалов очень сложными [3]. Промышленное производство керамических изделий осуществляется только с учетом достижения заданных свойств материалов, эксплуатационных характеристик изделия, размера и формы компонентов и требуемых допусков, стоимости изделия. Первые два фактора определяются используемыми химическими соединениями и достигаемой микроструктурой, последние два фактора - это вопрос выбора оборудования, надежности производства и общей экономической эффективности процесса.

Большинство соединений, являющихся основой технической керамики, представляют собой фазы внедрения. В этих структурах атомы металла образуют одну из типичных для металлов кристаллических решеток – кубическую

(гранецентрированную или объемноцентрированную) или гексагональную. Атомы неметалла находятся в октаэдрических или тетраэдрических пустотах между металлическими атомами. Фазы внедрения обладают металлическими свойствами: высокой электропроводностью, которая уменьшается с ростом температуры, высокой теплопроводностью, имеют металлический блеск.

Фазы внедрения занимают промежуточное место между твердыми растворами внедрения и химическими соединениями. Фазы внедрения имеют широкие области гомогенности, например в TiC может содержаться от 20 до 50% мол. углерода, что нехарактерно для химических соединений.

1.1 Карбиды переходных металлов

Выдающиеся физические свойства карбидов переходных металлов связаны с их электронными свойствами, например, одновременным вкладом сильной ковалентной связи металл-неметалл, менее важной ионной связи и пренебрежимо малой металлической связи [4-8].

Из всех карбидов переходных металлов наибольшее распространение в промышленности получили WC, TiC, TaC и ZrC. Интерес к этим материалам обусловлен их очень высокой твердостью (от 20 до 35 ГПа), которую они сохраняют до температур свыше 1000°C. Причины высокой твердости карбидов заключаются в следующем: во-первых, сами металлы, образующие карбиды, имеют очень высокие температуры плавления и малопластичны, т.е. силы межатомных связей данных металлов очень велики. Второй, и основной причиной высокой твердости карбидов является «заклинивание» плоскостей скольжения в кристаллической решетке атомами углерода и вызываемое этим заклиниванием снижение пластичности. Например, в ГЦК-решетке TiC и TaC атомы углерода располагаются параллельно плоскостям скольжения (111), в ГПУ-решетке WC – параллельно (001). Обладая такой высокой твердостью, карбиды являются достаточно хрупкими материалами.

Основное применение карбиды переходных металлов находят в инструментальном производстве, где на их основе изготавливают так называемые

твердые сплавы, применяемые для обработки металлов резанием. Также рассматриваемые карбиды широко используются в качестве материала для нанесения коррозионно- и износостойких покрытий деталей. Например, покрытия из TiC используют для защиты поверхностей оборудования в химической промышленности, покрытия из WC наносят на валы гребных винтов судов [9].

Карбид титана

Механические, теплофизические и диэлектрические свойства, проявляемые карбидом титана TiC, делают его привлекательными для множества технологических применений. Такие свойства TiC, как высокая твердость и хрупкость, высокая температура плавления являются результатом ковалентной связи или некоторой остаточной ковалентности в связях смешанной природы [10-13].

Необычные свойства кристаллов TiC обусловлены электронным строением решетки и могут быть объяснены с помощью расчета их валентных электронных структур. В работе [14] показано, что атомы титана и углерода в TiC находятся в s-p-d-гибридном состоянии и s-p-гибридном состоянии соответственно. Поскольку атомы титана имеют 18 видов различных уровней гибридизации, а атомы углерода – 6, то существует 108 вероятных комбинаций, если их объединить. Число общих электронов в TiC при высокой температуре меньше, чем при низкой температуре и это обуславливает хорошую термическую стабильность TiC при высокой температуре. С повышением температуры количество электронов решетки уменьшается и TiC становится более хрупким.

Карбид титана обладает хорошими механическими свойствами при умеренно высоких температурах (до 1 275 К), благодаря чему представляет интерес как материал для деталей газовых турбин. Так, прочность при изгибе TiC изменяется от 400 до 670 МПа при пористости 4 - 0 %. Прочность резко уменьшается при превышении температуры 1000 °С, достигая 200 МПа при 1250 °С. прочность при сжатии при нормальной температуре составляет 1380 МПа, но сохраняется на уровне 230 МПа при температуре 1600 °С.

Микротвёрдость и модуль Юнга сильно зависят от содержания связанного углерода: микротвёрдость повышается с 10 ГПа до 26 ГПа при изменении стехиометрического соотношения углерода с 0,4 до 1.

Карбид титана также имеет перспективы в качестве огнеупорного материала до температуры 3 000 К. Улучшение таких свойств карбида титана, как термостойкость и жаропрочность, достигается за счет применения связующего материала, – его функцию могут выполнять тугоплавкие металлы.

В последнее время карбид титана нашел применение как барьерный материал между вольфрамовой облицовкой и графитовой обоймой во вкладыше критического сечения сопла ракетных двигателей; детали устройств, которые необходимы для хранения или перекачки жидкостей и веществ с агрессивными характеристиками; тигли для плавления других металлов; облицовку и футеровку для печей; элементы, предназначенные для прокатных станков; режущие инструменты [9].

Основные физико-механические свойства карбида титана

- плотность – $4,85 \cdot 10^3$ кг/м³
- температура плавления – 3413К
- температура кипения – 4300 К
- кристаллическая решетка – кубическая гранецентрированная
- коэффициент термического расширения $7,4 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹

Теплопроводность карбида титана 6,7 Вт/(м·К) при нормальных условиях и возрастает до 30 Вт/(м·К) при 1500 °С. Температуропроводность линейно растёт с увеличением температуры [15]. TiC-керамика также обладает высокой твердостью (25,1 ГПа), низким электросопротивлением [16]. TiC-керамика стала потенциальным материалом для режущих инструментов из-за ее хорошей стойкости к химическому воздействию, износостойкости и стойкости к термической деформации [17]. Хотя TiC обладает большим потенциалом применения, присущая карбиду хрупкость значительно ограничивает область его применения. Поэтому для повышения ударной вязкости керамических материалов используется добавление второй фазы. В настоящее время основными добавками для TiC керамических материалов являются SiC, WC, C и углеродные нанотрубки.

Из-за сильной ковалентной связи и низкого коэффициента самодиффузии ($6,98 \text{ см}^2/\text{с}$) температуру спекания керамики TiC необходимо контролировать выше $2000 \text{ }^\circ \text{C}$ для достижения полного уплотнения [18], но высокая температура приводит к сильному росту зерен, что оказывает фатальное влияние на вязкость разрушения и прочность на изгиб всего материала. Добавление SiC может значительно снизить температуру спекания и способствовать диффузионному массопереносу [19].

В работе [20] исследовано взаимодействие карбида титана с различными керамическими соединениями. Показано, что взаимодействие карбида титана с оксидом титана, оксидом алюминия, оксидом иттрия термодинамически маловероятно. В то же время в системе, содержащей чистый титан, возможно образование оксида титана в результате реакции между металлом и оксидом алюминия, оксидом циркония. В случае контакта титана с оксидом алюминия помимо оксида двухвалентного титана TiO образуется также интерметаллид TiAl. Образование из титана и оксида алюминия оксида четырехвалентного титана термодинамически маловероятно.

В то же время, в статье [21] приведены расчёты, показывающие, что взаимодействие титана с Al_2O_3 напрямую термодинамически невозможно и реакция образования монооксида титана протекает только в присутствии диоксида кремния по реакциям:



В работе [22] исследованы трибологические свойства монолитного TiC и композитов TiC+(30-50) мол.% SiC, консолидированных методом искрового плазменного спекания (ИПС) при $2100 \text{ }^\circ\text{C}/15 \text{ мин}$. Среднее значение коэффициента трения в устойчивом состоянии по отношению к Al_2O_3 составило $(0,19 \pm 0,01)$ для TiC, $(0,35 \pm 0,02)$ для TiC-30 мол.% SiC и $(0,39 \pm 0,01)$ для TiC-50 мол.% SiC композита соответственно. Авторы указывают, что превосходство свойств монолитного TiC обусловлено начинающейся релаксацией напряжений с последующим вытягиванием зерен SiC из-за касательных напряжений, возникающих при скользящем контакте в паре с Al_2O_3 .

Карбид кремния

Карбид кремния – инконгруэнтно плавящееся тугоплавкое соединение с преимущественно ковалентным типом межатомной связи, имеет строго стехиометрический состав с 50,0 ат. % (29,96 мас. %) углерода (отклонение от формульного состава не превышает 10^{-5} %). Карбид кремния существует в двух полиморфных модификациях: β -SiC с кубической структурой типа алмаза и α -SiC с гексагональной (H) или ромбоэдрической (R) структурой слоистого типа. Модификация β -SiC – соединение с низкотемпературной стабильностью, синтезируемое при сравнительно низких температурах, поэтому легко получить порошок с мелкокристаллическим монофракционным зерновым составом. Это соединение очень активно спекается. Но твердость карбида β -SiC низка, он легко окисляется, что делает его непригодным для других целей, кроме использования в качестве исходного материала для спекания. При высокотемпературной термообработке (1800...2000 °C) происходит переход кубической модификации в гексагональную. Физические свойства карбида кремния приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Свойства карбида кремния

Свойство	Температура, К	α -SiC	β -SiC
Плотность, г/см ³	293	3,166	3,214
КТЛР, К ⁻¹	293	$4,57 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
Модуль Юнга	600	403	-
	1273	392	-
Коэффициент Пуассона	600	0,132	-
	1273	0,141	-

Достижение более высокой плотности рекристаллизованных материалов возможно путем введения активирующих добавок. Параметры получения и реализуемые свойства спеченного SiC в значительной степени зависят от вида и количества активирующих добавок, которые можно разделить на кислородсодержащие и бескислородные. К первой группе относятся Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , BeO , их комбинации Al_2O_3 – Y_2O_3 , Al_2O_3 – MgO [23-25]. Ко второй группе относятся B, C, B_4C , BN, BP, AlN и такие их комбинации, как B–C, Al–C, B–Al–C и др. [26-28].

Плотная керамика на основе SiC имеет модуль упругости 380...480 ГПа; прочность при изгибе 700...1000 МПа; $K_{1C} = 3...4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$; коэффициент теплопроводности 65...320 Вт/(м·К); $\text{TKLP}=(3,5...4)\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ в интервале 20...1000 °С. Значение K_{1C} можно повысить до 7...8 МПа·м^{1/2} введением дисперсной фазы TiB₂. При высоких температурах керамика сохраняет высокие прочностные свойства: при 1500 °С прочность при изгибе достигает 500 МПа [29].

Добавка оксида алюминия, как правило, позволяет уменьшить размер зерна до 1...2 мкм, что позволяет достичь прочности 750 МПа. В то же время образование алюмосиликатов по границам кристаллов SiC при нагревании приводит к тому, что горячая прочность при температурах выше 1000 °С у керамики с добавкой Al₂O₃ ниже, чем с добавкой бора и углерода [30].

Вводимые добавки при спекании инициируют фазовый переход $\beta\text{-SiC} \rightarrow \alpha\text{-SiC}$, что способствует процессу спекания карбида кремния. Например, добавка бора при температуре выше 2000 °С приводит практически к полному переходу $\beta\text{-SiC} \rightarrow \alpha\text{-SiC}$ с образованием крупных неизометричных пластинчатых кристаллов SiC политипа 6Н. При введении добавки алюминия и оксида бериллия происходит частичный переход $\beta\text{-SiC} \rightarrow \alpha\text{-SiC}$ с преимущественным образованием политипа 4Н и формированием структуры из изометричной формы кристаллов.

Использование оксидных активаторов позволяет получать плотные материалы из SiC при температурах до 2000 °С, бор-углеродных – до 2200 °С. Наиболее предпочтительной для спекания является среда аргона [31].

Остаточная пористость материала влияет на основные физико-механические характеристики. Так твердость спеченного карбида кремния 26...28 ГПа при нулевой пористости падает до 20 ГПа при пористости 5...6 %. При горячем прессовании (ГП) порошков карбида кремния без добавок также получают изделия с высокой пористостью. Так при давлении 58,84 МПа и температуре 2350 °С максимальная относительная плотность горячепрессованного SiC-материала не превышает 84 %.

При использовании порошка $\beta\text{-SiC}$ (средний размер частиц 0,26 мкм) с добавками 6 % Al, 1 % В и 1 % С увеличение удельного давления прессования от

20 до 60 МПа при температуре 1650 °С приводит к увеличению плотности горячепрессованных образцов от 2,6 до 3,1 г/см³, а прочность при изгибе возрастает при этом от 340 до 550 МПа. Анализ микроструктуры горячепрессованного SiC-материала показал наличие областей, вытянутых перпендикулярно направлению прессования, что свидетельствует о жидкофазном механизме спекания в условиях горячего прессования SiC.

Наибольшее уплотнение при горячем прессовании (2000 °С) порошков SiC достигается с использованием добавок бора и углерода [32].

Керамические детали из плотного SiC используют для изготовления роторов газовых турбин, накладок на поршни, подшипников, фильер, высокотемпературных теплообменников, форсунок, горелок и т.д. Керамические пресс-формы из SiC выдерживают до 500 тыс. циклов.

Реакционно спечённые материалы на основе SiC, которые, как правило, для получения мелкозернистой микроструктуры (размер зерна от 1 до 4 мкм), спекаются за счёт введения С и В [33], устойчивы при воздействии высоких температур к окислению [34, 35], однако имеют низкую вязкость разрушения (от 3 до 4 МПа·м^{1/2}) [36].

Без горячего прессования получение плотного SiC может быть достигнуто жидкофазным спеканием за счёт использования таких добавок, как Al₂O₃ [37] и Al₂O₃ + Y₂O₃ (или редкоземельных оксидов) [38-43]. Такой подход позволяет существенно снизить температуру спекания (до минимального значения 1850°С) и повысить плотность. Наиболее перспективной добавкой, позволяющей эффективно регулировать структуру керамики на основе карбида кремния, в ряду других, является модификатор из нанопорошка SiC [44, 45].

Перспективным методом получения керамики на основе карбида кремния является ИПС. Авторы [46] изготовили материал SiC - AlN с различным содержанием AlN и пористостью 1-5%. Совмещение ИПС с «мгновенным» («flash») спеканием позволяет получить материал на основе карбида кремния с относительной плотностью 97% [47].

Помимо методов термомеханической консолидации (горячем прессовании (ГП), горячем изостатическом прессовании (ГИП)) для получения плотных

материалов и покрытий на основе карбида кремния используют взрывное формование. Авторы [48] получили металлокерамический композит на основе карбида кремния с плотностью, близкой к теоретической.

1.2 Карбосилицид титана

В настоящее время *MAX*-фазы (*M* – переходный *d*-металл, *A* – *p*-элемент подгруппы «*A*» периодической таблицы Менделеева (например, Si, Ge, Al, S, Sn и др.), *X* - углерод или азот) привлекают повышенный интерес как перспективные материалы полифункциональной высокотемпературной керамики, защитных покрытий, датчиков, электрических контактов для катализа и др. [49]

Среди множества *MAX*-фаз, синтезированных к настоящему времени, наибольший интерес с позиций уровня их свойств представляют *MAX*-фазы на основе титана – Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 и особенно Ti_3SiC_2 . Синтез таких соединений проводится, как правило, методами горячего изостатического прессования (ГИП), спеканием в разряде плазмы (ПИС) и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [50].

Карбосилицид титана является одним из плотных тугоплавких материалов с высокой электропроводностью, стойкостью к окислению, износостойкостью при повышенных температурах. Плотнупакованные слои атомов Ti чередуются со слоями атомов чистого Si, а атомы С занимают октаэдрические междоузлия между атомами Ti (рисунок 2). Октаэдры Ti_6C имеют общие ребра и идентичны тем, которые присутствуют в структуре типа NaCl соответствующих бинарных карбидов. Связи Ti - С являются преимущественно металлическими, с ковалентными и ионными составляющими и обладают исключительной прочностью, что обуславливает высокую подвижность плотноупакованных слоёв титана, включающих атомы углерода, в базальной плоскости и позволяет локально деформировать зерна Ti_3SiC_2 в зоне концентрации механических напряжений без макроскопического разрушения материала. Тем самым Ti_3SiC_2 подтверждает свои «металлические» свойства [51].

Свойства карбосилицида титана

Основные свойства карбосилицида титана представлены в таблице 1.

Таблица 2 - Свойства карбосилицида титана.

Структурные и физические свойства	
Плотность	4.53 г/см ³
Молярный вес	195.78 г/моль
Теплоемкость C_p при T_k	588 Дж/кг · К [51]
Теплопроводность	34 Вт/м · К [51]
Коэффициент теплового расширения (25 – 1000 С)	Вдоль оси a $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ Вдоль оси c $9,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [52]
Температура Дебая	620 К [53]
Электрические свойства	
Удельное электросопротивление	$(22,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [54]
Механические свойства	
Коэффициент Пуассона	0.2 [52]
Твердость по Виккерсу	4 – 5 ГПа (поликристаллический) 4 – 12 ГПа (монокристаллы)
Предел прочности при сжатии	1.1 ГПа (хрупкое разрушение при T_k) 500 МПа (на воздухе при 1300 °С, вязкое разрушение)
Предел прочности при изгибе	600 МПа (хрупкое разрушение при T_k) 120 МПа (на воздухе при 1300 °С, вязкое разрушение)
Предел прочности при растяжении	220 МПа (хрупкое разрушение при T_k) 60 МПа (на воздухе при 1300 °С, вязкое разрушение)
Модуль сдвига	133 ГПа [52]
Модуль Юнга	325 Гпа [52]
Трещиностойкость K_{1C}	$\sim 10 \text{ МПа} / \text{м}^{1/2}$
Температура эксплуатации в окислительных средах	1400–1600 °С

М. Барзоум [55] построил диаграмму сопоставления температуры разрушения при напряжении 140 МПа за 10 000 ч (T_p) и температуры окисления ($h=2,5$ мм) за 10 000 ч (T_o) для различных материалов (рисунок 1).

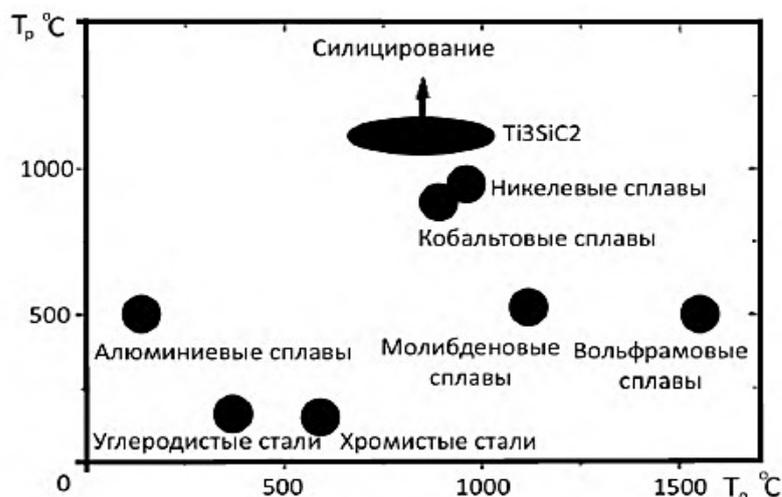


Рисунок 1 – Диаграмма сопоставления температуры разрушения T_p при нагрузке 140 МПа за 10000 ч и температуры окисления T_o на глубину 2,5 мм за 10000 ч для разных материалов [55]

Данная диаграмма совместно с данными о термостабильности и жаростойкости МАХ-фаз [52, 56-58] в аргоне (до 1700 °С) и на воздухе (до 1200...1500 °С), соответственно, указывает на их высокую перспективность для авиадвигателестроения.

Благодаря такому свойству, как сопротивление циклическим нагрузкам ($T > 1000$ °С), МАХ-фазы зачастую превосходят сопротивление циклическим нагрузкам большинства известных жаропрочных и жаростойких материалов (в т. ч. никелевых сплавов и интерметаллидов). Помимо этого, МАХ-материалы имеют относительно небольшую твёрдость (2...8 ГПа) и возможность формообразования стандартными методами обработки давлением и механической обработки [59-61].

МАХ-фазы при комнатной температуре проявляют нелинейную упругость, рассеивая 25 % энергии циклического сжатия (P до 1 ГПа). При повышенных температурах происходит хрупко-вязкий переход. Механические характеристики таких материалов сильно зависят от скорости деформации [62].

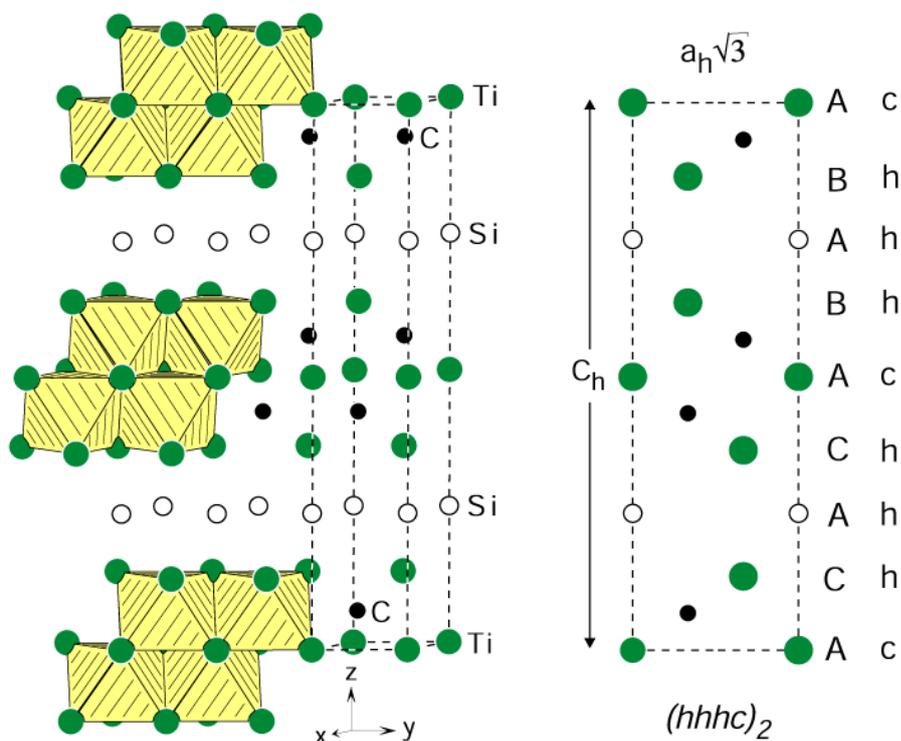


Рисунок 2 - Элементарная ячейка Ti_3SiC_2

Упругие свойства. Карбосилицид титана Ti_3SiC_2 благодаря своему кристаллическому строению обладает уникальными механическими свойствами.

Для карбосилицида титана Ti_3SiC_2 характерна весьма высокая жесткость в пределах упругих деформаций. Модуль Юнга при комнатной температуре составляет ≥ 300 ГПа (таблица 2). Аналогичным образом, модули сдвига и объемной деформации составляют порядка 120 и 200 ГПа соответственно (таблица 2). Коэффициент Пуассона равен $\approx 0,2$, что меньше, чем для чистого Ti (0,3), и ближе к аналогичному параметру стехиометрического TiC ($\approx 0,19$). Отношение микротвердости к модулю Юнга (H_v/E), характеризующее пластичность материала, для Ti_3SiC_2 равно 0,012, что соответствует значениям, характерным для металлов.

Прочность. Как и для большинства материалов, механические свойства Ti_3SiC_2 зависят от размера зерна. В работе [63] рассмотрены две микроструктуры, мелкозернистая и крупнозернистая, далее обозначаемые соответственно МЗ (3 – 5 мкм) и КЗ (100 – 300 мкм).

При комнатной температуре и деформировании со скоростью $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ разрушение носит хрупкий характер. Разрушающее напряжение является

функцией размера зерна: МЗ материал разрушается при ≈ 1 ГПа, КЗ – при ≈ 700 МПа. При 1200°C деформационные кривые (рисунок 3) носят выраженный нелинейный характер, на них имеется область видимого «деформационного упрочнения».

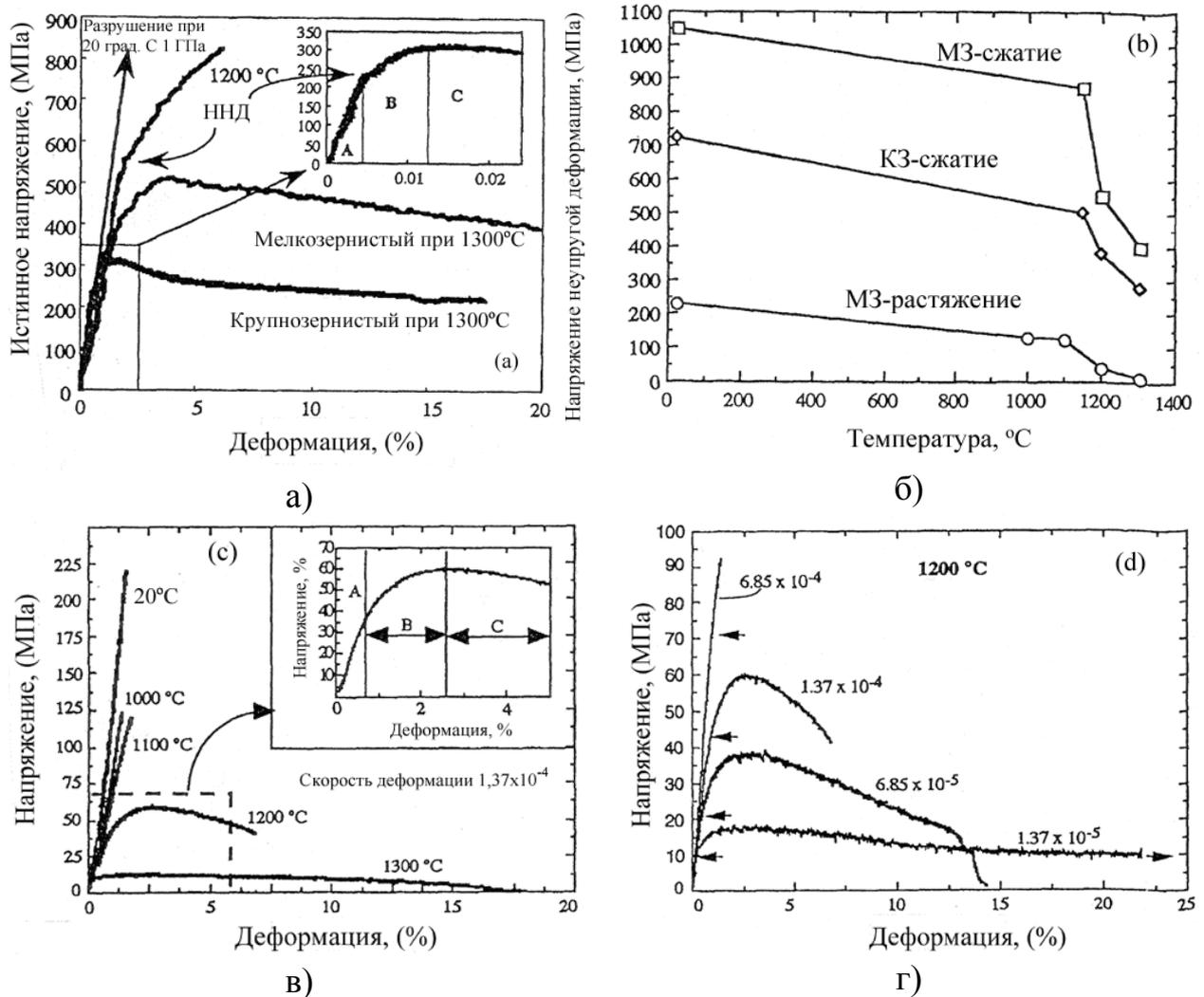


Рисунок 3 - Механические свойства карбосилицида титана: а) зависимость вида деформационных кривых от температуры и размера зерна при сжатии. Если не указано иное, то кривые относятся к мелкозернистой структуре; б) влияние размера зерна и температуры на прочность Ti_3SiC_2 при сжатии и растяжении; в) влияние температуры на ход кривых растяжения МЗ Ti_3SiC_2 ; г) влияние скорости деформирования на форму кривых растяжения МЗ образцов Ti_3SiC_2 при 1200°C [63]

Для МЗ образцов Ti_3SiC_2 , полученных методом ГП значения предела прочности на сжатие, изгиб и растяжение при комнатной температуре составляют 1050 МПа, 600 МПа и 220 МПа, соответственно. С повышением температуры до 1100°C прочностные характеристики несколько уменьшаются: $\sigma_{\text{сж}} \approx 950$ МПа,

$\sigma_{\text{изг}} \approx 450$ МПа, $\sigma_{\text{раст}} \approx 120$ МПа. Характер разрушения образцов в этом температурном интервале - хрупкий. Выше 1100 °С составляющая неупругой деформации при прочностных испытаниях образцов Ti_3SiC_2 резко возрастает, и при 1200 ÷ 1300 °С карбосилицид титана переходит в пластическое состояние (деформация составляет более 20 %) [63].

При 1300°С деформационная характеристика при сжатии отчетливо делится на три участка, обозначенные соответственно буквами А, В и С: режим упругого деформирования, стадия неупругого деформирования, или режим видимого «упрочнения» и отчетливое разупрочнение до разрушения. При более высоких температурах интервал разупрочнения значительно шире, чем интервал «упрочнения». Деформации при разрушении превышают 15 %.

Данные, показанные на рисунке 3, относятся к МЗ микроструктуре (если не указано иное).

В работе [64] исследовали ползучесть при сжатии композиционного материала на основе Ti_3SiC_2 , упрочнённого 10 и 20 % SiC-волокон в интервале температур 1100-1300 °С на воздухе. Материал получен методом ИПС. Каждые 10 об. % SiC снижают ползучесть на 2 порядка. Для керамоматричного композита характерна вязкоупругая и вязкопластичная ползучесть, тогда как чистый Ti_3SiC_2 подвергается только дислокационной деформации.

Твердость и стойкость к повреждениям. По сравнению с фазами MX, фазы состава $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ относительно мягки и характеризуются резко анизотропной твердостью. Об этом впервые сообщили Никл и др. [65], работавшие с небольшими монокристаллами, полученными методом химического осаждения из газовой фазы, и определившие, что их твердость по Кнуппу в направлениях, перпендикулярном и параллельном базисным плоскостям, равна 12 – 15 и 3 – 4 ГПа соответственно. Впоследствии, Пампуч и др. [66], исследуя горячепрессованные образцы, содержавшие ≈ 15 об. % TiC, нашли, что их твердость по Виккерсу (H_v) составляет около 6 ГПа.

В случае Ti_3SiC_2 индуцировать зарождение трещин в углах отпечатков от индентирования по Виккерсу весьма затруднительно, если вообще возможно [54, 66-68]. Таким образом, основная причина стойкости к повреждениям,

характерной для этих твердых тел, заключается в их способности ограничивать размеры повреждений небольшой зоной вокруг отпечатка. По результатам исследований [69] можно четко идентифицировать следующие механизмы энергопоглощения: диффузное микрорастрескивание, расслоение и отклонение трещин, выталкивание и вытягивание зерен, выпучивание индивидуальных зерен.

В работах [54, 67, 68, 70] при изучении поверхностей износа были отмечены значительный изгиб, отслоение по базисным плоскостям и сдвиговые нарушения структуры индивидуальных зерен. Эти механизмы, вероятно, уменьшают серьезность повреждений, возникающих в этих микроструктурах от трения, и способствуют значительному повышению порогов усталости. Были получены данные, подтверждающие как образование упругих перемычек-«мостиков», так и фрикционное вытягивание зерен, и такие процессы образования «мостиков» аналогичны наблюдаемым в хорошо изученных керамических материалах типа Al_2O_3 , Si_3N_4 и SiC . Однако наблюдаются и другие, более необычные феномены, как-то: сильнодеформированные пластинки, перекрывающие трещину.

Ползучесть. Судя по влиянию скорости деформирования на механические свойства при растяжении, диапазон возможностей применения Ti_3SiC_2 при повышенных температурах будет, вероятно, ограничен ползучестью. На всех кривых ползучести последовательно наблюдаются три участка [71]: очень короткий первичный отрезок; участок, где скорость ползучести ($\dot{\epsilon}$) со временем остается более или менее постоянной («участок минимальной скорости ползучести»); участок, где $\dot{\epsilon}$ перестает сохранять линейность во времени и постепенно возрастает до разрушения, т. е. «участок третичной ползучести». Отношение длительности участков третичной и минимальной ползучести возрастает с увеличением общей продолжительности испытаний. При высоких напряжениях и относительно низких температурах деформация происходит преимущественно на участке минимальной скорости ползучести.

В температурном интервале 1000 – 1200 °С и при напряжениях, варьирующихся от 10 до 100 МПа, $\dot{\epsilon}_{мин}$ выражается следующим уравнением [71]:

$$\dot{\epsilon}_{мин} = (2,2 \times 10^7 \sigma^{1,5} \exp\left(-\frac{420 \pm 15 \text{кДж/моль}}{RT}\right)). \quad (1.1)$$

Время до разрушения ($t_{разр}$) хорошо выражается формулой Монкмана – Гранта, имеющей вид: $t_{разр}(s) = 0,019 / \dot{\epsilon}_{мин}$.

Термостойкость

Реакция Ti_3SiC_2 на термоудар носит необычный характер [72-74]. Характеристика является функцией среднего размера зерна. Быстрое охлаждение КЗ образцов Ti_3SiC_2 , нагретых до 1400 °С, погружением в воду комнатной температуры не только не снижает их прочность на изгиб, но даже способствует ее небольшому повышению. Напротив, изгибная прочность МЗ образцов Ti_3SiC_2 после быстрого охлаждения снижается на $\approx 10\%$ и $\approx 50\%$ при $\Delta T = 750\text{ °С}$ и 1000 °С соответственно.

Стойкость к высокотемпературному окислению

Авторы работ [75, 76] определяли стойкость к температурному окислению порошков, пористых компактов и горячепрессованных образцов Ti_3SiC_2 при температурах 1000...1200 °С. Установлено, что пористость материала способствует снижению его стойкости к окислению. Порошки и пористые компакты не могут длительное время противостоять окислению. В составе порошковых образцов после окисления преобладает фаза TiO_2 . Лучшую стойкость к окислению на воздухе показали плотные ГП образцы с добавками 20 об.% $TiSi_2$. Процесс окисления плотных компактов Ti_3SiC_2 на начальном этапе протекает на поверхности материала. На поверхности ГП образцов образуется защитный оксидный слой, который препятствует дальнейшему проникновению кислорода вглубь материала.

При увеличении времени и температуры окисления наблюдается постепенное проникновение кислорода вглубь материала по межзёренным границам, в связи с этим происходит рост толщины оксидного слоя, который состоит из внешнего слоя на основе TiO_2 и внутреннего на основе TiO_2 и SiO_2 [77].

Условием хорошей стойкости к окислению на воздухе карбосилицида титана является наличие плотной беспористой микроструктуры. Для плотных ГП образцов на основе чистого Ti_3SiC_2 допустимым диапазоном эксплуатации являются температуры 1000...1100 °С. Пассивирующая добавка $TiSi_2$ позволяет увеличить этот диапазон до температур выше 1200 °С [75].

В работе [78] изучалось окисление карбосилицида титана на воздухе при 1000 °С. Авторами установлено, что на поверхности материала после окисления образуется тонкая плёнка, обогащённая SiO₂, но она не может предотвращать дальнейшее окисление материала из-за своей достаточно высокой поверхностной пористости. Содержание TiO₂ на поверхности материала увеличивается с ростом времени окисления. После длительного окисления внешний оксидный слой состоял также из чистого оксида титана, а внутренний – смеси TiO₂ и SiO₂.

В работе [79] исследовалось окисление Ti₃SiC₂ при температурах 900-1300 °С. Результат показал, что на начальном этапе окисления на поверхности материала образуется тонкая пористая плёнка смеси SiO₂ и TiO₂, далее происходит её рост вглубь образца.

В работе [80] исследовано окисление материала на основе карбосилицида титана, полученного ИПС, при температурах до 1300 °С. Установлено, что наличие карбосилицида титана повышает жаростойкость до 1200 °С, а выше этой температуры начинается интенсивное окисление.

Все исследователи [49, 81, 82] сделали выводы, что кинетика окисления образцов Ti₃SiC₂ при температурах 900-1300 °С на воздухе носит параболический характер, однако после длительного окисления (более 100 ч) её характер меняется на линейный. Причина изменения механизма окисления полностью не изучена, но может быть связана, по мнению автора [49], с образованием микротрещин во внешнем рутиловом слое. Окисление происходит за счёт диффузии по поверхности титана и углерода, и проникновения внутрь кислорода. Оксидная плёнка, образующаяся в ходе окисления, плотно прилегает к материалу и устойчива к термоциклированию. Оксидные слои в основном состояли из наружного слоя крупнозернистого оксида титана и внутреннего слоя мелкозернистой смеси TiO₂ и SiO₂.

В работах [77, 83] предложены химические реакции процесса окисления Ti₃SiC₂ и TiSi₂ на основании продуктов реакции окисления :



Химическая стойкость в щелочах и кислотах

В работе [84] сообщается о химической и электрохимической коррозии Ti, Ti₃SiC₂ и Ti₄AlN₃ в растворах HCl и H₂SO₄. Устойчивость к коррозии Ti₃SiC₂ в условиях, аналогичных тем, что используются в промышленности для электролиза (15% HCl, 65 °C), значительно выше, чем у чистого титана. Сопротивление к коррозии авторы объясняют наличием образовавшегося тонкого защитного слоя SiO₂, который защищает карбосилицид титана во время анодного окисления. Эти данные указывают на то, что материал на основе Ti₃SiC₂ может быть перспективной подложкой для стабильных анодов.

Авторы работы [85] изучали коррозионное поведение некоторых MAX-фаз в одномолярных растворах NaOH, HCl и H₂SO₄. На сегодняшний день подробно изучено поведение карбосилицида титана в HCl и H₂SO₄. В обеих кислотах в условиях открытой среды и при высоких анодных потенциалах, атомы Ti выщелачиваются, а атомы Si окисляются *in situ*, образуя оксид кремния SiO₂, который пассивирует поверхность материала. Авторами было установлено, что Ti-содержащие фазы, за исключением Ti₂AlC, который растворяется в 1M HCl, являются достаточно стабильными и пассивируют во всех растворах. Авторы утверждают, что решающим элементом, определяющим стабильность MAX-фаз, является элемент группы M. Также стабильность тройных нитридов, изученных в работе, оказалась выше стабильности тройных карбидов тех же составов.

Методы синтеза материалов на основе карбосилицида титана

Многие исследователи занимались получением карбосилицида титана различными методами. Среди них самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), газофазный синтез, реакционное спекание (РС), вакуумное напыление (PVD). Все эти методы позволяют получить карбосилицид титана в виде порошка или пористой массы, которая затем переводится в порошкообразное состояние и требует консолидации для получения плотного материала, пригодного для исследований или применения в виде изделия определённого назначения. Для этой цели применяют горячее прессование, электроразрядное спекание или горячее изостатическое прессование.

MAX-фаза Ti_3SiC_2 впервые была синтезирована В. Ещенко и Х. Новотным ещё в 1967 г. в Венском университете [52]. В 1970 г. группой учёных из Германии [86] были получены плёнки этой фазы *CVD*-методом из газовой фазы, содержащей хлориды титана, кремния и углерода, и впервые показано, что *MAX*-фаза Ti_3SiC_2 является аномально пластичным для обычных карбидов веществом.

Процесс синтеза *MAX*-фаз Ti_2AlC , Ti_2AlN , $TiAlC_2$, Ti_3SiC_2 и др. хорошо отработан в Дрексельском университете (США) М. Барзоумом и Р. Эль-Рахи с сотрудниками методом ГИП из смеси тонкодисперсных порошков (2...10 мкм) титана, углерода и карбида кремния с соотношением компонентов 3:1:1 и 5:2:1, которые впервые получили высокочистый Ti_3SiC_2 в виде объёмных образцов с помощью ГИП [55]. Также в Институте перспективных технологий (Нагоя, Япония) З.М. Сан, З.Ф. Янгом и Х. Хашимото освоено получение *MAX*-фаз методом *СВС* в температурном интервале 1200...1700 °С при давлении аргона 50...300 МПа [87]. Авторами работ [55, 87] налажено производство объёмных заготовок размером более 1 м³ с низкой пористостью (0,5...2%); при этом было установлено, что промежуточной фазой при образовании Ti_3SiC_2 во всех случаях являлся силицид Ti_5Si_3 .

Другие исследователи получали высокочистый карбосилицид титана различными методами: ГИП [88-90], ГП [91, 86], пропитка [92], РС в вакууме [93], [75, 94, 95].

Чаще всего *MAX*-материалы получают синтезом при *ГИП* из смеси мелкодисперсных порошков (до 10 мкм) [96]. Возможно получение покрытий из этих фаз методом импульсно-разрядного синтеза и *PVD* и *CVD* методами из газовой фазы, содержащей хлориды исходных компонентов и углерод [97].

Авторами работ [88, 89] показана возможность синтеза однофазных, плотных (выше 99 %) поликристаллических образцов карбосилицида титана методом ГИП. В работе использовались высокочистые порошки Ti , SiC и графита. В этой работе в зависимости от температуры и времени *ГИП* выявлено изменение фазового состава, а также отмечено образование промежуточных фаз таких, как TiC_x и $Ti_5Si_3C_x$. ГИП используют как для консолидации смеси элементарных порошков, так и для подготовленного методом *СВС* соединения [90, 98].

Наиболее прогрессивным методом получения материалов на основе МАХ-фаз является метод искрового плазменного спекания (ИПС) [99-104]. В работе [105] проведен синтез карбосилицида титана методом ИПС из порошковой смеси простых элементов (Ti, Si, C). Рассмотрены стадии процесса синтеза: прессование порошковой смеси, расплавление составляющих компонентов химических реакций и фазовых превращений. Исследованы материалы, синтезированные при 1000, 1300, 1500 и 1600 °С. Показано, что температура 1600 °С является критической, приводящей к полному разложению карбосилицида титана в материале.

В большинстве работ плотный материал на основе карбосилицида титана получают не в чистом виде, а в сочетании с 1 - 20 % других соединений системы Ti - Si - C, что говорит о малом диапазоне условий существования фазы Ti_3SiC_2 . М. Барзум в [52] предполагает, что карбосилицид титана разлагается при температурах выше 1400 °С в присутствии примесей, таких как железо и другие элементы VIII группы. Такую же картину наблюдали авторы [106]: при СВС в присутствии никеля образования карбосилицида титана не происходит. Никель взаимодействует с титаном с образованием интерметаллида никелида титана.

Введение алюминия при синтезе карбосилицида титана может повышать содержание целевой фазы, как это показано в [107]. При этом количество алюминия должно находиться в пределах 0,1 моль, при превышении этого значения наблюдается рост содержания примесных фаз.

Авторы [108] получили материал на основе карбосилицида титана с длиной пластин 4-50 мкм, толщиной 0,5-3,5 мкм, содержащего включения карбида титана размером 0,5-6 мкм методом СВС. Материал характеризуется значительной неравномерно распределённой пористостью.

Многие исследователи используют метод СВС для синтеза пористого каркаса из карбосилицида титана. В дальнейшем такой каркас можно либо измельчить для получения порошкового материала, либо использовать как элемент композиционного материала. В частности, пропитка пористого каркаса расплавами металлов позволяет изготовить металло-керамический композит [109, 110].

Некоторые исследователи целенаправленно вводят в карбосилицид титана дополнительные керамические соединения для увеличения твёрдости относительно мягкого карбосилицида титана. Они сообщают, что мелкие зёрна карбида кремния сдерживают рост зерна карбосилицида титана, повышают твёрдость, трещиностойкость, прочность при температурах 1200 °С и стойкость к окислению материала.

В таблице 3 показана зависимость фазового состава от исходных материалов и методов синтеза карбосилицида титана.

Таблица 3 – Обзор исследований по карбосилициду титана [79]

Авторы	Исходные порошки	Метод синтеза	Промежуточные фазы	Вторичные фазы
Pampuch et al.	Ti/Si/C	СВС	Жидкость	TiC
Orthner et al.	Ti/Si/C	СВС/МА	TiSi ₂ , Ti ₅ Si ₃ C _x	TiC
Zhou et al.	Ti/Si/C	ГП	Жидкость	TiC
Zhang et al.	Ti/Si/C	ПИС	Жидкость	TiC, SiC, TiSi ₂
Barsoum et al.	Ti/SiC/C	ГП/ГИП	TiC _x , Ti ₅ Si ₃ C _x	-
Wu et al.	Ti/SiC/C	Без давления	TiC _x , Ti ₅ Si ₃ C _x	TiC _x
Istomin et al.	Ti/SiC/C	Вакуум	TiC _x , TiSi ₂ , Ti ₅ Si ₃ C _x	TiC, TiSi ₂ , Ti ₅ Si ₃
Riley et al.	Ti/SiC/C	СВС	Тв. раствор	TiC _x
Sun et al.	Ti/Si/TiC	Вакуум	TiC, Ti ₅ Si ₃ C _x	-
Li & Miyamoto	Ti/Si/TiC	Бездавления	Жидкость	-
Gao et al.	Ti/Si/TiC	ГИП	Ti ₅ Si ₃ C _x	TiC _x
Yang et al.	Ti/Si/TiC	Вакуум	Ti ₅ Si ₃ , TiSi ₂	-
Radhakrishnan et al.	TiC/Si	Без давления/ ГП	TiSi ₂ ,	SiC, TiC
Li et al.	TiC/Si	Без давления	Ti ₅ Si ₃	SiC, TiC
Hwang et al.	TiC _{0,67} /Si	Без давления	-	TiC _x
Córdoba et al.	TiC/Si	Без давления	-	SiC, TiC

Трибологические свойства материалов на основе Ti₃SiC₂

В работе [111] обобщены данные по результатам трибологических испытаний материалов на основе карбосилицида титана (таблица 4).

Таблица 4 - Трибологические свойства материалов на основе карбосилицида титана.

Материал	Метод	Коэффициент трения	Износ	Ссылка
$Ti_3SiC_2 - Si_3N_4$	Латерально-силовая микроскопия	$2-5 \cdot 10^{-3}$		[112]
Диск из Ti_3SiC_2 - сталь	Диск-палец из стали, F 0,15-0,9 N	0,11-0,12		[112]
Ti_3SiC_2 МЗ - сталь Ti_3SiC_2 КЗ - сталь	Шарик-палец, 5 Н, 0,1 м/с	0,15-0,45-0,83	$4,25 \cdot 10^{-3}$ мм ³ /(Н м) $1,34 \cdot 10^{-3}$ мм ³ /(Н м)	[113]
$Ti_3SiC_2 + 7\%TiC$ - Сталь	Диск-палец из стали F = 7,7 — 14,7 Н, 0,7 м/с	0,4-0,5	$9,9 \cdot 10^{-5}$ мм ³ /(Н м)	[114]
Ti_3SiC_2 — Ti_3SiC_2	Палец-диск возвратно-поступательное	1,15-1,43		[115]
Ti_3SiC_2 - алмаз	Палец-диск возвратно-поступательное	0,06-0,1		[115]
Ti_3SiC_2 - Сталь	Палец - шар	I — 0,15 II — 0,25-0,4		[116]
$Ti_3SiC_2 - Si_3N_4$	Палец - шар	I — 0,11 II — 0,35-0,45		[116]
Ti_3SiC_2 — SiC	Палец — диск	0,43	$2,09 \cdot 10^{-4}$ мм ³ /(Н·м)	[117]
Ti_3SiC_2 — сталь	20 м/с	0,27	$1,36 \cdot 10^{-6}$ мм ³ /(Н м)	[118]

Коэффициент трения и износ композиционного материала на основе карбосилицида титана с содержанием около 50 % карбида титана ниже, чем у чистого карбосилицида титана. Поскольку TiC имеет значительно более высокую твердость (23,5 ГПа) по сравнению с Ti_3SiC_2 (6 ГПа), нормальная нагрузка на

Ti_3SiC_2 во время испытаний значительно снижается в его присутствии, что уменьшает эффект абразивного износа или разрушения на контактных поверхностях и приводит к меньшей потере массы образцов. В процессе трения в первые 10 мин инициируется механический износ, вызывая резкое увеличение коэффициента трения. После стадии приработки в процессе дальнейших испытаний образовавшиеся частицы износа вызывают абразивный износ за счет взаимодействия с двумя поверхностями трения.

В работе [119] исследованы триботехнические свойства композиционного керамического материала Ti_3SiC_2-SiC , полученного из порошков Ti , Si , C и небольшой добавки Al методом ИПС. Показано, что коэффициент трения и интенсивность износа снижается при увеличении содержания карбида кремния в композиционном материале. Коэффициент трения чистого карбосилицида титана составил 0,8 — 1,0, минимальным коэффициентом трения 0,5 обладает композиция Ti_3SiC_2-40 об. % SiC . Интенсивность износа последнего на порядок ниже, чем у чистого Ti_3SiC_2 , что объясняется изменением механизма изнашивания и хорошей антиокислительной способностью SiC .

Для керамических материалов в паре с металлическим ответным телом часто проявляется механизм высокотемпературного адгезионного взаимодействия. В этом случае возможно повышение температуры в месте трибоконтакта до 1500-1600 °С, плавление металлического слоя переноса и образование квазижидкой металлической плёнки, снижающей коэффициент трения и интенсивность износа при повышении скорости скольжения. В керамическом элементе пары трения может наблюдаться образование квазипериодической сетки трещин в результате возникновения вибраций. С уменьшением расстояния между трещинами уменьшается и их глубина, что положительно сказывается на износостойкости.

Влияние добавок на структуру и свойства КМ на основе Ti_3SiC_2

В работе [120] методом ИПС из титана и углерода на поверхности карбида кремния формируется покрытие из Ti_3SiC_2 . Такая обработка повышает сопротивляемость окислению за счёт образования стеклофазы из TiO_2 и SiO_2 при разложении Ti_3SiC_2 на воздухе.

Авторы в работе [121] методом ИПС и СВС получили трёхфазную керамику, состоящую из Ti_3SiC_2 - TiB_2 - TiC используя порошки Ti, Si, C и B_4C . Материал содержит частицы кубической формы TiB_2 и неправильные сферические частицы TiC , заключённые в матрицу из карбосилицида титана. Включения имеют хорошую межфазную границу с матрицей без пор и расслоений.

В работе [122] показано влияние добавления алюминия на синтез Ti_3SiC_2 при ИПС из элементарных порошков Ti/Si/C. Алюминий в количестве 3 ат. % и избыток кремния повышает содержание карбосилицида титана в конечном материале до 99% при оптимальной температуре 1300 °C.

В работе [123] подробно исследовали влияние содержания кремния в диапазоне 1,1 — 1,3 моля и алюминия в количестве 0,2-0,4 моля на содержание примесей в продукте после ИПС при температурах 1100 — 1250 °C. Показано, что избыток кремния играет важную роль для достижения максимального содержания карбосилицида титана. Алюминий, в свою очередь, может улучшить синтез Ti_3SiC_2 за счет образования сплава Al-Si с содержанием 0–44 % Si при 1000°C в четверной системе Al-C-Si-Ti.

В работе [104] сообщается, что при увеличении содержания алюминия в составе Ti/Si/TiC/Al при температурах 1500-1600 °C формируется твёрдый раствор $Ti_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$ ($x=0-1$), который не только не снижает механические характеристики по сравнению с чистым Ti_3SiC_2 , но и увеличивает стойкость к окислению.

В работе [124] показано влияние добавок алюминия в количестве 0,05-0,2 моль на синтез карбосилицида титана из порошков Ti-Si-TiC при спекании в вакууме. Добавление алюминия ускоряет реакцию синтеза порошка Ti_3SiC_2 . Температура синтеза снижается с 1500 до 1150 °C. Механизм эффекта ускорения синтеза заключается в том, что расплав алюминия играет роль деоксидирующего агента, что способствует синтезу Ti_3SiC_2 за счет ускорения образования промежуточной фазы Ti_5Si_3 .

В работе [125] исследован функциональный градиентный материал (ФГМ) Al_2O_3 - Ti_3SiC_2 , полученный методом ИПС. В образцах присутствуют исходные фазы Al_2O_3 , Ti_3SiC_2 и появляется фаза карбида титана за счёт разложения

карбосилицида титана при взаимодействии с графитовой оснасткой. Реакции между карбосилицидом титана и оксидом алюминия замечено не было. Определён порог перколяции, резко повышающий проводимость ФГМ: 20 — 30 мас. % Ti_3SiC_2 .

Карбосилицид титана, ввиду его высокой электропроводности и стойкости к коррозии, а также тугоплавким свойства, в последнее время применяют в качестве наполнителя медного электроэрозионного инструмента. В работе [126] исследовано взаимодействие карбосилицида титана и меди при ИПС. Добавление 15% меди в композит на основе карбосилицида титана, полученный ИПС приводит к распаду карбосилицида титана и образованию карбида титана и Cu_3Si . Максимальной прочностью при сжатии и твёрдостью обладал материал, спечённый при 1050 °С (при пористости 6%): 6,9 ГПа, 1429 МПа.

В работе [127] исследовали формирование непрерывных композитов $Cu/Ti_2SiC_2(TiC/SiC)$ при вакуумной инфильтрации. Пропитка медью повышает прочность на изгиб и электропроводность по сравнению с чистым Ti_3SiC_2 . Реакция между компонентами приводит к увеличению коэффициента трения, а твёрдые продукты реакции (TiC_x) снижают интенсивность износа до $1 \times 10^{-3} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$.

В статье [128] исследованы реакции, протекающие между Cu и Ti_3SiC_2 при ИПС материала Cu/Ti_3SiC_2 в интервале температур 900-1070°С. Показано, что при температуре выше 900 °С происходит взаимодействие: в зависимости от температуры и содержания Ti_3SiC_2 образуются твёрдый раствор $Cu(Si)$ и TiC_x при температурах до 1000 °С и низком содержании Ti_3SiC_2 , или интерметаллиды Cu_5Si , $Cu_{15}Si_4$ и $(Cu, Si)\eta'$ с карбидом титана при высоких температурах и большом содержании карбосилицида. Выявлен механизм образования смешанных фаз $Cu-Si$: происходит деинтеркаляция атомов кремния из структуры Ti_3SiC_2 , которые растворяет медь с образованием твёрдых растворов и интерметаллидов. В результате обеднения кремнием образуется фаза TiC .

Для высокотемпературного применения разрабатывают материалы на основе жаропрочных сплавов, упрочнённых фазой Ti_3SiC_2 . В работе [129] исследовано

влияние содержания карбосилицида титана на трибологические характеристики самосмазывающегося композиционного материала на основе NiAl сплава. Композит с 10 мас. % Ti_3SiC_2 показывает наилучшие трибологические характеристики: коэффициент трения 0,6, интенсивность износа $5,45 \times 10^{-5} \text{мм}^3(\text{Н} \cdot \text{м})^{-1}$ при нагрузке 10 Н и скорости скольжения 0,243 м/с. Превосходные трибологические характеристики объясняются оптимальным содержанием твёрдой смазки, при котором не остаётся достаточной прочностью матрицы. При повышении содержания карбосилицида титана до 20% изменяется механизм износа и снижается его интенсивность до $1,03 \cdot 10^{-6} \text{мм}^3(\text{Н} \cdot \text{м})^{-1}$.

В другой работе [130] исследованы трибологические характеристики самосмазывающегося композиционного материала на основе Ni₃Al сплава с 15 мас. % Ti_3SiC_2 в паре с Si₃N₄, Al₂O₃, WC-6Co при температурах 25-800°C. Коэффициент трения и интенсивность износа сильно зависят от материала контртела. Наименьший коэффициент трения (0,31 — 0,48) и интенсивность износа $0,34-2,1 \times 10^{-5} \text{мм}^3(\text{Н} \cdot \text{м})^{-1}$ наблюдается в паре трения с Si₃N₄

Применение материалов на основе карбосилицида титана

Наиболее оправдано использование Ti_3SiC_2 в таких высокотемпературных деталях, как цилиндры двигателей и реактивные двигатели. В этом секторе используются сплавы на основе никеля или кобальта, поскольку они могут работать при более высокой температуре и высоком напряжённом состоянии без разрушения. Ti_3SiC_2 имеет плотность наполовину меньше суперсплавов на основе Ni; тогда как они обладают одинаковой прочностью и превосходят все суперсплавы в коррозионной стойкости. Наиболее важно то, что применение Ti_3SiC_2 при высоких температурах может быть легко улучшено путём силицирования или цементации. Поверхность Ti_3SiC_2 также может быть модифицирована таким образом, чтобы при высокотемпературном использовании материала образовывалась плёнка SiO₂, которая в дальнейшем могла бы улучшить окислительную стойкость Ti_3SiC_2 ;

Очень высокая электропроводность наряду с отличной теплопроводностью делает Ti_3SiC_2 потенциальным материалом для многих электронных устройств, где требуется быстрое рассеивание тепла для поддержания температуры ниже определённого диапазона.

Ti_3SiC_2 может использоваться в электрических контактах из-за его хорошей теплопроводности, высокой температуры применения и устойчивости к коррозионной среде, пластичности и термостойкости. Обычно электрические контакты, изготовленные из золота, имеют очень слабые механические свойства и подвержены износу. Ti_3SiC_2 может преодолеть эти недостатки золота с его превосходными механическими свойствами и низкой стоимостью производства. Износостойкость Ti_3SiC_2 также может быть легко улучшена путём добавления других бинарных карбидов.

Ti_3SiC_2 нашёл применение в лопатках турбин из-за его исключительных свойств устойчивости к повреждениям при высоких температурах.

Очень хорошие коррозионностойкие свойства Ti_3SiC_2 в кислотах и щелочах сделали его перспективным материалом для использования в газовых трубах для транспортировки топлива, форсунках газовой горелки и в термически напылённых коррозионных покрытиях.

Отличные механические свойства при высокой температуре, а также лёгкость механической обработки сделали материал Ti_3SiC_2 хорошим кандидатом для применения в перспективных ядерных реакторах [102].

1.3 Керамика на основе оксидов титана и циркония

Титановая керамика — это керамика на основе соединений титана. Наиболее широко используется керамика на основе рутила (TiO_2), перовскита ($CaTiO_3$), титаната стронция ($SrTiO_3$) и титаната бария ($BaTiO_3$).

TiO_2 существует в трех модификационных формах: анатаз, брукит и рутил. Устойчивой является высокотемпературная форма - рутил, который имеет тетрагональную кристаллическую решетку.

Прочность при сжатии керамики на основе TiO_2 составляет 135 МПа. Твёрдость достигает 16 ГПа при пористости близкой к нулю и отсутствии спекающих добавок, 8,1 ГПа - при их наличии. В последнем случае возможно получение керамики с нулевой пористостью спеканием без давления, её прочность при сжатии составляет 620 МПа, коэффициент трения 0,29 - 0,35, что позволяет использовать данный материал в качестве износостойкого [131].

В настоящее время материалы на основе оксида циркония находят широкое применение в качестве монокристаллов, керамики – конструкционной и функциональной, пленочных покрытий, микроволокон и нанопорошков, композиционных материалов. Керамика на основе диоксида циркония (ZrO_2) – это универсальный конструкционный материал разнообразного назначения, отличающийся тугоплавкостью и высокой коррозионной стойкостью.

Диоксид циркония с температурой плавления около 2700 °С является одним из наиболее тугоплавких оксидов металлов. Его плотность равна 5.68 г/см³ при 20 °С. Он существует в трёх кристаллических формах: моноклинной (m) модификации (бадделеит); тетрагональной (t) модификации, метастабильной в нормальных условиях, и высокотемпературной кубической (c) (флюорита). Областями термодинамической стабильности фаз можно считать интервалы < 1170; 1170–2370; 2370– 2680 °С.

Прочность при сжатии керамики на основе ZrO_2 составляет 1-2 ГПа (по данным различных источников) и снижается до 20 МПа при температуре 1500 °С. Твёрдость по Виккерсу составляет 10 - 120 ГПа при нормальных условиях, 3 ГПа - при 800 °С [132].

1.4 Подготовка керамических порошков к компактированию

Во многих работах [133-136] показано, что механоактивация является необходимым этапом подготовки керамических порошковых материалов к консолидации. Механоактивация позволяет создавать активные состояния в твёрдом теле, открывая определённую перспективу для проведения и ускорения химических реакций между твёрдыми телами и получения материалов в

высоконеравновесном состоянии. За счёт этого снижается температура спекания, повышается стабильность керамического материала, появляется возможность спекания без применения спекающих добавок.

В работе [137] показано, что МА элементарных порошков повышает плотность образцов, полученных методом ИПС с 93 до 99,8%. Отмечено также влияние МА на фазовый состав конечного продукта: происходит увеличение доли карбида титана и, как следствие, повышение микротвёрдости в 2 раза.

Начальным процессом МА является диспергирование порошкового материала. Процесс диспергирования – сложный физико-химический процесс, при котором реализуется целый комплекс физических и химических явлений, которые могут служить причиной механохимических эффектов при активации твёрдых тел. При диспергировании наряду с разрушением происходит необратимое пластическое деформирование поверхностных слоёв, упрочнение частиц по мере уменьшения размеров, а также их агрегирование. Ввиду появления у тонко измельчённых частиц вязкости, происходит увеличение количества контактов между частицами и пластическое течение материала, что замедляет диспергирование и повышает энергетические затраты. С другой стороны, такие процессы приводят к дефектообразованию, повышению реакционной способности и механохимическим реакциям. В результате изменения условий диспергирования процесс останавливается в некотором состоянии, в котором скорость разрушения становится равной скорости агрегирования. На соотношение между этими двумя процессами можно влиять, изменяя температуру процесса, рабочую среду, либо вводя поверхностно-активные добавки.

При движении твёрдых тел, находящихся в контакте друг с другом, большая часть работы, совершаемой против сил трения, освобождается в виде тепла. В локально ограниченных точках поверхности температура может достигать весьма больших значений. В работах Боудена с сотрудниками [138, 139] показано, что при трении скольжения температура в местах контактов повышается до точки плавления одного из веществ, но никогда не поднимается выше неё. Для тугоплавких веществ в поверхностном слое может быть достигнуто мгновенное возрастание температуры до 1300 К. Основная масса вещества в это время

остаётся холодной. Время существования таких температурных вспышек на площади $10^{-7} - 10^{-9}$ м² порядка 10^{-4} с. Из работы Тейлора [140] известно, что нагревание твёрдого тела обусловлено пластической деформацией. В частности, считается, что энергия пластической деформации в металлах превращается в тепло на 95 %, остальная энергия связывается в решётке дефектами. При больших скоростях деформации происходит изменение структуры твёрдых тел, ускорение процессов диффузии при пластической деформации, образование активных центров на свежесформированной поверхности, возникновение импульсов высоких локальных температур и давлений и т. д.

Во многих работах показано, что МА позволяет значительно повысить полноту протекания реакции и плотность материалов при реакционном спекании керамических материалов. В работе [95] показано, что применение механоактивации смесей Ti, Si, C способствует как образованию фазы Ti_3SiC_2 , так и уплотнению в процессе спекания. Высокоплотная керамика Ti_3SiC_2 с относительной плотностью до 99 %, содержащая ~80 % Ti_3SiC_2 была получена путем спекания механоактивированных порошков при относительно низких температурах около 1773 К в атмосфере аргона 0,1 МПа. Физические свойства керамики на основе Ti_3SiC_2 , спеченной без давления, сравнимы со свойствами почти однофазной керамики Ti_3SiC_2 , изготовленной с помощью ГИП.

В работе [141] при помощи высокоэнергетической МА был проведён синтез карбосилицида титана из Ti, Si и C. В процессе механосинтеза зафиксировано резкое повышение температуры и давления газов в реакционном объёме, связанное с лавинообразной реакцией образования карбосилицида титана, подобной СВС.

В работе [142] также обнаружено протекание механически индуцированной самораспространяющейся реакции при механосинтезе Ti, Si и C при которой происходит образование карбосилицида титана, карбида титана и силицидов титана. Изучено влияние избытка кремния на состав продуктов.

Механоактивация применяется как для подготовки порошковых смесей к последующей консолидации, так и для синтеза соединений при высокой энергонапряжённости (механосинтез). Так в работе [143] механосинтез

использован для получения порошков В₄С с высоконеравновесной структурой, что позволяет скомпактировать его методом ГП до теоретической плотности.

1.5 Методы компактирования керамических порошковых материалов

1.5.1 Консолидация керамических материалов

Техническую керамику получают, как правило, из порошков керамических соединений. Как и в случае металлов, редко используют однокомпонентные смеси, поскольку получение на их основе плотных материалов связано с определёнными трудностями. При формовании изделий из технической керамики применяют множество различных методов. Прессование, литьё или пластичное формование может быть проведено при помощи различных технологий из порошков, находящихся в мокром, влажном или сухом состоянии.

При прессовании керамики применяют одноосевое или изостатическое прессование. Одноосевое прессование легко поддаётся автоматизации и обладает высокой производительностью. Главным недостатком этого метода является неравномерное распределение плотности по объёму прессовки вследствие межчастичного и внешнего трения о пресс-оснастку. Неоднородная плотность может привести к отклонению от заданной формы изделия и даже к образованию трещин при спекании [144].

Изостатическое прессование является крайне трудоёмким процессом и плохо поддаётся автоматизации, однако позволяет получать прессовки с достаточно равномерным распределением плотности по объёму и позволяет формовать изделия сложной формы.

В последнее время для формования керамики широко применяется литьё под давлением термопластичных шликеров на основе керамических порошков, которое позволяет получать заготовки сложной формы. Однако при спекании таких заготовок происходит значительная усадка, связанная с большой долей связующего, удаляющегося при спекании и относительно низкой плотностью формовки [145].

1.5.2 Горячее прессование

ГП позволяет уплотнять до плотности близкой к теоретической даже малопластичные тугоплавкие керамические материалы.

Материалы, полученные методом ГП, обладают низкой пористостью (зачастую близкой к 0%), равновесной структурой и хорошими механическими характеристиками. Но ГП обладает низкой производительностью, низкой скоростью нагрева, в результате чего происходит значительный рост зерна спекаемых материалов, что ухудшает механические характеристики. Поэтому ГП применяют при производстве единичных и малосерийных деталей со специальными свойствами из керамических порошков [91, 86].

1.5.3 Метод искрового плазменного спекания

Искровое плазменное спекание (ИПС) – это современный метод синтеза и обработки материалов, позволяющий проводить спекание при относительно низких температурах и за короткое время, путем генерирования «искр» высокотемпературной плазмы в промежутках между частицами порошка.

Установки ИПС имеют целый ряд преимуществ перед традиционным оборудованием для спекания, включая простоту операций и точный контроль процесса, наряду с высокой скоростью спекания, хорошей воспроизводимостью, а также безопасностью и надежностью. В процессе спекания можно регулировать и контролировать ток через оснастку за счёт изменения электрического потенциала между токоподводами. При помощи гидравлической системы нагружения на пуансонах пресс-формы поддерживается заданная нагрузка независимо от перемещения пуансонов при расширении или усадки. Изменяя скважность следования импульсов тока можно изменять условия образования искровых разрядов и воздействовать на уровень локального разогрева на контактах между частицами порошкового материала. За счёт прямого способа нагрева возможно достижение высоких температур 2000 — 2400 °С при несложном устройстве рабочей камеры.

Технология ИПС находит свое применение при производстве функционально-градиентных материалов, интерметаллидных соединений,

волоконно-армированной керамики, композитов с металлической матрицей и нанокристаллических материалов, которые сложно получить, используя обычные методы спекания [123, 146, 147].

1.6 Теплозащитные покрытия

Теплозащитные покрытия на изделиях газотурбинных двигателей из жаропрочных никелевых или кобальтовых сплавов повышают температуру их эксплуатации до температур плавления суперсплавов и даже выше. Это приводит к увеличению мощности и эффективности двигательной установки [148, 149]. Формирование керамического ТЗП возможно только за счет переходных слоев от суперсплава к внешнему керамическому слою. Типичная структура ТЗП включает три слоя: 1) связующее покрытие; 2) термически выращенный оксид (ТВО); 3) керамическое внешнее покрытие. Все слои функционально-градиентного материала (ФГМ) существенно различаются по физико-механическим свойствам (металлические и керамические), поэтому основными задачами являются формирование не только каждого слоя, но и адгезионно-прочных структур на границах раздела фаз, которые должны обеспечить плавность изменения свойств в композите.

Связующее покрытие - состоит из интерметаллического сплава $MCrAlM'$ толщиной 100-300 мкм, где M - Ni, Co, Fe и их смеси, а M' - Y, Zr, Hf, Yb и их смеси [148, 149]. Основным компонентом третьего слоя (ТВО) является оксид алюминия ($\alpha-Al_2O_3$), который работает как прочный барьер для диффузии кислорода. Верхнее покрытие представляет собой один или несколько керамических слоев толщиной 100 ~ 600 мкм, обладающих высокой температурой плавления, низкой теплопроводностью, высоким КТЛР, отсутствием фазового перехода, низкой активностью при спекании, абразивостойкостью.

ТЗП могут быть нанесены на подложку с использованием различных технологий, таких как воздушно-плазменное распыление, электронно-лучевое физическое осаждение из паровой фазы, высокоскоростное кислородно-топливное распыление, вакуумное плазменное распыление, существенными

недостатками которых является частичная потеря компонентов в керамическом слое и неоднородность структуры, что приводит к деградации свойств ТЗП при эксплуатации. Перспективным способом формирования ТЗП может быть одношаговая технология получения градиентных материалов способом ИПС, обеспечивающего высокие скорости нагрева с коротким временем выдержки, ограниченный рост зерна, сохранение исходных химических составов и микроструктур [150]. Технология ИПС-процесса позволяет получать слоистые материалы очень сложного состава за короткое время, например YPSZ/MCrAlY на подложке Hastelloy X, функционально градиентные ТЗП системы 8YSZ на суперсплаве Inconel 738 [151]. Метод ИПС, обладая преимуществами перед нанесением покрытий, имеет ограничения при создании деталей сложных форм, однако, при изготовлении таких деталей целесообразно использовать современные принципы бионического дизайна, защищая только наиболее слабые участки, и интегрируя их в узел при помощи, например, аддитивных технологий, лазерной или электронно-лучевой сварки. Использование ИПС для получения градиентных ТЗП еще мало изучено, в том числе, в Российской Федерации.

Резюме: Применение однокомпонентных керамических материалов ограничено пониженной трещиностойкостью. Решение задачи повышения прочности и трещиностойкости керамических материалов позволит значительно повысить ресурс работы узлов трения. В частности теоретически возможным вариантом повышения трещиностойкости является введение в исходную порошковую смесь системы TiC - SiC порошка оксида алюминия Al_2O_3 с размером частиц 20-100 нм. Введение наноразмерного порошка оксида алюминия, имеющего высокую активность и равномерность распределения по границам зерен исходных порошков в процессе механоактивации, обеспечит снижение роста зерна при горячем прессовании, а также снижение содержания примесей, уменьшающих вязкость композиционного материала, что приведет к повышению твердости и износостойкости, снижению трещиностойкости композиционного материала системы TiC - SiC - Al_2O_3 .

Выявление зависимостей формирования керамического материала при относительно новом способе консолидации - искровом плазменном спекании -

позволит полнее изучить процессы, протекающие при воздействии электрического тока и высокой температуры на материал, и спрогнозировать кинетику процессов уплотнения. Также полученные знания позволят внести вклад в формирование методологии разработки принципиально новых композиционных и керамических материалов.

Решение проблемы, связанной с комплексом экспериментальных исследований и технологических разработок для создания износостойкого модифицированного композита на основе карбосилицида титана заданного состава, структуры, равномерности и плотности позволяет сделать существенный вклад в развитие технологий получения деталей и изделий, подвергающихся интенсивному.

Показано, что структура и свойства новых материалов определяются не только их химическим и фазовым составом, но и технологией их производства. Термодинамические расчеты фазовых состояний в системе «титан-кремний-углерод» учитывают температуру, но не учитывают длительность воздействия температуры, давление, роль контактной поверхности при синтезе.

Таким образом, целью работы является разработка научных основ формирования структуры и свойств керамических материалов на основе соединений титана, циркония, кремния при консолидации методом искрового плазменного спекания.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Анализ базы экспериментальных данных и термодинамические расчеты фазообразования в тройной системе «титан-кремний-углерод».
- 2) Исследование влияния механоактивации на фазообразование и активность к спеканию порошковых керамических материалов «титан-кремний-углерод».
- 3) Выявление закономерностей фазообразования при консолидации без приложения давления, методами ИПС и горячего прессования (ГП) керамических материалов системы «титан-кремний-углерод».
- 4) Исследование закономерностей формирования структуры при ИПС материалов на основе оксидов титана и циркония.

5) Определение физико-механических и триботехнических характеристик синтезированных материалов, ускоренные стендовые и теромоциклические испытания.

6) Разработка технологических рекомендаций для изготовления керамических материалов.

2 Исходные материалы и методики экспериментов и исследований

2.1 Исходные материалы

Для изготовления материалов использованы порошок титана ТПП-7 (ТУ 14-22-57-92), порошок карбида кремния зелёного 64С (ГОСТ 26327-84), коллоидно-графитовый препарат С-1 (ТУ 113-08-48-63-90), порошок оксида титана, порошок оксида циркония, порошок оксида алюминия М0,3. Составы исследованных материалов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Составы исследованных материалов

Обозначение	Состав
3Ti + 1,25SiC + 0,75C	Ti + 25 мас.% SiC + 3 мас. % C
A3	Ti + 25 мас.% SiC + 3 мас. % C + 3 мас. % Al ₂ O ₃
A5	Ti + 25 мас.% SiC + 3 мас. % C + 5 мас. % Al ₂ O ₃
A10	Ti + 25 мас.% SiC + 3 мас. % C + 10 мас. % Al ₂ O ₃
T17SC	Ti + 17 мас.% SiC + 17 мас. % C
T17SCA3	Ti + 17 мас.% SiC + 17 мас. % C + 3 мас. % Al ₂ O ₃
T17SCA5	Ti + 17 мас.% SiC + 17 мас. % C + 5 мас. % Al ₂ O ₃
T17SCA10	Ti + 17 мас.% SiC + 17 мас. % C + 10 мас. % Al ₂ O ₃
TSC-Z5	Ti + 25 мас.% SiC + 3 мас. % C + 5 мас. % ZrO ₂

2.2 Методики проведения эксперимента

2.2.1 Высокоэнергетическая обработка порошковых смесей в планетарной мельнице «САНД»

Элементарные порошки обрабатывали в планетарной мельнице САНД, для которой отношение угловой скорости барабана к угловой скорости кюветы составляет $k = -0,39$, отношение радиуса планетарного вращения к радиусу кюветы $n = 2,7$. Частота вращения барабана находилась в пределах $240 \div 360$ об/мин, частота вращения кюветы – $620 \div 930$ об/мин. Для уменьшения намола постороннего материала с оснастки использовали титановые кюветы, для предотвращения окисления компонентов механосинтез проводился в вакууме. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 8 и 15 мм,

общей массой 750 г. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала составляло 30:1.

Указанные параметры обеспечивают достаточную для механосинтеза порошковых систем энергонапряженность, обусловленную действием мелющих тел (шаров). Продолжительность механосинтеза составила 1, 3, 6 и 10 часов.

2.2.2 Горячее прессование

Для получения плотных композитов использовалась разработанная и изготовленная соискателем экспериментальная установка горячего прессования, устройство и принцип работы которой подробно изложены в главе 8.6.

Композиционные материалы на основе карбосилицида титана прессовались при температурах 1300 – 1600 °С, в атмосфере вакуума ($p < 10^{-2}$ Па) и инертного газа (аргон). Нагрев проводился со скоростью 10 град/мин. Давление прессования составляло 10 – 20 МПа, нагружение производили непосредственно перед началом нагрева. После окончания высокотемпературной выдержки образец остывал под нагрузкой вместе с камерой.

2.2.3 Искровое плазменное спекание

Плазменно-искровое спекание порошковых композиций проводилось на установке Dr. Sinter SPS-1050b в графитовой пресс-форме при температурах 1100 – 1500 °С, давлении 30 МПа, изотермической выдержке 1 - 25 мин. Средняя скорость нагрева составляла 80°С/мин.

Спекание проводилось в атмосфере вакуума с начальным остаточным давлением менее 20 Па. В процессе спекания наблюдался рост давления до 100 Па в результате испарения спекаемых материалов.

Величина тока для образцов диаметром 20 мм составляла 1100 – 1300 А в зависимости от конечной температуры спекания. Максимальное напряжение на оснастке составляло 8 В постоянного тока. Параметры следования импульсов составляли: 12 импульсов подача тока, 2 импульса - пауза (скважность 0,86). Частота следования импульсов составляла около 5 кГц.

2.3 Методики исследований

2.3.1 Определение гранулометрического состава

Гранулометрический состав порошков определяли тремя методами: 1) ситовым анализом (ГОСТ 18318-94); 2) на металлографическом микроскопе «Axiovert 40 MAT» с помощью системы цифровой обработки и анализа изображений «ВидеоТест 4» (ГОСТ 23402-78 и ГОСТ 25849-83); 3) лазерной дифракцией на приборе Analizette 22 NanoТес.

Сухое просеивание порошков проводили через набор калиброванных немагнитных проволочных сит с диаметром обечайки 200 мм и с различными номинальными апертурными размерами: 20, 32, 63, 90, 125, 250.

Система цифровой обработки и анализа изображений «SIAMS-340» представляет собой информационную систему ввода, обработки, анализа материаловедческих изображений и создания отчетов по выходным данным.

При определении размера частиц определяли следующие параметры: *размер зерна* – по среднему диаметру, измеренному по 20 направлениям (от 0 до 171°); *фактор формы* частиц:

$$F_c = \frac{2 \sqrt{\pi \cdot S}}{P} \quad (2.1)$$

где S – площадь частицы; P – периметр частицы; $F_c = 1$ (для круга).

2.3.2 Определение кажущейся плотности, открытой, общей (истинной), закрытой пористости и водопоглощения

Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием по стандартной методике (ГОСТ 2409-2014). Для насыщения пор жидкостью применяли кипячение.

2.3.3 Определение твердости по Виккерсу

Твердость по Виккерсу определяли на образцах, которые предварительно шлифовали и полировали. Индентирование образцов на основе

композиционных материалов проводили согласно ГОСТ 2999-75 на твердомере ТП-7р-1 при нагрузках 49.3, 98.1, 298.1, 398Н. Длину диагоналей отпечатков измеряли на оптическом микроскопе Neophot-32.

Для расчета твердости использовали формулу:

$$H_v = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (2.2)$$

где P – нагрузка, Н; d – длина диагонали отпечатка, мкм.

2.3.4 Определение трещиностойкости

Критический коэффициент интенсивности напряжения рассчитывали по известным зависимостям, учитывающим длину трещин, формирующихся в углах отпечатка индентора.

Критический коэффициент интенсивности напряжений находили по наиболее подходящей зависимости и использовали зависимость Ниихары [152]:

$$K_{IC} = \frac{0.203 k H_v a^2}{c^{3/2}} \quad (2.3)$$

где c – длина радиальной трещины; k – коэффициент, учитывающий наличие свободной поверхности.

2.3.5 Определение прочности на сжатие

Прочность образцов на сжатие при комнатной температуре определяли на испытательной машине «Неккерт» (ГОСТ Р 57606-2017). Использовали кубические образцы со стороной 5 мм и цилиндрические образцы диаметром 10 мм, высотой 10 мм. Определялось максимальное усилие предшествующее разрушению образца.

2.3.6. Приготовление шлифов и металлографический анализ

Шлифы для анализа готовили по стандартной методике [153].

Травление проводили универсальным водным раствором плавиковой и азотной кислоты состава 1 часть HNO_3 , 1 часть HF , 3 части H_2O в течение 2 – 10 минут. Состав смеси и время травления взяты из [154] с некоторыми изменениями.

Микроструктуру образцов и проб оптическим методом исследовали на оптических микроскопах МИМ-7, МЕТАМ-ЛВ и «Neophot-32» при увеличениях до 2000 крат (ГОСТ 21073.2-75, ГОСТ 1778-70).

Также применяли электронную, атомно-силовую и туннельную микроскопию. На атомно-силовом микроскопе «Наноскан» тщательно полированные и травленные образцы исследовали в контактном режиме. Максимальное поле сканирования составляло 7×7 мкм, минимальное разрешение – 10 нм. При помощи наноиндентора определяли микротвёрдость и модуль Юнга материалов при нагрузке 500 мкН.

2.3.7 Рентгеноструктурный анализ

Съемку дифрактограмм для рентгенофазового и структурного анализа образцов осуществляли на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в интервале углов $2\theta = 20-120$ град с использованием Cu K_α -излучения в режиме по точкам с шагом сканирования 0,02 град, с экспозицией 2 с на точку. Качественный фазовый анализ проводили в программе Crystallographica Search-Match (CSM) с использованием файлов PDF картотеки the International Centre for Diffraction Data (ICDD). Полнопрофильный анализ рентгенограмм осуществляли в программе PowderCell 2.4.

2.3.8 Исследование элементного состава порошков

Качественно-количественный анализ порошков и экспериментальных образцов выполнен методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX-800HS (Shimadzu) при следующих параметрах: рентгеновская трубка с родиевым анодом, напряжение 15 кВ, ток 100 мкА, вакуум 20 Па, коллиматор 1-10 мм, 1 канал измерений от Na до U, охлаждение детектора

жидким азотом, температура около детектора -182 ... -184 °С. Пробоподготовка порошков заключалась в их свободной засыпке в полимерную кювету с дном из полипропиленовой пленки толщиной 5 мкм.

2.3.9. Определение удельной поверхности

Удельную поверхность измеряли на газометре ГХ-1 по стандартной методике (ГОСТ 23401-90). Эквивалентный средний диаметр частиц (мкм) рассчитывали по формуле:

$$d_{\text{э}} \geq \frac{6}{S_{\text{уд}} \times \rho} \quad (2.4)$$

2.3.10 Сканирующая электронная микроскопия

Исследования структуры шлифов и изломов экспериментальных образцов проведены на сканирующих электронных микроскопах Carl Zeiss Ultra 65 (ФРГ) и VEGA3 TESCAN (Чехия) при ускоряющем напряжении 15-25кВ, различных увеличениях в режимах вторичных, обратно рассеянных электронов. Для оценки элементного состава, формирования их карт распределения использована энергодисперсионная спектроскопия, совмещенная с СЭМ.

2.3.11 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Фазовый состав экспериментальных образцов изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм.

2.3.12 Термомеханический анализ порошков

Исследование поведения прессовок при неизотермическом спекании до 1600 °С и определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) образцов проводили на образцах диаметром 10 мм и высотой 6-8 мм со

скоростью нагрева 10 °С/мин с помощью термомеханического анализатора/дилатометра «SETSYS Evolution 24» (SETARAM INSTRUMENTATION, Франция).

Принцип определения кинетики спекания заключается в измерении линейного размера образца методом прямого контакта в зависимости от времени при заданной скорости нагрева. Три параметра – время, температура и линейный размер – регистрируются с заданным интервалом. Затем, при помощи специализированного программного обеспечения производится обработка собранных данных, вычисление скорости усадки, относительной усадки и других характеристик порошкового материала.

2.3.13 Измерение теплопроводности

Измерение теплопроводности проводили в интервале температур 25-400 °С с шагом 25 °С на установке ИТ-λ-400 в режиме монотонного нагрева (ГОСТ 23630.2-79). Метод заключается в нагреве одного торца испытуемого цилиндрического образца в условиях, близких к равновесным, когда теплопотерями с боковой поверхности можно пренебречь и сравнении разности температур на двух торцах образца с разностями температур эталона.

2.3.14 Высокотемпературное окисление

Изучено высокотемпературное окисление экспериментальных образцов на основе карбосилицида титана в температурном интервале 1100 ...1200 °С. Глубину проникновения коррозии за заданное время по методу увеличения массы образца ($h_{ув}$) в миллиметрах вычисляли по формуле:

$$h_{ув} = \frac{C \cdot \Delta g}{\rho \cdot 100}, \quad (2.5)$$

где C – коэффициент соответствия увеличения массы образца - уменьшению его массы; Δg – увеличение массы образца за заданное время, мг/см²; ρ – плотность материала, г/см³.

Кинетику окисления считали по формуле:

$$q^2 = K_p \cdot \tau, \quad (2.6)$$

где K_p – константа скорости параболического окисления; τ – время; q – величина окисляемости, равная отношению прироста массы образца к его площади.

2.3.15 Статистическая обработка результатов

При статистической обработке результатов считали, что совокупность значений подчиняется нормальному закону распределения случайных величин.

Совокупность полученных результатов опыта характеризовали средним значением. Среднеарифметическое значение X какого-либо испытания рассчитывали по формуле:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i, \quad (2.7)$$

где X_i – значение i -го эксперимента,

n – число результатов.

Для характеристики разброса значений пользовались среднеквадратичным отклонением δ , определенным по формуле:

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum (X_i - X)^2}{(n-1)}} \quad (2.8)$$

Для отсеивания сомнительных результатов применяли критерий Стьюдента:

$$t = \frac{|X_i - X|}{\delta}. \quad (2.9)$$

Если t расчетное было больше табличного для выбранного уровня значимости 0.05 и данного числа степени свободы, то опыт считался бракованным.

Для более точной оценки величины ошибок определяли доверительный интервал – интервал, который с заданной вероятностью заключает в себе истинное значение определяемой величины.

Доверительный интервал включает в себя значения от $\langle X \rangle - (\delta / n^{1/2}) \cdot t$ до $\langle X \rangle + (\delta / n^{1/2}) \cdot t$, где t – критерий Стьюдента, зависящий от доверительной вероятности и количества измерений.

2.3.16 Использование электронно-вычислительной техники

При литературном поиске и выявлению уровня исследований по теме работы использованы Интернет ресурсы посредством работы с помощью ПО MozillaFireFox, Опера.

Обработка и оформление результатов исследований проводились на ПЭВМ с помощью специального программного обеспечения AUTOTEST, SIAMS, SedEx и программных пакетов общего назначения Ru.OpenOffice.Org Writer, Ru.OpenOffice.Org Calc, Grapher, SigmaPlot, IrfanView, Gimp, AutoCAD.

3 Моделирование термодинамического состояния в тройной системе Ti – Si – C

3.1 Описание методики термодинамических расчетов

Состояние равновесия термодинамической системы при постоянных температуре и давлении определяется минимумом ее энергии Гиббса (G). Для многофазной многокомпонентной системы эта величина выражается суммой энергий Гиббса сосуществующих фаз.

Расчеты сложных фазовых равновесий и диаграмм состояния требуют знания концентрационных зависимостей энергий Гиббса всех стабильных и метастабильных фаз, которые могут образовываться в соответствующей системе. При термодинамическом моделировании системы Ti - Si - C учитывалась теоретическая возможность формирования следующих фаз: твердые растворы на основе объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеток титана и кремния; стехиометрические фазы: SiC, Ti₃Si, TiSi, TiSi₂, Ti₅Si₄, Ti₃SiC₂; фазы переменной стехиометрии: TiC_x, Ti₅Si₃C_x (T2); графит; жидкая фаза. При описании термодинамических свойств фаз внедрения и твердых растворов внедрения применялся формализм фаз с несколькими подрешетками, развитый авторами работ [155-157]. Для фаз с несколькими подрешетками в качестве системы отсчета энергии Гиббса использовали смесь соединений постоянного состава, в каждой подрешетке которых содержатся атомы только одного элемента или только вакансии.

Для моделирования выбран CALPHAD-метод [158, 159, 155], основным преимуществом которого является возможность проведения расчётов при условии неполного набора параметров; метод позволяет комбинировать имеющиеся данные.

Согласно правилам CALPHAD-метода, для построения описания трехкомпонентной системы Ti—Si—C необходимо «сложить» термодинамические описания трех бинарных подсистем Ti—C, Ti—Si и Si—C,

добавить параметры, учитывающие взаимодействие трех компонентов в трехкомпонентных расширениях бинарных фаз, и добавить описание трехкомпонентных фаз, если таковые имеются.

Описание системы Ti—C взято из [160], термодинамическое описание системы Si—C - из [161]. Набор параметров для данной системы из [161] подходит для построения описания системы Ti—Si—C, так как базируется на данных SGTE (SGTE — Scientific Group Thermodata Europe — Европейская научная группа по термодинамическим данным) для чистых элементов [162], т.е. достаточно надежен. Описание системы Ti—Si взято из [163].

Значительное число фаз, формирующихся в трехкомпонентной системе Ti—Si—C, — унарные или бинарные. Это графит и стехиометрические фазы бинарных подсистем: TiC_x , SiC, Ti_3Si , TiSi, $TiSi_2$, Ti_5Si_4 . Но есть и такие фазы, которые являются трехкомпонентным расширением бинарных фаз: твердые растворы на основе α - и β -титана и кремния с решеткой алмаза, T2 и жидкая фаза. Кроме того, в системе Ti—Si—C образуется новая по отношению к бинарным подсистемам трехкомпонентная фаза Ti_3SiC_2 .

Для описания трехкомпонентной системы Ti—Si—C была использована термодинамическая оценка, выполненная в работах [164, 165]. Набор параметров, предложенный в этих работах, наиболее полно учитывает все имеющиеся данные по системе Ti—Si—C, и не только базируется на данных SGTE для чистых элементов [162], но и применяет описания для систем Ti—C, Si—C и Ti—Si, предложенные в работах [160, 161, 163].

Для жидкой фазы использовалась модель регулярного раствора. В твердых растворах на основе титана кремний растворяется в металлической подрешетке, а углерод — в междоузлиях. Таким образом, подрешеточная формула для этих фаз выглядит следующим образом: $(Ti, Si)_{a1} (Va, C)_{a2}$. В кремнии со структурой алмаза могут растворяться как атомы титана, так и углерода, причем оба — в подрешетке кремния, т.е. подрешеточная формула имеет вид $(Ti, Si, C)_1(Va)_1$. У карбида титана TiC_x подрешеточная формула $(Ti)_1(Va, C)_1$.

T2 отличается самым сложным характером распределения элементов по подрешеткам — ее подрешеточная формула $(Ti, Si)_2(Ti, Si)_3(Ti)_3(Va, C)_1$.

При проведении расчетов принимали, что в графите не растворяются атомы титана и кремния, поэтому для расчета свободной энергии графита использовались выражения, приведенные в публикации [163] для чистых элементов. Для стехиометрических фаз применялись подрешеточные модели, при этом предполагалось, что каждый элемент располагается только в своей подрешетке.

3.2 Результаты термодинамического моделирования

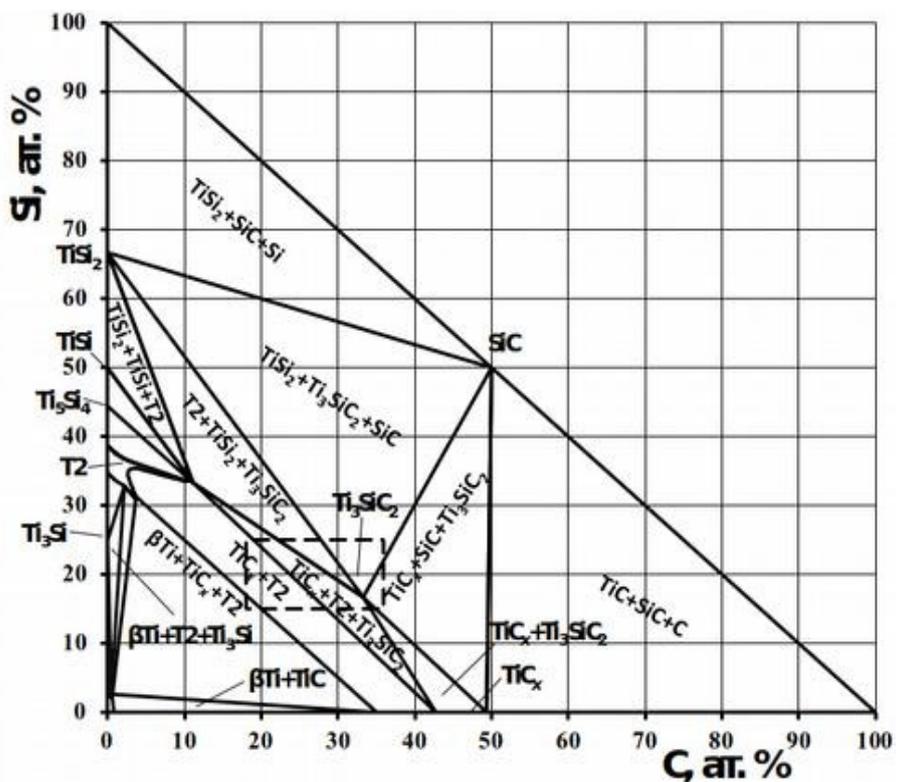
На основе приведенного в методической части термодинамического описания системы Ti–Si–C были построены сечения фазовой диаграммы Ti–Si–C для $t = 1100\div 1400$ °C. Расчетные сечения фазовых диаграмм представлены на рисунке 4, где штриховыми линиями выделена область, для которой были проведены детальные расчеты фазового равновесия. Поскольку большинство фаз, образующихся в системе Ti–Si–C, стехиометрические, то для диапазона $t = 1100\div 1400$ °C диаграммы состояния системы Ti–Si–C отличаются незначительно (по крайней мере в центре). Заметных отличий всего два: при 1100 °C может образовываться фаза Ti_3Si , а при 1200 °C – уже нет, и при 1300 и 1400 °C появляется жидкая фаза. Кроме того, для разных температур несколько различается форма сечения фазы T2. Следует также отметить, что из-за наличия в системе Ti–Si–C множества стехиометрических фаз, трехфазные области на фазовой диаграмме часто граничат не только с двухфазными, но также с трехфазными, а двухфазная область вырождена в линию между ними.

Судя по приведенным на рисунке 4 сечениям фазовых диаграмм, в зависимости от соотношения компонентов равновесному составу системы могут соответствовать двух- или трехфазные области со следующими фазами: твердый раствор на основе β -титана, TiC_x , SiC, $TiSi_2$, T2 и Ti_3SiC_2 . Если на сечения фазовых диаграмм, представленных на рисунке 4, нанести коноды, то состав и соотношение фаз можно было бы определять непосредственно по фазовой диаграмме, но такой способ несколько неудобен и ненагляден для анализа закономерностей изменения фазового состава системы. Поэтому была проведена серия расчетов, целью которой являлось исследование характера изменения

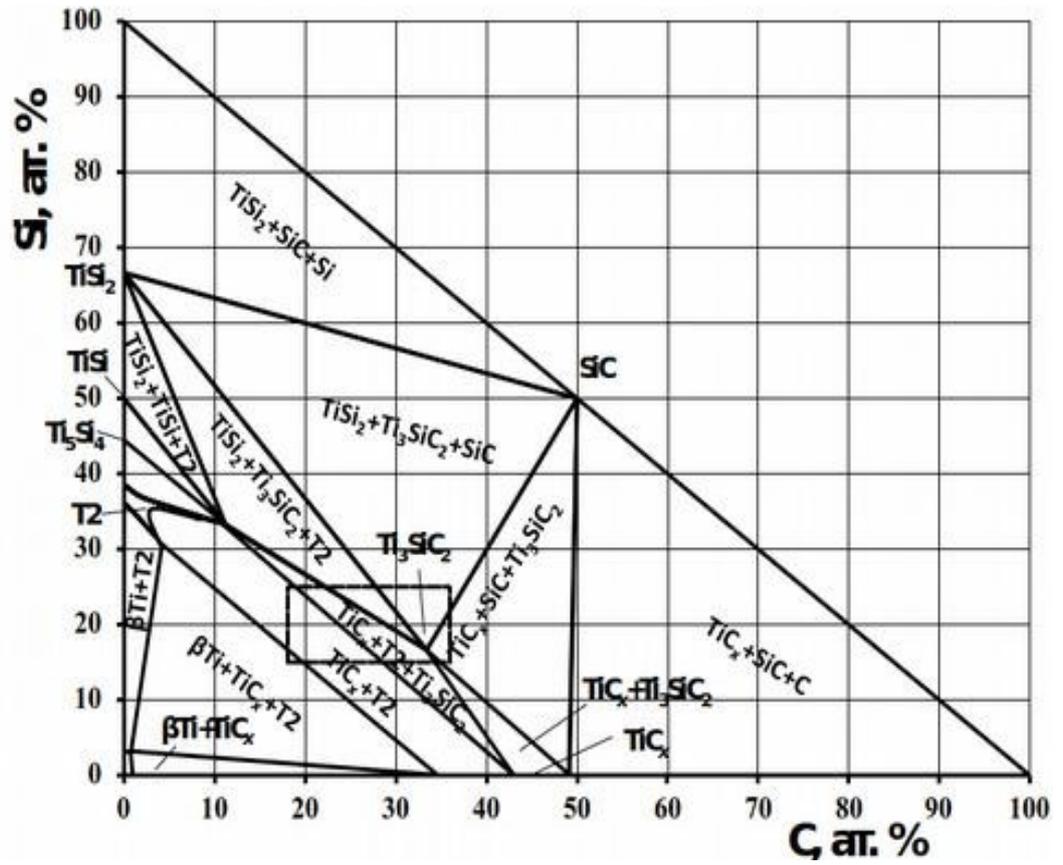
количества и состава фаз в зависимости от количества компонентов. Результаты расчетов приведены в виде трехмерных графиков на рисунках 5–11.

Результаты расчетов демонстрируют, что максимальная (100 %) доля карбосилицида титана в системе Ti–Si–C достигается при пропорции компонентов в системе, соответствующей стехиометрическому составу этой фазы: 1/2 Ti, 1/6 Si и 1/3 C. В исследованной области фазовой диаграммы для всех температур доля Ti_3SiC_2 монотонно возрастает при увеличении количеств C и Si до 33,3(3) и 16,6(6) ат.% соответственно, а при превышении указанного соотношения C и Si – убывает.

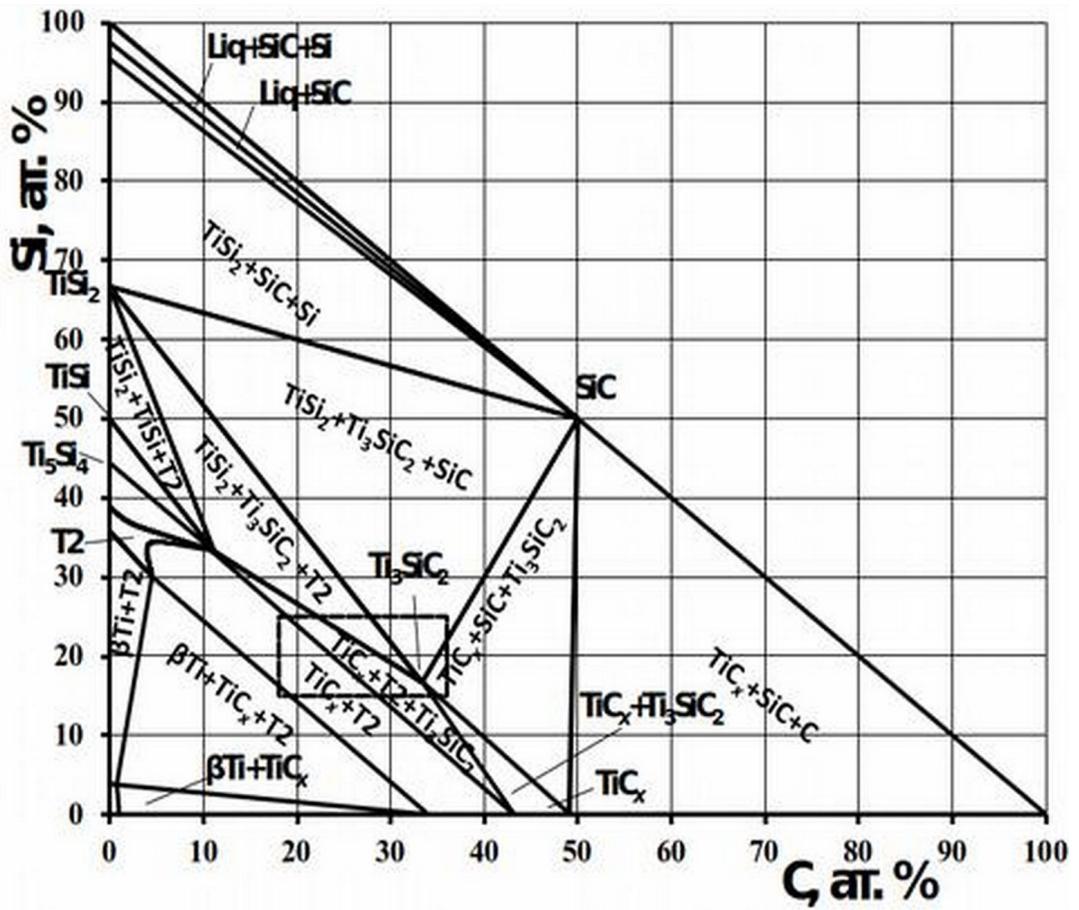
Образование карбида титана на начальной стадии взаимодействия происходит за счёт химической реакции неметаллического компонента смеси с титаном. Прямое диффузионное взаимодействие реагентов на начальном этапе процесса не реализуется. Этот результат вполне закономерен, т.к. энергия активации твердофазной химической реакции должна быть сопоставима с энергией активации поверхностной диффузии атомов реагирующих компонентов ($T \approx 0,3T_{пл}$), которая в полтора-два раза меньше, чем объемной ($T \geq 0,5T_{пл}$) [166–169].



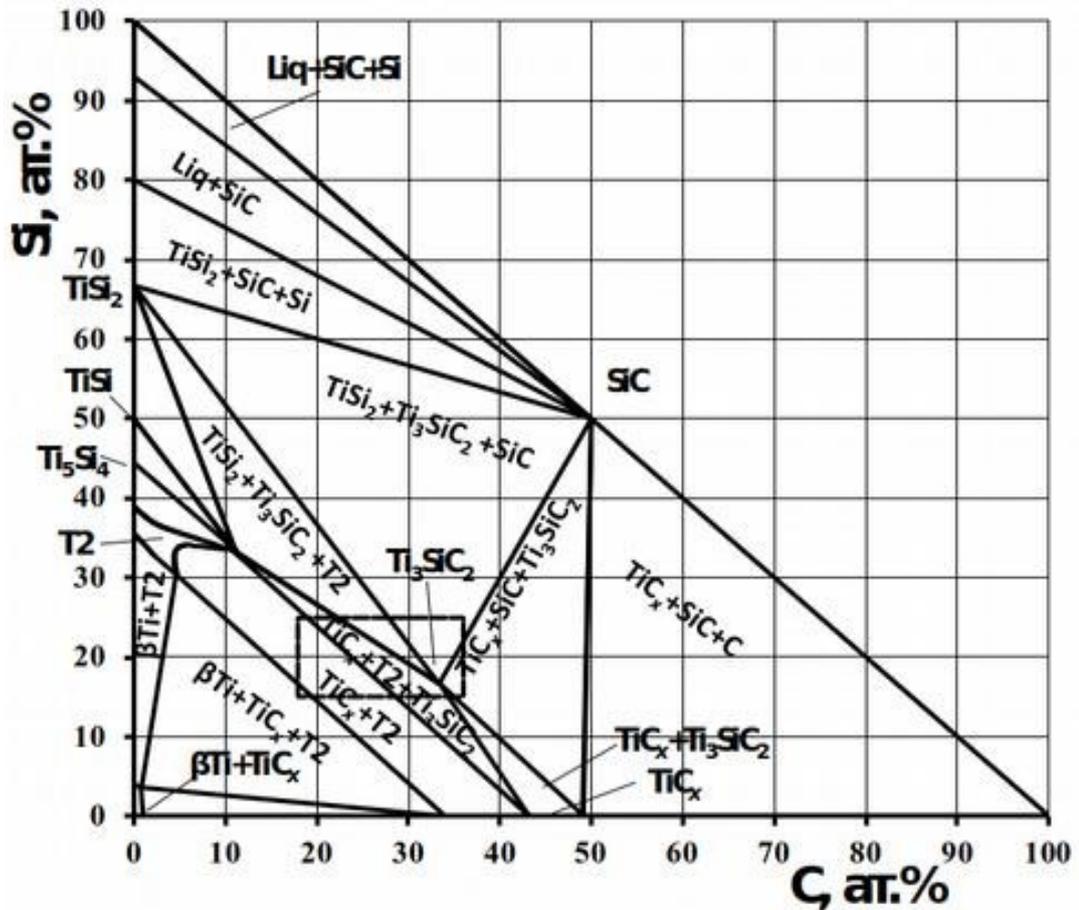
а



6



B



Г

Рисунок 4 - Расчетные фазовые диаграммы системы Ti-Si-C для температур 1100 (а), 1200 (б), 1300 (в) и 1400 (г) °С

Прямоугольником выделена область, для которой были выполнены подробные расчеты

Первичным продуктом взаимодействия ТФВ с переходными металлами IV-VI групп является фаза с минимальным в данных условиях содержанием легкого элемента.

По сечениям фазовых диаграмм (рисунок 4) и зависимости доли Ti_3SiC_2 от состава системы (рисунок 5) также видно, что в исследованной области составов системы карбосилицид титана не образуется вообще при соотношении компонентов в системе ближе к Ti-углу фазовой диаграммы от линии, проходящей от ~ 28 ат. С, 15 ат. % Si до ~19 ат. С, 25 ат. % Si.

Состав кубического карбида титана TiC_x меняется (рисунок 76). Наиболее далёким от стехиометрического состава (наименьшее x) этот карбид является в равновесии твёрдым раствором на основе β титана и T2 – здесь его состав примерно соответствует $TiC_{0,54}$ для 1100°С и $TiC_{0,5}$ для 1400°С. В двухфазной области TiC_x+T2 x возрастает в направлении к трёхфазной области TiC_x+T2+

Ti_3SiC_2 , в которой остаётся постоянным, равным ~ 0.75 для $1100^\circ C$ и ~ 0.77 для $1400^\circ C$. В двухфазной области $TiC_x + Ti_3SiC_2$ состав TiC_x опять стремится к полностью стехиометрическому TiC в направлении к трёхфазной области $TiC_x + Ti_3SiC_2 + SiC$, где x достигает наибольшего значения – ~ 0.97 для $1100^\circ C$ и ~ 0.96 для $1400^\circ C$.

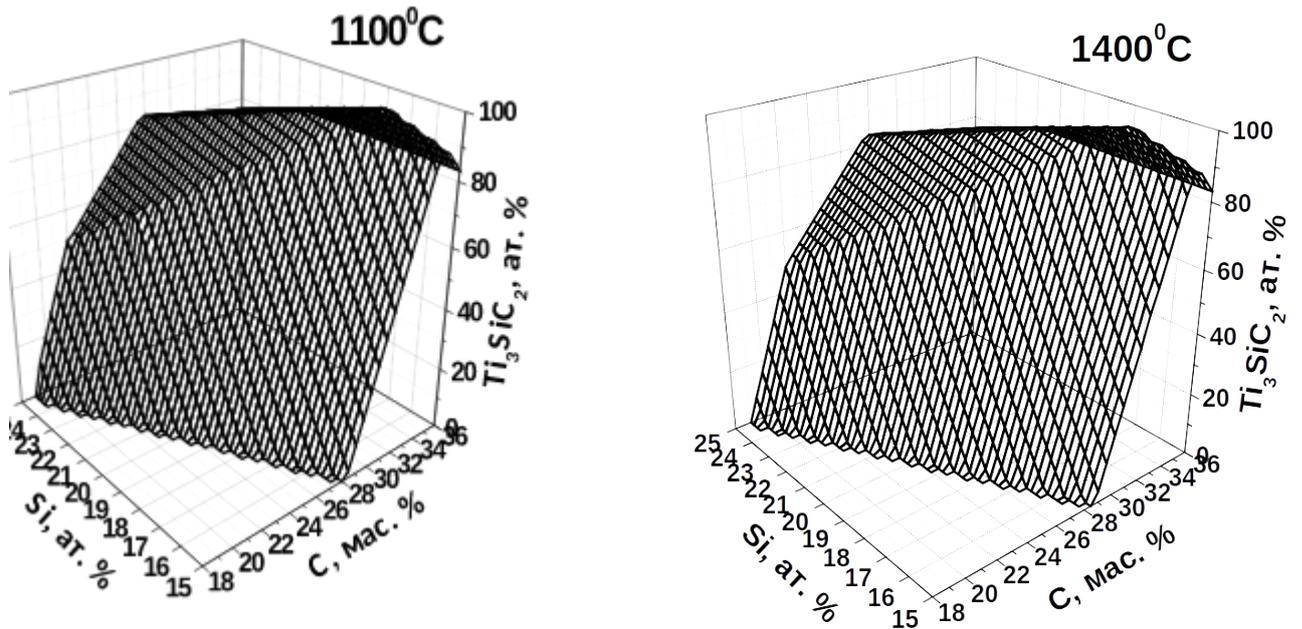


Рисунок 5 - Зависимость доли фазы Ti_3SiC_2 от состава системы

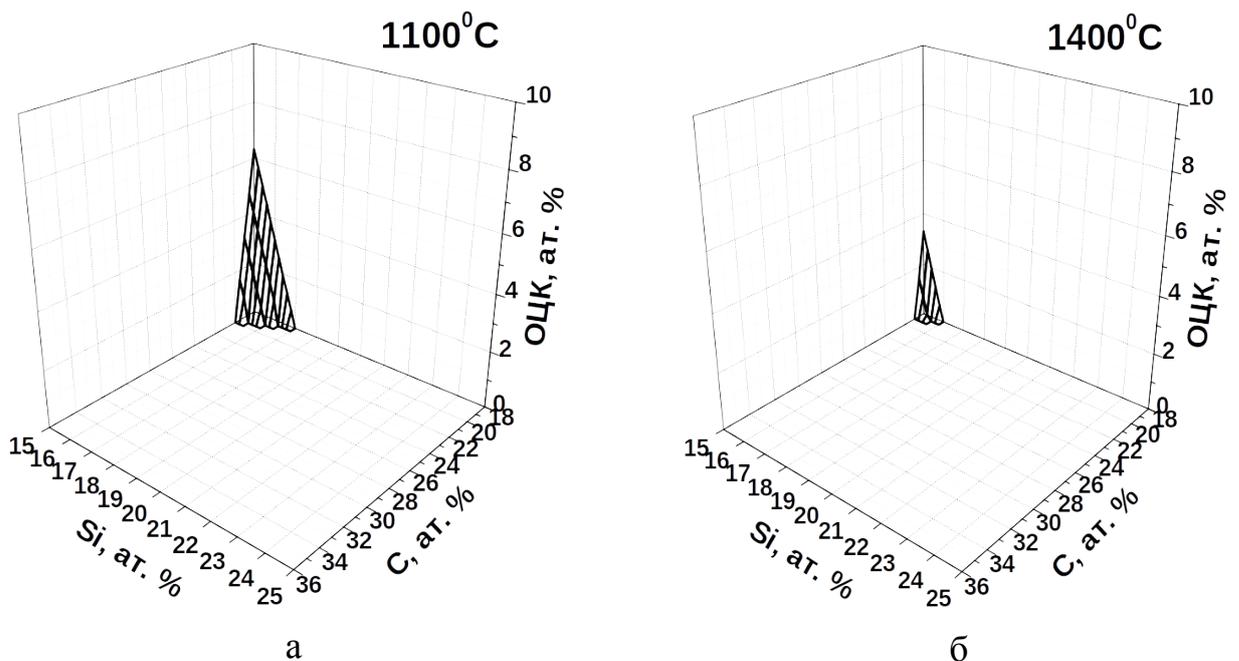


Рисунок 6 - Зависимость доли твёрдого раствора на основе β титана от состава системы: а — $1100^\circ C$, б — $1400^\circ C$

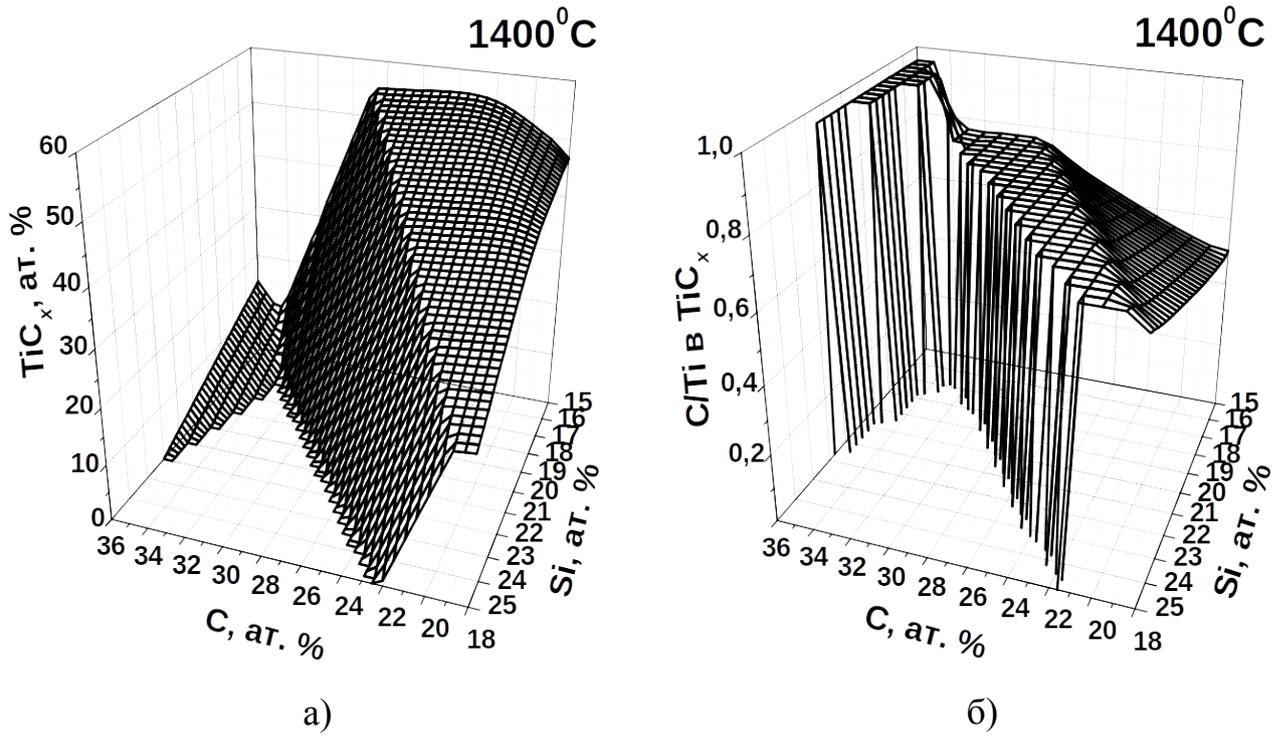


Рисунок 7 - Зависимость доли(а) и состава (б) фазы TiC_x от состава системы

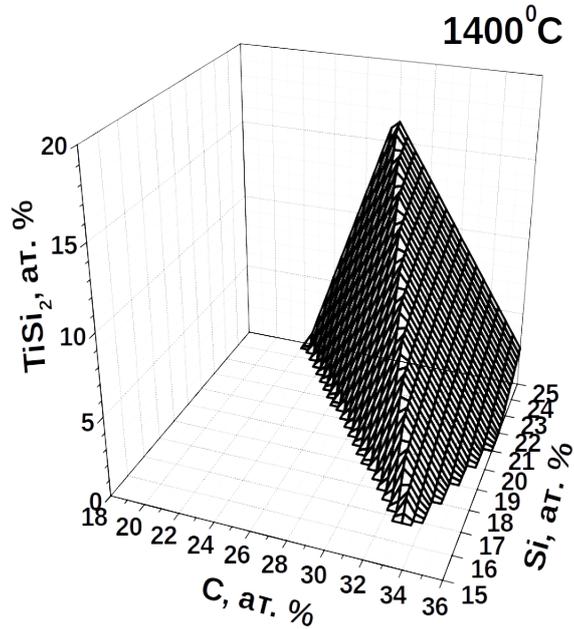


Рисунок 8 - Зависимость доли фазы $TiSi_2$ от состава системы

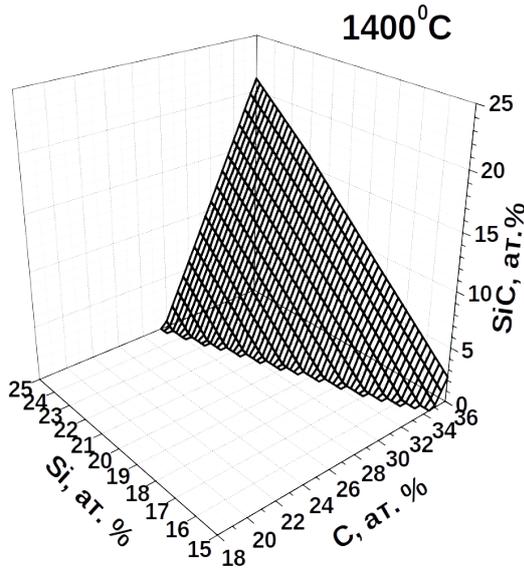


Рисунок 9 - Зависимость доли фазы SiC от состава системы

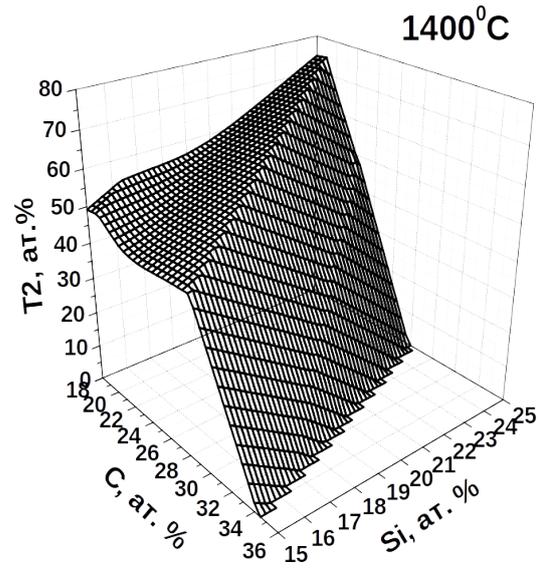
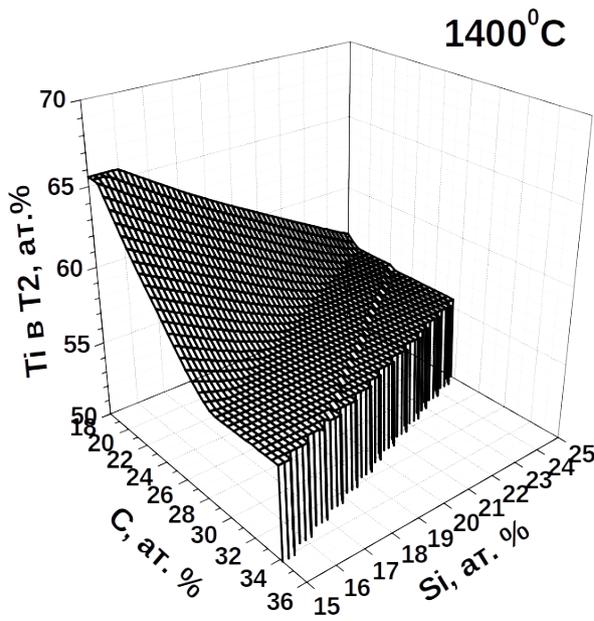
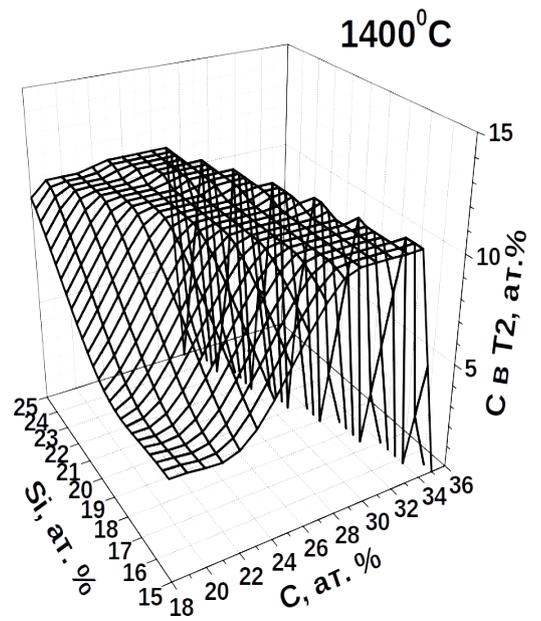


Рисунок 10 - Зависимость доли фазы T2 от состава системы



а



б

Рисунок 11 - Зависимость количества Ti (а) и C (б) в фазе T2 от состава системы

Кроме TiC_x в исследованном диапазоне составов также может изменяться соотношение элементов в фазе T2 (рисунок 11). Больше всего титана (~65 ат. %) и меньше всего углерода – ~ от 3.7 при 1100°C до 4,6 ат. % при 1400°C в трёхфазной области ОЦК+T2+ TiC_x . Затем по направлению от Ti-угла фазовой диаграммы в двухфазной области T2+ TiC_x доля титана уменьшается до ~56 ат. % при 1100°C и ~55.8 при 1400°C, а углерода возрастает до ~ 10.6 ат. % при 1100°C и ~ 10.8 ат. %

при 1400°C. Это соотношение остаётся постоянным в трёхфазной области $T_2+TiC_x+Ti_3SiC_2$ и ещё раз изменяется в том же направлении при переходе через двухфазную область $T_2+Ti_3SiC_2$ к трёхфазной $T_2+TiSi_2+Ti_3SiC_2$, в которой составляет ~55.6 ат. % Ti, и ~ 11.1 ат. % C для всех температур. Остальные фазы (кроме ОЦК) не меняют свой состав.

Как следует из результатов термодинамического моделирования системы Ti—Si—C, основной фазой при мольном соотношении исходных компонентов $3Ti + 1,25SiC + 0,75C$ является карбосилицид титана.

В системе Ti—Si—C при соотношении $Ti : Si : C = 3 : 1,25 : 2$ могут образовываться фазы $TiSi_2$ (~5 %) и SiC (~2 %).

Результаты термодинамического моделирования говорят об отсутствии влияния температуры на равновесную долю карбосилицида титана в системе вблизи соотношения $Ti : Si : C = 3 : 1 : 2$.

Резюме: Моделированием установлено, что фаза карбосилицида титана присутствует в полигоне с координатами узлов (Ti — 67 % Si), (50 % Si — 50 % C), (Ti — 34 % Si — 11 % C), (Ti — 43 % C), (Ti — 49 % C). Помимо Ti_3SiC_2 присутствуют фазы $TiSi_2$, SiC , T_2 , TiC . Максимальная (100 %) доля карбосилицида титана в системе Ti—Si—C достигается в узкой области составов при пропорции компонентов в системе, соответствующей стехиометрическому составу этой фазы: $\frac{1}{2}$ Ti, $\frac{1}{6}$ Si и $\frac{1}{3}$ C. В исследованной области фазовой диаграммы для всех температур доля Ti_3SiC_2 монотонно возрастает при увеличении количеств C и Si до 33,3(3) и 16,6(6) ат.% соответственно, а при превышении указанного соотношения C и Si — убывает.

Результаты, представленные в главе 3, опубликованы в [170].

4 Влияние механоактивации на фазовый состав и порошковых композиций для синтеза композиционного материала на основе карбосилицида титана

4.1 Расчёт энергонасыщенности механоактивации

Термодинамические расчеты фазовых состояний в системе «титан-кремний-углерод» показали реакционное взаимодействие в системе «титан-кремний-углерод». Они учитывают температуру, однако, дисперсность и гомогенность реакционной смеси должны вносить коррективы в скорость реакции, связанные с площадью контакта реагентов. Особенно важны характеристики смеси для получения карбосилицида титана, область существования которого на диаграмме существенно ограничена и практически достигнуть 100% содержания карбосилицида титана традиционными методами порошковой металлургии не представляется возможным. Механоактивация позволяет повысить степень дисперсности и гомогенности порошковой композиции за счёт хорошего перемешивания компонентов и образования композиционных частиц. Кроме того, механоактивация повышает удельную поверхность порошковой шихты, которая, наряду с высокой дефектностью кристаллической решётки способствует активации спекания из-за большей диффузионной подвижности атомов в участках структуры с низкой упорядоченностью [171]. Как показано в [169] наличие дислокаций вызывает пластическую деформацию в материале, пропорциональную плотности дислокаций.

Метод МА позволяет получать композиционные порошки с равномерным распределением легирующих элементов, находящиеся в высоконерновесном состоянии. Кроме того, имеется возможность изменять режимы МА (продолжительность, энергонасыщенность, рабочую среду) для получения новых материалов.

Энергонасыщенность механоактивации в планетарной мельнице оценивали, исходя из предположения, что мелющие шары абсолютно упругие и кинетическая энергия движения мелющих шаров полностью передаётся частицам обрабатываемого материала. Тогда можно записать уравнение энергетического баланса:

$$m \cdot \varepsilon = \frac{M \cdot V_{отн}^2}{2} \quad (4.1),$$

где m – масса обрабатываемого материала;

M – масса мелющих шаров;

$V_{отн}$ – относительная скорость столкновения мелющих шаров;

ε – удельная энергия, подводимая к обрабатываемому материалу.

Для шаров, находящихся в планетарной мельнице, относительная скорость движения вычисляется исходя из суммы угловых скоростей вращения барабана и водила мельницы:

$$V_{отн} = 2 \cdot (\omega_1 + \omega_2) \cdot R \quad (4.2),$$

где ω_1, ω_2 - угловые скорости вращения барабана и водила мельницы;

R – радиус вращения кюветы.

Тогда удельная энергия, передаваемая обрабатываемому материалу, равняется:

$$\varepsilon = 2 \cdot M \cdot (\omega_1 + \omega_2)^2 / m \quad (4.3).$$

Для скоростей вращения мельницы, используемых нами при механоактивации, энергонасыщенность представлена в таблице 6

Таблица 6 - Энергонасыщенность МА в планетарной мельнице «САНД»

Частота вращения барабана мельницы, мин ⁻¹	Относительная скорость мелющих шаров, м/с	Энергонасыщенность ε , Дж/кг
240	3,69	408
280	4,30	555
320	4,92	725
360	5,53	917

4.2 Исследование механоактивации композиции Ti - SiC - C

При анализе литературы было выяснено, что для синтеза Ti_3SiC_2 можно использовать как элементарные компоненты (титан, кремний, углерод), так и бинарные соединения (SiC, TiC). Кроме того, в [172] указывается, что при синтезе методом реакционного спекания из титана, карбида кремния и углерода любое отклонение содержания углерода в смеси приводит к уменьшению содержания Ti_3SiC_2 и появлению примесных фаз (TiC – при избытке углерода, $TiSi_2$ – при недостатке) [75]. Кремний в свободном виде обладает большей степенью летучести в вакууме, нежели карбид кремния, что приведёт при последующей термической обработке механосинтезированной смеси к дефициту атомов кремния и образованию фазы TiC вместо Ti_3SiC_2 . Поэтому использование чистого кремния нецелесообразно. Таким образом, для исследования процессов МА были выбраны титан, карбид кремния и углерод.

Для исследования процессов измельчения и механоактивации шихты $3 Ti + 1,25 SiC + 0,75 C$ использовали порошок титана различных марок: гидридно-кальциевого восстановления фракции < 125 мкм и измельченную титановую губку (МАТГ) фракции от 40 до 63 мкм. Кроме разного размера частиц эти порошки имеют разный уровень напряжений (дефектность) кристаллической решётки, что должно влиять на процесс измельчения и образования химических соединений. Действительно, при проведении МА было установлено, что удельная поверхность состава на основе МАТГ становится меньше, чем у состава на основе ТПП-7 при одинаковых продолжительности и энергонасыщенности МА (таблица 7 - 8, рисунок 12). Это означает, что в шихте на основе МАТГ раньше образуются конгломераты, представляющие собой композиционные частицы, состоящие из различных фаз.

Удельная поверхность исходной шихты составляет $2,2$ м²/г для обоих составов. На начальном этапе МА удельная поверхность резко увеличивается до $10 - 12$ м²/г, так как происходит размол компонентов шихты. Этот процесс продолжается в течение 1 часа. С увеличением продолжительности механоактивации удельная поверхность порошковой композиции уменьшается.

Данный факт свидетельствует о конгломерировании и образовании композиционных частиц.

Средние диаметры частиц материала на основе шихты $3 \text{ Ti} + 1,25 \text{ SiC} + 0,75 \text{ C}$ после МА при различной энергонасыщенности представлены в таблице 7.

Средние диаметры частиц материала на основе шихты $3 \text{ Ti} + 1,25 \text{ SiC} + 0,75 \text{ C}$ после механосинтеза при различной энергонасыщенности представлены в таблице 9.

Гранулометрический анализ показал, что в течение первого часа МА происходит значительное измельчение частиц и основная их часть переходит из класса 80 – 100 мкм в класс 2 – 5 мкм. Нужно отметить, что при данных параметрах механоактивации и продолжительности более 3-х часов, средний диаметр частиц не зависит от продолжительности и энергонасыщенности МА. Это свидетельствует о переходе процессов измельчения и конгломерации частиц в стационарный режим.

Таблица 7 - Удельная поверхность МА шихты на основе ТПП-7

Энергонасыщенность, Дж/кг	408	555	725
Время МА, час	Удельная поверхность, г/см ³		
0	2,2		
1	-	-	10,1
3	7,6	3,9	5,2
6	5,6	4,3	1,2
9	4,7	4,3	4,4

Таблица 8 - Удельная поверхность МА шихты на основе МАТГ

Энергонасыщенность, Дж/кг	408	555	725	917
Время МА, час	Удельная поверхность, г/см ³			
0	2,2			
3	4,0	3,6	4,2	6,8
6	2,3	3,0	4,0	3,1
9	2,2	2,3	5,1	3,0

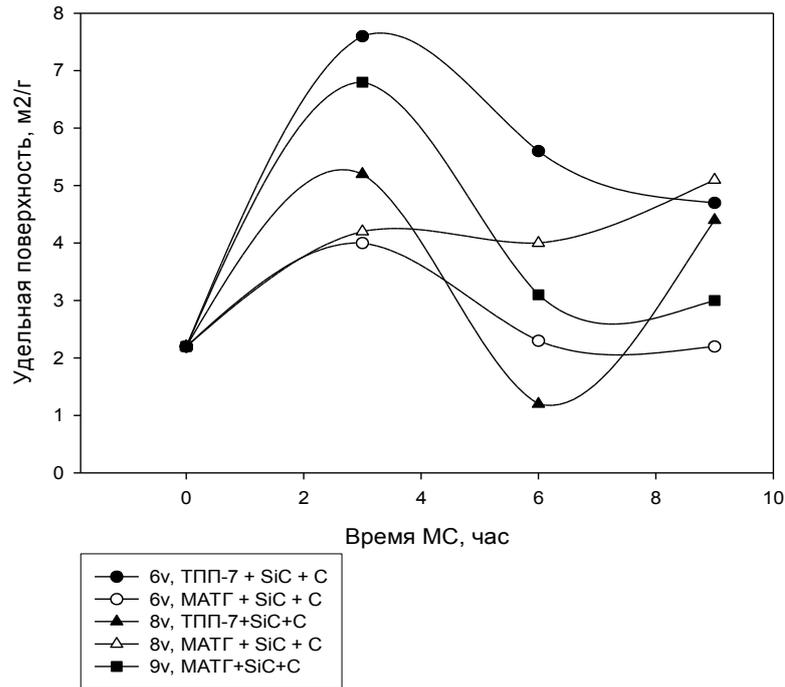


Рисунок 12 - Зависимость удельной поверхности МА композиции с различными порошками титана от продолжительности и энергонасыщенности МА 555 (6v), 725 (8v), 917(9v) Дж/кг

Таблица 9 - Средний диаметр частиц после МА состава с титаном ТПП-7

Энергонасыщенность, Дж/кг	408	725
Время механоактивации, ч	<d>, мкм	
1,5	3,44	3,12
3	2,42	3,2
6	2,6	3,05
9	3,22	3,5

В дальнейшем наблюдается некоторое увеличение среднего диаметра, который устанавливается на определённом уровне, не зависящем от энергонасыщенности и продолжительности МА.

Таким образом, уже на начальной стадии МА (ранее 1,5 часов) происходит значительное измельчение компонентов (исходный средний размер частиц титана 125 мкм для титана марки ТПП-7 и 60 мкм для измельченной титановой губки), и в дальнейшем размер частиц остаётся практически постоянным, что говорит об

одновременном протекании процессов измельчения и образования конгломератов. Основной объём частиц находится в классе частиц до 2 мкм. Согласно измерениям удельной поверхности эквивалентный диаметр частиц значительно меньше этого значения.

Из зависимости на рисунке 13 видно, что процесс размола и образования композиционных частиц ускоряется при увеличении скорости вращения мельницы: максимум удельной поверхности сдвигается в сторону уменьшения времени механоактивации.

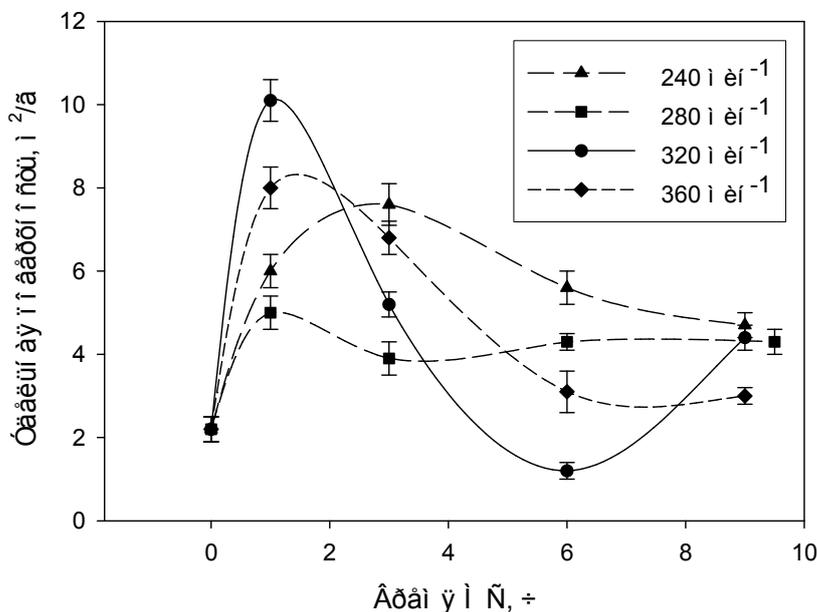
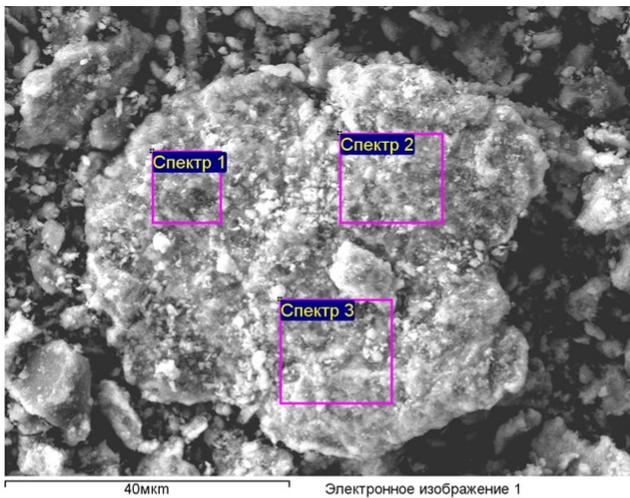


Рисунок 13 - Зависимость удельной поверхности композиции на основе порошка титана ТПП-7 от продолжительности и энергонасыщенности МА

Так, гранулометрический анализ МА материала на основе шихты $3 \text{ Ti} + 1,25 \text{ SiC} + 0,75 \text{ C}$ показал, что содержание частиц до 5 мкм при МА в течение 9 часов на скорости 280 мин^{-1} составляет для материала на основе порошка ТПП-7 65 %, для материала на основе МАТГ – 67 %. Таким образом, полученная порошковая композиция характеризуется дисперсным гранулометрическим составом и развитой поверхностью.

Каждая частица материала состоит из ещё более дисперсных зёрен, так как она является результатом многократного «сваривания» и разрушения других

частиц, рисунок 14. Из элементного анализа следует, что концентрации элементов соответствуют таким соединениям как Ti_3SiC_2 , TiC_x , SiC , Ti_xSi_x .



№ спектра	Содержание элементов, вес.%		
	Ti	Si	C
1	65.30	13.31	21.38
2	77.42	5.74	16.84
3	75.41	5.79	18.80

Рисунок 14 – СЭМ-изображение и элементный состав композиционной частицы после МА смеси $3Ti+1.25SiC+0.75C$ в течение 3 ч

О субмикроструктурном строении частиц свидетельствует и рентгеноструктурный анализ. На рентгенограммах МА композиций наблюдается значительный уровень фона, часто составляющий более 50 % от интенсивности линий фаз (рисунки 15, 16) и физическое уширение линий.

На начальном этапе МА (при увеличении удельной поверхности от исходной до максимальной) образования новых фаз не наблюдается – на рентгенограммах присутствуют только линии титана и карбида кремния (рисунок 15).

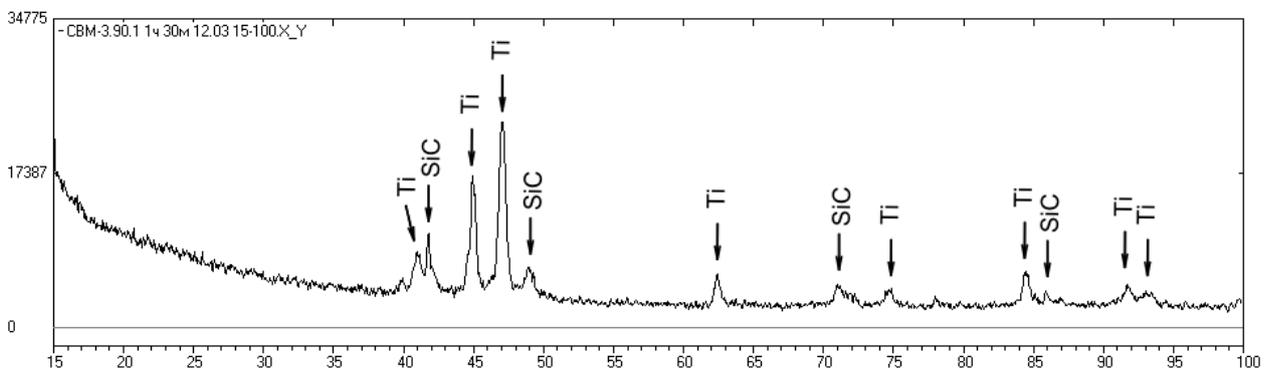


Рисунок 15 - Рентгенограмма порошкового материала $3Ti + 1,25SiC + 0,75C$ после 1,5 ч МА при частоте вращения мельницы 320 мин^{-1}

В дальнейшем, в результате активации поверхности частиц, воздействия локальных импульсов температуры и давления, происходит образование новых фаз - карбида и карбосилицида титана (рисунок 16).

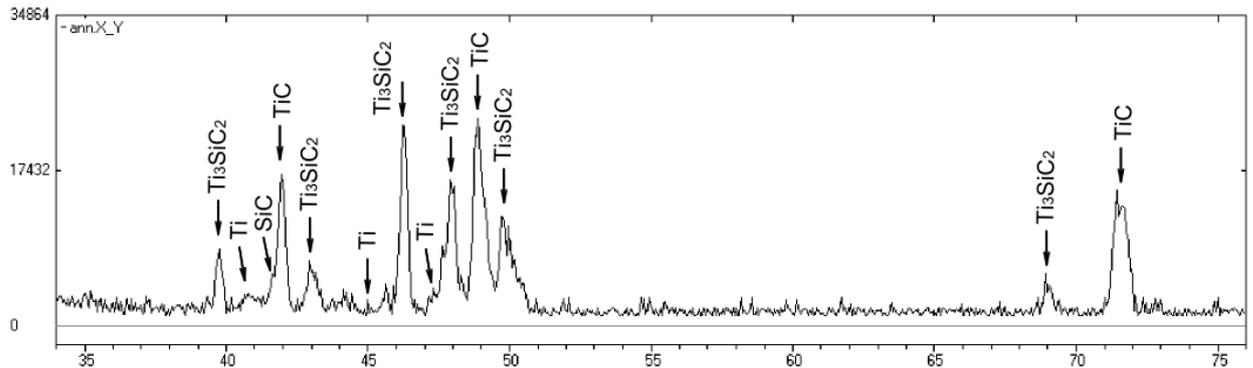


Рисунок 16 - Рентгенограмма порошковой композиции $3\text{Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75\text{C}$ после 3 ч МА при частоте вращения мельницы 320 мин^{-1}

Измерение температуры кювет снаружи при МА показывает, что в интервале времени 2 – 3 часа между компонентами происходит кратковременная экзотермическая реакция, в результате которой образуются карбид и карбосилицид титана. Основная часть титана реагирует с карбидом кремния и углеродом на протяжении 5 – 15 мин, что говорит о её лавинообразном протекании. Момент начала реакции сильно зависит от режима проведения МА, т.е. соотношения интервалов МА и охлаждения, а также от уровня вакуума в реакционном объёме – при попадании в кюветы воздуха синтез замедляется, и реакция образования может протекать в более поздние моменты МА. Замедление реакции можно связать с пассивацией поверхности частиц кислородом.

После 3 часов МА удельная поверхность смесей значительно уменьшается, что можно ассоциировать с реакциями образования новых соединений, сваривания частиц при повышении температуры в процессе реакций, в результате чего уменьшается поверхностная энергия и свободная энергия системы. На рентгенограмме присутствуют линии карбида, карбосилицида титана, а также линии титана и карбида кремния (рисунок 16).

При дальнейшем высокоэнергетическом воздействии на систему происходит распад ранее образовавшегося карбосилицида титана и образование карбида титана, преимущественно по механизму, описанному в [52]. По мере накопления

в кристаллической решётке карбосилицида титана дефектов происходит замена атомов кремния на атомы углерода и образование сильно сдвойникованной структуры TiC. Раздвойникование путем поворота вокруг оси приводит к образованию TiC. Таким образом, зависимость содержания карбосилицида титана от времени МА обладает экстремумом, и существует оптимальная продолжительность МА, способствующая образованию максимального количества карбосилицида титана.

Рентгенофазовый анализ механосинтезированных композиций показывает, что реакция образования карбосилицида титана начинает протекать при энергонасыщенности больше 550 Дж/кг. При частоте вращения барабана мельницы менее 280 мин⁻¹ образования карбосилицида не происходит, так как энергия, передающаяся от мелющих тел частицам шихты меньше энергии активации реакции синтеза (рисунок 17).

При увеличении частоты вращения барабана мельницы начинает протекать синтез карбосилицида с тем большей скоростью, чем выше частота вращения. На рентгенограмме смеси после 6 часов МА при частоте вращения барабана 280 мин⁻¹ присутствуют линии фазы карбосилицида титана (количество фазы около 10%), а также фазы титана и карбида титана.

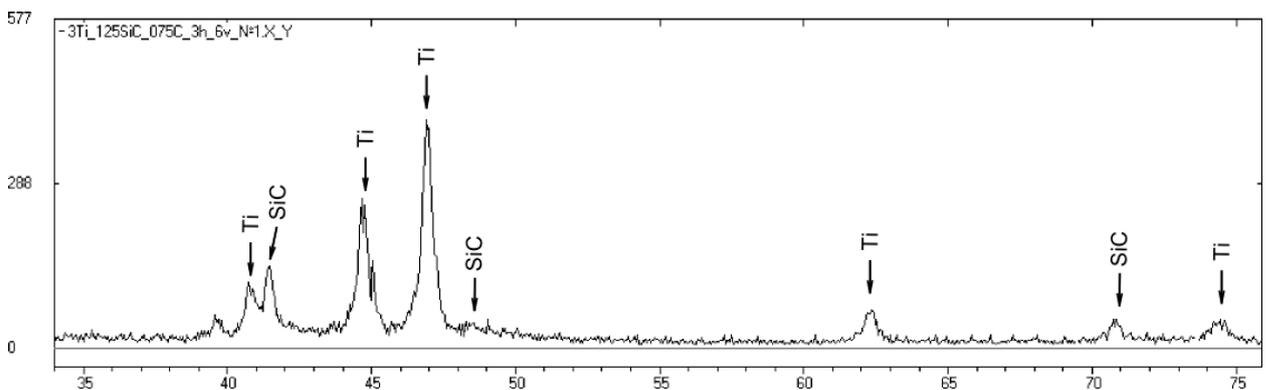


Рисунок 17 - Рентгенограмма порошковой композиции $3\text{Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75\text{C}$ после 3 ч МА при частоте вращения мельницы 240 мин⁻¹

При увеличении энергонасыщенности до 917 Дж/кг образование карбида и карбосилицида титана отмечается уже при 1,5 часах механосинтеза, а при увеличении продолжительности наблюдается образование значительного количества карбосилицида титана. После проведения отжига МА шихты для

снятия напряжений кристаллической решётки, линии чистого титана на рентгенограмме отсутствуют, а содержание карбосилицида титана соответствует 30 %. Кроме того, практически отсутствуют линии карбида кремния (таблица 10).

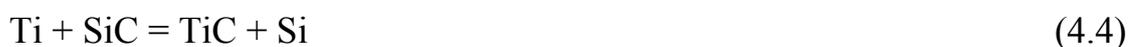
Таблица 10 - Зависимость фазового состава от энергонасыщенности МА при продолжительности обработки 3 ч композиции $3\text{Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75\text{C}$

Энергонасыщенность, Дж/кг	Наличие фаз			
	Ti	SiC	TiC	Ti ₃ SiC ₂
240	+	+	-	-
280	+	+	+	+
320	+	-	+	+
360	-	-	+	+

Экспериментально установлено, что при частоте вращения более 330 мин^{-1} происходит интенсивный разогрев шихты и её налипание на стенки кюветы, что препятствует механоактивации из-за неравномерного распределения шихты по объёму кюветы.

Таким образом, оптимальной частотой вращения барабана мельницы является $240 - 320 \text{ мин}^{-1}$ при механоактивации в течение 20 - 30 мин и охлаждении в течение 1 часа. Прерывистый режим обработки необходим для отвода тепловой энергии от обрабатываемого материала.

При исследовании механосинтеза смеси порошков титана, карбида кремния и углерода установлено, что происходит образование карбосилицида титана по следующим химическим реакциям:



Из приведённых химических реакций следует, что количество титана лимитирует количество образующегося карбосилицида титана, так как при отсутствии свободного титана невозможно протекание реакции (4.1),

необходимой для появления атомов кремния, и реакций (4.2) и (4.5), необходимых для появления силицидов титана, участвующих в последующих реакциях синтеза Ti_3SiC_2 . Это следует также и из проведённых опытов синтеза Ti_3SiC_2 механоактивацией и последующим горячим прессованием – при использовании в качестве исходного компонента карбида титана в образце всегда остаётся некоторое количество карбида.

Для проведения синтеза тернарной фазы Ti_3SiC_2 следует использовать смесь титана, карбида кремния и углерода, так как они способствуют протеканию химической реакции синтеза за счёт невысокой энергии разложения химической связи Si – C, тогда как при использовании карбида титана его разложение и образование свободного титана является термодинамически невыгодным.

Таким образом, процесс механоактивации можно условно разделить на три стадии. Первая стадия - измельчение исходных компонентов. Результатом является увеличение дисперсности материала и рост удельной поверхности. Вторая стадия – взаимодействие между различными компонентами смеси. При этом частицы более твёрдого материала внедряются в частицы относительно более пластичного, образуя конгломераты и композиционные частицы. При этом удельная поверхность порошка уменьшается. Третьей стадией является размол образовавшихся композиционных частиц. В итоге процесс выходит на режим насыщения, когда количество образующихся и размолотых частиц равно. Все три стадии могут происходить параллельно с различной степенью интенсивности в зависимости от интенсивности подвода энергии.

Резюме: Исследование изменения удельной поверхности и фазового состава при механоактивации показали, что при энергонасыщенности 555 Дж/кг начинает протекать реакция синтеза карбосилицида титана из исходных компонентов (Ti, SiC, C). Количество образовавшегося карбосилицида титана зависит от энергонасыщенности и продолжительности механоактивации: с увеличением этих параметров до некоторого значения доля фазы Ti_3SiC_2 растёт. После превышения оптимальных продолжительности и энергонасыщенности содержание Ti_3SiC_2 начинает снижаться, а доля TiC расти. Также необходимо учитывать технологические ограничения: слишком интенсивный подвод энергии приводит к

разогреву и конгломерации шихты, что препятствует механоактивации. Оптимальными параметрами механоактивации, позволяющими достичь высокой степени перемешивания компонентов и значительного уровня микроискажений, являются 725 Дж/кг, 3 ч.

Как показано далее, механоактивированная шихта отличается кинетикой консолидации, что позволяет достичь низкой пористости при спекании. Также, за счёт более однородного распределения компонентов, увеличивается количество целевой фазы карбосилицида титана и равномерность структуры после синтеза.

4.3 Исследование механоактивации порошковой смеси для синтеза композиционного материала на основе карбосилицида титана модифицированного оксидом алюминия и циркония

Для исследований влияния добавок оксида алюминия на синтез и свойства КМ получены образцы следующих составов:

A0	Ti-25 мас.%SiC-4.5 мас.%C
A5	Ti-25 мас.%SiC-4.5 мас.%C - 5 масс.% Al ₂ O ₃
A10	Ti-25 мас.%SiC-4.5 мас.%C - 10 масс.% Al ₂ O ₃

Установлено, что добавление α -модификации механоактивированного оксида алюминия (фракция менее 0,3 мкм) на стадии МА в значительной степени влияет на образование новых фаз.

Механоактивированные порошки оксида циркония (фракция менее 300 нм) также оказывают влияние на протекание твердофазных реакций при МА. При введении в смесь титана, карбида кремния и углерода, оксид циркония препятствует образованию карбосилицида титана в процессе МА в большей степени, чем оксид алюминия.

Исследование размеров областей когерентного рассеяния при МА составов $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+0,75\text{C}+5\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+0,75\text{C}+5\% \text{ ZrO}_2$ показывает, что происходит их уменьшение с увеличением времени МА, рисунок 18. Исходный размер ОКР составляет 50 и 45 нм для материалов с оксидом алюминия и циркония соответственно, при увеличении времени механосинтеза происходит

уменьшение размеров ОКР до 10 нм при 6 ч МА, причём кривая изменения размеров ОКР имеет перегиб при времени МА 1,5-3,5 ч.

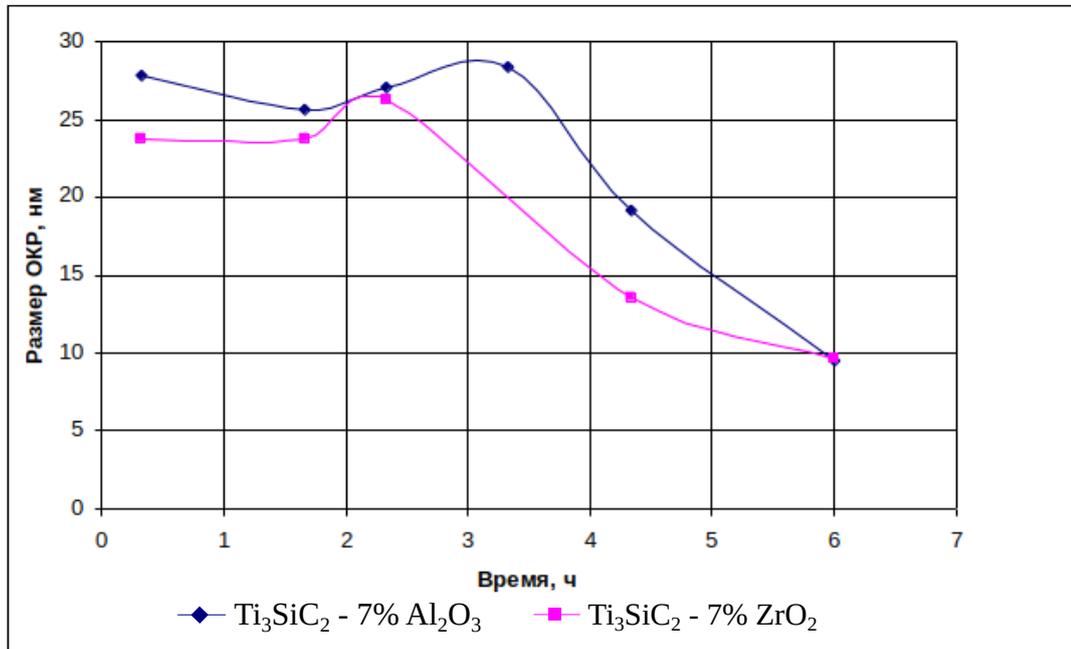


Рисунок 18 - Изменение размеров ОКР при механосинтезе до 6 ч

После 3 ч МА наблюдается более чем двукратное снижение размеров ОКР. Это связано с накоплением дефектов кристаллического строения в структуре материала и уменьшения размеров субзерен.

Анализ удельной поверхности порошковых смесей А5 и А10 до и после механоактивации показал, что в процессе МА происходит интенсивное измельчение в первую очередь хрупких компонентов шихты и незначительное дробление пластичных частиц титана. Поэтому изменение удельной поверхности обусловлено в первую очередь мелкой фракцией карбида кремния и измельчением титановых частиц (таблица 11).

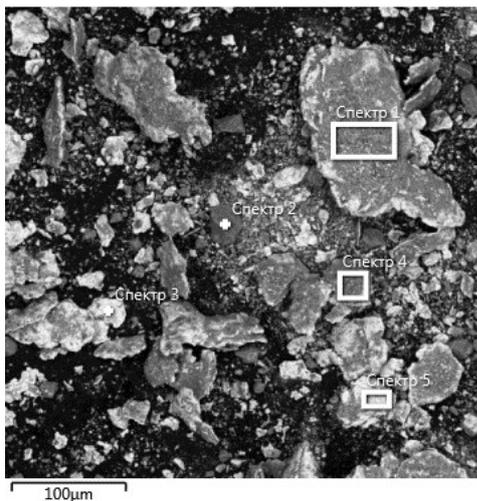
Таблица 11 – Зависимость удельной поверхности смесей А5 и А10 от продолжительности механоактивации

Время МА t , мин	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	
	А5	А10
0.5	6.75±0.16	9.97±0.01
1.0	10.96±0.29	11.44±0.73
2.0	10.28±0.19	11.68±0.16
3.0	12.6±0.08	11.75±0.32

Анализ состава порошков после различного времени обработки в мельнице показал, что при МА смесей формируются композиционные частицы, представляющие собой титановую матрицу с внедренными более мелкими частицами карбида кремния и оксида алюминия (рисунок 19).

На СЭМ-изображениях хорошо различимы внедренные в титановую матрицу частицы карбида кремния размером порядка 1-2 мкм и оксида алюминия размером менее 100 нм. С увеличением продолжительности МА морфология частиц титана претерпевает наиболее существенные изменения, они приобретают чешуйчатую форму диаметром порядка 20 мкм и толщиной 2-6 мкм.

Наблюдаемое формоизменение титановых частиц обусловлено многократной пластической деформацией при МА, внедрением в них частиц SiC и Al₂O₃. При этом очевидно, что с ростом продолжительности обработки происходит измельчение уже композиционных частиц до 2-3 мкм.



Номер спектра	C	O	Al	Si	Ti
1	19.52	20.13	9.40	17.78	33.18
2	43.04	8.53	1.44	42.86	4.13
3	32.92	6.67	1.44	0.81	58.16
4	25.22	25.71	8.79	13.68	26.60

Рисунок 19 – СЭМ изображение и элементный состав смесей А5 после механоактивации в течение 3 ч

Для корректной интерпретации изображений, полученных с помощью СЭМ и результатов спектрального энергодисперсионного анализа, необходимо учитывать условия, при которых они получены. В первую очередь следует обратить внимание на величину области взаимодействия первичных электронов с анализируемым веществом. Для расчета величины пробега электрона или по-другому, определения глубины зоны генерации использовали формулу Канауа-Окаюта [152]:

$$r = 2.76 \cdot 10^{-2} \frac{A \cdot E_0^{1.67}}{\rho \cdot Z^{0.89}}, \quad (4.9)$$

где A – средняя атомная масса; E_0 – энергия электрона возбуждения; χ – плотность материала; Z – средний атомный номер материала. Величина пробега электрона в образце пропорциональна начальной энергии, обратно пропорциональна плотности, слабо зависит от атомного номера, поэтому произведение пройденного пути на плотность примерно постоянно для всех элементов при данной энергии E_0 . В соответствии с формулой (4.9) рассчитана глубина пробега электрона при ускоряющем напряжении 20 кВ (таблица 12).

Полнопрофильный анализ рентгеновских дифрактограмм смесей указывает на одинаковый характер уменьшения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). По мере увеличения продолжительности МА наиболее интенсивное измельчение наблюдается до 30 мин, а далее величина ОКР остается практически неизменной как для смеси А5, так и для А10. При этом величина микроискажений da/a также значительно увеличивается при 30 мин МА, а далее остается практически постоянной (рисунок 20). При анализе фазового состава смесей необходимо учитывать глубину анализа. При использовании излучения $\lambda_{Cu} = 0.154$ нм с энергией 8.051 эВ глубина анализа составляет единицы микрометров.

Таблица 12 – Глубина пробега электрона в композиции Ti-SiC-Al₂O₃

Элемент	A , г/моль	χ , г/см ³	$E_{кр}$	r , мкм
Ti	47,88	4,50	4,509	2,56
Si	28,08	2,33	1,740	4,65
C	12,01	2,26	0,277	4,43
Al	26,98	2,70	1,487	4,13
O	15,99	1,43	0,525	7,21

Сравнение дифрактограмм смесей после различного времени помола показывает, что при увеличении времени помола от 30 до 180 мин растет интенсивность линий от титана и уменьшается интенсивность линий от карбида кремния (рисунок 20). Особенно это заметно, если сравнивать интенсивность

линии при угле $2\theta = 35,6$ град, представляющую собой самую интенсивную линию SiC и линию $2\theta = 40,2$ град титана.

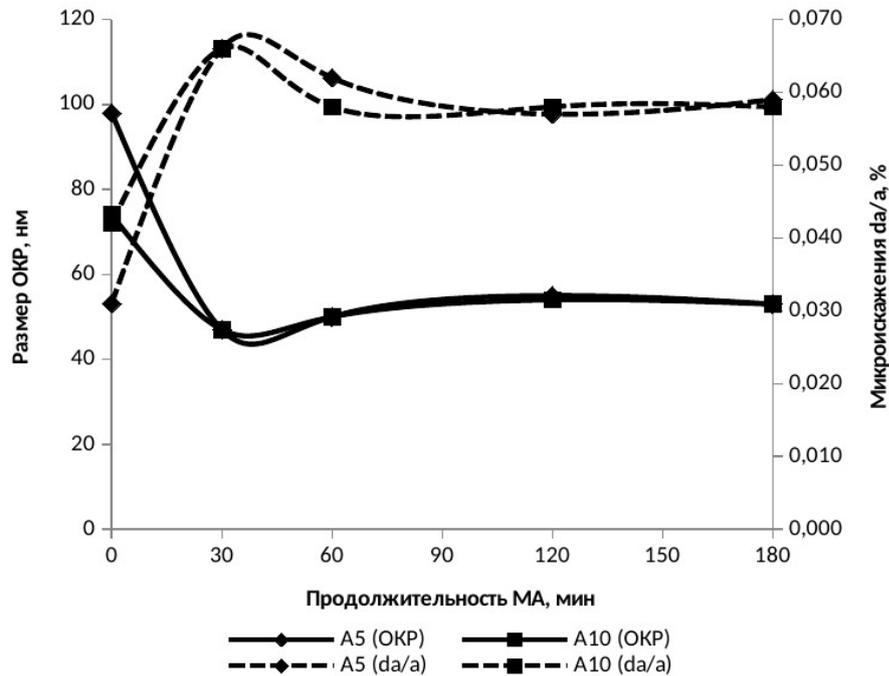


Рисунок 20 – Зависимость величины ОКР и микронапряжений от продолжительности МА для смесей А5 и А10

При введении $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в смесь исходных компонентов оксид алюминия препятствует образованию новых фаз (как карбосилицида, так и карбида титана) при МА. Так, при добавлении в исходную смесь 5% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образования новых фаз при механосинтезе не наблюдается.

После 30 мин МА на дифрактограмме видны две слабые линии политипа 15R-SiC. При увеличении длительности помола они исчезают. Ранее наблюдались аналогичные явления в виде исчезновения при помолу SiC политипов высокой слойности [173]. Аналогичная закономерность (но менее ярко) просматривается и для смеси А5. Кроме того, в смеси А5 уже после 30 мин МА исчезают линии политипа 15R-SiC (рисунок 21).

Оценка методом полнопрофильного анализа соотношения SiC/Ti подтверждает это наблюдение. В исходном расчетном составе это отношение равно 25/71, т.е. меньше единицы. После простого перемешивания (без измельчения), а также после измельчения в течение 30 мин эта величина значительно больше единицы, а при увеличении длительности помола

уменьшается до уровня около 0,6, то есть постепенно приближается к величине 0,334, рассчитанной из исходного состава смеси.

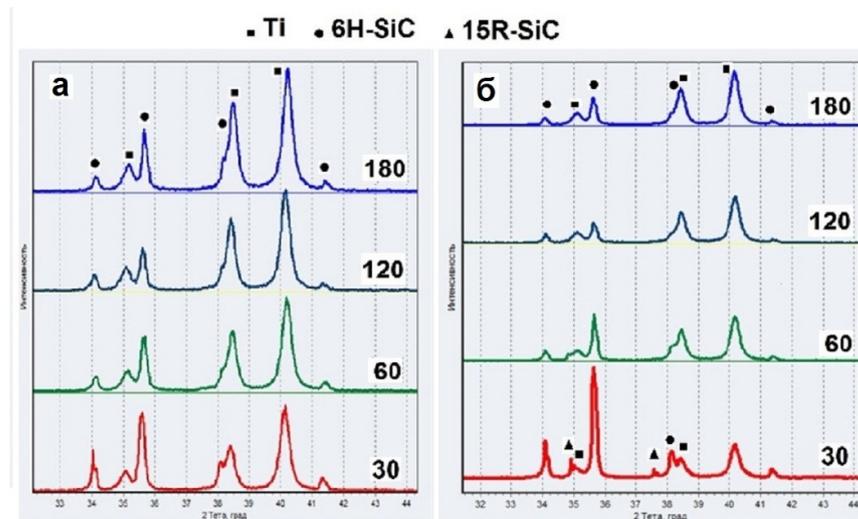
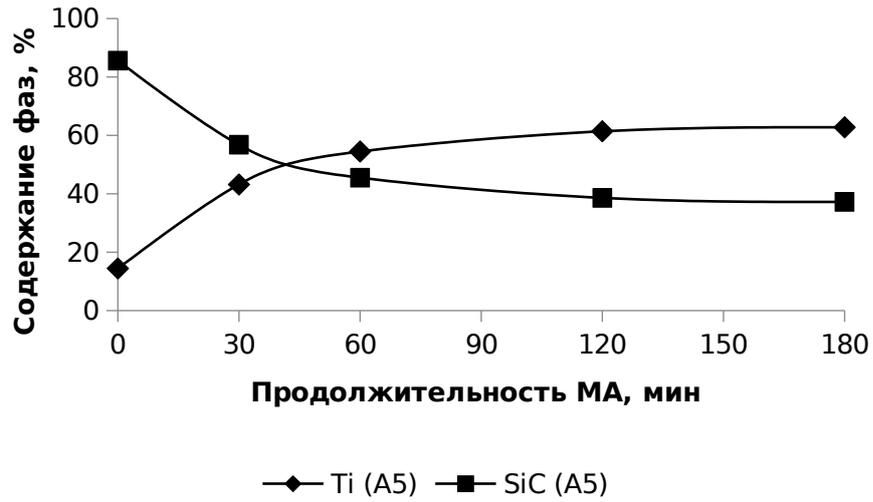


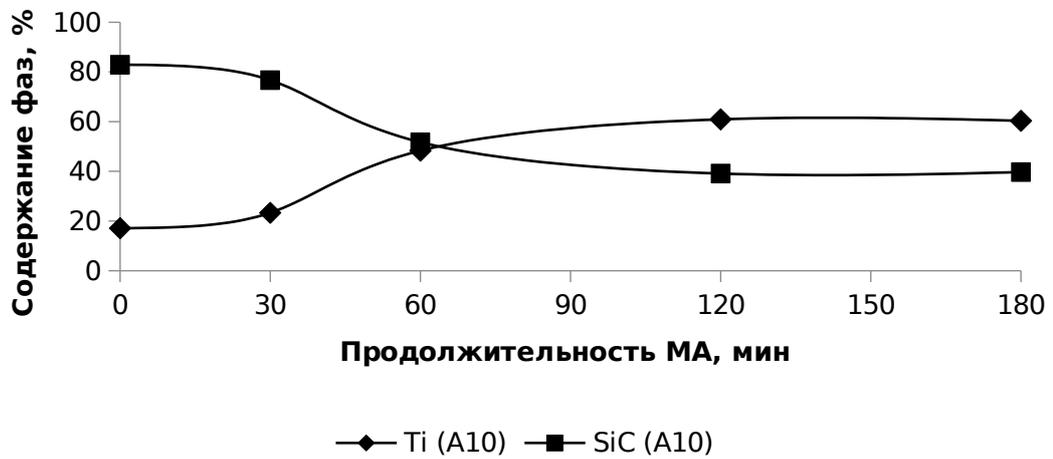
Рисунок 21 – Сравнение дифрактограмм смесей А5 (а) и А10 (б) после различных времен МА

Наблюдаемое изменение результатов можно объяснить следующим образом. На ранних стадиях механоактивации смеси частицы титана, представляющие собой фрагменты титановой губки, обладают высокой пористостью, кроме того они покрываются слоем частиц карбида кремния. Поэтому в поверхностном слое объекта исследования преобладает SiC. В результате более длительного помола частицы титана уплотняются и часть частиц SiC фиксируется внутри агломератов из титана, в результате чего в поверхностном слое соотношение SiC/Ti приближается к среднему составу (рисунок 22). По видимому, происходит образование композиционных частиц, как это показано в [174].

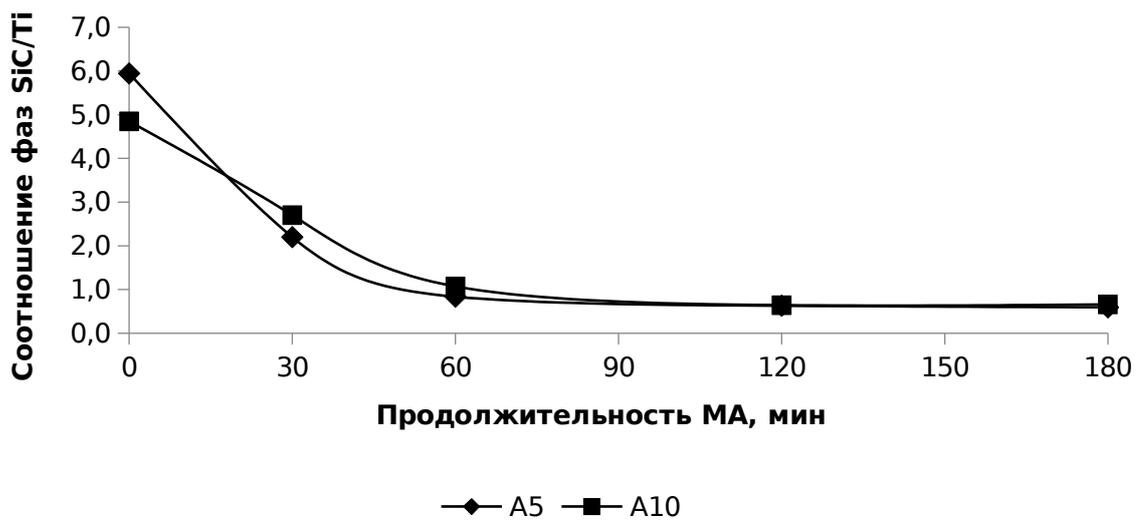
Поэтому полученный результат лучше всего объяснить исходя из глубины проникновения характеристического излучения меди в титан и карбид кремния. Оценка глубины проникновения рентгеновского излучения от медного анода рентгеновского дифрактометра, согласно [175], показала, что глубина проникновения в Ti примерно в 7 раз меньше чем в SiC при углах падения от 30 до 70 град и составляет для Ti величины от 5,4 мкм при 30 град до 10,1 мкм при 70 град, а для SiC от 36,5 мкм при 30 град до 66 мкм при 70 град.



а



б



в

Рисунок 22 – Зависимость количества фаз SiC и Ti от продолжительности МА для смесей А5 (а), А10 (б) и соотношение фаз SiC/Ti (в) по результатам полнопрофильного анализа дифрактограмм

Таким образом, при прочих равных условиях если представить модельный образец толщиной более глубины проникновения (70 мкм), то сигнал от участков Ti и SiC с равными толщинами и площадями будут создавать объемы SiC, превышающие в 7 раз объемы Ti. Полученный результат показывает, что уже на первых стадиях МА происходит образование композитных частиц, приводящее к снижению отношения SiC/Ti.

Имеется ряд работ [176-178], посвященных МА смесей порошков металлов и керамики, отмечающих процессы плакирования твердых частиц более мягким материалом металлических порошков. На начальных стадиях этот процесс сопровождается адгезией, химическим взаимодействием, диффузией и (иногда) образованием новых соединений. В исследованном нами случае, по-видимому, происходят аналогичные процессы, однако, частицы Ti крупнее частиц SiC и это выглядит на ранних стадиях как налипание (поверхностное внедрение) частиц SiC на поверхность частиц Ti.

Резюме: методами рентгеноструктурного анализа и СЭМ определены изменения в структурном состоянии и фазовом составе смесей Ti - C - SiC - Al₂O₃ для синтеза материала на основе Ti₃SiC₂ в процессе механоактивации в планетарной мельнице САНД. Наблюдается постепенное снижение соотношения количеств фаз SiC/Ti, измеряемое полнопрофильным анализом рентгеновских дифрактограмм, с постепенным приближением соотношения к рассчитанному из исходного состава смеси по мере измельчения и образования композитных частиц, объясняемого значительным различием (~ в 7 раз) в глубине проникновения K α излучения меди в Ti и SiC.

Результаты, представленные в главе 4 опубликованы в [179-182].

5 Исследование влияния условий синтеза и консолидации на фазовый состав, структуру и свойства композиционного материала на основе карбосилицида титана

5.1 Исследование кинетики спекания и фазообразования порошковых композиций

Важным этапом в получении композиционного материала является консолидация механоактивированной смеси, сопровождающаяся реакционным спеканием и фазовыми превращениями при заданных скорости нагрева и температуре. На кинетику спекания порошковых систем дополнительное влияние оказывают фазовые превращения при реакционном спекании. Наиболее простым и распространённым технологическим процессом консолидации порошковых материалов является прессование и спекание.

Ниже представлены результаты исследования с помощью термомеханического анализа кинетики спекания МА композиционных порошков на основе карбосилицида титана состава $3 \text{ Ti} + 1,25 \text{ SiC} + 0,75 \text{ C}$ (рисунок 23).

Локальный минимум на кривой скорости усадки при температуре $872 \text{ }^\circ\text{C}$ соответствует полиморфному превращению $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$. Из графика зависимости высоты образца от температуры в процессе спекания видно, что увеличение скорости усадки начинается при температуре $1120 \text{ }^\circ\text{C}$, а интенсивная усадка материала происходит начиная с температуры $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, которая является температурой активации процессов жидкофазного спекания за счёт образования соединений кремния и титана. Усадка продолжается до окончания высокотемпературной выдержки. При охлаждении происходит сжатие образца из-за уменьшения температуры. При температуре $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается изменение угла наклона кривой усадки, что говорит о протекании реакции синтеза, сопровождающейся увеличением объёма.

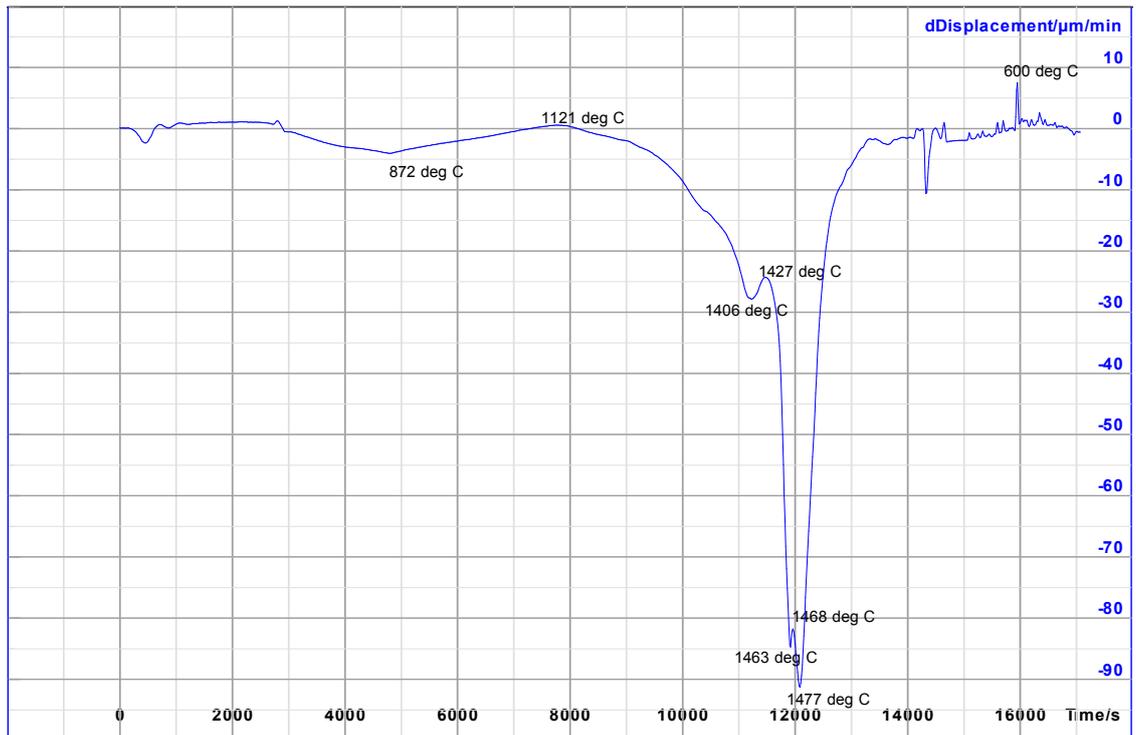


Рисунок 23 - Изменение скорости усадки в процессе спекания образца из шихты $3\text{Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75\text{C}$, 3 ч МА, частота вращения 320 мин^{-1}

При температуре спекания $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ получены пористые образцы с объемной долей пор 40% . В фазовом составе данных образцов сформировалось лишь незначительное количество карбосилицида титана (около 5%), основная часть - карбид титана. Увеличение температуры спекания до $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет достичь плотности до 85% , при этом фазовый состав содержит 30% Ti_3SiC_2 , остальное Ti_xC (рисунок 24).

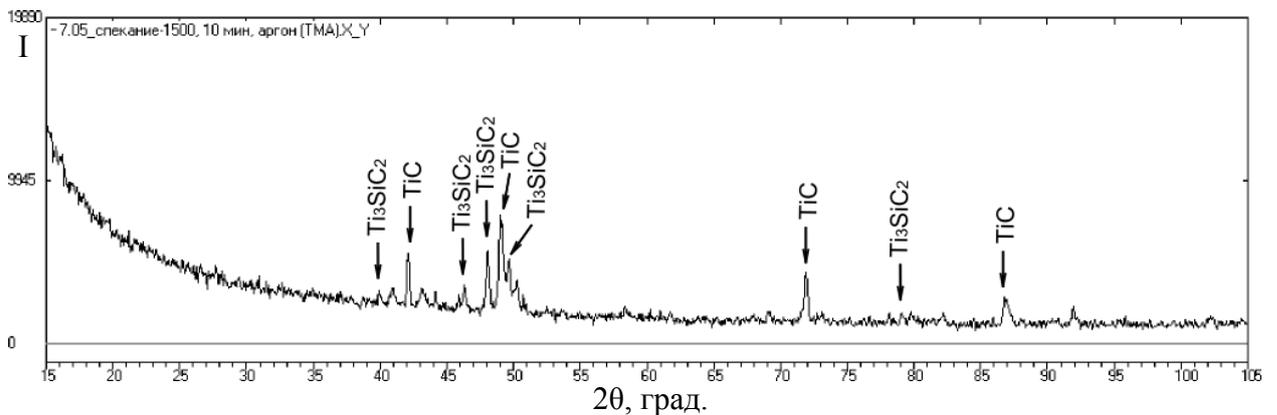


Рисунок 24 - Рентгенограмма спекленного при $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ образца на основе карбосилицида титана

Для порошковой композиции Ti-17 вес.%SiC-17 вес.%C (далее T17SC) получены кривые уплотнения и скорости усадки в функции температуры (рисунок 25), анализ которых показал многостадийность процесса усадки, обусловленного фазовыми превращениями при нагреве. Линейное расширение прессовки до 300 °C, связанное с удалением механически и химически связанной воды, рассматривать не будем. В первую очередь представляют интерес температурные интервалы, наблюдаемые в положениях экстремумов на графической зависимости «усадка-температура» (рисунок 25), связанные с изменениями в механизме спекания.

Образец T17SC при скорости нагрева 10 °C/мин достиг максимальной плотности при температуре около 1500 °C. Скорость усадки достигает значимых величин 18 мкм/мин при 775 и 950 °C и максимальна (34 мкм/мин) при 1500 °C, т.е. в конце температурного диапазона спекания. Следует обратить внимание на то, что скорость усадки в положительной области ординаты соответствует процессам расширения, а не усадки. Соотнося экстремумы кривых усадки и скорости усадки можно определить температурные точки, соответствующие превращениям в смеси при нагреве – это около 650, 850, 1050, 1175, 1200, 1250 и 1300 °C.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными в работе [183], где показано, что при реакционном спекании порошковой смеси Ti:SiC:C = 3:1:1 на первой стадии при температуре более 750 °C происходит диффузия атомов Si и C из карбида кремния и элементарного углерода в титановые частицы.

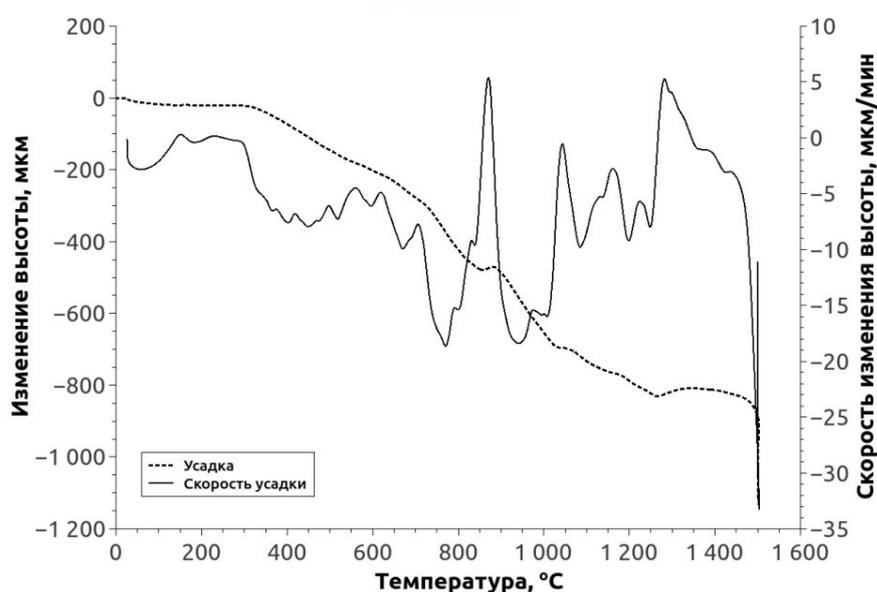


Рисунок 25 – Зависимость усадки и скорости усадки от температуры при спекании смеси Ti-17SiC-17C (вес.%)

Активные диффузионные процессы отражаются на значительном изменении скорости усадки с 18 до 5 мкм/мин в интервале 750-850 °C. Далее при $T > 850$ °C изменение скорости усадки обусловлено $\alpha \rightarrow \beta$ полиморфным превращением в титане, когда более плотная ГПУ решетка трансформируется в менее плотную ОЦК решетку. Затем в интервале 1050-1300 °C формируются структуры из Ti_5Si_3 и TiC на поверхностях титановых частиц, что также наблюдалось у исследователей в работе [183]. Здесь скорости усадки замедляются и осциллируют в диапазоне 0-9 мкм/мин. И, наконец, за счет взаимодействия Ti_5Si_3 с TiC при температуре выше 1300 °C формируется карбосилицид титана Ti_3SiC_2 .

Указанные превращения связаны с изменением скорости усадки, а также зафиксированы с помощью рентгенофазового анализа (таблица 13). Рентгенофазовый анализ смеси T17SC после различных температур спекания показал, что с увеличением температуры от 1050 до 1500 °C увеличивается доля TiC, а фаза карбосилицида титана формируется при $T > 1300$ °C. При температуре выше 1400 °C фаза Ti_3SiC_2 деградирует с образованием карбида и силицидов титана.

Таблица 13 – Фазовый состав смеси T17SC в зависимости от температуры спекания

T, °C	Содержание фаз, %					
	Ti	6H-SiC	TiC	Ti ₅ Si ₃	C	Ti ₃ SiC ₂
1050	4,6	27,1	45,7	2,1	20,5	-
1150	-	23,8	61,6	7,1	7,4	-
1250	-	15,9	62,4	7,6	14,1	-
1500	-	20,1	77,5	-	-	2,3

Энергию активации спекания из обычного экспоненциального уравнения Аррениуса $k=A \cdot \exp(-E_a/RT)$ рассчитывали по графическим зависимостям $\ln(L/L_0) = f(1/T)$ (рисунок 26) для характерных температурных интервалов 300-650, 650-850, 850-1000, 1000-1200 °C.

Следует обратить внимание на удовлетворительные значения величины достоверности аппроксимации R^2 , указанные на рисунок 26. В действительности рассчитана кажущаяся энергия активации, т.к. анализируется консолидация по изменению линейных размеров экспериментального образца, а не феноменологически элементарный процесс. Тем не менее, кажущаяся энергия активации близка к энергии активации подлинно элементарных процессов [184].

В таблица 14 представлены результаты расчета энергии активации спекания смеси T17SC по тангенсу угла наклона кривых приведенных на рисунок 26, где увеличение температуры следует рассматривать справа налево. Полученные данные указывают на схожие механизмы консолидации материала в температурных интервалах стадий 2 и 4, со значениями энергий активации 17.97 и 17.28 кДж/моль соответственно. На 1 стадии термоактивируемые процессы существенно замедлены, в смеси формируются межчастичные контакты преимущественно за счет массопереноса в режиме пластического течения [185].

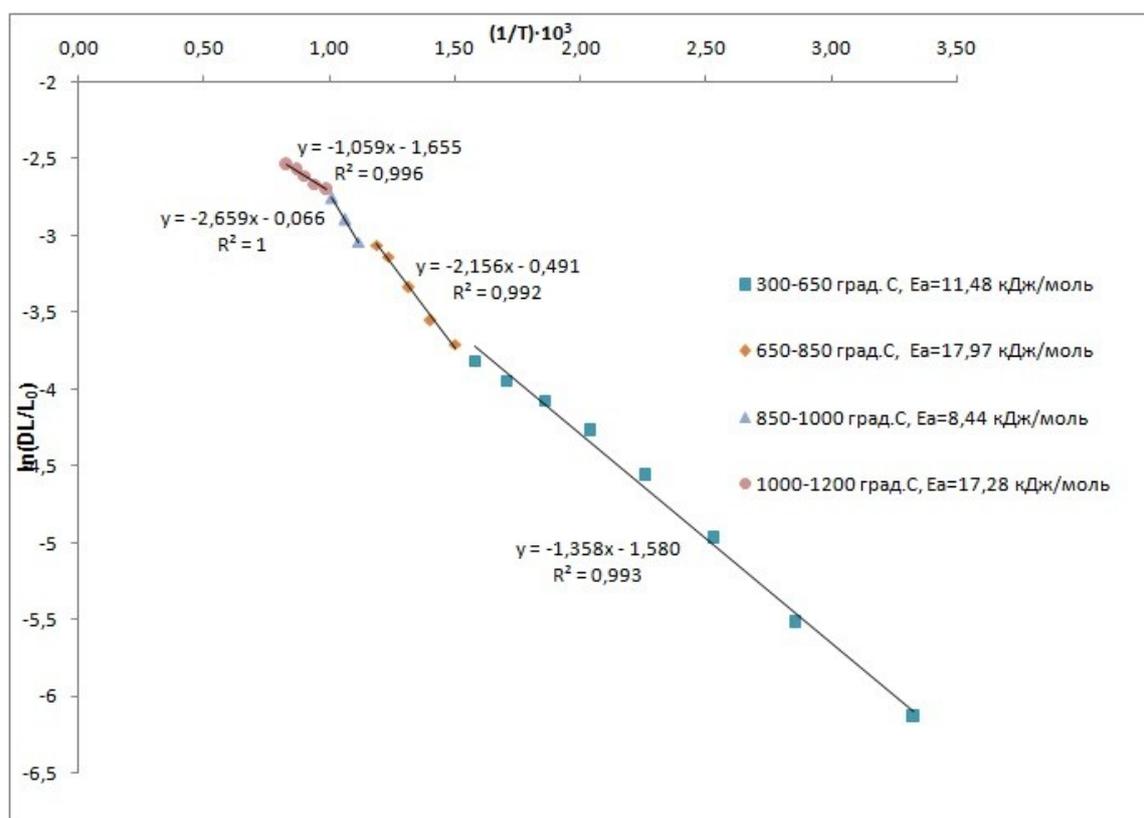


Рисунок 26 – Зависимость по Аррениусу $\ln(DL/L) = f(1/T)$ для усадки смеси T17SC

Таблица 14 – Энергия активации спекания смеси T17SC

№ стадии	Температурный интервал $^{\circ}T, ^{\circ}C$	Энергия активации $E_a, \text{кДж/моль}$
1	300-650	11,48
2	650-850	17,97
3	850-1000	8,44
4	1000-1200	17,28

Снижение энергии активации в температурном интервале 850-1000 °C связано с тем, что при температуре 880 °C произошло полиморфное превращение $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$ и образовалась ОЦК решётка титана, которая имеет меньшую плотность упаковки атомов и меньшую энергию активации самодиффузии. Кроме того, в данном интервале температур начинают протекать химические реакции, в том числе между карбидом кремния и титаном с образованием свободного кремния, а значит, начинают действовать механизмы не только поверхностной и объёмной диффузии в твёрдой фазе, но диффузия через газовую фазу.

Поверхностная диффузия активна в начале спекания для широкого спектра материалов, ее активность зависит от многих факторов - начальному состоянию поверхности (размеру частицы), поверхностным примесям и температуре. Как указано в [186] при спекании металлических и ковалентных керамических порошков на начальном этапе превалирует поверхностная диффузия, которая не влияет на процессы уплотнения материала. В дальнейшем роль поверхностной диффузии уменьшается со снижением площади поверхности контактирующих частиц. При этом, если коэффициенты диффузионные двух порошков сильно различаются, то наблюдается разбухание образца, так как более диффузионно подвижные частицы перемещаются в соседние фазы без компенсирующей диффузии.

Резюме. Анализ кинетики спекания механоактивированной порошковой композиции позволил определить температурные интервалы фазовых превращений и твердофазных химических реакций. В интервале 1050-1300 °С формируются структуры Ti_5Si_3 и TiC . Здесь скорости усадки замедляются и осциллируют в диапазоне 0-9 мкм/мин. За счет взаимодействия Ti_5Si_3 с TiC при температуре выше 1300 °С формируется карбосилицид титана Ti_3SiC_2 .

С помощью анализа энергии активации и данным РФА установлены 4 этапа спекания: на стадии 1 термоактивируемые процессы существенно замедлены, в смеси формируются межчастичные контакты преимущественно за счет массопереноса в режиме пластического течения; на стадиях 2 и 4 происходит диффузионное образование соединений титана, кремния и углерода; на 3 этапе на кинетику усадки сильное влияние оказывает полиморфное превращение титана, уменьшающее угол наклона кривой усадки и влияющее на рассчитанные значения энергии активации. С помощью анализа кинетики спекания и РФА установлены механизмы протекания реакций при реакционном спекании механоактивированных композиций $Ti - SiC - C$.

5.2 Исследование влияния параметров горячего прессования композиций на основе Ti_3SiC_2 на их структуру и свойства

Для определения степени влияния высокоэнергетической обработки на процессы формирования структуры материала необходимо изучить поведение смеси порошков, не прошедшей стадию МА. На рисунке 27 представлен график зависимости плотности образца от температуры при горячем прессовании смеси $3Ti + 1,25SiC + 0,75C$.

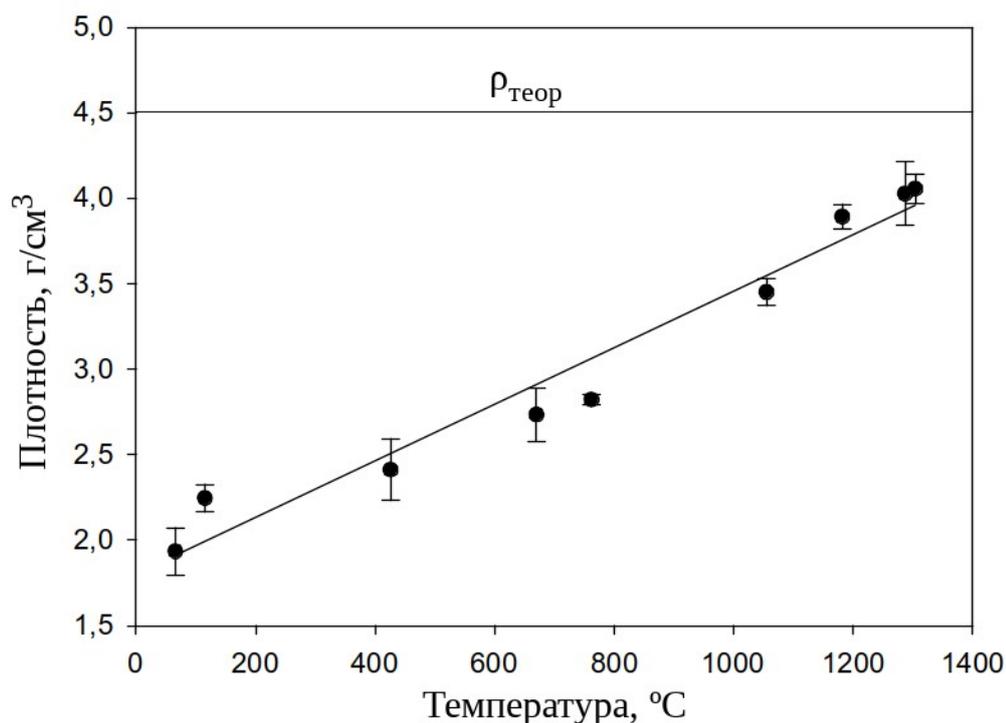


Рисунок 27 - Зависимость плотности образца на основе смеси $3Ti+1,25SiC+0,75C$ от температуры при ГП

Уплотнение смеси начинается непосредственно после начала нагрева и продолжается до момента прекращения нагрева. Зависимость изменения плотности ρ от температуры T имеет линейный вид и описывается уравнением:

$$\rho = 1,993 + 1,666 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (5.1)$$

средняя скорость уплотнения составила 0,35 мм/мин.

Поведение смешанной шихты при термомеханической обработке (ГП) определяется её гранулометрическим составом и структурой частиц основы

(порошка титана). Частицы порошка титана имеют на порядок больший размер, чем частицы других элементов (углерода и карбида кремния), и поэтому именно они определяют характер уплотняемости материала. Частицы титана имеют невысокий уровень дефектности, пластичны, и следовательно имеется некоторая пластичность у смеси в целом.

При повышении температуры плотность смеси монотонно повышается в связи с релаксацией напряжений второго рода и повышением пластичности смеси.

Кинетика уплотнения МА шихты значительно отличается от смеси порошков. На рисунке 28 представлена кривая роста плотности МА (3 ч, 320 мин⁻¹) композиционного материала в ходе горячего прессования в координатах температура – плотность.

Из данного графика хорошо видно, что заметное уплотнение данного материала начинается при температуре 900°C и продолжается вплоть до температуры выдержки. Кривая изменения плотности образца из МА шихты может быть описана с помощью двух функций. До 700 °C усадка хорошо описывается линейной функцией:

$$\rho = 1,67 + 1,29 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (5.2)$$

затем начинается увеличение скорости усадки и кривая усадки принимает вид кубического многочлена:

$$\rho = 2,12 + 0,002 \cdot T - 5,29 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,56 \cdot 10^{-9} \cdot T^3. \quad (5.3)$$

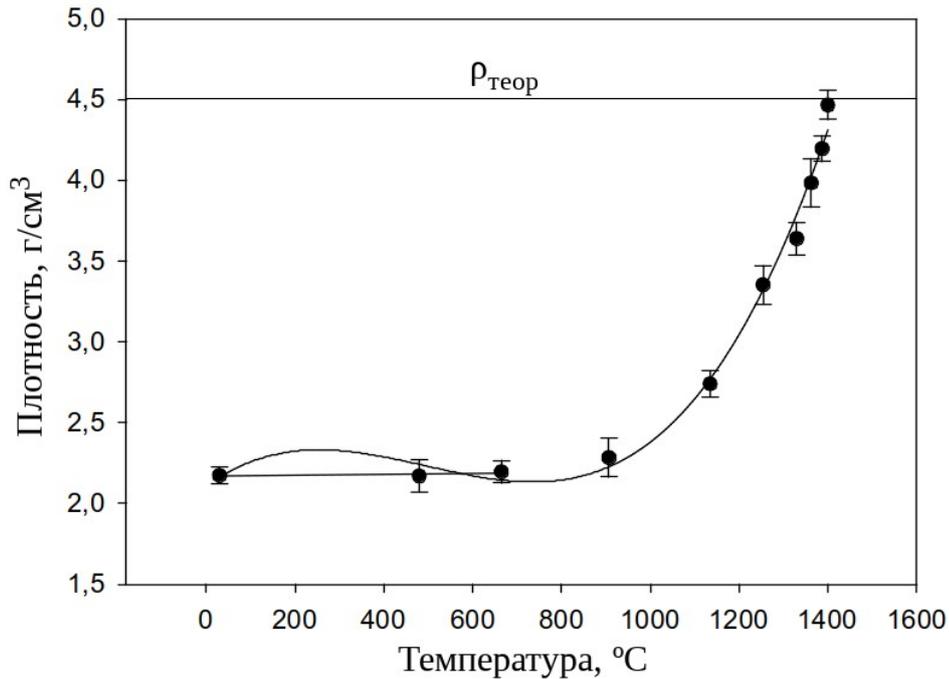


Рисунок 28 - Изменение плотности при ГП образца на основе шихты $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+0,75\text{C}$, МА 3 ч, частота вращения мельницы 320 мин^{-1}

Воздействие температуры позволяет повысить подвижность дислокаций и, при одновременном приложении давления, деформировать частицы и уплотнить материал.

Необходимо отметить чёткую зависимость температуры начала усадки при горячем прессовании от времени механосинтеза материала. Материал, не подвергавшийся МА, начинает уплотняться непосредственно после начала нагрева, при этом, зависимость плотности от температуры имеет линейный вид. Материал, обработанный в планетарной мельнице, имеет значительно меньшую пластичность, причём с увеличением энергонасыщенности процесса МА пластичность снижается. Это обусловлено высокой неравновесностью материала и наличием большого количества структурных дефектов. При определённом уровне дефектности частицы теряют пластичность и способность к уплотнению. Так материал, прошедший МА в течение 2-х часов, начинает уплотняться при температуре 500°C , а зависимость плотности от температуры приобретает вид экспоненциальной зависимости.

Зависимость плотности композиционного материала на основе карбосилицида титана от температуры, при которой проводилось горячее прессование, представлена на рисунке 29. Горизонтальной линией на рисунках 28, 29 отмечена теоретическая плотность композиционного материала, в предположении, что он состоит из 50 % Ti_3SiC_2 и 50 % TiC . С увеличением температуры плотность материала увеличивается и приближается к теоретической. Однако повышение температуры снижает содержание карбосилицида титана, поэтому необходимо использовать такую температуру, при которой будет достигнуто оптимальное сочетание между составом и плотностью. Зависимость плотности ρ композиционного материала на основе карбосилицида титана от температуры T , при которой проводилось горячее прессование, может быть аппроксимирована следующей функцией с достоверностью $R^2 = 0.98$:

$$\rho = -3,07 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,089 \cdot T - 60,15 \quad (5.4).$$

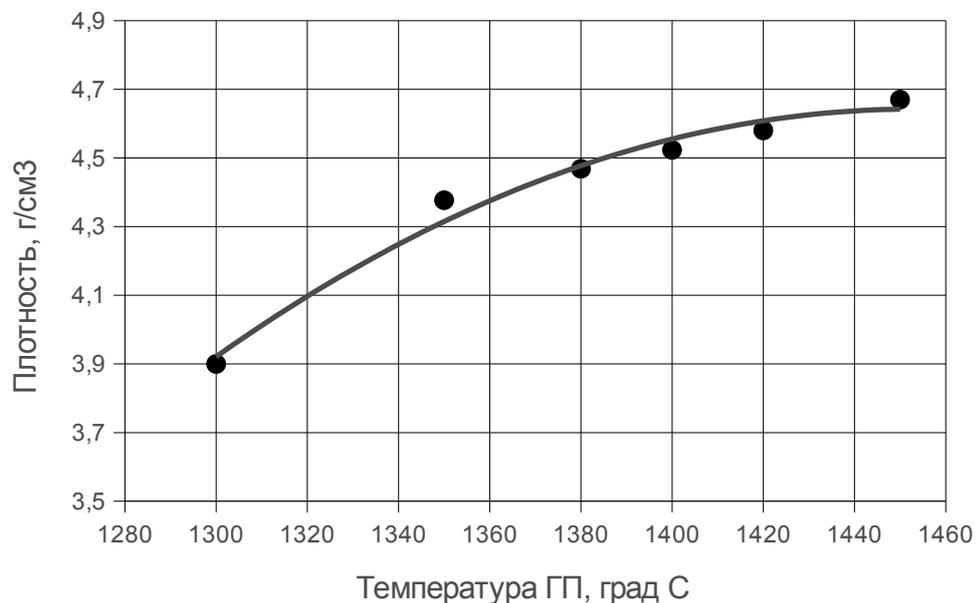


Рисунок 29 - Зависимость плотности материала $3Ti+1,25SiC+0,75C$ (МА 3 ч, 320 мин⁻¹) от окончательной температуры горячего прессования

При температуре ГП 1300 °С и давлении 15 МПа были получены образцы с относительной плотностью 70 %, а при температуре 1400 °С / 15 МПа – образцы с относительной плотностью 98 %.

При сравнении плотностей образцов на основе смеси и МА материала, можно отметить значительно бóльшую плотность и меньшую пористость образцов на основе МА материала при одинаковых режимах консолидации: плотность МА материала составила 4,51 г/см³ (при пористости ~ 2 %), тогда как плотность материала на основе смеси – 4,03 г/см³ (пористость ~ 13 %). Увеличение плотности объясняется высоконеравновесным состоянием МА материала. Существенное ускорение процесса уплотнения при нагреве достигается, как правило, если одновременно с собственно спеканием происходит диффузионное легирование каждой из порошинок прессовки. Процесс диффузионной гомогенизации сопровождается повышением концентрации атомарных вакансий, возникновением напряжений, которые обусловлены градиентом концентрации диффундирующего компонента, образованием разобщенных дислокаций и др. Все эти процессы способствуют повышению «активности» порошковых частиц и, как следствие, увеличению степени уплотнения.

Казалось бы, существует противоречие: материал, не подвергшийся высокоэнергетической обработке начинает уплотняться раньше, но в итоге имеет меньшую плотность. Однако это можно объяснить тем, что в МА материале большее количество дислокаций, которые закреплены на дефектах и границах зёрен [187]. При повышении температуры выше некоторого предела подвижность дислокаций резко повышается и происходит интенсивная пластическая деформация, степень которой выше, чем в необработанном материале.

Кроме интенсификации процессов уплотнения МА способствует образованию новых фаз за счёт повышения однородности по химическому составу, высокой степени микроискажений и большого количества дефектов решётки, что ускоряет диффузию атомов одного элемента в кристаллическую решётку другого. На рисунке 30 представлена штрих-рентгенограмма ГП образца

на основе смешанной шихты, а на рисунке 31 – на основе МА композиции. Интенсивность линий карбида титана первого образца выше, чем второго.

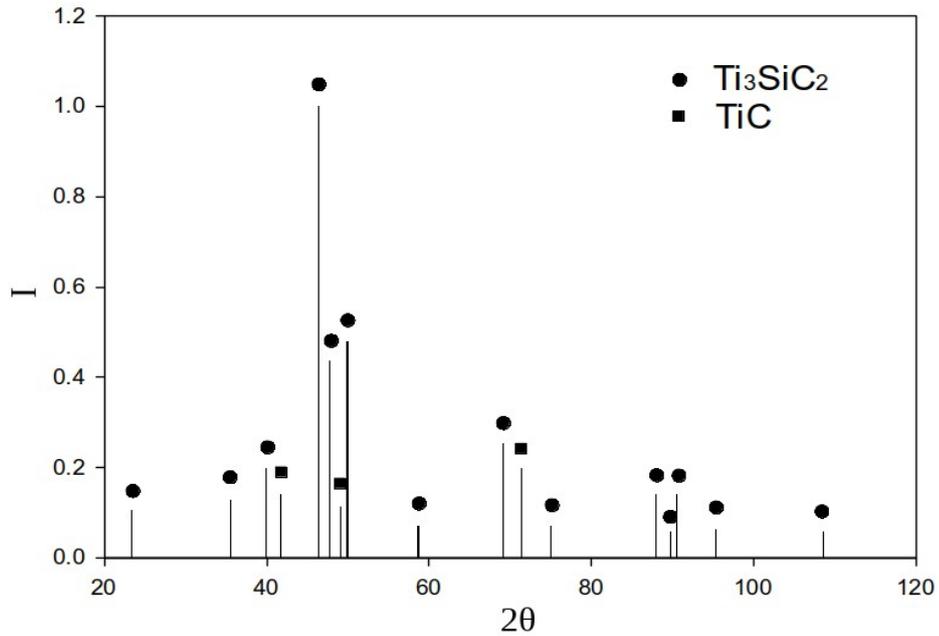


Рисунок 30 - Штрих-рентгенограмма ГП (1400С, 1 час, 3400 Н) образца на основе смеси 3Ti + 1,25SiC + 0,75C (24 часа смешивания)

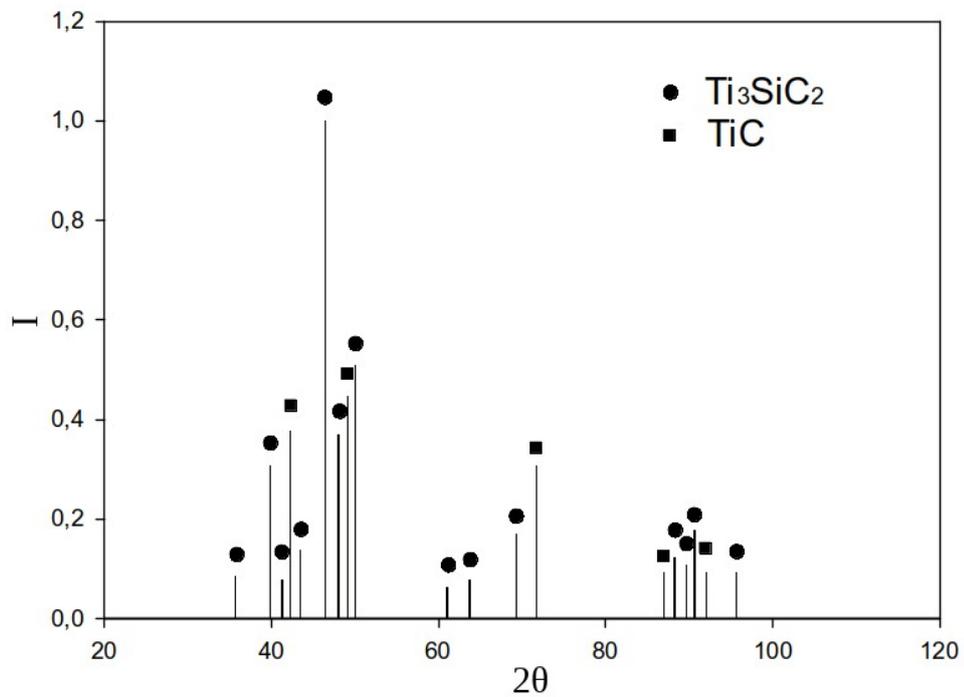


Рисунок 31 - Штрих-рентгенограмма образца после ГП (1400°С, 1 час) на основе шихты 3Ti + 1,25SiC + 0,75C (МА 3 ч, $\nu = 320 \text{ мин}^{-1}$)

Согласно расчётам фазового состава, содержание карбосилицида титана в образце на основе смеси составляет около 75 %, в образце на основе МС шихты – около 90 % (остальное карбид титана). Большое количество фазы карбосилицида титана в образце на основе МА композиции объясняется повышением реакционной способности компонентов МА материала, а также образованием некоторого количества Ti_3SiC_2 уже на стадии МА.

При температуре 1400 °С и давлении прессования 15 МПа получены образцы с относительной плотностью 98 %.

При дальнейшем повышении температуры плотность повышается в основном за счёт распада карбосилицида титана и образования более плотного карбида титана, пористость снижается незначительно.

В образце, консолидированном при температуре 1500°С, содержание Ti_3SiC_2 значительно ниже, что можно объяснить активацией процессов жидкофазного спекания и разложением Ti_3SiC_2 с образованием карбида и силицидов титана [93]. Таким образом, оптимальной температурой для получения плотных образцов с максимальным содержанием карбосилицида титана, можно считать интервал 1350 – 1400°С. Можно предположить, что данная температура является характеристической температурой, т. е. температурой, при которой в условиях горячего прессования интенсификация пластической деформации и ползучести является основным фактором, ответственным за уплотнение [188].

Исследования параметров кристаллической решётки карбосилицида титана в составе композиционного материала с содержанием карбида титана показывает некоторое увеличение параметров a и c элементарной ячейки: a увеличивается до 3,0686 Å, c – до 17,6826 Å, против 3,0680 Å и 17,669 Å для чистого карбосилицида титана. Это обусловлено образованием твёрдых растворов на границе фаз карбосилицида титана и карбида титана, а также некоторым разупорядочиванием кристаллической решётки.

Металлографический анализ показал, что механосинтез способствует значительному измельчению зерна материала. На рисунке 32 представлена микроструктура материала, состоящего из 50 % карбосилицида титана, карбида титана и незначительного (< 3 %) количества карбида кремния. На оптических

микрофотографиях МА материала, состоящего из 90 % Ti_3SiC_2 и карбида титана можно выделить две различные фазы – фазу карбосилицида титана и смесь мелких зёрен карбида и карбосилицида титана. Металлографический анализ показал, что образец обладает микрокристаллической структурой со средним размером зерна 0.5 – 1 мкм. Встречаются отдельные крупные зёрна со средним диаметром 4 мкм.

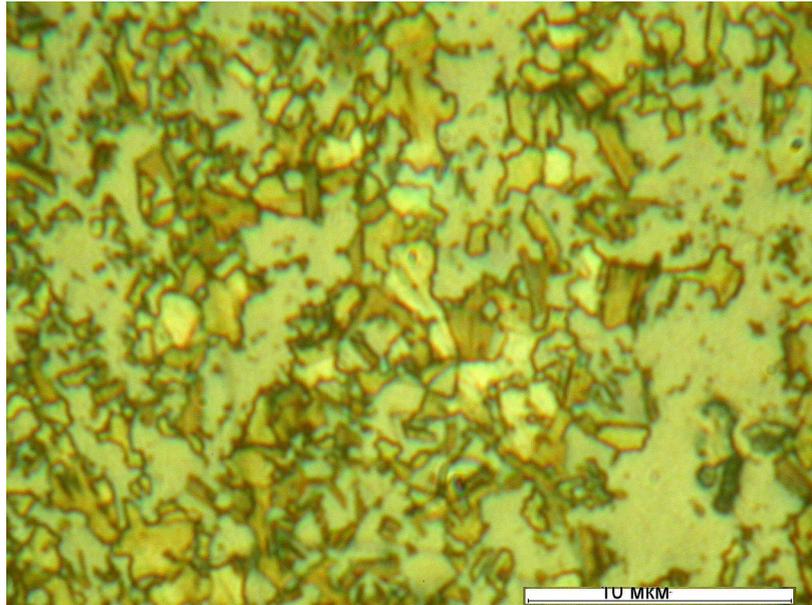
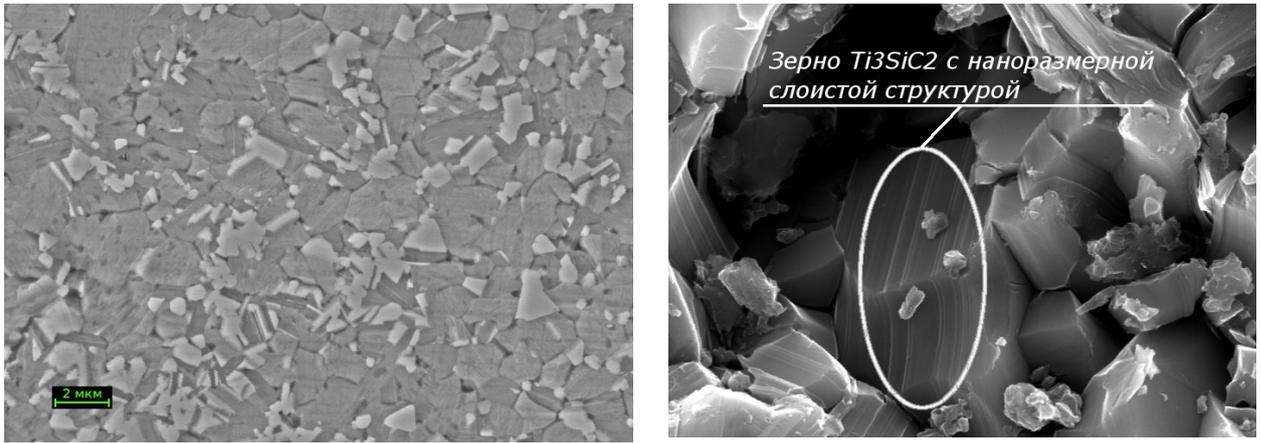


Рисунок 32 - Микроструктура образца на основе шихты $3Ti + 1,25 SiC + 0,75 C$, 3 ч МА + ГП ($1400^{\circ}C$, 1 час, 18 МПа)

На рисунке 33 представлено изображение травленной поверхности образца, полученное на СЭМ и излом, который характеризуется слоистой структурой зерен карбосилицида титана.



а

б

Рисунок 33 - Фотография (СЭМ) структуры КМ материала на основе карбосилицида титана, ГП 1400, 1 ч: а - шлиф (травлено); б - излом.

Микроструктура состоит из зёрен карбосилицида титана, образующих сплошную матрицу, и зёрен карбида титана. Средний размер зёрен карбосилицида титана – 1,5-2 мкм, карбида титана – 0,5-1 мкм.

Резюме: Сравнение кинетики уплотнения при горячем прессовании смесей и механоактивированных композиций показывает, что характер уплотнения у них различается. Плотность смеси при нагреве растёт по линейному закону, тогда как МА шихта — пропорционально 3 степени температуры. Показано влияние механоактивации (МА) на уплотняемость материала при термомеханической обработке. МА позволяет получать материал с плотность 96-98 % при температуре ГП 1400 °С и невысоком давлении.

При увеличении температуры ГП плотность материала растёт, пористость снижается. Содержание карбосилицида титана увеличивается до температуры 1400 °С, затем начинается его распад с образованием карбида титана. Определены оптимальные параметры термомеханической обработки, позволяющие получать КМ с содержанием Ti_3SiC_2 от 50 до 90 %.

Полученные КМ обладают микрокристаллической структурой с присутствием элементов наноразмерного масштаба. Материал состоит из преимущественно из зёрен карбосилицида титана столбчатой формы длиной 1-2 мкм, шириной 0,5-1 мкм и зёрен карбида титана равноосной формы размером около 1 мкм.

5.3 Изучение влияние параметров ИПС на фазообразование и структуру композиционного материала 3Ti – 1,25 SiC – 0,75C

Усадка МА композиции при ИПС ($T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 мин, 30 МПа) растёт вплоть до окончания изотермической выдержки, рисунок 34. На графике усадки имеется ряд участков изменения скорости усадки, соответствующих следующим процессам. На начальном этапе спекания (до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит релаксация механических напряжений в процессе рекристаллизации дефектной кристаллической структуры, в результате чего увеличивается скорость массопереноса и происходит рост скорости усадки.

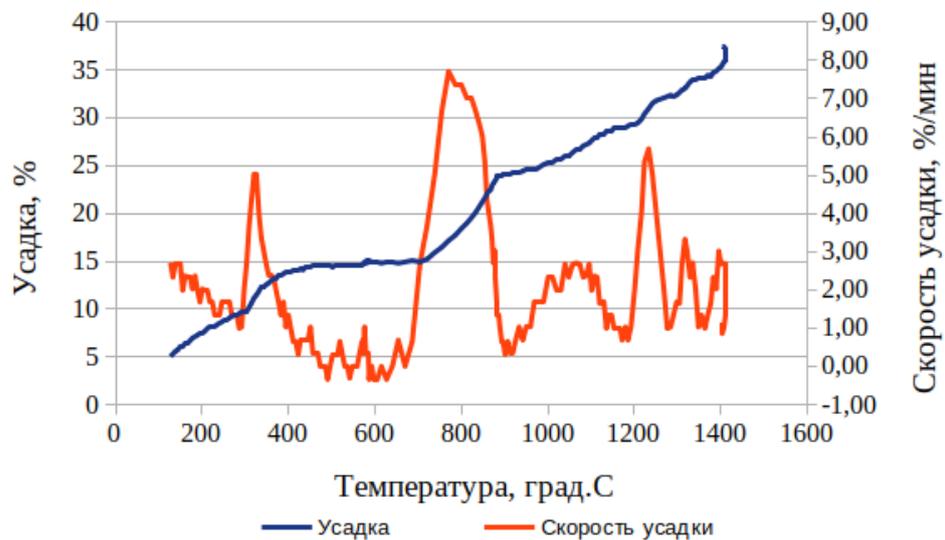


Рисунок 34 – Кинетика усадки при ИПС материала 3Ti – 1,25 SiC – 0,75C

Максимальное увеличение скорости усадки происходит в интервале температур $700\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ за счёт протекания лавинообразной экзотермической реакции взаимодействия титана и карбида кремния. Следующие экстремумы (1050 и $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) соответствуют синтезу карбида и карбосилицида титана. Пористость понижается как при увеличении температуры, так и времени выдержки, рисунок 35.

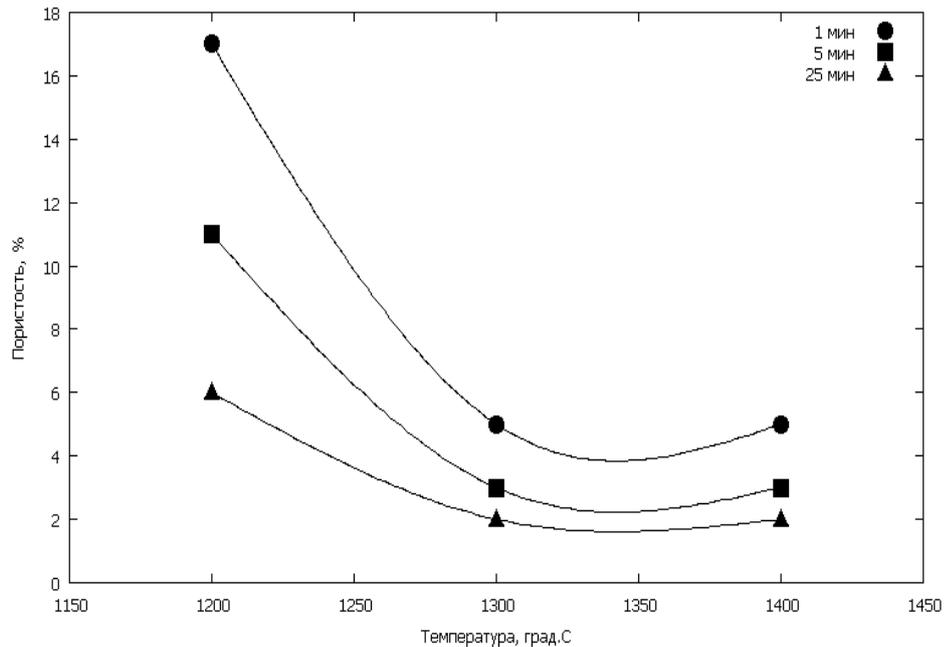


Рисунок 35 - Зависимость пористости состава $3 \text{ Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75 \text{ C}$ от температуры и времени выдержки при ИПС

Однако при повышении температуры выше $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ пористость снижается незначительно при всех длительностях выдержки. Увеличение выдержки снижает пористость до 2 %.

Окончательная плотность и пористость материала в зависимости от температуры ИПС представлены на рисунок 36.

Как следует из результатов термодинамического моделирования системы Ti-Si-C, основной фазой при мольном соотношении исходных компонентов $3\text{Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75 \text{ C}$ является карбосилицид титана. Однако проведенный РФА полученных методом ИПС образцов показал, что во всех исследованных образцах помимо карбосилицида титана присутствует карбид титана (таблица 15) в количестве от 14 до 75%, что может быть следствием либо изменения состава образцов в результате испарения кремния, либо присутствия примесей, которые приводят к распаду некоторого количества карбосилицида титана с образованием карбида титана.

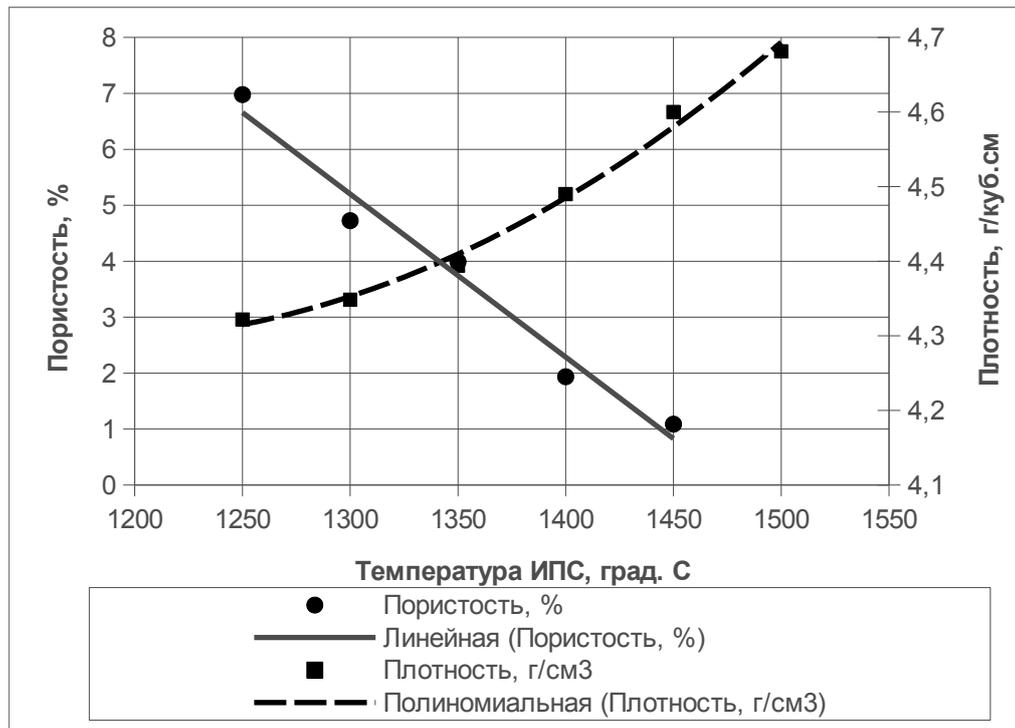


Рисунок 36 – Влияние температуры ИПС на пористость образцов на основе 3 Ti – 1,25 SiC – 0,75 C (выдержка 5 мин, давление 30 МПа)

Это может быть связано с ограниченной скоростью синтеза соединений из исходных компонентов, происходящего преимущественно в твёрдой фазе без плавления основных составляющих системы, что следует и из анализа влияния времени выдержки на фазовый состав.

Таблица 15 – Фазовый состав образцов 3 Ti + 1,25 SiC + 0,75 C при различных параметрах ИПС

Температура и время выдержки при ИПС	Содержание фаз, %		
	Ti ₃ SiC ₂	TiC	Ti ₅ Si ₃
1200°C, 1 мин.	25	75	0
1200°C, 5 мин.	44	56	0
1200°C, 25 мин.	57	21	22
1300°C, 1 мин.	78	22	0
1300°C, 5 мин.	83	17	0
1300°C, 25 мин.	86	14	0
1400°C, 1 мин.	84	16	0
1400°C, 5 мин.	81	19	0
1400°C, 25 мин.	78	22	0

При увеличении времени выдержки доля карбосилицида титана увеличивается при температурах 1200 и 1300 °С. При температуре 1400 °С происходит незначительное снижение его содержания.

С увеличением температуры спекания увеличивается и продолжительность нахождения системы при температуре выше начальной температуры синтеза соединений, поэтому происходит постепенное увеличение доли карбосилицида титана. Некоторое снижение содержания фазы Ti_3SiC_2 при температуре 1400 °С связано, вероятно, с испарением кремния, как наиболее летучей составляющей системы, и с изменением элементного состава. При этом, как и следует из рисунок 37 происходит снижение содержание карбосилицида титана и увеличение доли карбида титана.

При температуре 1200 °С и минимальной выдержке образец содержит только 25 % карбосилицида титана (остальное – карбид титана). При увеличении продолжительности выдержки доля карбосилицида титана растёт, что говорит о невысокой скорости его образования при данной температуре.

При повышении температуры до 1300 °С содержание карбосилицида титана увеличивается. При данной температуре увеличение времени выдержки также повышает содержание фазы Ti_3SiC_2 , однако в значительно меньшей степени, чем при температуре 1200 °С.

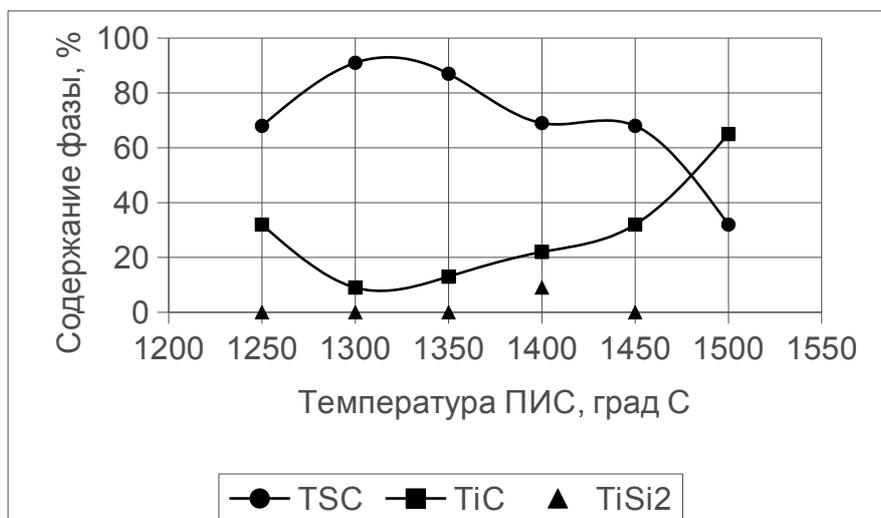


Рисунок 37 – Изменение фазового состава образцов на основе $3 Ti - 1,25 SiC - 0,75 C$ при повышении температуры ИПС

При температуре 1400 °С материал содержит практически такое же количество Ti_3SiC_2 , однако, в данном случае, увеличение времени выдержки приводит к сокращению его доли. Данный факт свидетельствует о том, что при температуре 1400 °С начинается разложение карбосилицида титана, то есть эта температура слишком высока для синтеза. Максимальным содержанием фазы Ti_3SiC_2 обладает материал, полученный при температуре 1300 °С и выдержке 25 мин.

Таким образом, на количество карбосилицида титана в образцах влияет как температура, так и время изотермической выдержки при ИПС (рисунок 38).

Полученные данные демонстрируют возможность формирования композиционных материалов системы Ti-SiC-C различного фазового состава за счет различных параметров ИПС. На рисунок 39 показано СЭМ-изображение излома консолидированного при $T=1300$ °С, $P=30$ МПа в течение 25 мин образца, на котором отчетливо наблюдается слоистая фаза карбосилицида титана.

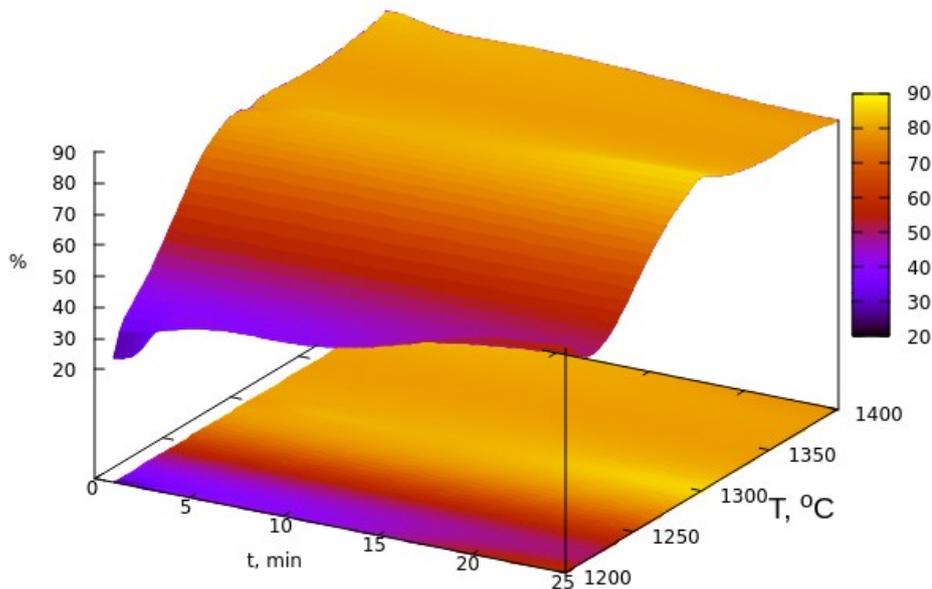
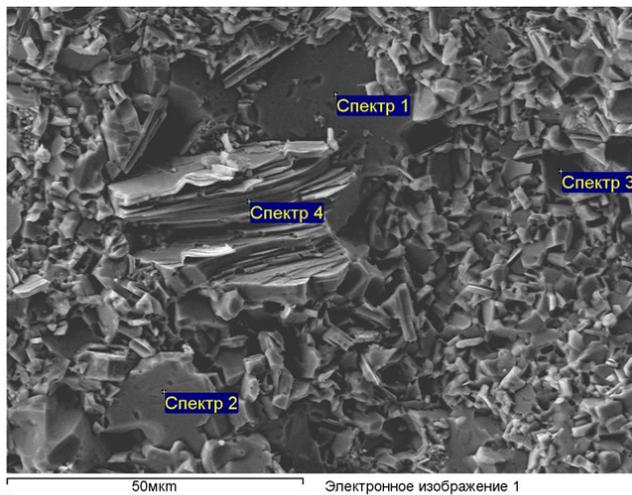


Рисунок 38 - Влияние параметров режима ИПС на содержание карбосилицида титана

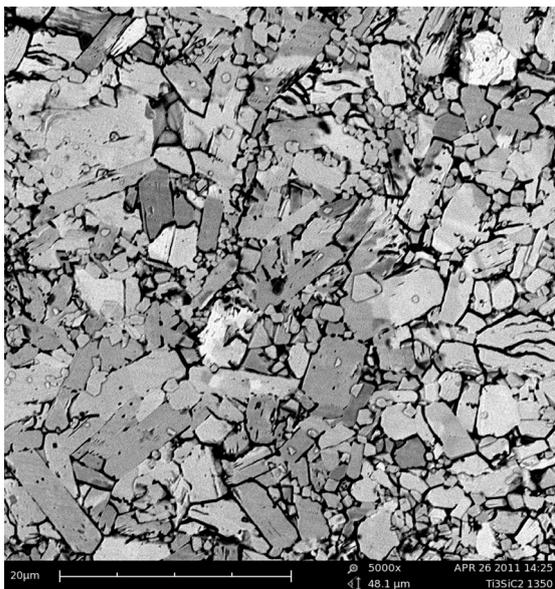


№ спектра	Содержание элементов, вес. %		
	Ti	Si	C
1	70,81	14,90	14,29
2	68,37	14,93	16,70
3	95,55	4,45	–
4	72,15	14,14	13,71

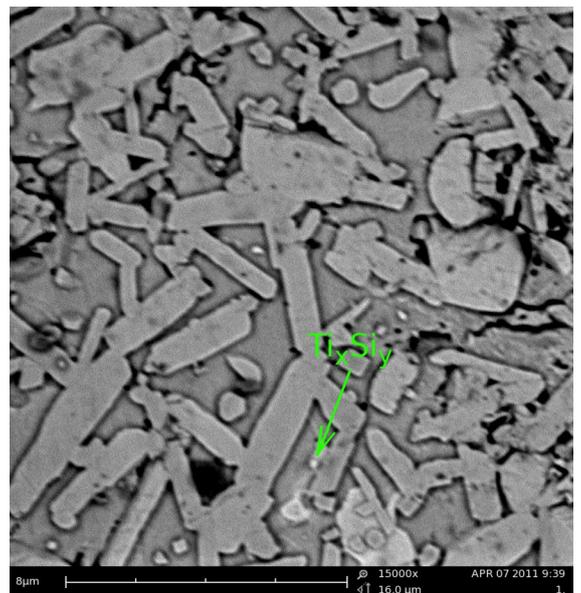
Рисунок 39 – СЭМ-изображение и элементный состав излома образца, полученного ИПС при 1300°C/30МПа/25мин

Из результатов термодинамических расчётов следует, что в системе Ti-Si-C при соотношении Ti:Si:C = 3:1.25:2 могут образовываться фазы $TiSi_2$ (~5 %) и SiC (~2 %), однако их количество в полученных образцах оказалось невелико (на границе чувствительности РФА), что связано с испарением кремния при нагреве, как наиболее летучего компонента.

Микроструктура образца, спечённого при температуре 1300 °C и выдержке 5 мин представлена на рисунке 40.



а



б

Рисунок 40 – СЭМ изображение разных участков поверхности материала, спеченного ИПС при 1300 °C: а - х 5000; б - х 15000

Образцы содержат два основных структурных элемента: зёрна карбосилицида титана ламеллярного строения с размером 1 – 10 мкм и зёрна карбида титана размером от 0,5 до 10 мкм.

Микроструктура неоднородная, встречаются области с равномерным распределением карбосилицида и карбида титана, а также с преимущественным содержанием одной из фаз. Для образца при температуре ИПС 1300 °С характерна локализация включений, имеющих сложную форму. При ИПС композиции 3Ti - 1,25SiC - 0,75C происходит образование до 85% карбосилицида титана в зависимости от параметров режима спекания, также присутствуют фазы карбида титана, карбида кремния и силицида титана. Пористость материала снижается с увеличением температуры спекания и выдержки при конечной температуре. Минимальной пористостью обладает материал, спечённый при температуре 1400 °С, 25 мин.

Результаты определения размера зерен карбосилицида титана представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Результаты определения размера зерна Ti_3SiC_2 после ИПС при T 1350 °С, выдержке 5 мин.

№ образца	Размер зерна Ti_3SiC_2 , мкм			Средний размер зерна, мкм
	1 зона	2 зона	3 зона	
1	2,1	2,7	2,1	2,3
2	5,4	6,8	8,2	6,5
3	3,7	2,7	4,2	3,5
4	3,3	3,0	2,9	3,1
5	4,3	4,6	4,8	4,5
Ср.				4,0

Средний размера зерна экспериментальных образцов составляет 6,1 мкм и не превышает 10 мкм.

Резюме: Усадка материала при ИПС протекает на протяжении всего нагрева. На графике усадки выделяются зоны изменения наклона, обусловленные снятием механических напряжений при невысоких температурах и фазообразованием при средних.

Пористость композиционного материала снижается как при увеличении времени выдержки, так и при увеличении температуры до 1300 °С, после чего снижение пористости останавливается.

Фазовый состав также значительно зависит от температуры ИПС. При температуре 1200 °С содержание карбосилицида титана минимально, оно увеличивается при увеличении выдержки. Подобное влияние времени выдержки наблюдается и при температуре 1300 °С, максимальное содержание Ti_3SiC_2 достигнуто при температуре спекания 1300 °С и выдержке 25 мин. При повышении температуры до 1400 °С карбосилицид титана образуется на ранних этапах спекания, а при длительной выдержке происходит его распад с образованием силицидов титана.

Регулируя параметры ИПС имеется возможность получать композиционный материал с заданным соотношением структурных элементов. Механоактивация является необходимым этапом подготовки порошковой композиции к консолидации, поскольку при её применении снижается пористость, повышается равномерность распределения фаз в структуре материала и уменьшается средний размер зерна.

5.4 Сравнение экспериментальных данных о фазовом составе с теоретическим моделированием

Наложение областей, соответствующих количественному фазовому составу экспериментальных образцов, рассчитанному с помощью ПО «PowderCell», фазовую диаграмму, полученную численным моделированием, позволяет произвести верификацию модели и оценить возможность её применения.

На рисунках 41 - 43 представлены фазовые диаграммы, полученные методом численного моделирования, где окружностями отмечены экспериментально определённые фазовые составы образцов, полученных разными методами и при различных параметрах.

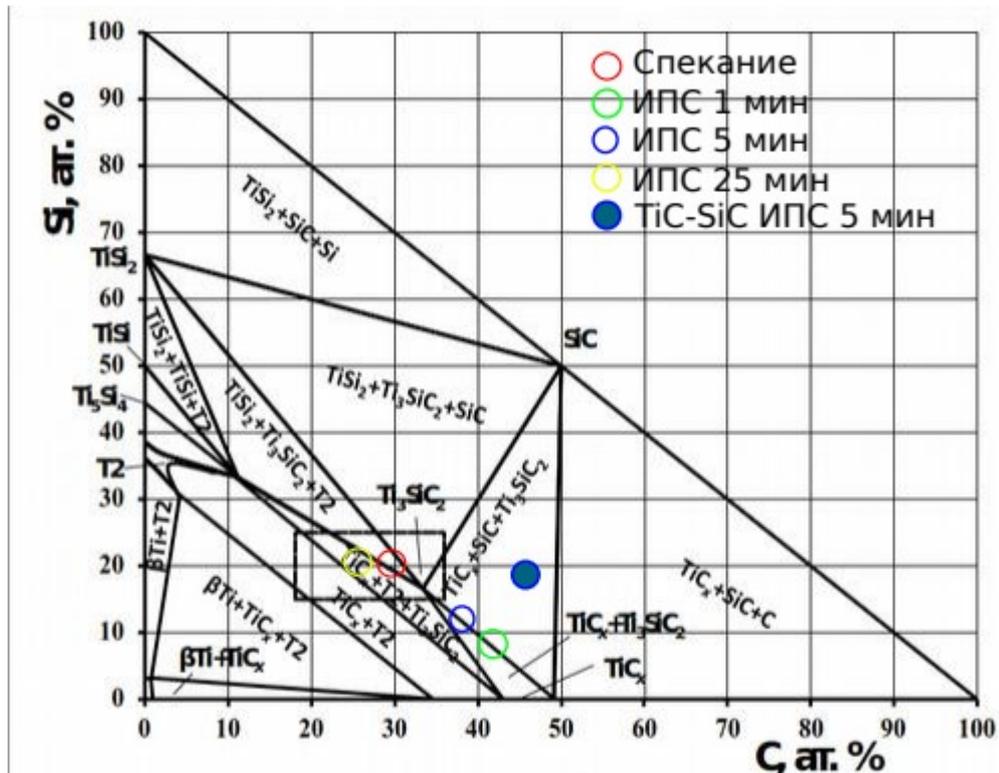


Рисунок 41 - Сравнение экспериментального фазового состава с численным моделированием при температуре 1200 °С

Можно отметить, что при температуре 1200 °С все образцы отклоняются по фазовому составу от расчётных результатов. Это связано с ограниченной скоростью синтеза соединений из исходных компонентов, происходящего преимущественно в твёрдой фазе без плавления основных составляющих системы, что следует и из анализа влияния времени выдержки на фазовый состав.

При 1300 °С (рисунок 42) фазовый состав приближается к точке равновесия тройной системы. С увеличением температуры спекания увеличивается и продолжительность нахождения системы при температуре выше начальной температуры синтеза соединений, поэтому происходит постепенное увеличение доли карбосилицида титана.

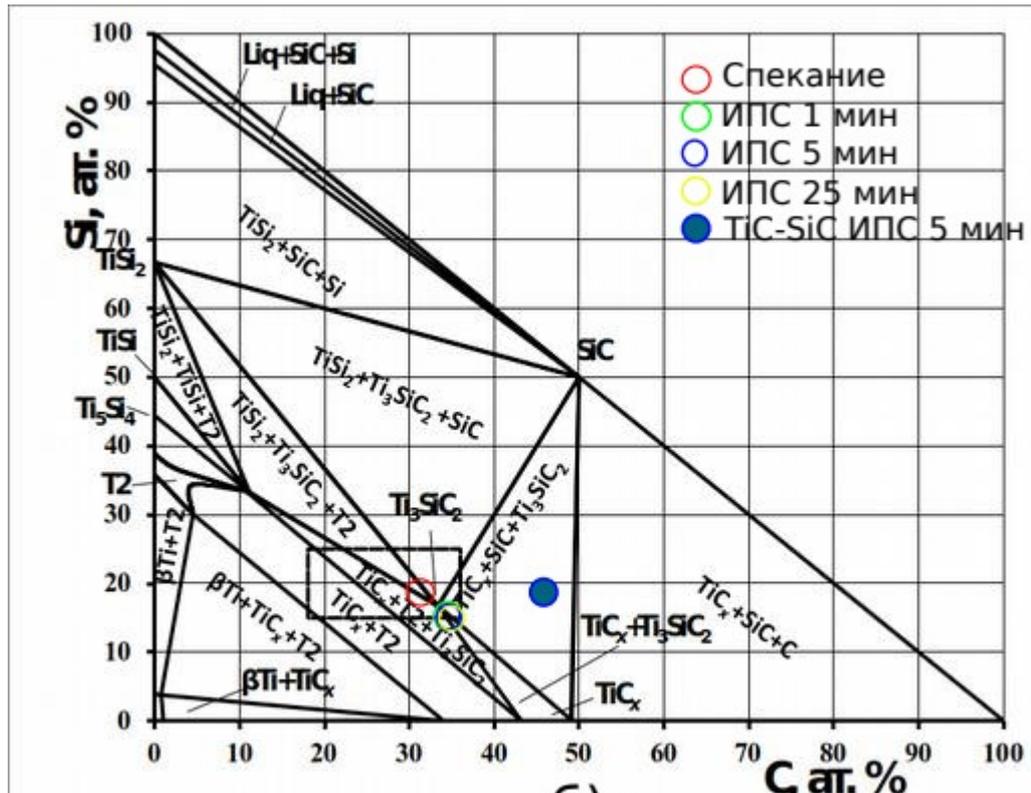


Рисунок 42 - Сравнение экспериментального фазового состава с численным моделированием при температуре 1300 °С

При 1400 °С фазовый состав после ИПС практически соответствует стехиометрическому карбосилициду титана (рисунок 43) (содержание карбида титана составляет менее 10 %).

При увеличении продолжительности выдержки происходит незначительное снижение содержания фазы Ti_3SiC_2 , что связано с его распадом в результате локального повышения температуры в контактных участках спекаемых частиц.. При спекании в вакууме содержание карбида титана выше, что объясняется медленным нагревом и длительной выдержкой, которые в целом увеличивают общее время нахождения при высокой температуре и разложение карбосилицида титана.

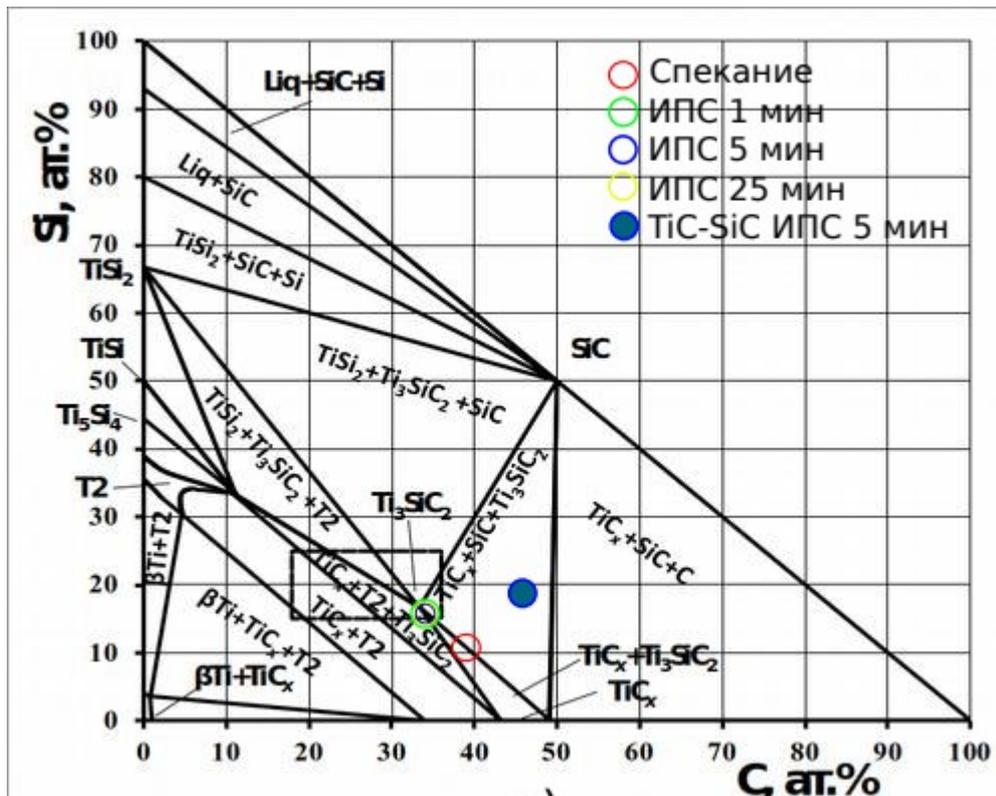


Рисунок 43 - Сравнение экспериментального фазового состава с численным моделированием при температуре 1400 °С

При сравнении расчётных фазовых диаграмм и состава экспериментальных образцов установлено следующее:

1. При непродолжительных режимах термообработки, а также при температурах ниже 1300 °С фазовый состав отличается от расчётного за счёт присутствия промежуточных фаз силицидов титана. Это связано с ограниченной скоростью синтеза соединений из исходных компонентов, происходящего преимущественно в твёрдой фазе без плавления основных составляющих системы, что следует и из анализа влияния времени выдержки на фазовый состав.
2. При повышении температуры термообработки до 1300 °С фазовый состав приближается к точке равновесия тройной системы. С увеличением температуры спекания увеличивается продолжительность нахождения системы при температуре выше начальной температуры синтеза соединений, поэтому происходит постепенное увеличение доли карбосилицида титана.
3. При 1400 °С фазовый состав после ИПС практически соответствует стехиометрическому карбосилициду титана (содержание карбида титана

составляет менее 10 %). При увеличении продолжительности выдержки происходит незначительное снижение содержания фазы Ti_3SiC_2 , что связано с высвобождением кремния и образованием карбида и силицидов титана.

4. Время образования соединений при температуре 1300 °С и выше не превышает 1 минуты, поскольку уже при такой выдержке образец содержит продукты реакции - фазы Ti_3SiC_2 , TiC . При слишком продолжительной выдержке, с учётом локального повышения температуры в контактных участках между частицами спекаемого материала, начинается распад карбосилицида титана на карбид и силициды титана.

5.5 Физико-механические свойства композиционного материала на основе карбосилицида титана

При горячем прессовании смесей исходных компонентов, не подвергавшихся МА, пористость материала значительно выше (13 %), а содержание карбосилицида титана выше только на 10%, рисунок 44. Увеличение плотности объясняется высоконеравновесным состоянием МА материала. Существенное ускорение процесса уплотнения при нагреве достигается, как правило, если одновременно с собственно спеканием происходит диффузионное легирование каждой из частиц прессовки. Процесс диффузионной гомогенизации сопровождается повышением концентрации атомарных вакансий, возникновением напряжений, которые обусловлены градиентом концентрации диффундирующего компонента, образованием разобщенных дислокаций и др. Все эти процессы способствуют повышению «активности» порошковых частиц и, как следствие, увеличению степени уплотнения.

Состав и свойства полученных материалов можно с хорошей достоверностью описать аппроксимирующими квадратными и кубическими уравнениями, рисунки 44-45.

При горячем прессовании содержание Ti_3SiC_2 с достоверностью 0,89 аппроксимируется следующей функцией:

$$C = 25174,541 + 48,688 \cdot T - 0,031 \cdot T^2 + 6,31 \cdot T^3 \quad (5.5)$$

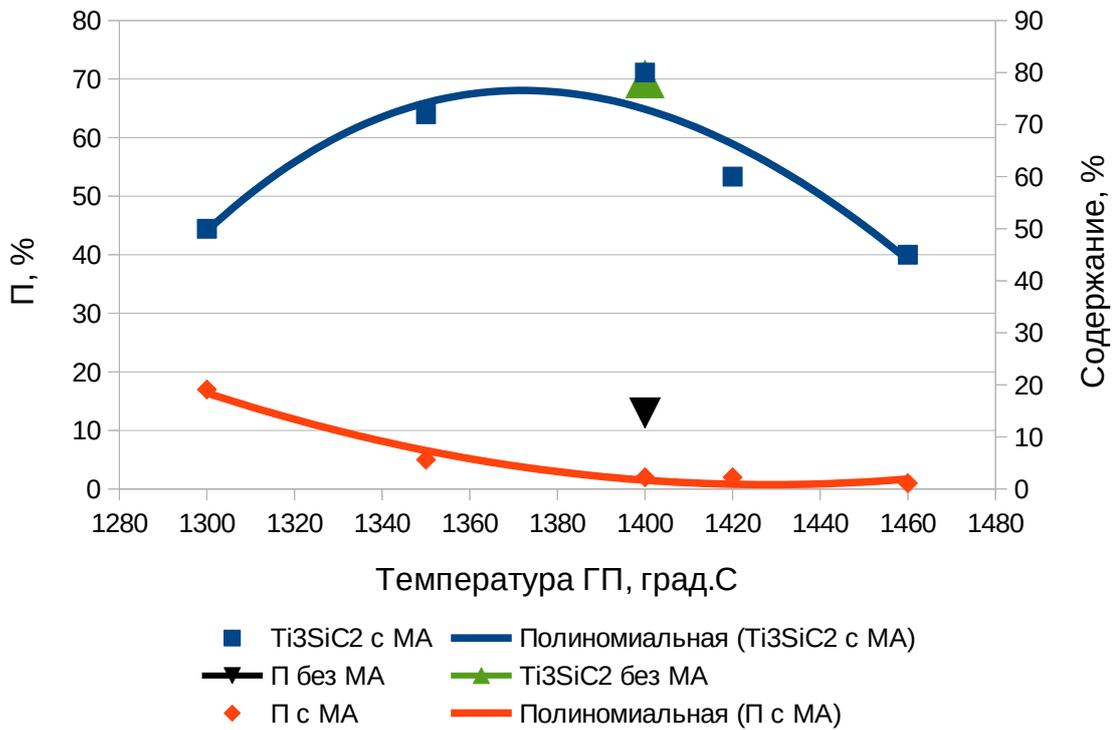


Рисунок 44 - Влияние температуры ГП на пористость и состав материала на основе Ti_3SiC_2

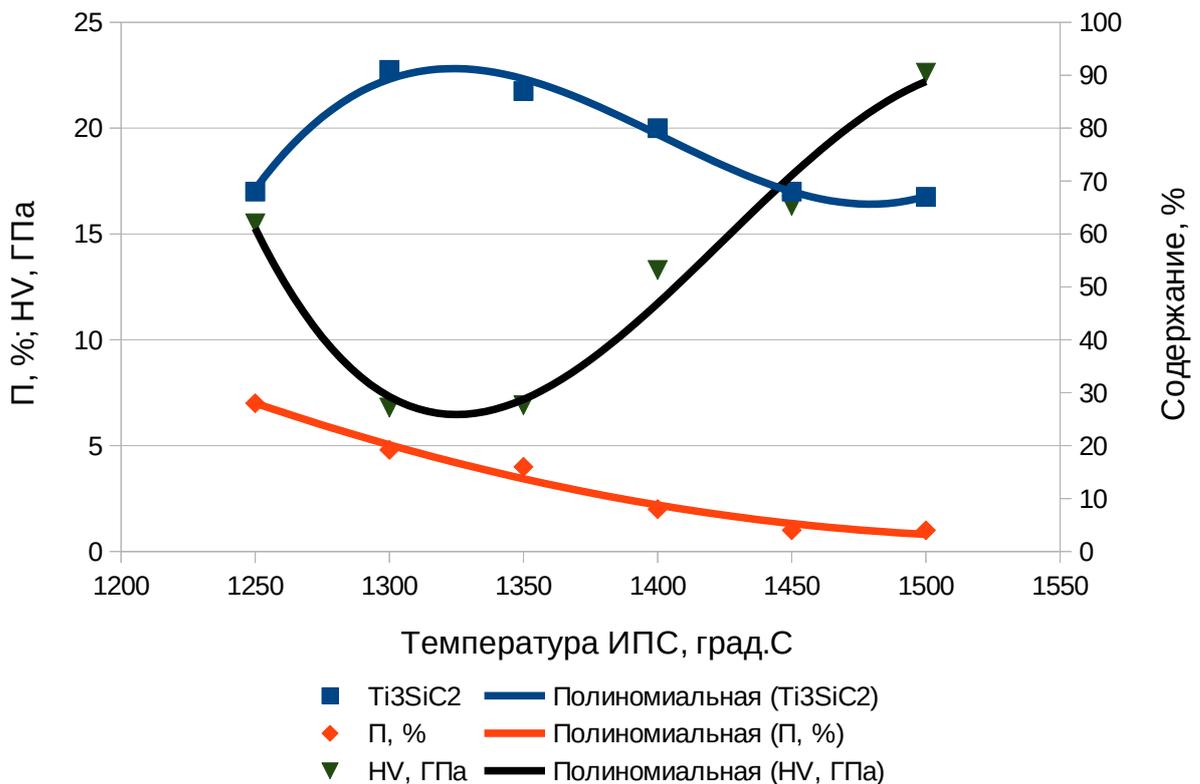


Рисунок 45 - Влияние температуры ИПС на структуру и свойства материала на основе Ti_3SiC_2

Пористость связана с температурой ГП зависимостью (достоверность 0,97):

$$П = 1941,902 + 2,718 \cdot T - 9,516 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (5.6)$$

Зависимость твёрдости HV от температуры ИПС с достоверностью 0,97 аппроксимируется функцией:

$$HV = 11963,212 - 25,418 \cdot T + 0,018 \cdot T^2 - 4,198 \cdot T^3 \quad (5.7)$$

Содержание (С) фазы Ti_3SiC_2 аппроксимируется функцией (достоверность 0,98):

$$C = - 37099,397 + 80,073 \cdot T - 0,057 \cdot T^2 - 1,363 \cdot T^3 \quad (5.8)$$

Микротвёрдость минимальна при наибольшем содержании фазы Ti_3SiC_2 . При повышении температуры ИПС увеличивается количество более твёрдых фаз (карбидов и силицидов титана) и HV растёт (рисунок 45).

Пористость (П) аппроксимируется функцией (достоверность 0,98):

$$P = 174,614 - 0,225 \cdot T + 7,286 \cdot T^2 \quad (5.9)$$

Поскольку на твёрдость влияют и содержание карбосилицида титана, и пористость можно провести двухфакторный регрессионный анализ, где независимые переменные – содержание карбосилицида титана С и пористость П, а зависимая — твёрдость HV. В этом случае получаем следующее уравнение регрессии:

$$HV = -6325,34 + 184,83 \cdot C + 295,13 \cdot P - 1,43 \cdot C^2 - 57,48 \cdot P^2 + 2,42 \cdot C \cdot P \quad (5.10)$$

При сравнении зависимостей пористости и фазового состава материалов, полученных ГП и ИПС (рисунок 46), можно отметить, что метод ИПС позволяет получить те же значения пористости и фазового состава при меньшей температуре, чем ГП.

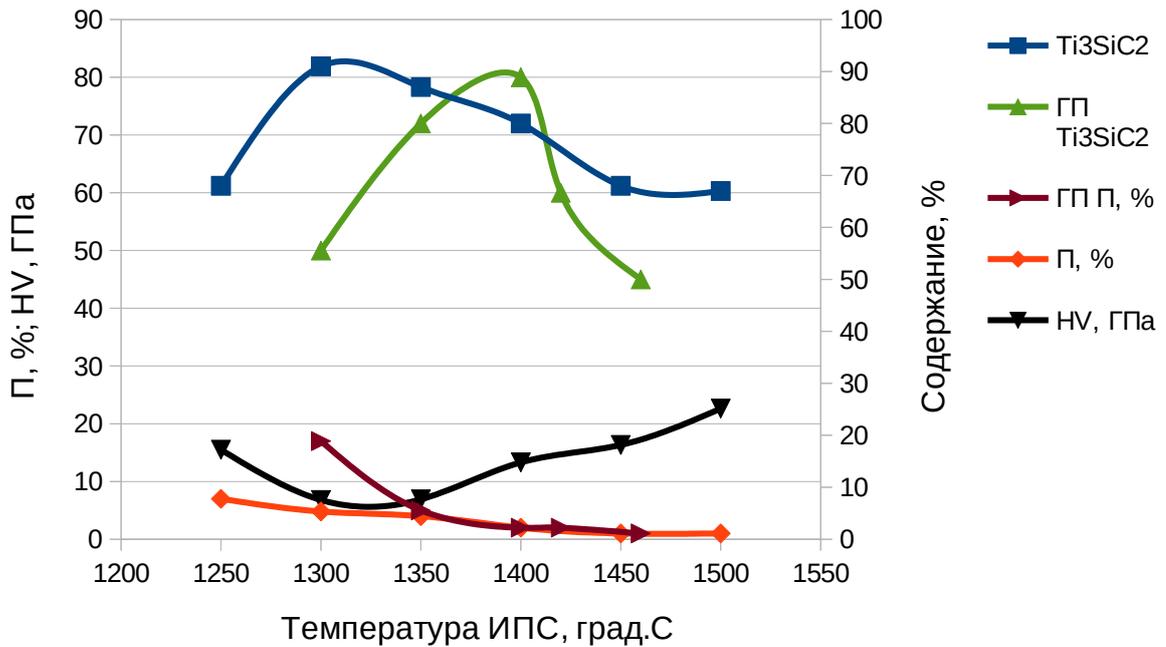


Рисунок 46 - Сравнение свойств материалов на основе Ti_3SiC_2 после ГП и ИПС

Это можно объяснить прямым нагревом уплотняемого материала при помощи импульсного постоянного тока и возникновением искровых разрядов между частицами, за счёт чего возникают повышенные локальные температуры на контактах между частицами. При этом макроскопическая температура процесса оказывается на 50-100 °С ниже.

Твёрдость по Виккерсу КМ, содержащего 50 % карбосилицида титана, составила $8,9 \pm 0,5$ ГПа. При внедрении в материал алмазной пирамидки наблюдается образование трещин из углов отпечатка длиной порядка размера диагонали, а также характерное поднятие краёв отпечатка, образующееся в результате расслоения зёрен карбосилицида титана.

КМ состоящий на 90 % из Ti_3SiC_2 обладает более низкой твёрдостью при той же нагрузке – твёрдость по Виккерсу при нагрузке индентирования 98,1 Н составляет $7,6 \pm 1,0$ ГПа. При нагрузке 392,3 Н твёрдость составила $9,6 \pm 0,2$ ГПа. Микротвёрдость нетравленной области шлифа, измеренная при нагрузке 50 г составляет $6,6 \pm 0,3$ ГПа. Полученные значения твёрдости согласуются с литературными данными [66] и являются средними значениями твёрдости для анизотропного поликристаллического материала с произвольной ориентацией зёрен.

Параметры ИПС, определяя структуру композиционного материала, оказывают влияние на свойства. Микротвёрдость образцов изменяется от 7 ГПа для образцов с максимальным содержанием фазы Ti_3SiC_2 до 20 ГПа для образцов с минимальным её содержанием. В областях, подвергшихся воздействию индентора, наблюдаются расслоившиеся и деформированные зёрна карбосилицида титана (рисунок 47). При деформации проявляется квазипластичное поведение зёрен – изгибание пакета за счёт образовавшихся микротрещин без сплошного разрушения зерна.

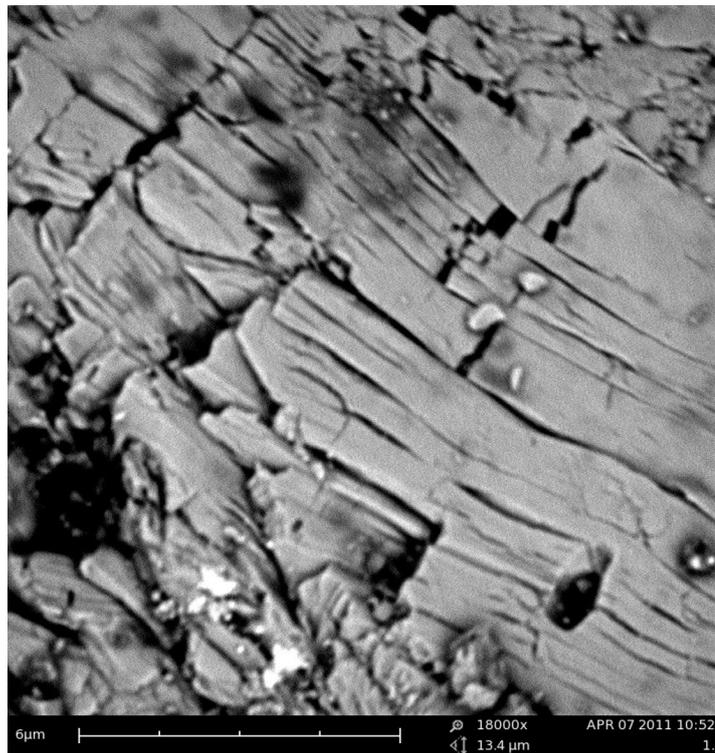


Рисунок 47 - Расслоение зёрен карбосилицида титана в области локальной деформации (x 18000)

Анализ твёрдости по Виккерсу при различных нагрузках показал, что с увеличением нагрузки наблюдается уменьшение значений HV (рисунок 48).

Снижение твёрдости обусловлено тем, что при высоких нагрузках увеличивается площадь контакта индентора с образцом и, следовательно, возрастает вероятность захвата зёрен с предпочтительной для деформирования ориентацией. Подобный эффект отмечен в ряде зарубежных публикаций [55, 62,

96]. Однако наблюдаемое в нашем случае некоторое снижение твёрдости при нагрузках порядка 100 Н требует дополнительных исследований.

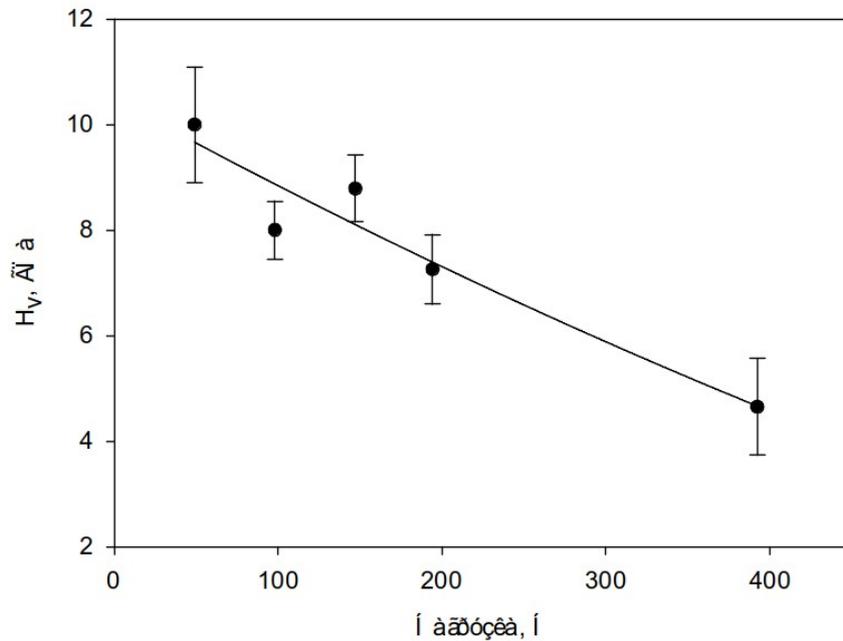


Рисунок 48 - Зависимость твёрдости КМ от нагрузки при индентировании пирамидой Виккерса

При индентировании образца алмазной пирамидой Виккерса из угла отпечатка образуются трещины, отношение длины которых к диагонали отпечатка составляет около 0,7.

Трещиностойкость материала, оцененная по длине диагональных трещин, соответствует $14,1 \pm 2,4$ МПа·м^{1/2}.

Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ для ГП образцов составила 277 – 315 МПа.

Определение прочности на сжатие при повышенных температурах образца на основе ГП карбосилицида титана показали, что при 1300 °С материал обладает высокой пластичностью. Предел текучести материала составляет 170 МПа.

Резюме. Физико-механические свойства материалов системы «титан-кремний-углерод» зависят от пористости и фазового состава, определяемых методами и параметрами получения. Наличие карбосилицида титана в композиционных материалах обеспечивает квазипластичное поведение композита, а повышение содержания карбида титана – увеличение твердости.

Наиболее гибким методом, позволяющим регулировать пористость и фазовый состав материалов, а значит, прогнозировать их свойства, является ИПС.

Результаты, представленные в главе 5 опубликованы в [189-194].

6 Исследование влияния условий синтеза, консолидации и модифицирующих добавок на структуру и свойства композиционных керамических материалов системы Ti - Si — C

6.1 Влияние наноразмерных карбидов титана и кремния на синтез, структуру и свойства композиционного материала на основе карбосилицида титана

Консолидацию порошковых механоактивированных смесей порошков титана ТПП-7, карбида кремния фракции менее 10 мкм и графита С-1 ($3\text{Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75\text{C}$) проводили методом искрового плазменного спекания на установке SPS 1050b (Dr. Sinter, Япония) при температуре 1400 °С, выдержке в течение 5 и 15 мин. К данному составу добавляли наноразмерные порошки карбида титана и карбида кремния в количестве 0,5 - 4 %.

Порошок наноразмерного TiC получен методом карботермического восстановления ультрадисперсной смеси $\text{Ti}(\text{OH})_4 + 3\text{C}$, приготовленной по золь-гель технологии [195]. Удельная поверхность полученного материала составила 16 м²/г, что соответствует эквивалентному диаметру 80 нм.

Порошок наноразмерного карбида кремния получен карботермическим методом из смеси золя SiO₂ и коллоидного графита.

Информацию о процессах консолидации спрессованных смесей при ИПС получали при анализе их линейной усадки (рисунок 49). Начальная усадка от начала нагрева до $T \sim 400$ °С, связана с релаксацией механических напряжений, появившихся при механоактивации. При температурах от 800 до 1400 °С усадка обусловлена пластической деформацией и фазообразованием при реакционном спекании. При $T=1280-1300$ °С на графике усадки имеется участок, на котором усадка сменяется расширением образца в результате образования промежуточных фаз силицидов титана, карбида титана и карбосилицида титана, что согласуется с 93.

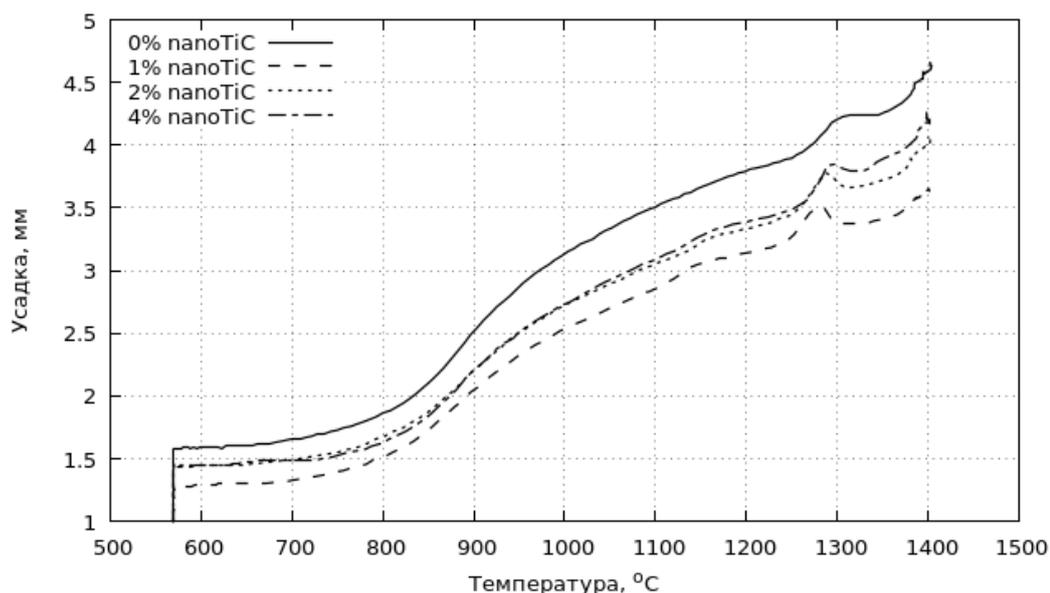


Рисунок 49 – Зависимость усадки от температуры при ИПС смесей с различным содержанием добавок нано-TiC

Из полученных зависимостей следует, что модифицирование нанодисперсным TiC снижает температуру и уменьшает температурный интервал фазовых превращений: с увеличением содержания добавки нанодисперсного TiC пик сужается и становится более выраженным. Введение нано-TiC уменьшает величину усадки на 8 % и снижает скорость усадки, особенно в смесях с 1 вес.% нано-TiC.

Об интенсивности фазообразования можно судить и по давлению газов в рабочей камере установки: давление газа увеличивается на 30-60%, в зависимости от содержания добавки (рисунок 50). Материал с добавкой нано-TiC, по сравнению с составом, не содержащим добавок, обладает большим давлением паров, но меньшей усадкой. Максимальное давление газов наблюдается при температуре 1280-1300 °C, что совпадает с температурным интервалом реакционного синтеза (рисунок 49).

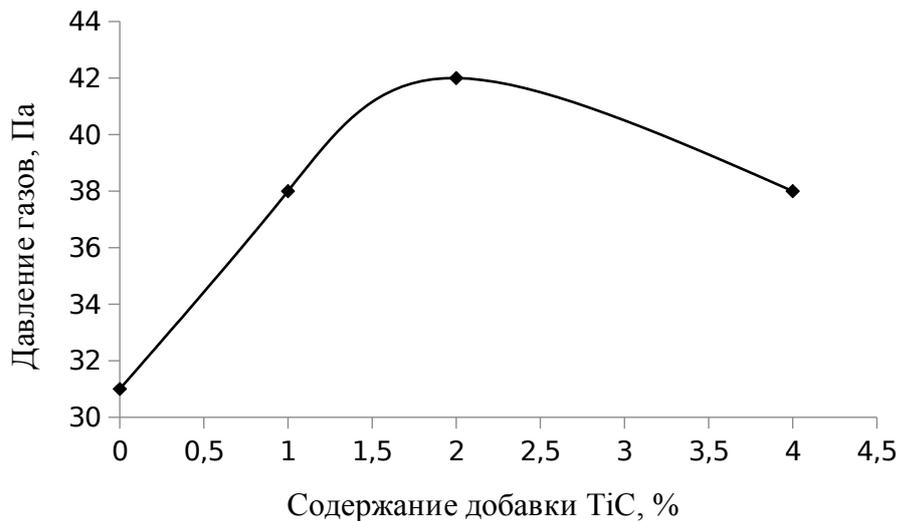
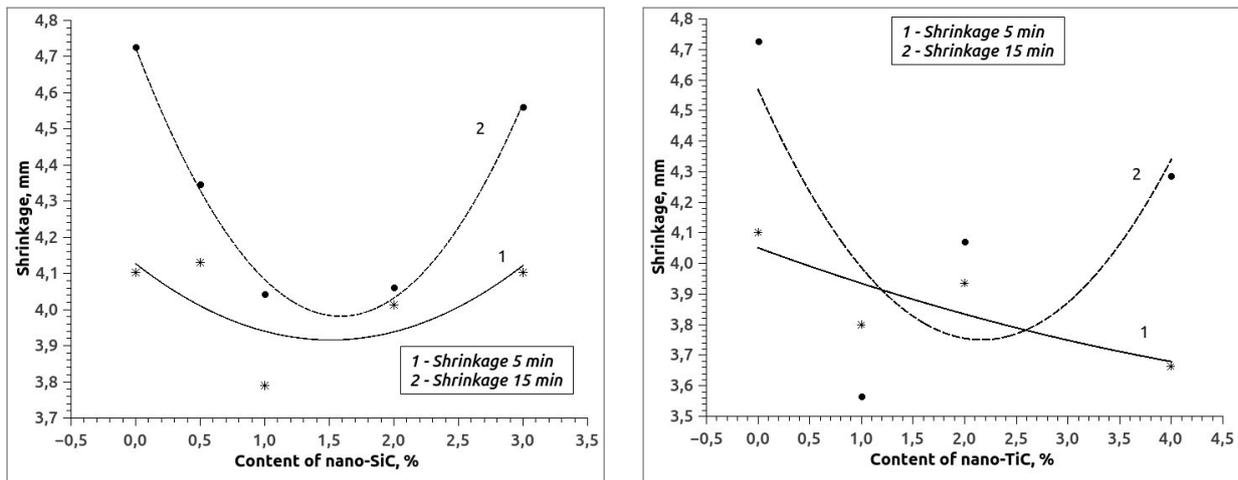


Рисунок 50 – Зависимость максимального давления газов в камере от количества добавки нано TiC при ИПС

Похожий характер зависимостей усадки и давления газов позволяет предположить наличие общей причины данных изменений. На оба параметра влияют процессы фазообразования. В диапазоне содержания наноразмерной добавки 1-2% наблюдаются экстремумы у обоих параметров. Можно сделать вывод о влиянии данного содержания нанодисперсного карбида титана на формирование карбосилицида титана при ИПС. Рост давления паров может быть следствием большей скорости разложения карбида кремния и испарения элементарного кремния в вакууме. Меньшая степень усадки связана, вероятно, с более интенсивным протеканием реакций синтеза новых фаз.

Анализ усадки при спекании показывает, что добавление как карбида кремния, так и карбида титана в количестве до 2 % снижает усадку, а в большем количестве — вновь увеличивает (рисунок 51). Увеличение продолжительности выдержки ещё сильнее акцентирует различия в усадке. Для 1-2 % добавок увеличение выдержки практически не влияет на усадку, тогда как для других составов выдержка в 15 мин на 10-12% увеличивает её.

Все составы после ИПС состоят, в основном, из карбосилицида титана, однако введение наноразмерных добавок несколько снижает его содержание: с 80 % для состава без добавок до 65 для образца с 4% SiC. Вероятно, нанопорошки карбидов препятствуют не только усадке, но и синтезу соединений при реакционном спекании.

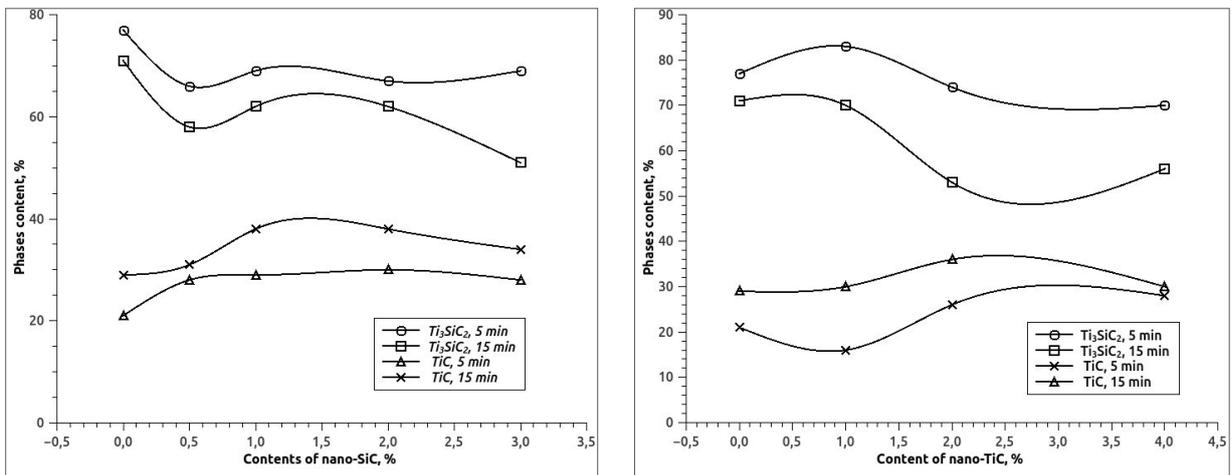


а

б

Рисунок 51 - Влияние nano-SiC (а) и nano-TiC (б) добавок на усадку образцов при искровом плазменном спекании

На рисунке 52 представлены зависимости содержания фаз Ti_3SiC_2 и TiC от количества наноразмерных порошков TiC и SiC при искровом плазменном спекании при $T=1400$ °С. Очевидно, что введение нанодисперсных карбидов до 1 вес.% заметно снижает содержание тернарного соединения, а далее практически не влияет на фазовый состав. Независимо от того, какая нанодисперсная добавка введена в смеси (TiC или SiC), фазовый состав в исследуемом интервале 1-4 вес.% остается стабильным.



(а)

(б)

Рисунок 52 – Зависимость фазового состава при ИПС смесей с различным содержанием nano-SiC (а) и nano-TiC (б) добавок

Рентгенофазовый анализ образцов после ИПС показал, что на всех дифрактограммах самый интенсивный пик при $2\theta=39.6^\circ$ соответствует линии (104) карбосилицида титана (рисунок 53). Максимальная интенсивность (104)

означает, как указано в [196], отсутствие какой-либо предпочтительной кристаллографической текстуры в образованной фазе Ti_3SiC_2 .

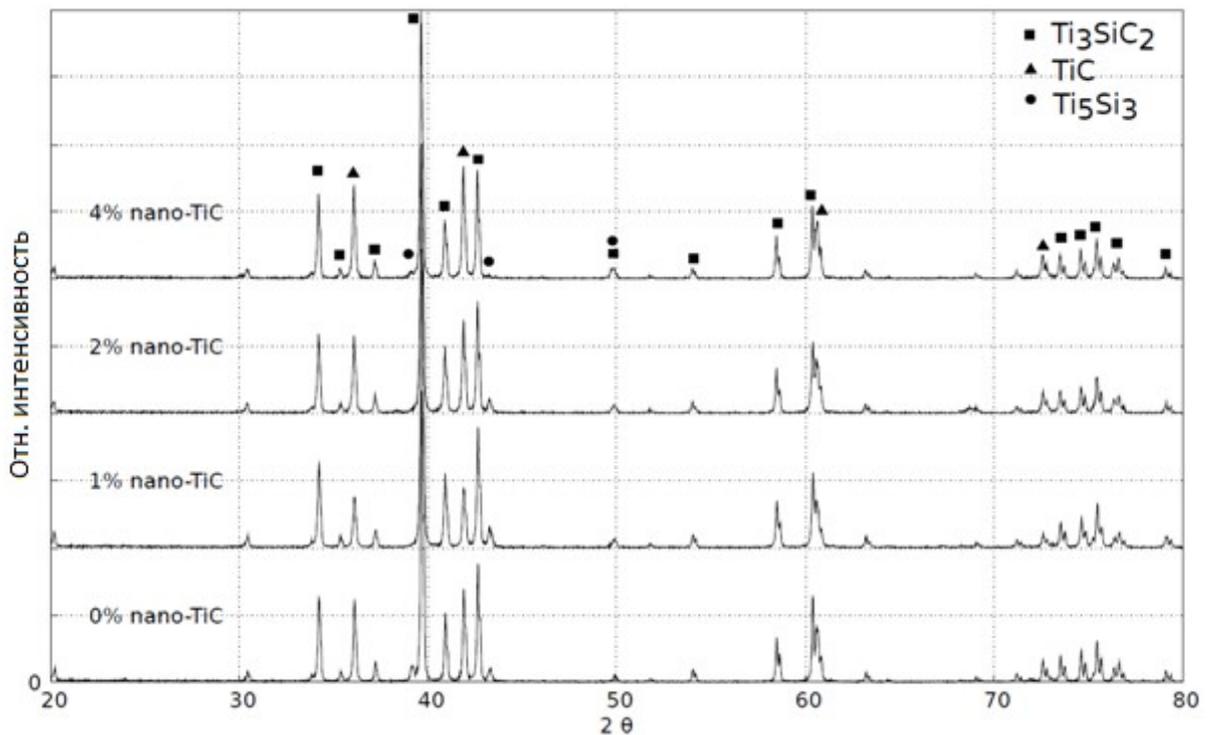


Рисунок 53 – Дифрактограммы образцов после ИПС с различным содержанием нано-TiC в исходной смеси

Интенсивность характерных линий карбида титана (111) и (200) повышается с увеличением доли нано-TiC в смесях при ИПС. Следует отметить, что при ИПС помимо основных фаз Ti_3SiC_2 и TiC наблюдаются вторичные фазы силицида титана Ti_xSi_y . В наибольшем количестве (до 11-14 %) они обнаружены при ИПС в течение 15 мин для всех композиций. При ИПС в течение 5 мин их содержание не превышает 1-3%. Очевидно это обусловлено возрастанием роли диффузионного массопереноса с увеличением продолжительности консолидации при высокой температуре. Добавление нанодисперсного карбида титана уменьшает содержание фазы Ti_xSi_y . В большинстве случаев исследователями показано, что уже при 1200 °C образуются оболочечные структуры из Ti_5Si_3 и TiC на поверхностях титановых частиц, а затем с ростом температуры за счет взаимодействия Ti_5Si_3 с TiC формируется карбосилицид титана Ti_3SiC_2 . С другой стороны, механизм изменения фазового состава в зависимости от содержания добавок и продолжительности ИПС при 1400 °C, является достаточно сложным и,

вероятно, обусловлен несколькими значимыми процессами. При нагреве происходит не только реакционное спекание, но и при высокой температуре возможно частичное разложение карбосилицида титана, приводящее к увеличению доли карбида и силицидов титана при 1400 °С. Wei-Kong Pang и I.M.Low [197] на основе уточнений фазовых превращений Ti_3SiC_2 , обусловленных термическим разложением при вакуумном отжиге при высоких температурах, показали, что увеличение количества TiC_x в результате разложения Ti_3SiC_2 наблюдалось при повышении температуры от 1200 до 1500°С. То есть, Ti_3SiC_2 сначала разлагается очень медленно, превращаясь в TiC_x при 1200°С через сублимацию Si и Ti, потому что их давление паров превышает давление в вакуумной печи. Следовательно, скорость распада Ti_3SiC_2 с образованием TiC_x значительно возрастает.

Все образцы после ИПС характеризуются пористостью 3-5 %. Микроструктура одного из составов представлена на рисунок 54. Материал состоит из зёрен карбосилицида титана (тёмная фаза) и карбида титана (светлая фаза). Зёрна карбосилицида титана больше зёрен карбида титана вследствие большей скорости роста при плазменно-искровом спекании.

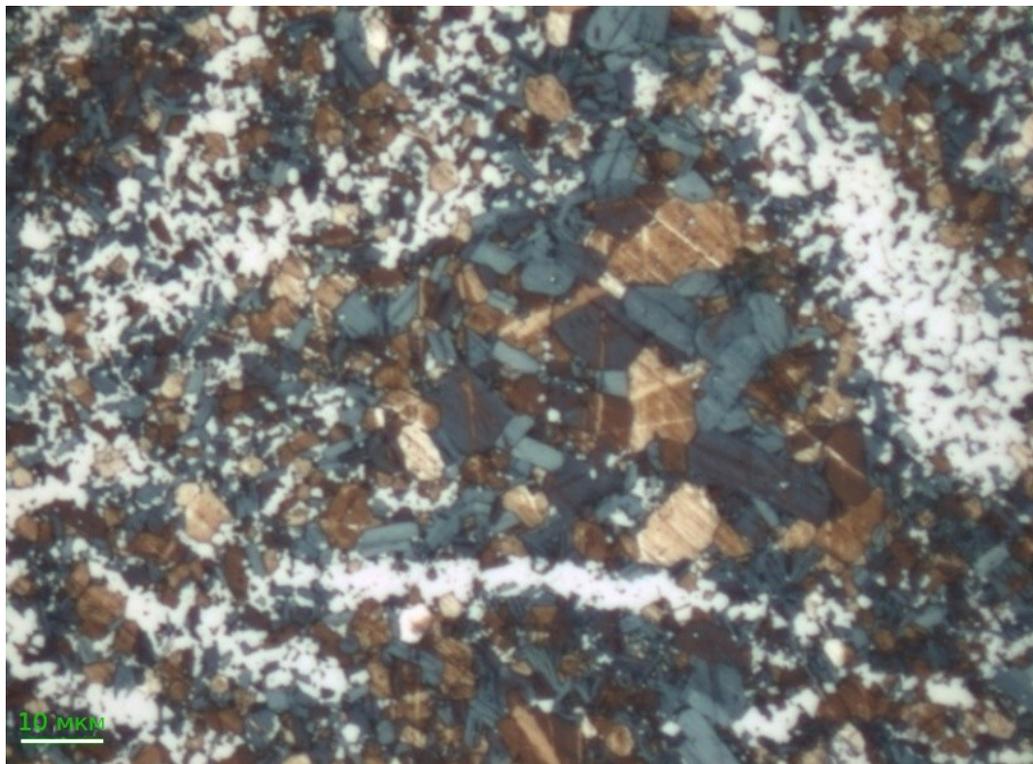


Рисунок 54 – Микроструктура Ti-SiC-C+2% нано-TiC композиции

На рисунке 55 представлены зависимости твердости по Виккерсу от содержания нанодисперсных добавок порошков TiC и SiC. Из полученных результатов следует, что композиты, полученные с добавками nano-SiC, обладают несколько большей твердостью, чем материалы без добавок и с добавкой TiC за счет увеличения содержания карбидов и более высокой твердости SiC.

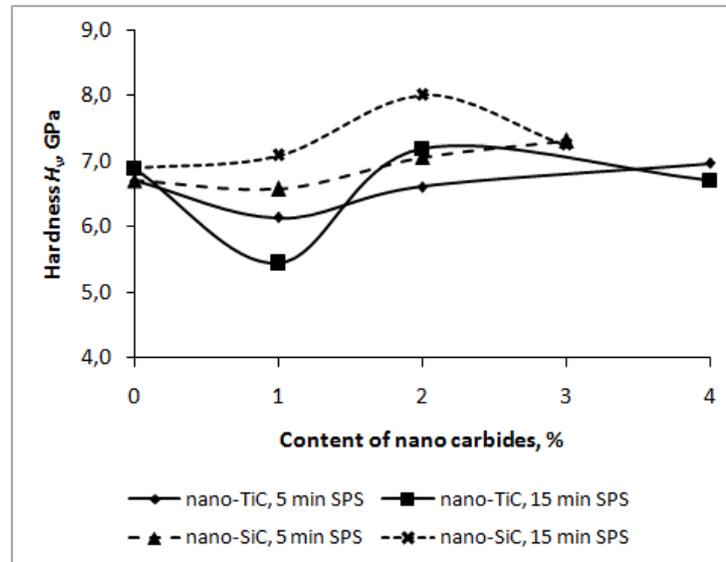


Рисунок 55 – Влияние nano-TiC и nano-SiC добавок на микротвердость композиционного материала

Таким образом, методом искрового плазменного спекания при 1400 °C под нагрузкой 30 МПа получены композиционные образцы материала Ti₃SiC₂/TiC. Предварительное перед консолидацией смесей введение порошков nano-TiC или nano-SiC до 1 вес.% заметно снижает содержание Ti₃SiC₂, а далее (до 4 вес.%) практически не влияет на фазовый состав. Увеличение продолжительности изотермической выдержки с 5 до 15 мин приводит к увеличению количества вторичных фаз Ti_xSi_y до 11-14% и повышению микротвёрдости (рисунок 55). Введение в смеси nano-TiC и nano-SiC повышает трещиностойкость до 7.06-7.55 МПа·м^{1/2} для образцов после 5 мин ИПС и практически не изменяет ее после 15 мин ИПС.

На рисунке 56 представлены микроструктуры некоторых спечённых образцов. Структура композита характеризуется пластинчатыми зёрнами карбосилицида титана (тёмные) и агломерациями более мелких зёрен карбида титана (светлые). Структура образца с nano-TiC отличается большим размером

зёрен Ti_3SiC_2 и меньшим количеством зёрен карбида титана, что согласуется с результатами РСА.

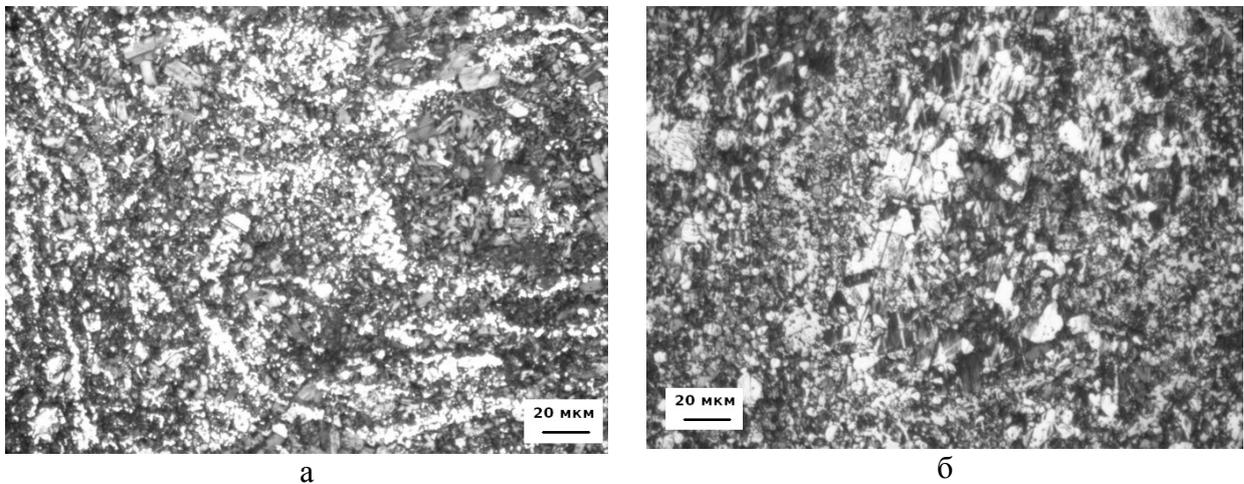


Рисунок 56 – Микроструктуры образцов после ИПС: а - без добавки нано- TiC ; б – 1 % нано- TiC

На рисунок 6 представлено СЭМ-изображение излома образца Ti_3SiC_2/TiC с добавкой 2% нано- TiC . Подобный излом характерен и для других образцов с добавлением нано- TiC в исходные смеси. С помощью ЭДС анализа выявлены основные фазы Ti_3SiC_2 , TiC и промежуточные фазы Ti_5Si_3 , $Ti_5Si_3C_x$. Карбосилицид титана характеризуется крупными гексагональными зёрнами со слоистой структурой, карбид титана преимущественно агломерирован из мелкодисперсных зёрен.

Очевидно, что для образования карбосилицида титана в данной смеси соотношение компонентов оказалось наиболее оптимальным для получения максимального выхода Ti_3SiC_2 . С увеличением содержания добавки нано- TiC до 2 % происходит увеличение доли TiC , и незначительный рост Ti_5Si_3 . При дальнейшем увеличении содержания добавки доля карбосилицида титана снижается, а содержание карбида титана и силицида титана увеличивается.

Таким образом, из смесей $Ti-SiC-C$, содержащих 1-2 % нано- TiC , искровым плазменным спеканием можно получить композиционный материал с минимальным содержанием промежуточной низкотемпературной фазы Ti_5Si_3 .

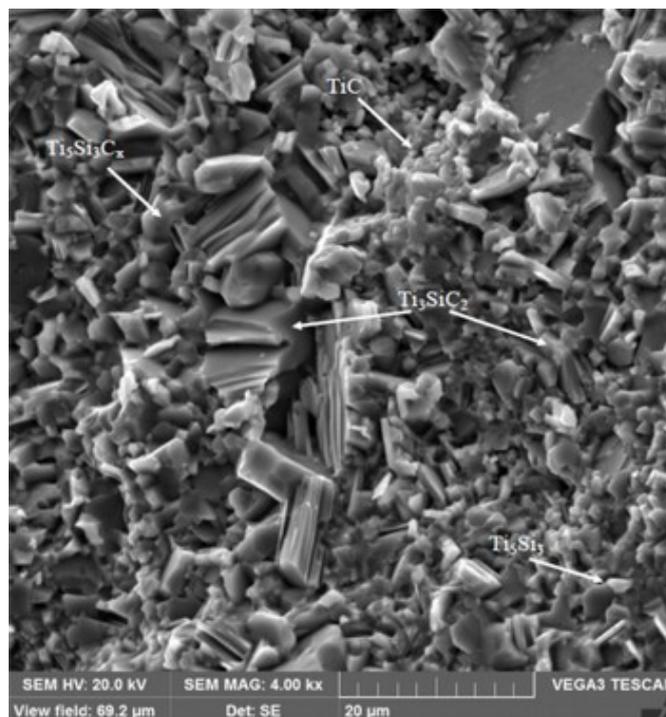


Рисунок 57 – СЭМ изображение излома образца $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ с добавкой 2% нано-TiC

Резюме: методом искрового плазменного спекания смесей $3\text{Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75\text{C}$ при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ получены образцы композиционного материала $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$. Модифицирование нанокарбидом титана исходных смесей снижает скорость усадки, температуру фазовых превращений и активирует синтез новых фаз.

Введение 1 вес.% нано-TiC приводит к увеличению доли карбосилицида титана с 74,8% до 85,2%, снижению содержания карбида титана с 21,9% до 14,7% и промежуточной фазы Ti_5Si_3 с 3,3% до 0,1%. Увеличение содержания нано-TiC в смесях до 2-4 вес.% слабо влияет на фазовый состав композита $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$.

С увеличением количества добавки нанодисперсного TiC пористость возрастает. Влияние нанодобавок на пористость можно объяснить образованием газовой пористости материала при интенсификации фазообразования и роста зёрен новых фаз.

6.2 Исследование влияния ультрадисперсных оксидов алюминия и циркония на синтез и консолидацию материалов системы Ti-Si-C

6.2.1 Формирование структуры и свойств материала системы Ti - SiC - C, модифицированного оксидом алюминия

Согласно литературным данным [198, 199, 130] за счёт введения в карбосилицид титана добавок Al_2O_3 и ZrO_2 можно снизить содержание примесей, а также повысить износостойкость и стойкость к окислению композиционного материала. Известно, что оксид алюминия в количестве до 10 % повышает твёрдость, прочность материала, влияет на его плотность.

Для анализа влияния оксида алюминия на процессы консолидации при спекании изучены порошковые композиции Ti-C-20 вес.% SiC (смесь А0) и Ti-C-20 вес.% SiC-10 вес.% Al_2O_3 (смесь А10), полученные механоактивацией порошков титана, карбида кремния, графита и оксида алюминия в планетарной мельнице «САНД» на протяжении 3 часов. Термомеханический анализ осуществлялся в среде аргона со скоростью 10 град/мин до 1500 °С.

Порошок α - Al_2O_3 с эквивалентным диаметром частиц ~20 нм (определён по удельной поверхности) был получен размолотом в пневмоциркуляционном аппарате и последующим разделением на фракции при помощи пневмосепарации.

Для образца на основе смеси А0 температурный интервал интенсивной усадки соответствует 300-1150 °С, а для смеси А10 – от 600 до 1150 °С. Скорость усадки смеси А0 выше, чем у А10, несмотря на то, что смесь А10 содержит дисперсный оксид алюминия. Вероятным объяснением этому служат происходящие при нагреве в смеси А0 следующие фазовые превращения, отчетливо наблюдаемые на диаграмме усадки в функции температуры (рисунок 58).

При $T=880$ °С происходит полиморфное превращение α -Ti (ГПУ) в β -Ti (ОЦК). Далее в температурном интервале 1050-1170 °С титан взаимодействует с углеродом и формируется карбид титана. И, наконец, при температуре около 1300 °С происходит формирование карбосилицида титана Ti_3SiC_2 . Более плавный характер усадки для смеси А10 обусловлен влиянием добавки оксида алюминия.

Частицы Al_2O_3 препятствуют как образованию карбида титана при температурах 1050-1170 °С, так и процессам усадки всего композита. Отсюда наблюдаемый рост объема образца из смеси А10 в температурном интервале 1200-1300 °С.

Термодинамические расчёты, приведённые в [20], показывают, что при температуре выше 1200 °С возможно образование оксида титана в результате реакции между титаном и оксидом алюминия: в случае контакта титана с оксидом алюминия помимо оксида двухвалентного титана TiO образуется также интерметаллид $TiAl$. Поэтому увеличение пика при 1400 °С может быть связано и с взаимодействием между титаном и оксидом алюминия.

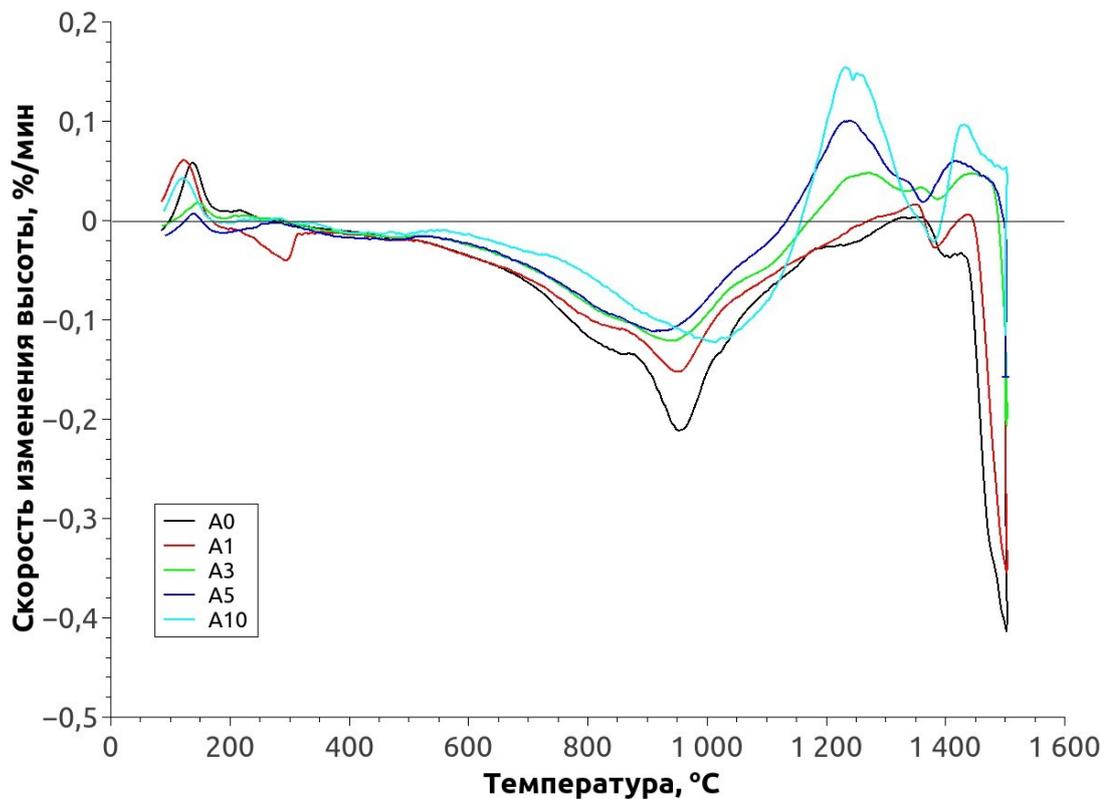


Рисунок 58 – Результаты термомеханического анализа образцов на основе смесей А0 - А10

Оксид алюминия, вступая в химические реакции с титаном, сглаживает пик при 880 °С, связанный с фазовым переходом α -Ti в β -Ti, за счёт взаимодействия титана и кислорода, сопровождающихся увеличением объёма. Этот процесс приводит к смене кинетики усадки (увеличение объёма), которое тем интенсивнее, чем больше содержание Al_2O_3 . Экстремум при 1420 °С связан с активизацией образования промежуточных фаз ($TiSi_2$, Ti_5Si_3) в присутствии

алюминия. Исследуемые смеси можно рассматривать как системы с ограниченной и полной растворимостью компонентов, и добавление оксида алюминия осложняет механизм усадки: ухудшает условия спекания с одной стороны, но активизирует химические реакции между Al_2O_3 и Ti, Si, C материала. РФА показал, что при спекании в течение одного часа композита с добавлением 3 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержание карбосилицида титана достигает до 97 %. Таким образом, добавление оксида алюминия способствует интенсификации синтеза карбосилицида титана.

Сравнение общей величины усадки материалов с добавлением оксида алюминия от 1 до 10% показывает значительное замедление процессов консолидации (рисунок 59).

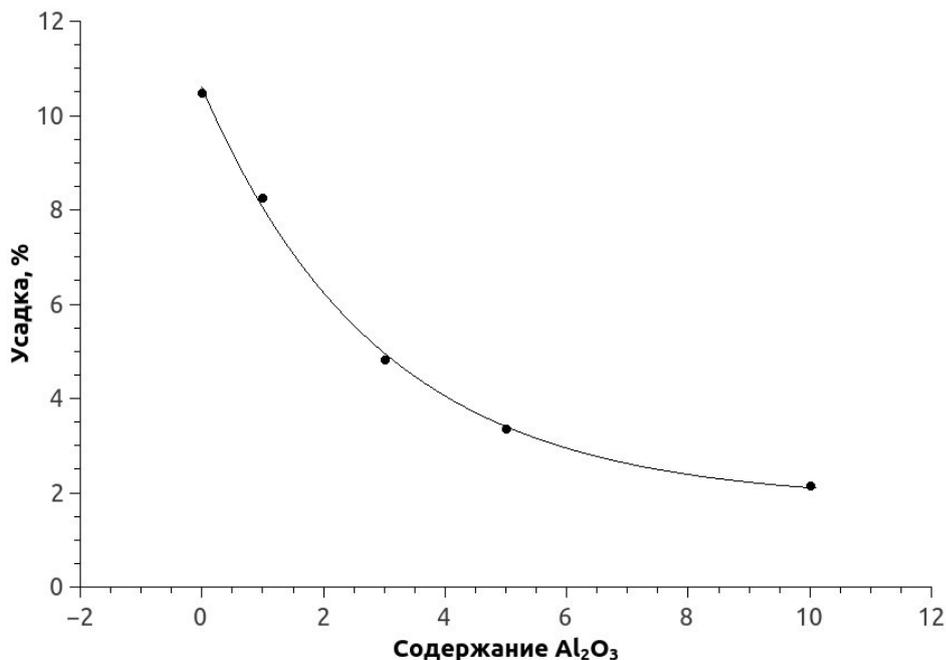


Рисунок 59 – Зависимость объемной усадки от содержания Al_2O_3

Поскольку исследуемые смеси можно рассматривать как системы с ограниченной растворимостью и полной нерастворимостью компонентов, то механизм усадки смеси А10 осложняется интенсифицированием формирования фаз (Ti_3SiC_2 , например, формируется больше в присутствии оксида алюминия), которые сопровождаются газовыделением и образованием жидкой фазы, препятствующим усадке.

Результаты измерения плотности образцов после спекания в вакууме при температуре 1400 °С и выдержке 1 час показали, что максимальной плотностью обладают образцы без добавления оксида алюминия.

При добавлении 7 % оксида алюминия плотность ниже плотности чистого композита на 11 %. Таким образом, прослеживается чёткая зависимость плотности спечённого композита от содержания оксида алюминия (рисунок 60).

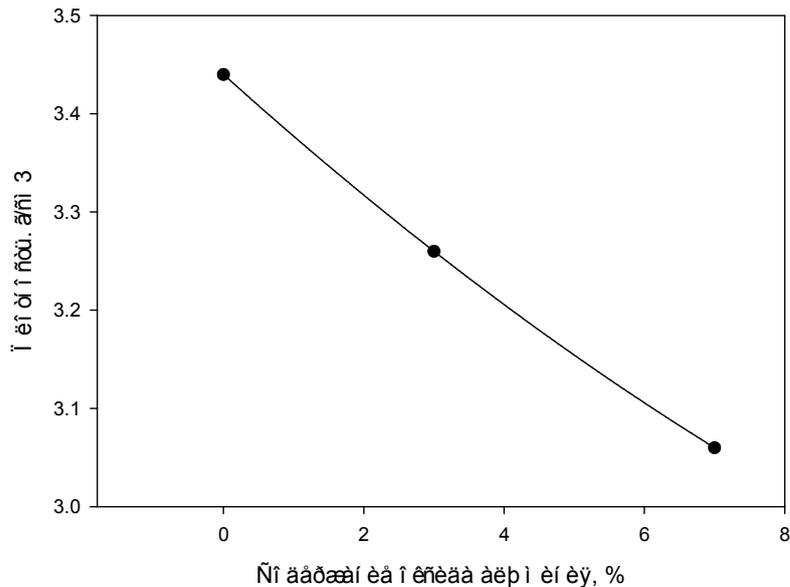


Рисунок 60 - Зависимость плотности спечённого (1400 °С, 1 ч) композита А10 от содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Для выявления стадий протекания фазовых превращений при термической обработке проводили спекание при температуре 1400°С и выдержках 3 и 5 часов. При увеличении продолжительности спекания происходит незначительное (около 2 %) снижение плотности образцов вследствие фазовых превращений (рисунок 61).

Рентгенофазовые исследования спечённого образца на основе МА композиции ТSC без добавки оксида алюминия показывают, что после спекания с теми же параметрами, что и для предыдущего образца, образец содержит как карбосилицид титана, так и значительное количество примесей карбида и силицидов титана (рисунок 62).

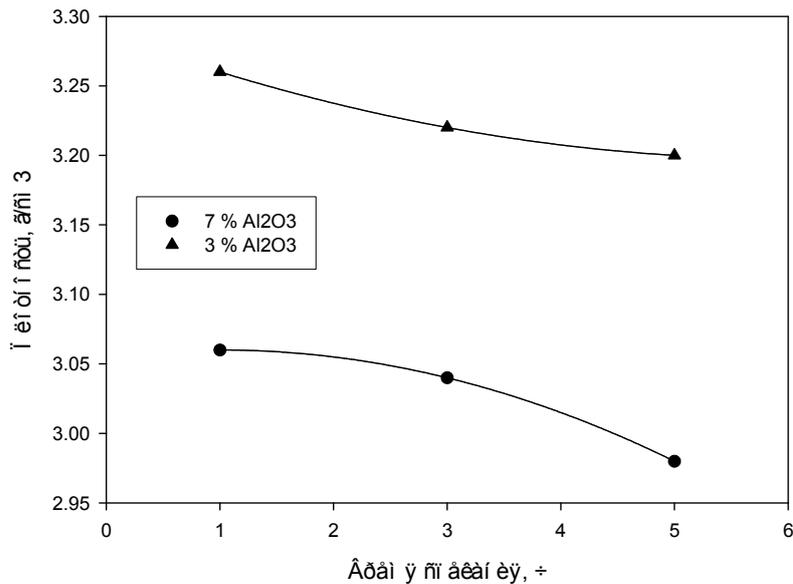


Рисунок 61 - Зависимость плотности спечённого (1400 °С, 1 ч) композита от времени спекания

Рентгенофазовые исследования показали (рисунок 63), что при спекании композита с содержанием 3 % α -Al₂O₃ в течение одного часа происходит образование карбосилицида титана (до 97 %). Также на рентгенограмме присутствуют линии силицида титана. При увеличении выдержки до 3-х и 5-ти часов (рисунок 64, 65) происходит гомогенизация структуры и интенсивность линий примесей уменьшается.

При увеличении продолжительности спекания с 3 до 5 часов происходит перераспределение интенсивности линий карбосилицида титана.

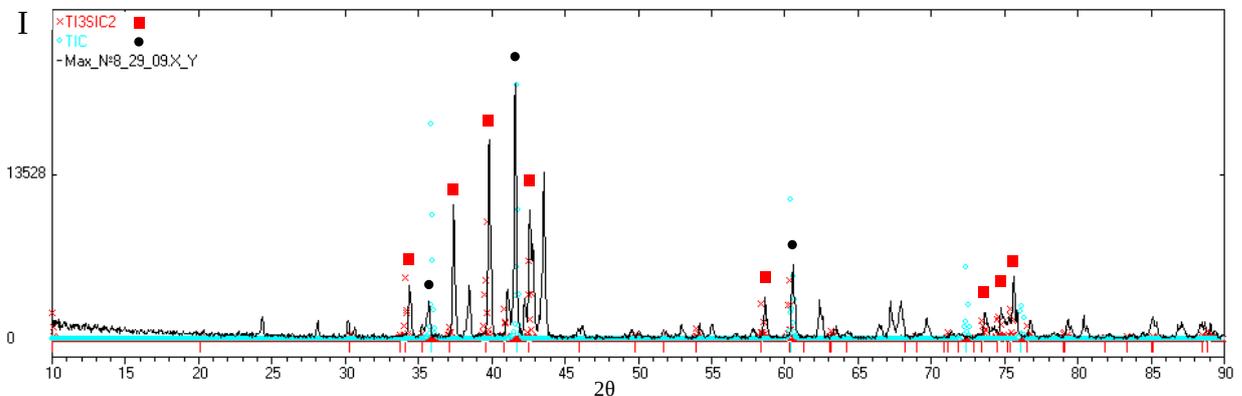


Рисунок 62 - Рентгенограмма композита MA TSC после спекания в вакууме 1400 °С, 5 ч

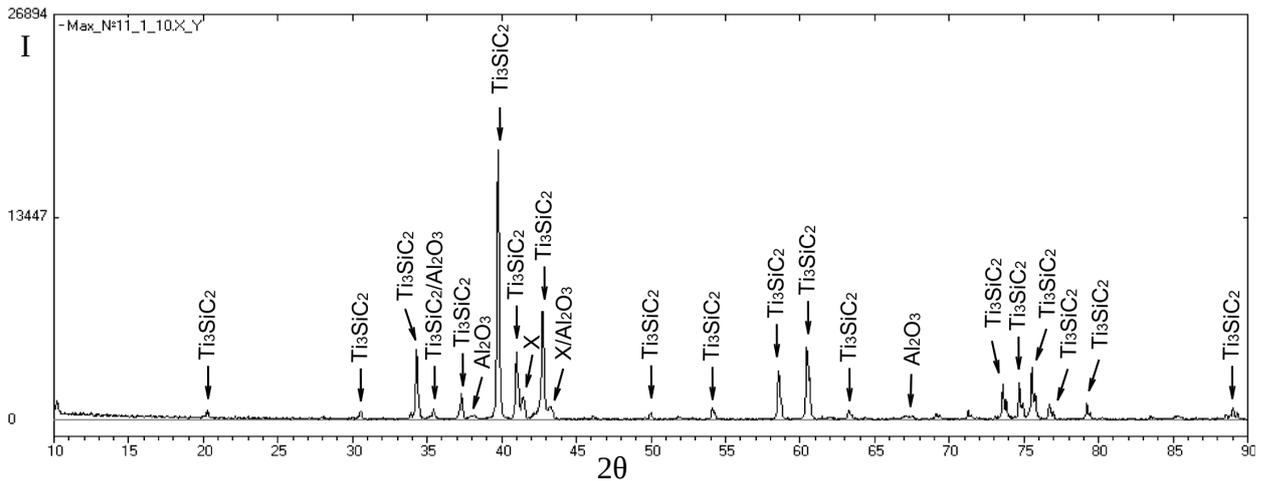


Рисунок 63 - Рентгенограмма композита MA TSC + 3%Al₂O₃ после спекания в вакууме 1400 °С, 1 ч

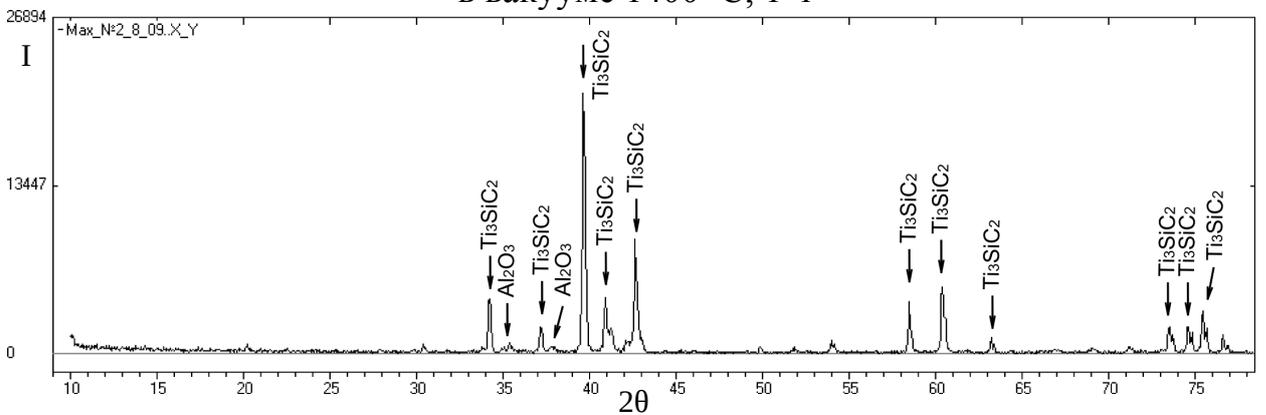
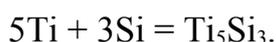
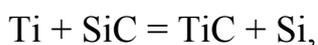


Рисунок 64 - Рентгенограмма композита MA TSC + 3%Al₂O₃ после спекания в вакууме 1400 °С, 3 ч

Интенсивность линии (008) увеличивается в 2,7 раза при неизменной интенсивности других линий, что говорит о появлении текстуры — преимущественной ориентации кристаллической решётки зёрен.

Поверхность композиционного материала с содержанием 7 % α -Al₂O₃ после спекания в вакууме в течение 3-х часов содержит, в основном, силицид титана Ti₅Si₃ (рисунок 66). При увеличении времени спекания до пяти часов весь силицид титана взаимодействует с карбидами с образованием карбосилицида титана (рисунок 67).

Появление силицида титана является результатом протекания следующих реакций:



Затем силицид титана превращается в карбосилицид титана по реакции:

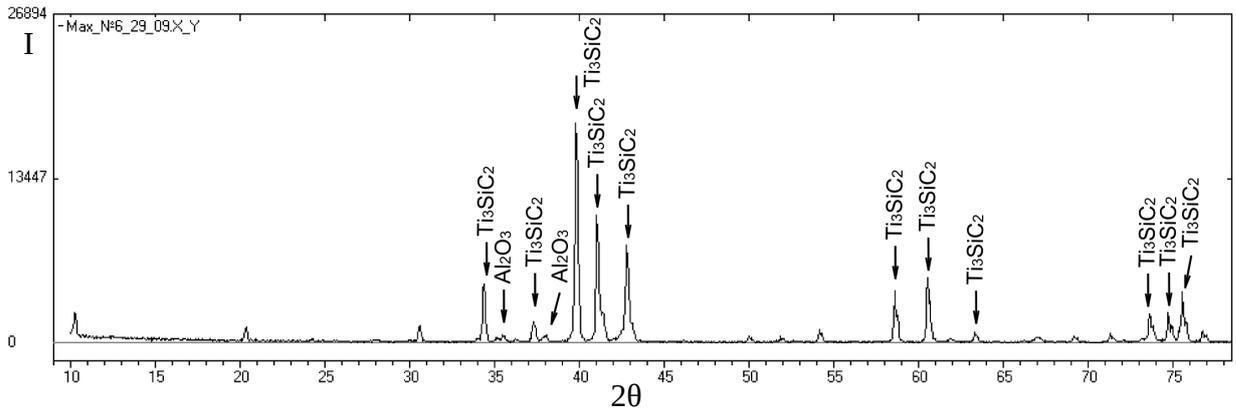
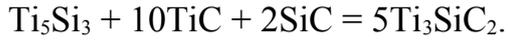


Рисунок 65 - Рентгенограмма композита МА ТСС + 3%Al₂O₃ после спекания в вакууме 1400 °С, 5 ч

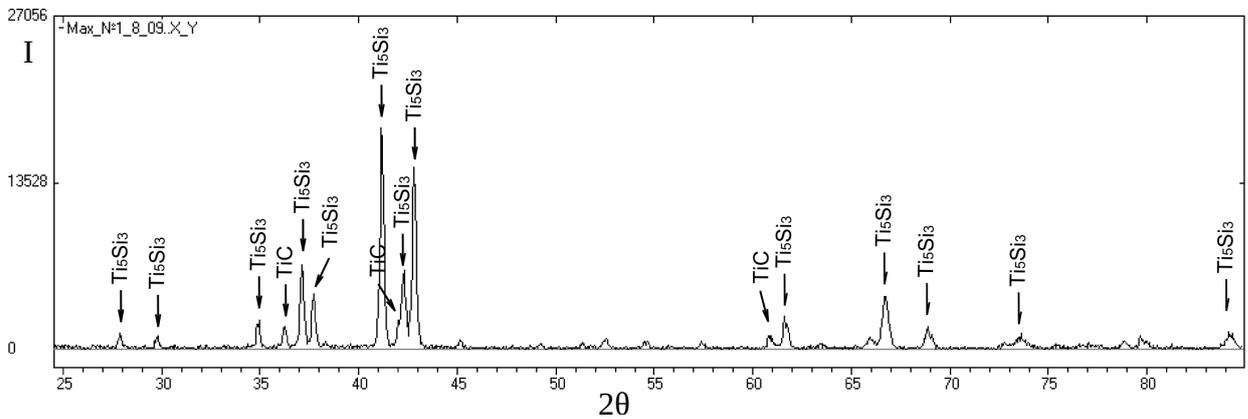


Рисунок 66 - Рентгенограмма композита МА ТСС + 7%Al₂O₃ после спекания в вакууме 1400 °С, 3 ч

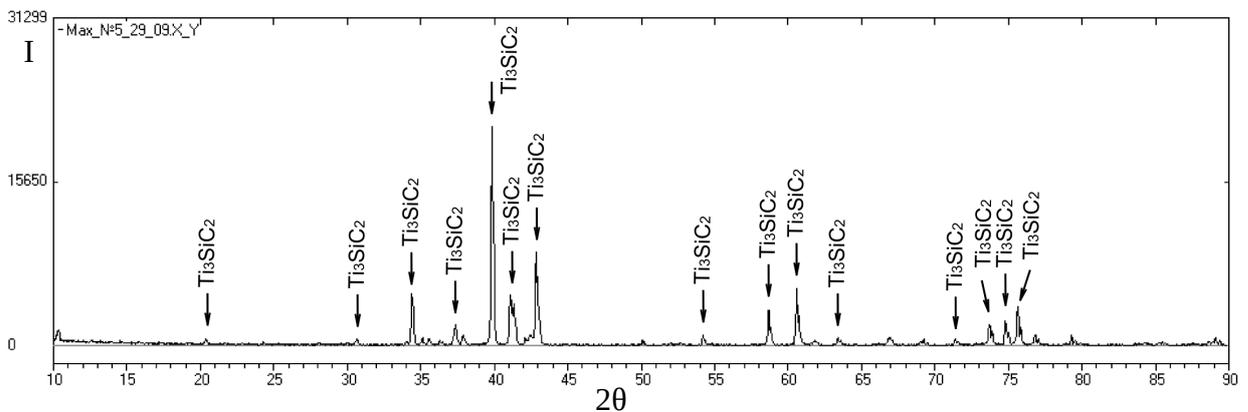
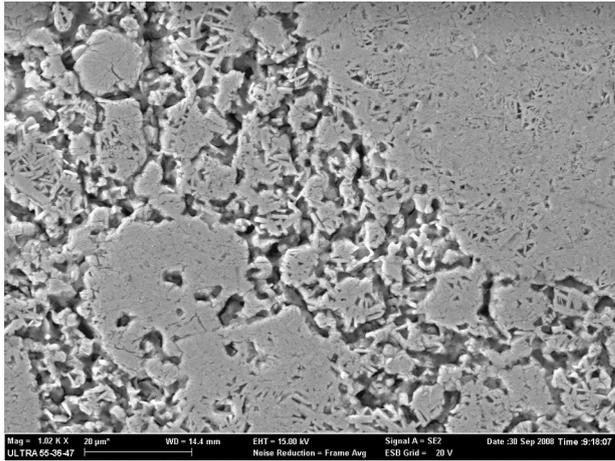
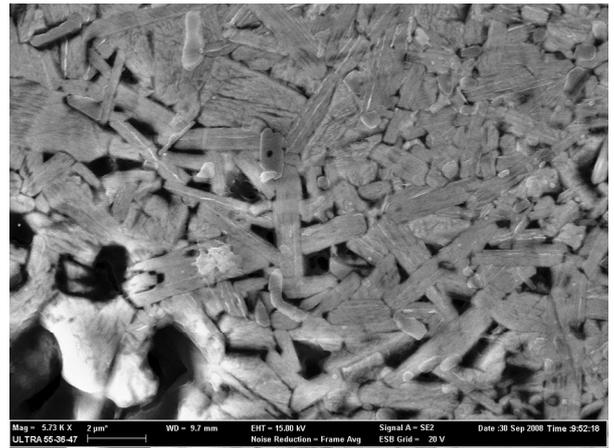


Рисунок 67 - Рентгенограмма композита МА ТСС + 7%Al₂O₃ после спекания в вакууме 1400 °С, 5 ч

Съёмка травленной поверхности шлифа образца на основе шихты MA TSC + 7 % Al_2O_3 после спекания ($1400\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч) показывает, что образец имеет пористую структуру и состоит из продолговатых зёрен карбосилицида без преимущественной ориентации (рисунок 68). Ширина зёрен $0,2 - 0,8\text{ }\mu\text{м}$, длина около $2\text{ }\mu\text{м}$. Зёрна имеют характерную для карбосилицида титана слоистую структуру.



× 1000



× 5700

Рисунок 68 - СЭМ изображение поверхности образца на основе шихты MA TSC + 7 % Al_2O_3 после спекания ($1400\text{ }^\circ\text{C}$, 3 ч)

Исследования кинетики уплотнения при горячем прессовании материала $3\text{ Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75\text{ C}$ с добавлением 3 и 7% Al_2O_3 показало, что характер зависимости плотности образца от температуры в процессе горячего прессования имеет вид экспоненциальной зависимости. Интенсивное уплотнение начинается при достижении некоторой пороговой температуры ($900\text{ }^\circ\text{C}$) и протекает с возрастающей скоростью до наступления высокотемпературной выдержки. Добавление как оксида алюминия, так и оксида циркония в количестве 3 % - 7 % не оказывает существенного влияния на относительную плотность материала, при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении прессования 15 МПа она составляет 96 %. Абсолютная плотность композиционного материала снижается в соответствии с увеличением объёмной доли менее плотной оксидной керамики. Оксиды алюминия и циркония значительно повышают содержание карбосилицида титана в образцах после ГП. Так, в шихте $3\text{ Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75\text{ C}$ без добавки оксида алюминия содержание фазы Ti_3SiC_2 составляет 50 %, а при введении 5 % оксида

алюминия достигает 90 %. Материал на основе механосинтезированной шихты $3 \text{ Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75 \text{ C}$ с добавлением 5 % оксида циркония содержит 73 % карбосилицида титана и 22 % карбида титана.

Резюме: при спекании механоактивированных смесей $\text{Ti} - \text{C} - 20 \text{ вес \% SiC}$ и $\text{Ti} - \text{C} - 20 \text{ вес.\% SiC} - 10 \text{ вес.\% Al}_2\text{O}_3$ на механизм консолидации значительно влияет добавка дисперсного оксида алюминия, снижающая скорости усадки, а также повышающая температуру её начала. Добавление оксида алюминия способствует формированию большего количества карбосилицида при спекании. Определены температурные интервалы фазовых превращений и фазообразования для компонентов шихты, также влияющие на процессы консолидации композиционного материала.

Добавление как оксида алюминия так и оксида циркония в количестве 3 % - 7 % не оказывает существенного влияния на относительную плотность материала. Абсолютная плотность композиционного материала снижается в соответствии с объёмной долей менее плотной оксидной керамики.

Оксид алюминия значительно повышает содержание карбосилицида титана в образцах после ГП. Так в шихте $3 \text{ Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75 \text{ C}$ без добавки оксида алюминия содержание фазы Ti_3SiC_2 составляет 50 %, а при введении 5 % оксида алюминия достигает 90 %.

6.2.2 Влияние Al_2O_3 на синтез КМ $\text{TiC} - \text{SiC}$ при искровом плазменном спекании

Для исследования консолидации с помощью ИПС порошковых смесей $\text{Ti} - \text{SiC} - \text{Al}_2\text{O}_3$ использовали следующие составы:

A0	$\text{Ti} - 17 \text{ мас.\% SiC} - 17 \text{ мас.\% C}$
A5	$\text{Ti} - 17 \text{ мас.\% SiC} - 17 \text{ мас.\% C} - 5 \text{ масс.\% Al}_2\text{O}_3$
A10	$\text{Ti} - 17 \text{ мас.\% SiC} - 17 \text{ мас.\% C} - 10 \text{ масс.\% Al}_2\text{O}_3$

ИПС проводили при температуре 1200 - 1400 °С, выдержке 5 мин, давлении 30 МПа, скорости нагрева 80 град/мин, в атмосфере вакуума (остаточное давление 20 Па).

На рисунке 69 представлены характерные зависимости тока через оснастку, температуры внешней поверхности матрицы и изменения высоты в процессе искрового плазменного спекания МА шихты состава А0.

Анализ графика изменения размеров оснастки (усадки) позволяет выделить три стадии усадки. Первая стадия начинается непосредственно после начала нагрева, продолжается до ~ 400 °С и связана с уплотнением за счёт снятия напряжений порошкового материала, обусловленных микроискажениями II рода кристаллической решетки, релаксацией дислокационной структуры. Вторая стадия уплотнения наблюдается в интервале температур 750-1000 °С. Усадка на этой стадии связана с твердофазным синтезом карбида титана, при котором происходит интенсивная диффузия атомов углерода и кремния в частицы титана с образованием TiC и Ti_5Si_3 . Диффузия способствует образованию межчастичных контактов и сближению центров частиц.

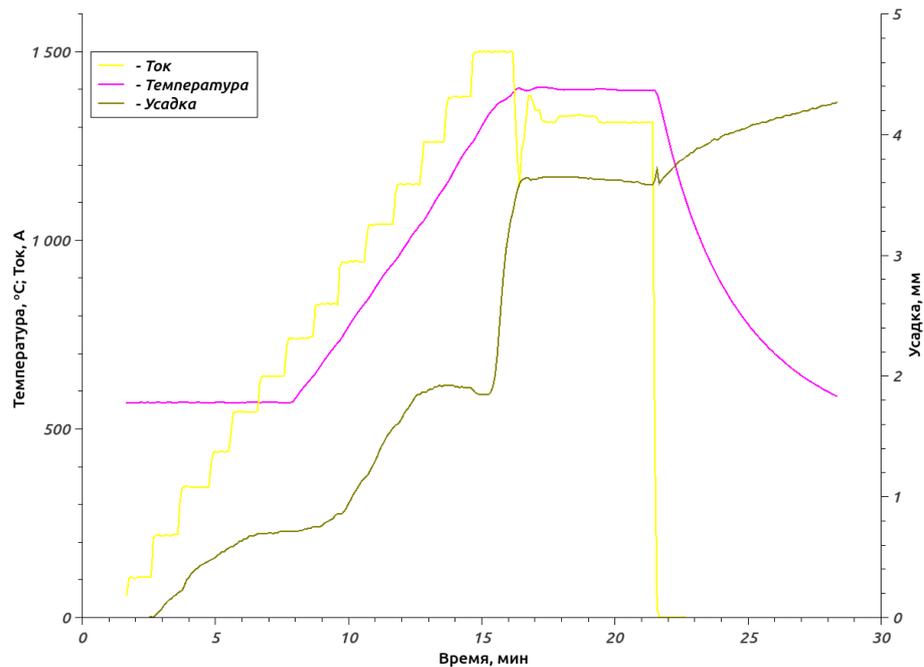


Рисунок 69 – Параметры режима консолидации при ИПС состава А0

Третья стадия, наиболее интенсивная, начинается при температуре 1350 °С и длится вплоть до изотермической выдержки (рисунок 69).

При этой температуре начинается разложение карбида кремния, синтез силицидов титана и их плавление, что приводит к интенсивному течению

межчастичных прослоек и смещению твёрдых частиц со значительным уплотнением образца в целом.

Рост давления газов в вакуумной камере установки ИПС может быть связан с разложением карбида кремния (рисунок 70).

При спекании состава с 10% оксида алюминия пик давления приходится на температуру 1220 °С, а при спекании состава Ti-SiC-C – на 1240 °С. Помимо снижения температуры реакции с газообразованием, добавление оксида алюминия в 2 раза увеличивает абсолютное значение давления газов. Рост давления газов обусловлен, вероятно, распадом карбида кремния и испарением свободного кремния.

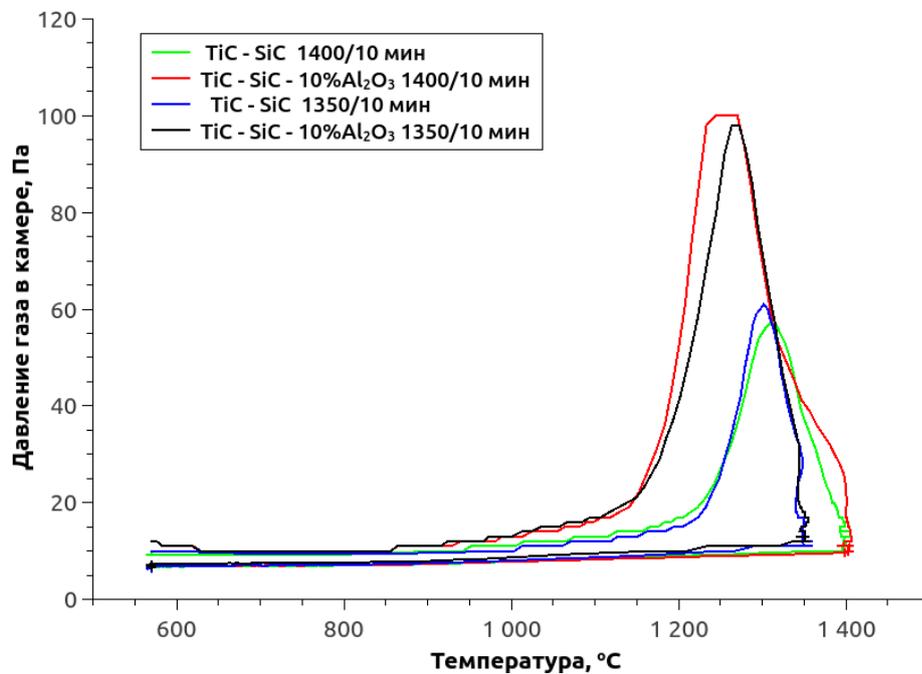
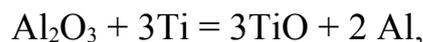


Рисунок 70 – Зависимость давления газа в камере от температуры ИПС материалов А0 и А10

При спекании смеси, содержащей Al₂O₃ помимо выше указанного процесса реализуется химическая реакция между Al₂O₃ и Ti, TiC [198]:



приводящая в присутствии углерода и продуктов реакции к образованию газообразных соединений типа Al₂O, CO и TiO, которые дают прирост давления в камере установки ИПС.

При температуре спекания 1300 °С усадка материала, не содержащего оксид алюминия, зависит от времени выдержки. При выдержке в течение 5 мин усадка

составляет 23 % (плотность 3.87 г/см^3), причём начинается третий этап усадки через 3 мин после начала изотермической выдержки (рисунок 71). Это может означать, что усадка связана с твердофазными химическими реакциями, скорость которых невелика из-за ограниченной диффузии через поверхность контакта химических соединений. При изотермической выдержке вначале медленные реакции лавинообразно ускоряются за счёт образований жидкой фазы, скорость диффузии в которой значительно выше, чем в твёрдом состоянии вещества.

При 10 минутах изотермической выдержки (рисунок 72) усадка составляет 33 %, при окончательной плотности керамического материала 4.39 г/см^3 , и заканчивается приблизительно после 8 мин выдержки, что свидетельствует о практически полном протекании химической реакции образования соединений.

Добавление в исходную смесь оксида алюминия значительно снижает усадку (рисунок 72). При температуре 1300 °C и продолжительности выдержки 10 мин. усадка составляет 20 % при плотности керамического материала 3.74 г/см^3 .

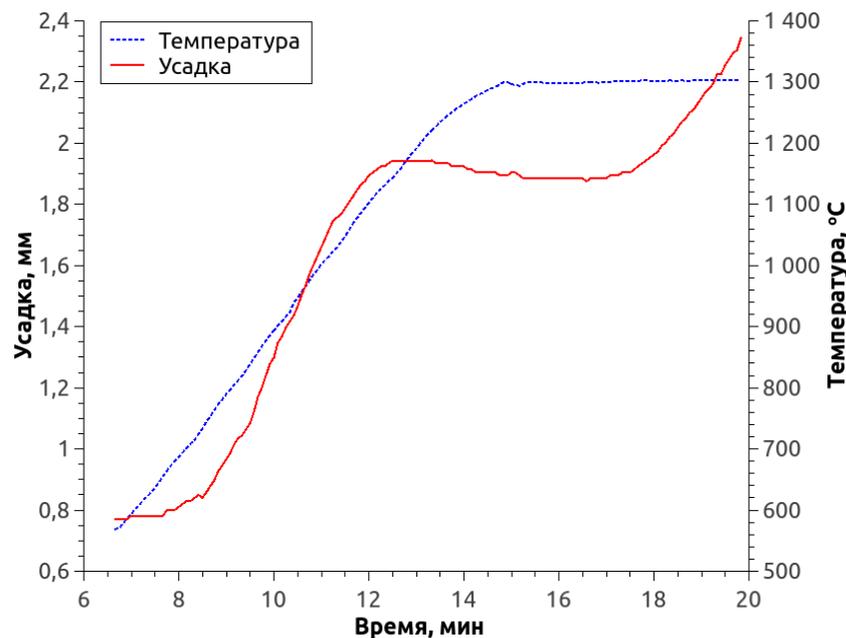


Рисунок 71 – Зависимость усадки и температуры от времени ИПС (1300 °C , 5 мин) материала А0

Повышение температуры спекания на 50 градусов приводит к тому, что третий этап спекания начинается уже через 1 минуту после начала изотермической выдержки, при этом усадка увеличивается до 36 %, а конечная плотность составляет 4.55 г/см^3 при 10 мин выдержки (рисунок 73).

Добавление 10 % оксида алюминия снижает плотность керамического материала на 5 % – до 4,33 г/см³. При 5 мин выдержки плотность лишь незначительно ниже — 4.48 г/см³, а усадка 35 %.

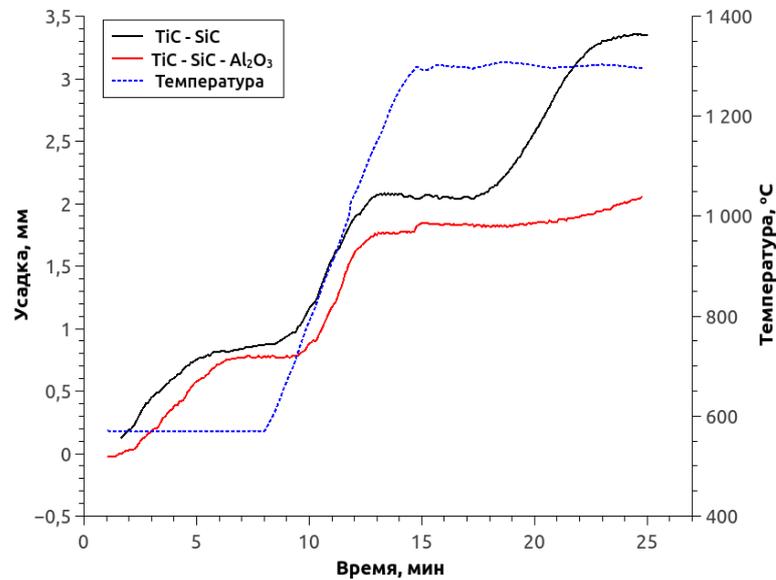


Рисунок 72 - Зависимость усадки и температуры от времени при ИПС (1300 °C, 10 мин) материалов А0 и А10

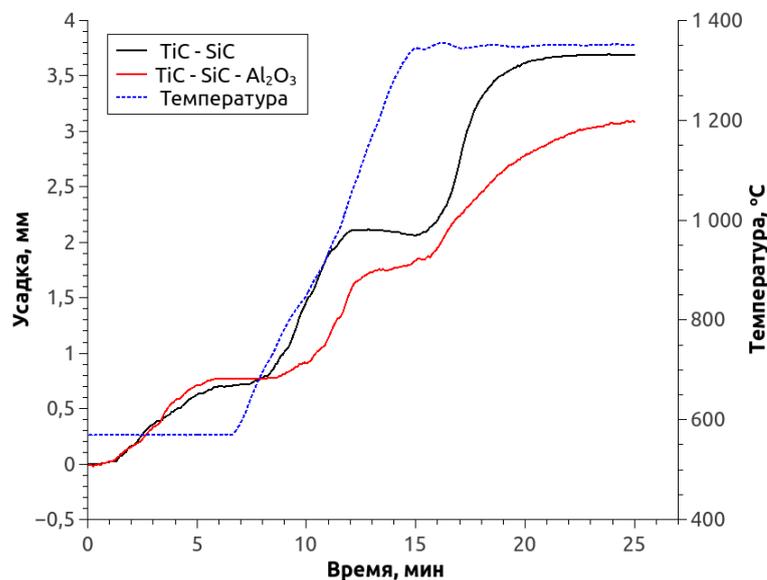


Рисунок 73 - Зависимость усадки и температуры от времени спекания при ИПС (1350 °C, 10 мин) материалов А0 и А10

При температуре спекания 1400 °C окончательное уплотнение протекает уже на этапе нагрева до изотермической выдержки и заканчивается через 2 минуты после её начала. (рисунок 74) Усадка составляет 38 % и 36 % для составов без

оксида алюминия и с 10 % оксида алюминия. Соответственно, конечная плотность материалов 4,54 и 4,49 г/см³ при пористости около 0,9 и 2,2 %.

Изучение процессов консолидации экспериментальных образцов при ИПС показало, что введение до 10 % Al₂O₃ в шихту Ti - SiC - C не влияет на общий характер уплотнения (рисунок 74).

При сравнении консолидации образцов без добавки и содержащих 10 % Al₂O₃ видно, что усадка протекает в одних тех же температурных интервалах. На начальной стадии (до 570°C) спекания происходит усадка образца, обусловленная испарением остаточной влаги и началом образования шеек между частицами. На второй стадии (570-775 °C) усадка образца практически не наблюдается, т.к. происходит диффузионный обмен и массоперенос между частицами.

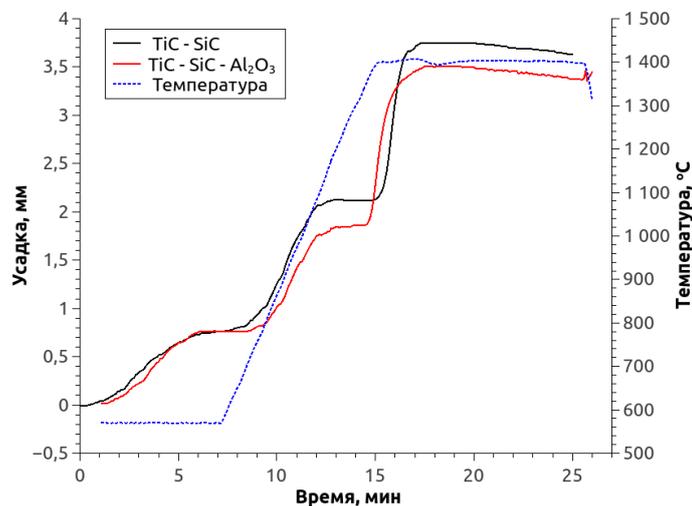


Рисунок 74 – Зависимость усадки и температуры от времени спекания при ИПС (1400 °C, 10 мин) материалов А0 и А10

Третья стадия (775-1100 °C) отличается значительной усадкой образца, связанной с релаксацией напряжений, полиморфным превращением в титане и, возможно, образованием новых фаз. И наконец, при температурах более 1100 °C происходят фазовые превращения, приводящие к формированию карбида титана. В конечном продукте композиционный материал состоит из карбида титана, карбида кремния и в небольшом количестве карбосилицида титана. Добавка Al₂O₃, как видно из рисунка 74, препятствует усадочным процессам на всех

стадиях. Это хорошо видно также при анализе усадки в процессе окончательного плазменно-искрового спекания.

В зависимости от состава и времени высокотемпературной выдержки усадка заканчивается при различных температурах (рисунок 75).

После 5 мин выдержки для образца А0 усадка при температуре выше 1350 °С незначительна, а при 10 мин выдержки выше этой температуры наблюдается небольшое расширение образцов. Образец А10 демонстрирует усадку вплоть до 1400 °С. Следовательно, для образцов, содержащих Al_2O_3 необходима более высокая температура ИПС для получения минимальной пористости.

Выявлено влияние температуры и времени выдержки при искровом плазменном спекании (ИПС) на плотность и пористость композиций керамического материала системы TiC - SiC - Al_2O_3 .

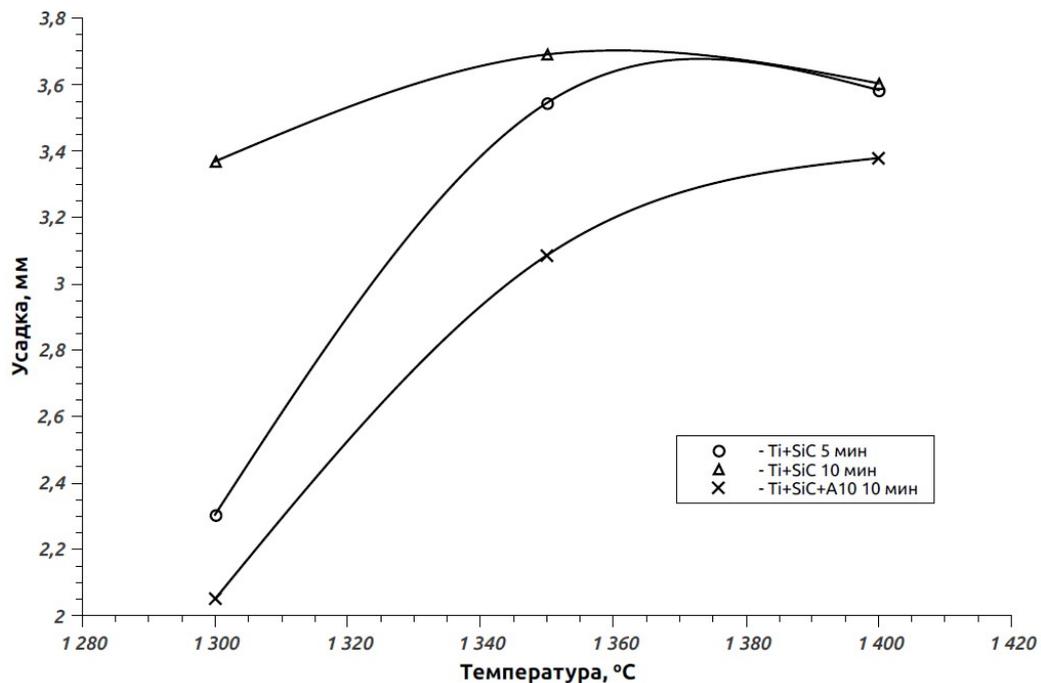


Рисунок 75 — Влияние окончательной температуры спекания на величину усадки при ИПС состава TiC-20%SiC- Al_2O_3

С увеличением температуры спекания плотность во всех композициях увеличивается (рисунок 76), что связано со снижением пористости (рисунок 77). Зависимость влияния содержание оксида алюминия имеет параболический характер: вначале добавление оксида алюминия снижает плотность материала, но

при содержании 10% приближается к плотности материала, не содержащего Al_2O_3 . В то же время, минимальной пористостью 0,9% обладает материал без добавок, то есть оксид алюминия препятствует уплотнению при спекании.

При 1300 °С уплотнение образцов с содержанием оксида алюминия от 3 до 5 % значительно снижено, пористость для всех составов, содержащих оксид алюминия в 4-5 раз выше, чем у чистого TiC-SiC, увеличение температуры спекания нивелирует разницу в пористости, но для всех температур пористость материала без добавления оксида алюминия минимальна (4,1% - 0,9%). Оптимальной температурой спекания является 1400 °С, поскольку при более низкой температуре пористость остаётся значительной (4 — 8 %), что сказывается на механических свойствах, а повышение температуры выше 1400 °С не приводит к дальнейшему снижению пористости.

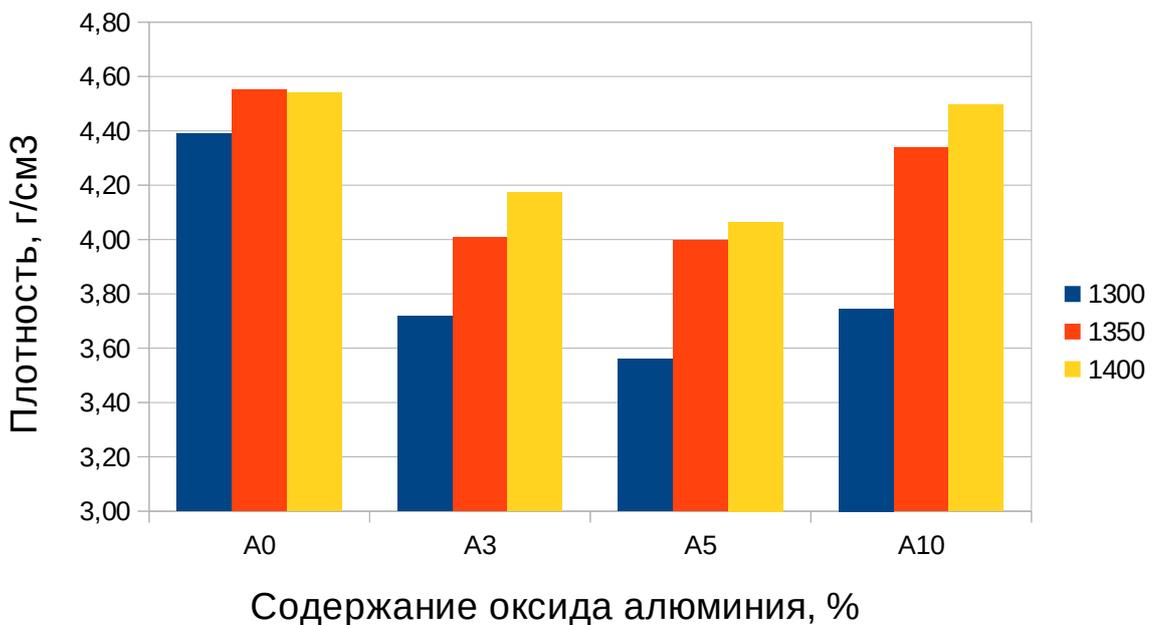


Рисунок 76 — Зависимость плотности композиционного материала TiC - SiC - Al_2O_3 от содержания оксида алюминия и температуры ИПС

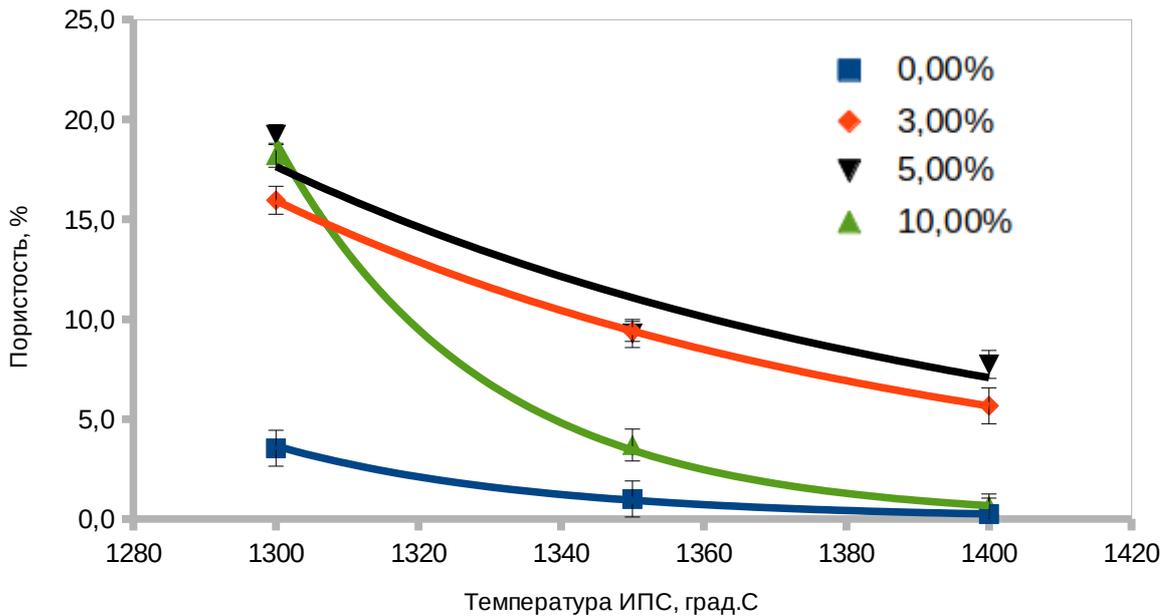


Рисунок 77 – Влияние температуры спекания и содержания оксида алюминия на пористость материалов А0 - А10

Оптимальное время выдержки составляет 5 мин: меньшее время выдержки повышает пористость, большее — нецелесообразно вследствие увеличения затрат времени и электроэнергии. Материал, полученный при оптимальных параметрах ИПС, имеет пористость 0,9 — 2 % в зависимости от содержания Al₂O₃. Поры в таких образцах имеют форму, близкую к пространственным многоугольникам (тетраэдру, параллелепипеду и более сложным), что говорит об их возникновении в процессе рекристаллизации и роста решётки основы материала — карбида титана. На стыках рекристаллизационных зёрен с кубической решёткой, ориентированных под различным углом образуются поры указанной формы. Нужно отметить, что, судя по данным оптической микроскопии, границы стыков зёрен сглажены за счёт поверхностной диффузии, однако такая форма пор далека от сферической, которая обладает минимальной свободной энергией. Поры не имеют малых радиусов закруглений, сравнимых с межатомным расстоянием и способны сдерживать распространение трещин.

РФА свидетельствует, что при температуре выдержки 1300 °С происходит образование преимущественной доли карбида титана из титана и графита

(рисунок 78), но усадка на 10 % ниже, чем при температурах выдержки 1350 и 1400 °С.

Фазовый состав смеси с 10% оксида алюминия после ИПС качественно не отличается от смеси Ti — SiC — C (рисунок 79).

В то же время окончательная усадка при температуре спекания 1350 °С происходит через 5-6 мин после начала выдержки, что свидетельствует об ограниченной скорости формирования структуры. Высокая скорость усадки говорит о протекании лавинообразного процесса, связанного, вероятно, с рекристаллизацией при фазообразовании, возможно с появлением некоторой доли жидкой фазы, интенсифицирующей усадку.

Как было сказано ранее, фазовый состав при увеличении температуры выдержки с 1300 до 1400 °С изменяется незначительно.

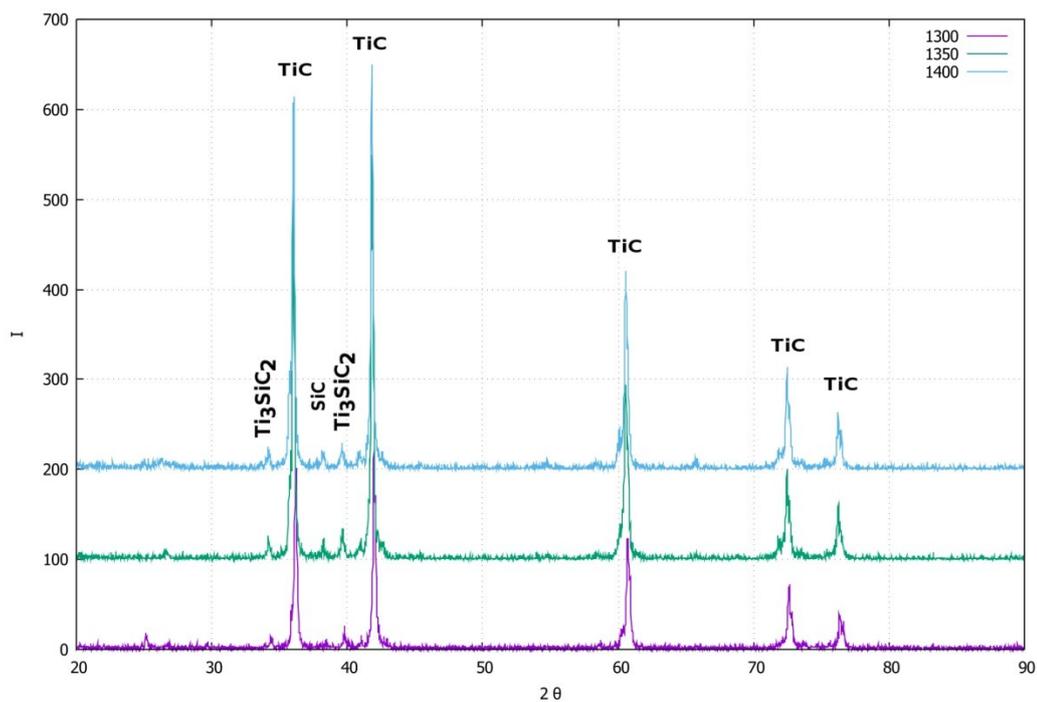


Рисунок 78 — Фазовый состава материала TiC-SiC при различных температурах ИПС

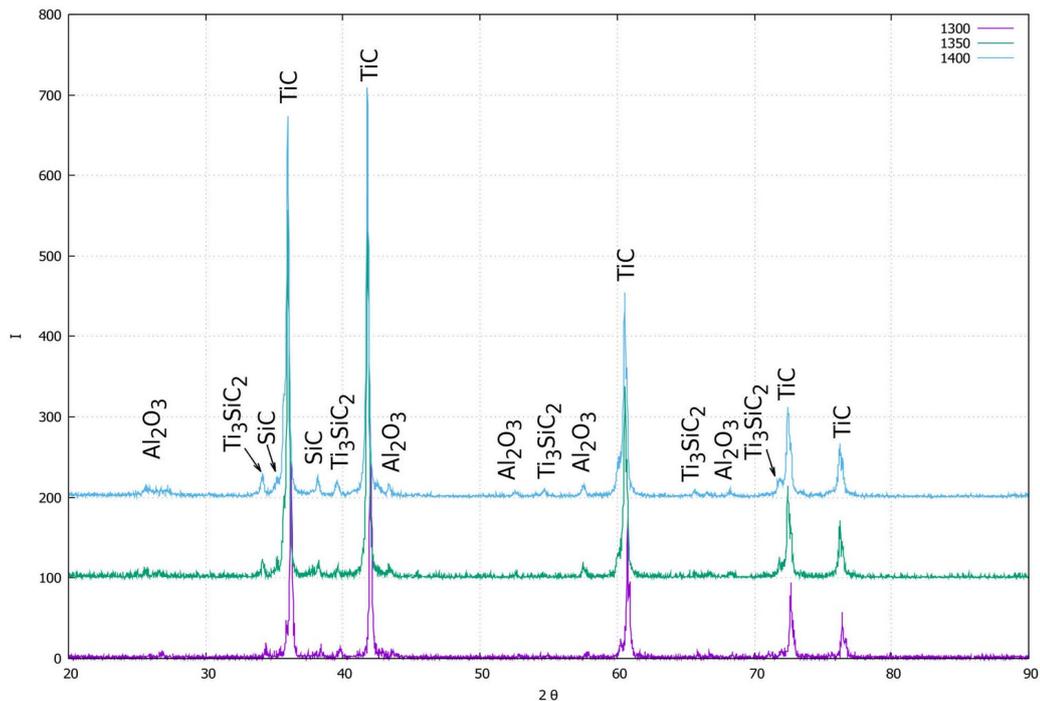
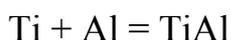
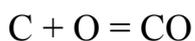
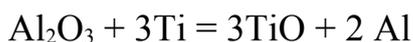
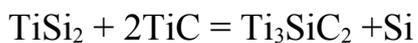
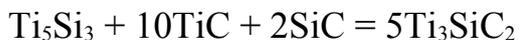
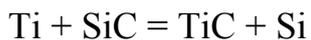
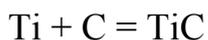


Рисунок 79 — Фазовый состав материала А10 (TiC-SiC+10% Al₂O₃) при различных температурах ИПС

При этих температурах уже произошло взаимодействие имеющегося титана с графитом и, частично, карбидом кремния с образованием карбида титана (основная масса материала) и карбосилицида титана (в количестве до 10 %) по нижеприведённым реакциям:



Промежуточные фазы метастабильны и превращаются в карбид и карбосилицид титана. Для используемого исходного соотношения компонентов фазовый состав, в соответствии с диаграммой фазовых равновесий, состоит преимущественно из карбида титана.

Количество карбида кремния, как правило, незначительно снижается относительно исходного содержания за счёт распада с образованием карбосилицида титана.

Исследование микроструктуры различных составов, подвергнутых ИПС при различной температуре, показывает, что во всех случаях микроструктура представлена двумя фазами: карбидом кремния и карбидом титана. Карбид титана образует сплошную матрицу с некоторым количеством пор, в матрицу заключены зёрна карбида кремния (рисунок 80 - 82). На некоторых образцах наблюдается присутствие третьей фазы (белая фаза), предположительно представляющей собой силициды титана. Количество силицидов составляет около 2% (определено по шлифу), что ниже чувствительности рентгеновской дифрактометрии.

Материал, спечённый при температуре 1300°C, характеризуется пористостью порядка 10 %, что негативно сказывается на поверхности шлифа. (рисунок 80). Поверхность содержит большое количество пор, сколов.

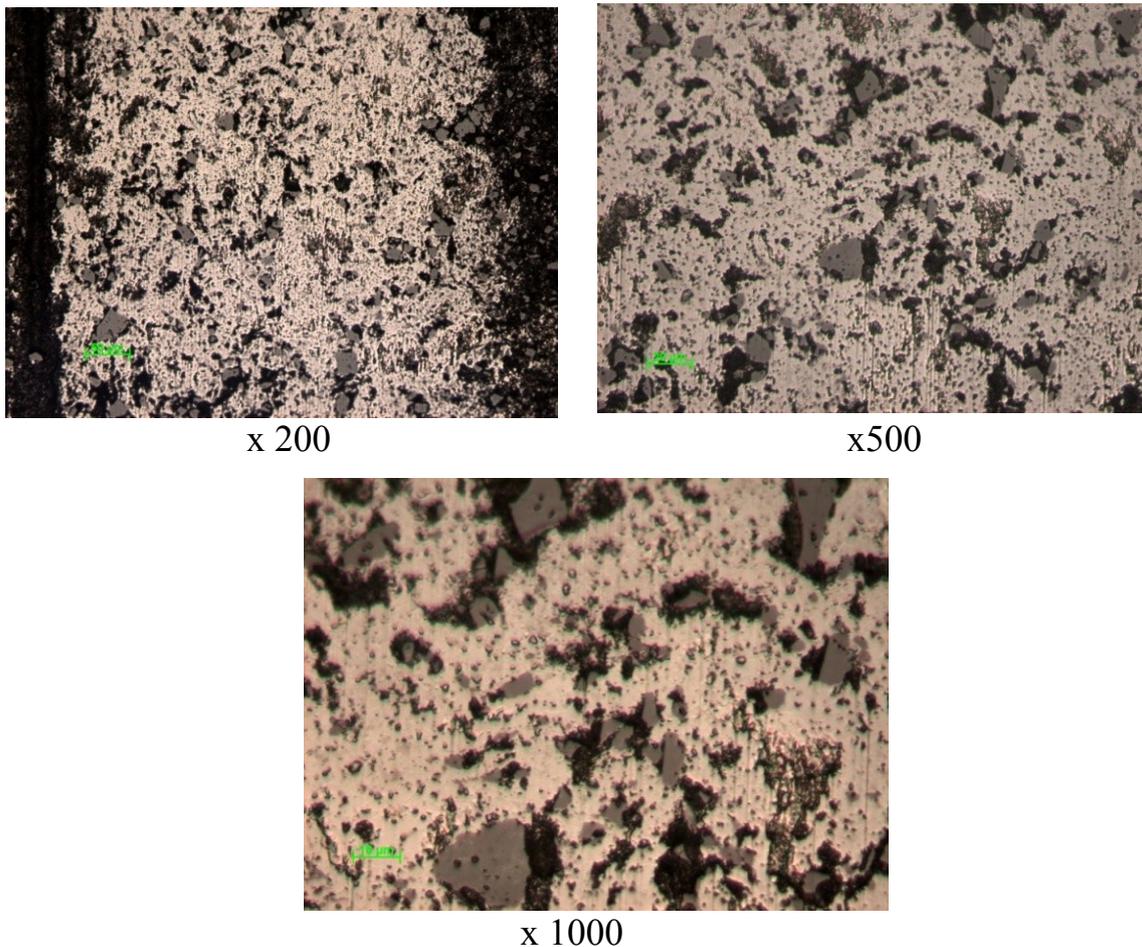
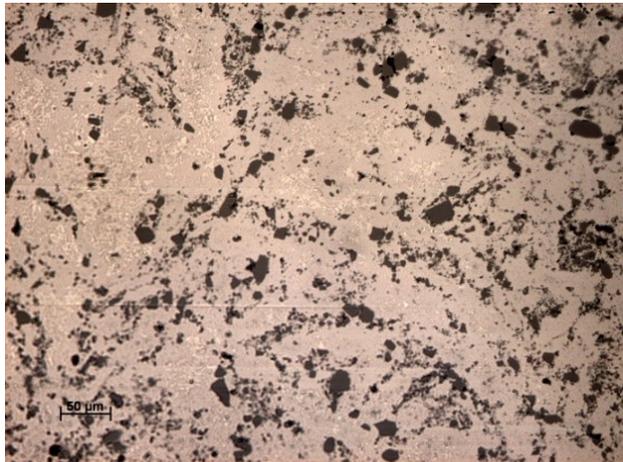
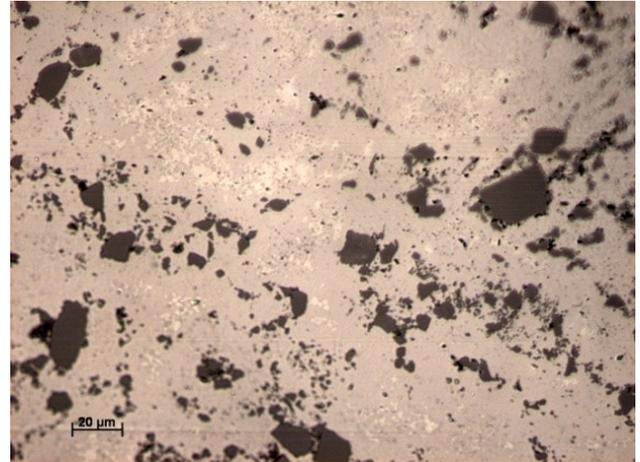


Рисунок 80 – Микроструктура материала TiC-20%SiC, ИПС 1300 °С, 10 мин, 30 МПа, не травлено

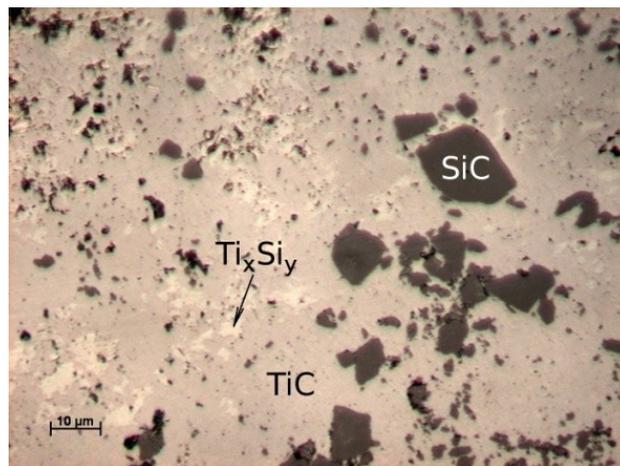
Увеличение температуры спекания до 1350°C приводит к получению практически беспористого материала (пористость менее 1%), что хорошо видно и на фотографии микроструктуры (рисунок 81). Поры мелкие, их количество незначительно, распределение карбида кремния достаточно равномерное.



x 200



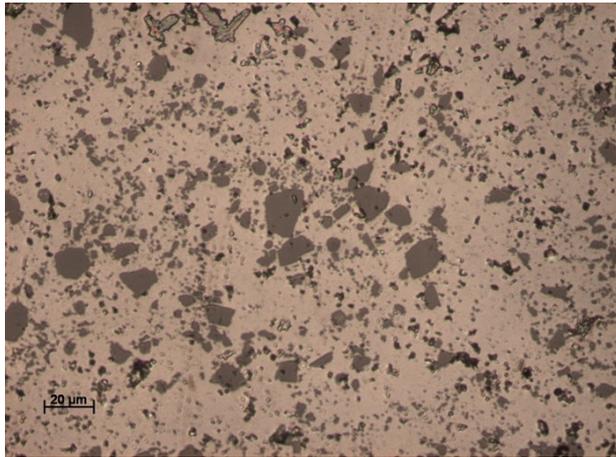
x 500



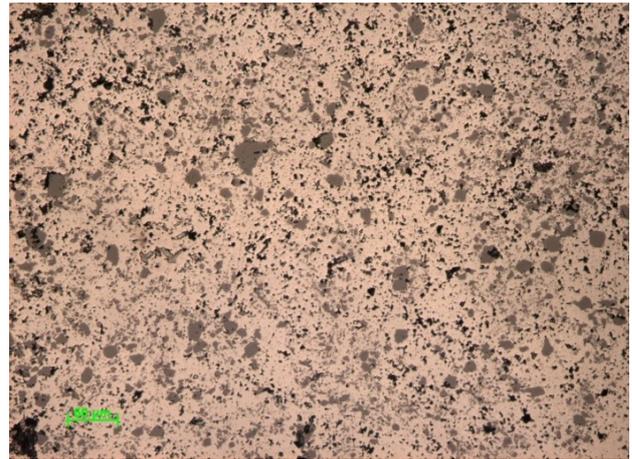
x 1000

Рисунок 81 – Микроструктура материала TiC-20\%SiC , ИПС 1350°C , 10 мин, 30 МПа, не травлено

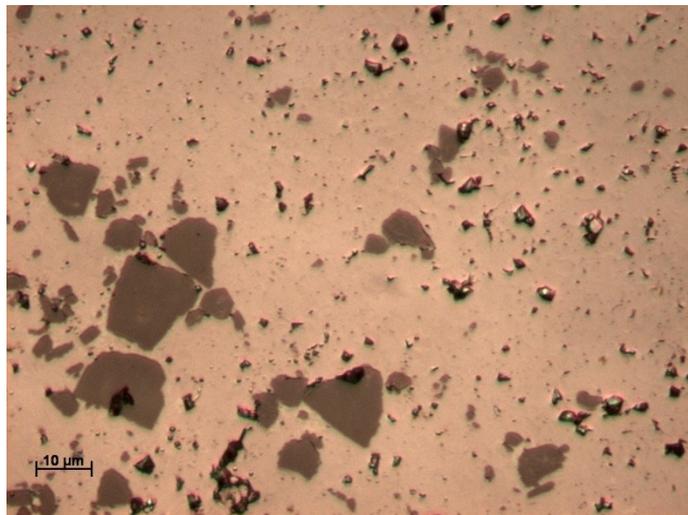
Практически такую же структуру имеет и материал, полученный при 1400°C (рисунок 82). Отличительной особенностью является отсутствие промежуточных фаз Ti_xSi_y , которые претерпели взаимодействие с карбидом титана. Структура становится двухфазной.



x 200



x 500



x 1000

Рисунок 82 – Микроструктура материала TiC-20\%SiC , ИПС $1400\text{ }^\circ\text{C}$, 10 мин, 30 МПа, не травлено

При травлении шлифов $\text{TiC} - 20\% \text{SiC}$ происходит выявление микроструктуры матрицы из карбида титана, а также вытравливание наименее стойкой фазы (Ti_xSi_y) (рисунок 83). Матрица из карбида титана содержит зерна с формой, близкой к равноосной, иногда треугольной, что характерно для карбида титана. Средний размер зерна матрицы — 2 мкм.

Образец, спечённый при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, характеризуется таким же типом структуры, что и предыдущий, за исключением фазы, соответствующей Ti_xSi_y (рисунок 84). Размер зерна матрицы остаётся тем же — 2 мкм. Наличие на рентгенограмме линий карбосилицида титана небольшой интенсивности позволяет предположить, что эта фаза распределена либо по границам зёрен, либо

в матрице в виде очень мелких включений, недоступных для наблюдения на оптическом микроскопе.

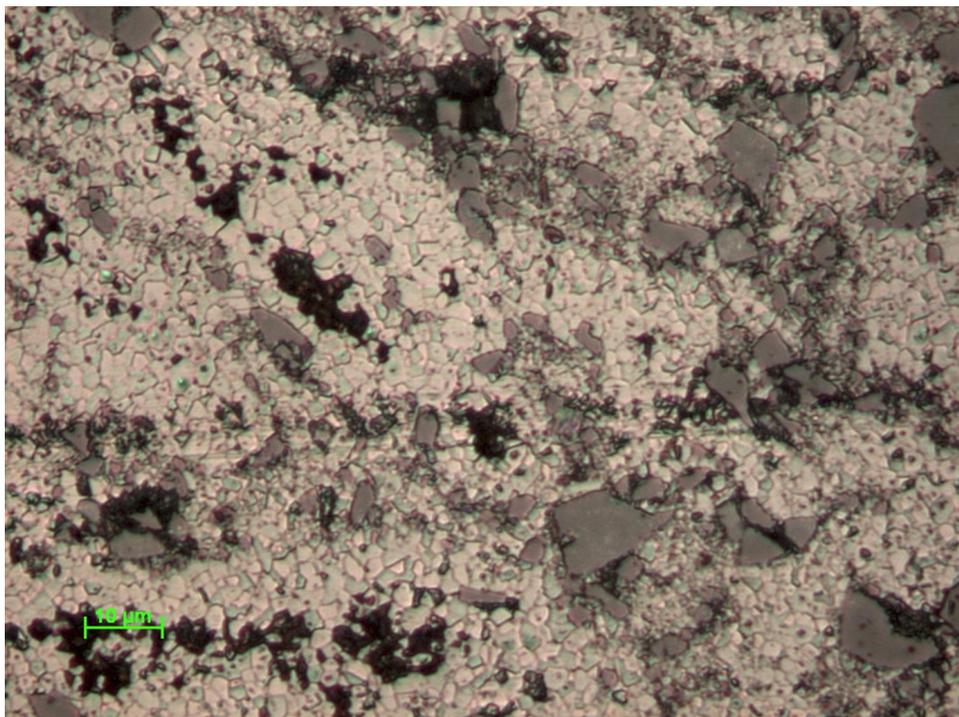


Рисунок 83 – Микроструктура материала TiC-20%SiC, ИПС 1350 °С, 10 мин, 30 МПа, x1000, травлено

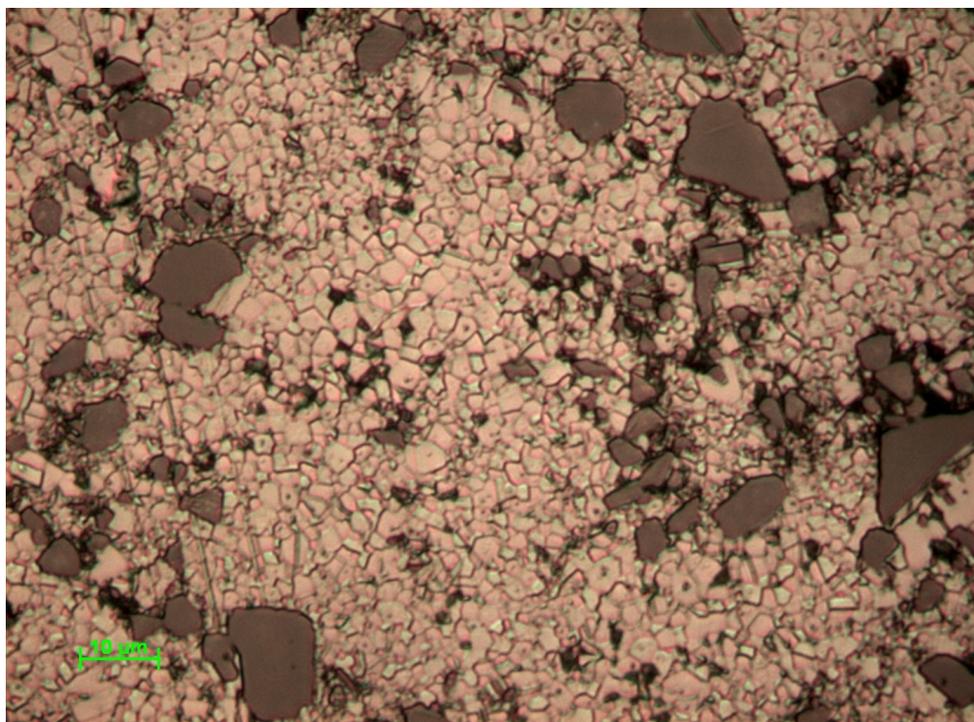
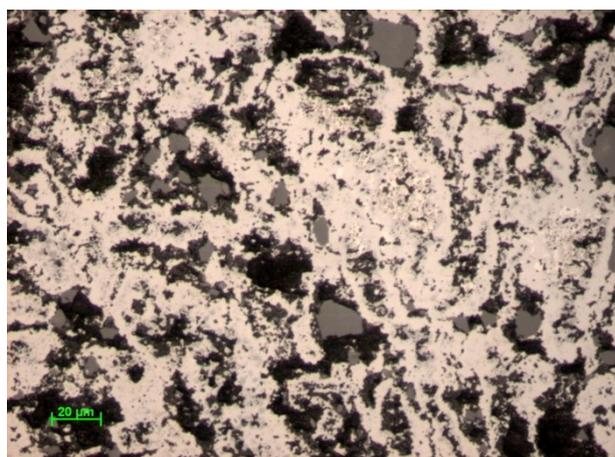
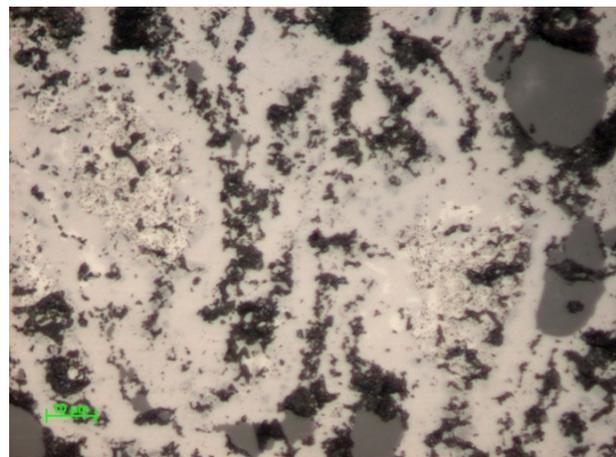


Рисунок 84 – Микроструктура материала TiC-20%SiC, ИПС 1400 °С, 10 мин, 30 МПа, x1000, травлено

При увеличении температуры спекания до 1350 °С пористость снижается, равномерность распределения фаз увеличивается (рисунок 85). На шлифе наблюдается некоторое количество мелких пор, распределённых равномерно. В отличие от составов без добавления Al_2O_3 в структуре незаметно включений силицидов титана, что, вероятно, связано с влиянием оксида алюминия на фазообразование.



x500

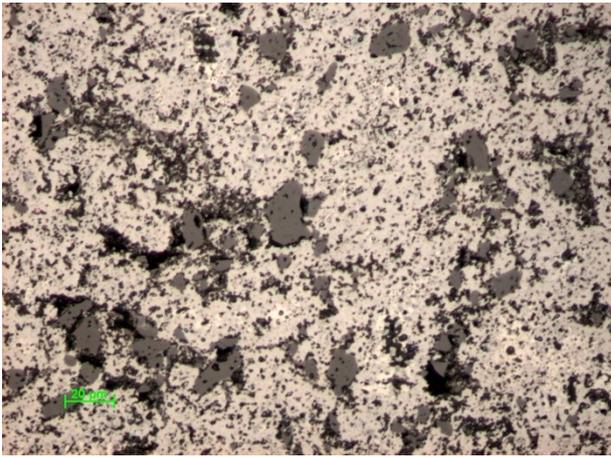


x1000

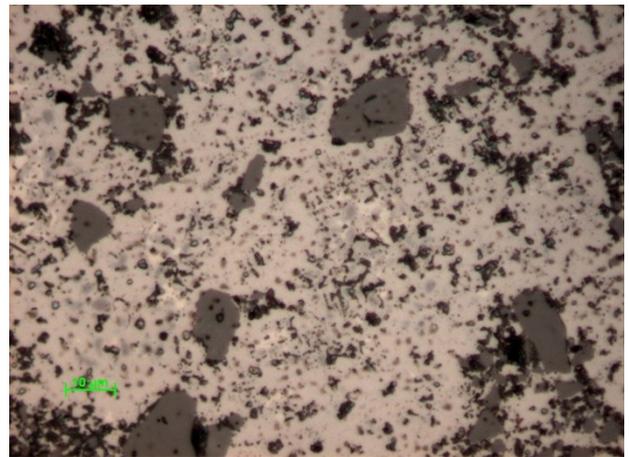
Рисунок 85 – Микроструктура материала А10, ИПС 1300 °С, 10 мин, 30 МПа, не травлено

Структуры материалов, спечённых при 1350 °С и 1400 °С практически не отличаются (рисунок 86, 87).

Исследования физических свойств и микроструктуры образцов керамического материала на основе карбида титана с добавлением оксида алюминия, полученные при различных параметрах консолидации показали, что для получения плотного материала без оксида алюминия необходима температура 1400 °С. При меньшей температуре в структуре содержится силицид титана. Микроструктура образцов с добавкой 10 % оксида алюминия (А10) менее равномерная (рисунок 85-87). В образце, спечённом при 1300 °С, присутствуют отдельные зёрна карбида кремния, заключённые в матрицу из карбида титана (рисунок 85).

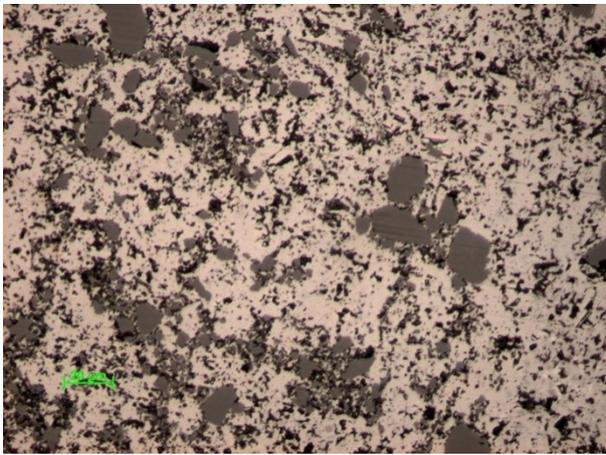


x500

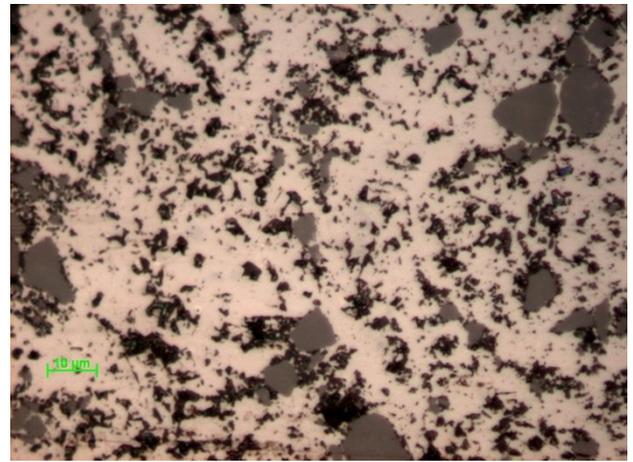


x1000

Рисунок 86 – Микроструктура материала А10, ИПС 1350 °С, 10 мин, 30 МПа, не травлено



x500



x1000

Рисунок 87 – Микроструктура материала А10, ИПС 1400 °С, 10 мин, 30 МПа, не травлено

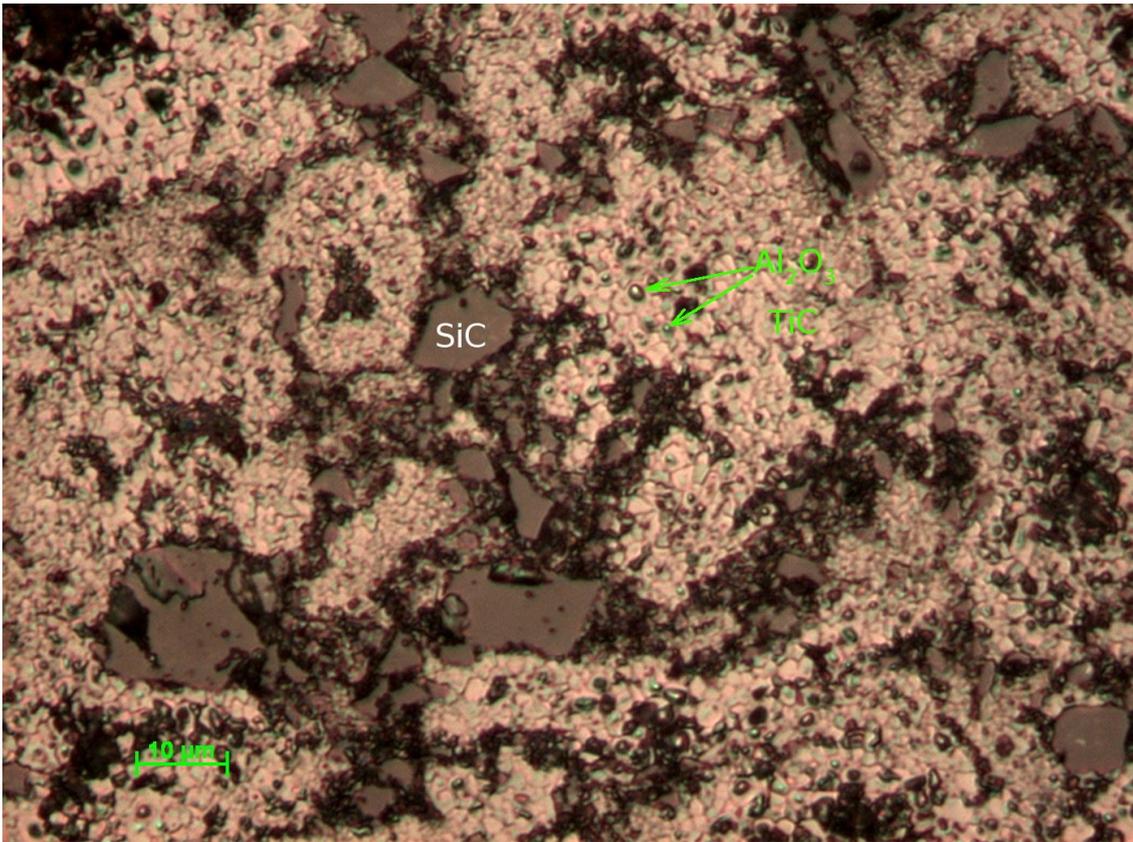


Рисунок 88 – Микроструктура материала TiC-20%SiC-A10, ИПС 1400 °С, 10 мин, 30 МПа, x1000, травлено

Травление шлифа выявляет структуру матрицы из карбида титана. При этом, в матрице наблюдаются округлые включения оксида алюминия (рисунок 88).

Для материала с добавлением 10 % оксида алюминия необходимо увеличить температуру спекания на 50 °С, поскольку Al_2O_3 препятствует консолидации материала. Микроструктура материала без оксида алюминия представляет собой матрицу из зёрен карбида титана с размером около 2 мкм, содержащую небольшое количество карбосилицида титана. В матрице распределены зёрна карбида кремния с размером 5-20 мкм.

Материал с 10 % оксида алюминия, помимо вышеперечисленных структурных составляющих, содержит округлые зёрна Al_2O_3 0,5-2 мкм.

Резюме: При введении в состав КМ оксида алюминия снижается усадка при ИПС без изменения температурных интервалов усадки. Фазообразование идёт более интенсивно (увеличивается давление газов в камере установки за счёт образования летучих соединений Al_2O , CO и TiO, а также Si). Фазовый состав

смеси с 10 % оксида алюминия после ИПС качественно не отличается от смеси Ti — SiC — C.

Добавление 10 % оксида алюминия снижает плотность керамического на величину, прямо зависящую от температур ИПС: на 15 % при 1300 °С, на 5 % при 1350 и на 1 % при 1400 °С. Пористость материалов с добавлением оксида алюминия выше при всех температурах спекания, однако материал с 10% Al₂O₃ спечённый при 1400 °С практически не отличается от материала TiC-SiC - 0,9 % против 2,2 %, что можно объяснить образованием эвтектики в системе Ti-Al-O, интенсифицирующей уплотнение и снижающей пористость до уровня менее 1%.

Микроструктура всех составов представляет собой матрицу из зёрен карбида титана с размером около 2 мкм, содержащую небольшое количество карбосилицида титана. В матрице распределены зёрна карбида кремния с размером 5-20 мкм. В микроструктуре материала оксид алюминия наблюдается в виде округлых включений субмикронного размера.

Добавление Al₂O₃ подавляет образование силицидов титана Ti_xSi_y.

6.2.3 Физико-механические свойства материалов системы Ti-Si-C с модифицирующими добавками

Изучено влияние добавок нанодисперсного TiC и нанодисперсного SiC на твёрдость и трещиностойкость материала на основе Ti₃SiC₂. Установлено, что трещиностойкость, рассчитанная по Evans [200], для материала без добавок нанокарбидов после 5 и 15 мин ИПС была 6.58 и 6.28 МПа*м^{1/2}. Введение в смеси нанодисперсного TiC и нанодисперсного SiC повышает трещиностойкость до 7.12 МПа*м^{1/2} для образцов после 5 мин ИПС и практически не изменяет ее после 15 мин ИПС.

Зависимость твердости полученных образцов от содержания добавки выглядит следующим образом: при введении 1% добавки нанодисперсного TiC твердость образца понижается до минимума, при дальнейшем увеличении — твердость линейно повышается (таблица 17). Данные результаты можно объяснить тем, что при введении добавки нанодисперсного TiC в количестве 1 % повышается содержание карбосилицида титана, обладающего минимальной

твёрдостью из всех компонентов композиционного материала. Карбид титана имеет более высокую твердость, и, соответственно, при увеличении его содержания повышается общая твердость.

Таблица 17 - Свойства композита Ti_3SiC_2/TiC (ИПС 1400 °С, 5 мин)

Содержание нано-TiC,%	Пористость, %	Твердость по Виккерсу, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Интенсивность износа, мкм/м
0	1,8	6,58±0,22	6,60±0,83	0,0149
1	3,5	6,27±0,26	7,06±1,71	0,0015
2	3,5	6,78±0,76	--	0,0056
4	5,6	7,12±0,36	7,55±1,06	0,0095

Выявлено влияние содержания оксида алюминия на прочностные характеристики композиционного керамического материала. Результаты испытаний при сжатии представлены на рисунке 89, а прочность при изгибе – на рисунке 90.

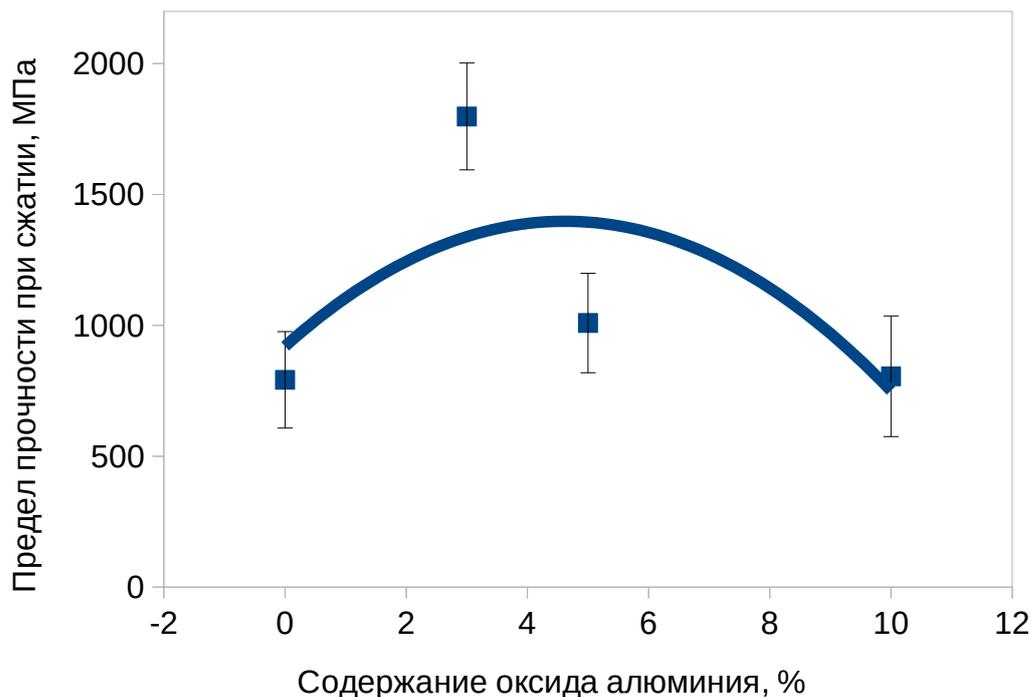


Рисунок 89 – Зависимость прочности при сжатии от содержания оксида алюминия в материале $TiC - SiC - Al_2O_3$

Введение 3 вес.% Al_2O_3 повышает прочность при изгибе на 15 % до 207 ± 11 МПа, дальнейшее увеличение содержания Al_2O_3 снижает прочность до уровня материала без добавки оксида алюминия. Прочность при сжатии максимальная у

материала с 3 % Al_2O_3 и составляет 1800 ± 200 МПа, что на 1000 МПа (в 2,25 раза) выше, чем у материала без добавки.

Несмотря на некоторое увеличение пористости композиционного материала при добавлении Al_2O_3 , происходит повышение его прочности, что позволяет предположить положительное влияние оксида алюминия на упрочнение межзёренных связей в материале и на процесс сфероидизации пор при ИПС, что приводит к уменьшению напряжений в структуре спеченного материала.

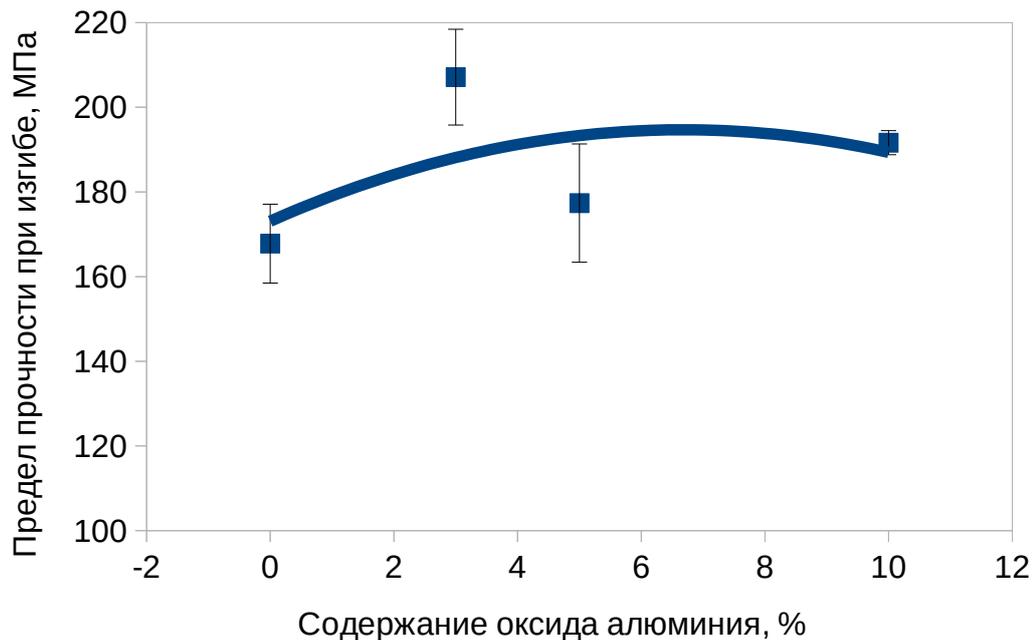


Рисунок 90 – Зависимость прочности при изгибе от содержания Al_2O_3 в материале $\text{TiC} - \text{SiC} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Упрочнение межзёренных связей может происходить по следующему механизму. Ещё в 20-х годах прошлого века Тамман и Хедвалл при изучении твердофазных реакций столкнулись с интересным фактом – температура начала реакций в оксидно-солевых системах не зависит от химической природы соли [201]. Каждый оксид щелочноземельного металла вступает в реакцию с различными солями (нитраты, сульфаты, хлориды) при вполне определенной, характеристической температуре, T_x . Оказалось, что она связана с температурой плавления оксида простым соотношением: $T_x / T_{пл} \approx 0,28$ [78, с.207]. В литературе обнаруженную зависимость стали называть правилом Таммана. Позднее

выяснилось [202], что правило Таммана соблюдается и в других реакционных системах, представленных веществами с преимущественно ионным типом связи.

Природу характеристических температур и причину их связи с температурами плавления удалось объяснить после того, когда методом высокочастотно-термического анализа было установлено [203], что началу твердофазной реакции предшествует структурное разупорядочение обеих фаз. Обобщение многочисленных данных позволило автору [203] сформулировать правило последовательной активации фаз: “При нагреве реакционной системы составляющие ее фазы сначала переходят в разупорядоченное состояние. Этот переход осуществляется последовательно. Условием возникновения твердофазной реакции является разупорядочение (активация) обеих фаз. Температуру начала реакции определяет та фаза, активация которой наступает позднее”.

Таким образом, твердофазная реакция между карбидом кремния и оксидом алюминия возможна при температуре около 0,28 от $T_{пл} SiC$, т. е. при 630 °С. В результате реакции может образовываться металлический алюминий, участвующий в изменении структуры границ зёрен.

Твёрдость композиционного керамического материала лежит в пределах 17,6 — 20,0 ГПа и мало зависит от содержания оксида алюминия (доверительные интервалы перекрываются), за исключением состава Al_0 , в котором образуются соединения Ti_2AlO_4 , с относительно низкой твёрдостью (рисунок 91).

Важной характеристикой износостойкого композиционного материала является трещиностойкость. Анализ трещиностойкости при индентировании под нагрузкой 19,6 Н показал ее изменение противоположно прочности при изгибе — максимальной трещиностойкостью обладает материал с 10 % Al_2O_3 ($12 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), минимальной — с 3 % ($7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$).

Такое значительное увеличение трещиностойкости может быть связано с изменением микроструктуры композиционного материала под влиянием оксида алюминия. Частицы оксида алюминия сферической формы образуют сферические кластеры в матрице TiC/SiC , которые сдерживают распространение трещин. Другим фактором, повышающим трещиностойкость, может быть некоторое

повышение содержания карбосилицида титана, обусловленное влиянием оксида алюминия.

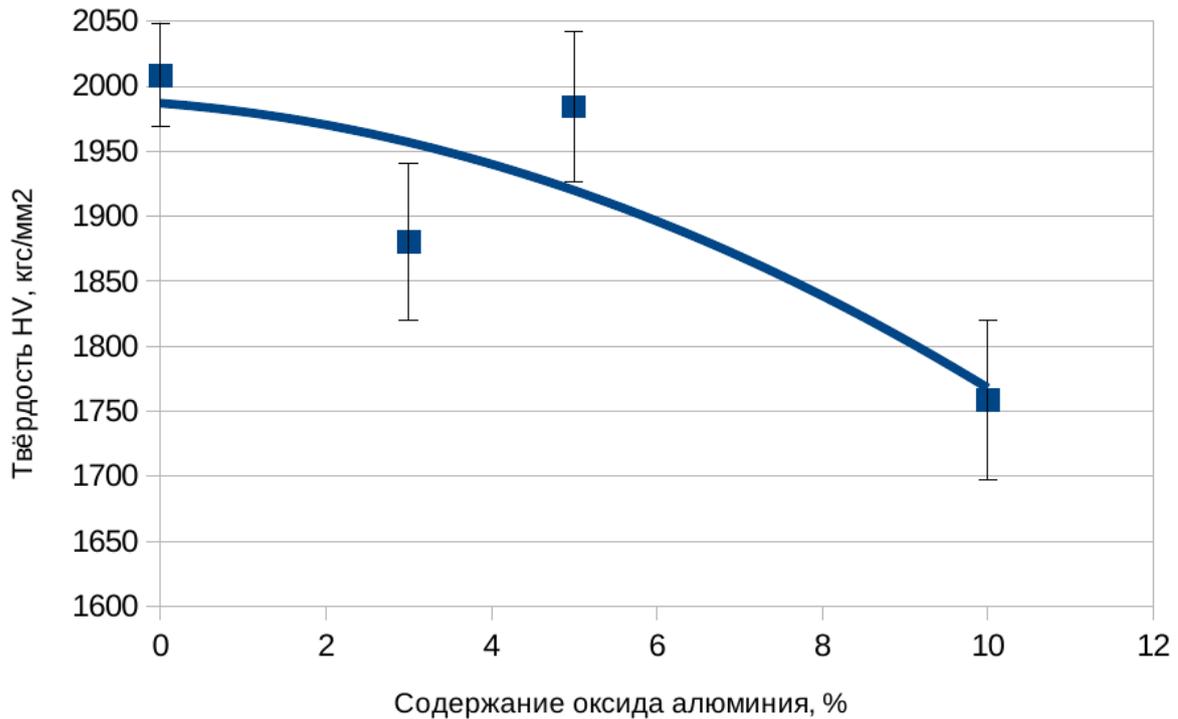


Рисунок 91 – Зависимость твёрдости по Виккерсу материала TiC - SiC - Al₂O₃ от содержания оксида алюминия

Этот эффект отмечен в ряде зарубежных публикаций [199, 204]. В данных публикациях повышение трещиностойкости связывают с образованием металлических границ зерен между соседними керамическими зёрнами, предотвращая их хрупкое разрушение при деформации. В нашем случае роль металлических границ может играть карбосилицид титана, имеющий в своей кристаллической структуре металлический тип связи.

Резюме: Максимальной прочностью обладает материал с добавлением 3 % оксида алюминия: прочность при изгибе 207 ± 11 МПа, прочность при сжатии 1800 ± 200 МПа, что на 15 % и 180 % выше, чем у материала без добавки. Повышение прочностных свойств при содержании оксида алюминия 3% можно объяснить рафинирующим действием оксида алюминия, который сегрегирует примесные включения вокруг себя, что снижает концентрацию примесей на границах зёрен карбида титана. Твёрдость материалов всех составов лежит в диапазоне 17,6-20,0 ГПа. Трещиностойкость изменяется от 7 (3 % Al₂O₃) до 12 МПа·м^{1/2} (10 % Al₂O₃) в зависимости от содержания оксида алюминия.

6.3 Исследование износостойкости керамических материалов

6.3.1 Износостойкость горячепрессованного композиционного материала на основе карбосилицида титана

Для определения эффективности замены ГП карбида кремния композиционным материалом на основе карбосилицида титана в подшипниках, проводили сравнительные испытания вышеуказанных материалов в паре с текстолитом. При сравнительных испытаниях ГП карбида кремния и КМ на основе карбосилицида титана в паре с текстолитом (материал, используемый в настоящее время в подшипниках трения нефтепогружных насосов), ГП КМ Ti_3SiC_2 - 50 мас. % TiC показывает значительно более низкий износ текстолита (рисунок 92).

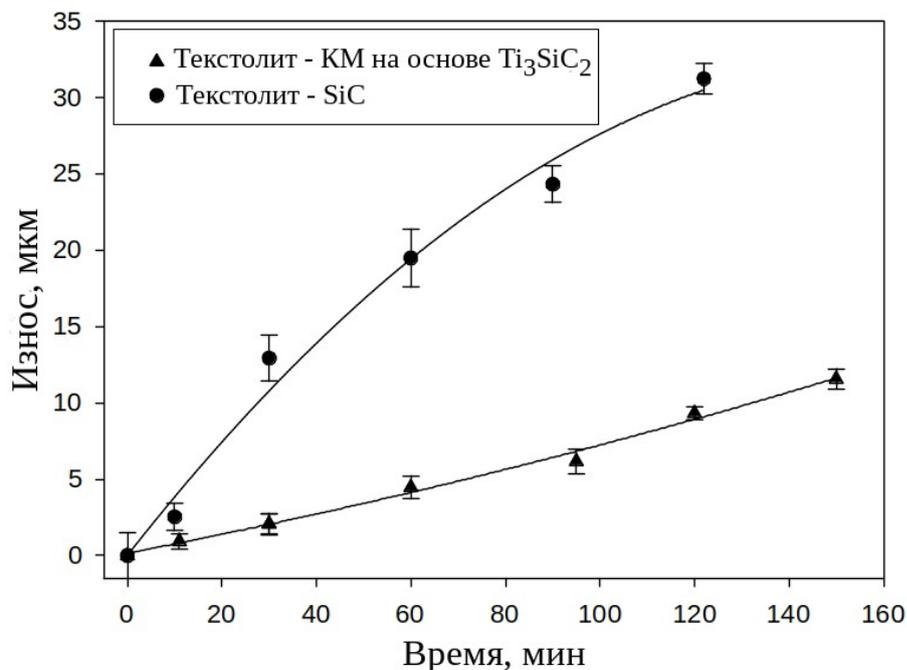


Рисунок 92 - Сравнительные испытания износостойкости карбида кремния и КМ на основе Ti_3SiC_2 по текстолиту

На поверхности колодки из композиционного материала (КМ) на основе Ti_3SiC_2 наблюдается зона приработки к ответному телу из текстолита, тогда как на поверхности колодки из карбида кремния такие зоны отсутствуют. Эффект приработки снижает шероховатость поверхности и уменьшает коэффициент трения материала, его можно объяснить квазипластичностью фазы Ti_3SiC_2 – основы КМ. Зёрна Ti_3SiC_2 претерпевают локальные расслоения и

микрорастрескивания без образования критических трещин, приводящих к разрушению материала. В то же время, расслоение оказывается полезным при работе в паре с более мягким материалом, так как приводит к сглаживанию поверхности и уменьшению коэффициента трения. Этим преимуществом не обладает ни один керамический материал.

Сравнительные испытания износостойкости карбида кремния и КМ на основе Ti_3SiC_2 по карбиду кремния (рисунок 93) показали более чем пятикратное превосходство износостойкости КМ.

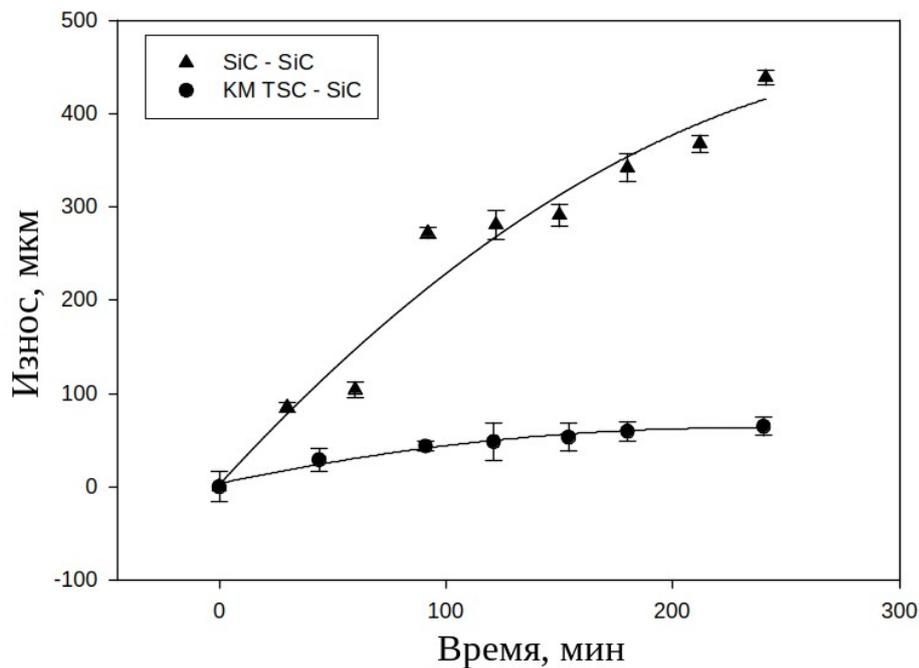


Рисунок 93 - Сравнительные испытания на износостойкость пар трения «КМ на основе $Ti_3SiC_2 - SiC$ », «SiC – SiC»

Для выяснения целесообразности замены деталей из карбида кремния, используемых в нефтепогружных насосах, на КМ на основе Ti_3SiC_2 , проводили сравнительные испытания SiC и КМ в паре со сталью У8. График зависимости износа стальной втулки из стали У8 от времени испытания имеет тот же характер, что и при испытании материалов в паре с текстолитом и с карбидом кремния (рисунок 94). Износ стали композитом на основе карбосилицида титана в 1,5 – 2 раза ниже, чем ГП карбидом кремния, причём зависимость износа карбида кремния имеет линейный вид, тогда как износ КМ выходит на режим насыщения. Однако особенности триботехнического поведения карбида кремния заключаются

в том, что в паре со сталью он сам не изнашивается, а увеличивает массу (рисунок 95) за счет переноса стали на поверхность карбида кремния.

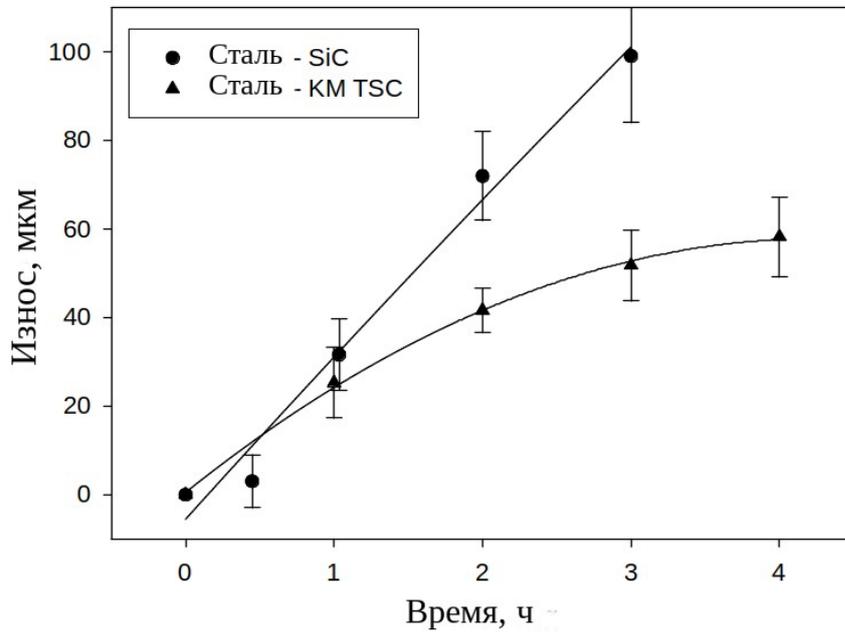


Рисунок 94 - График зависимости износа втулки из стали У8 от времени испытаний в паре с ГП SiC и КМ Ti₃SiC₂ - TiC

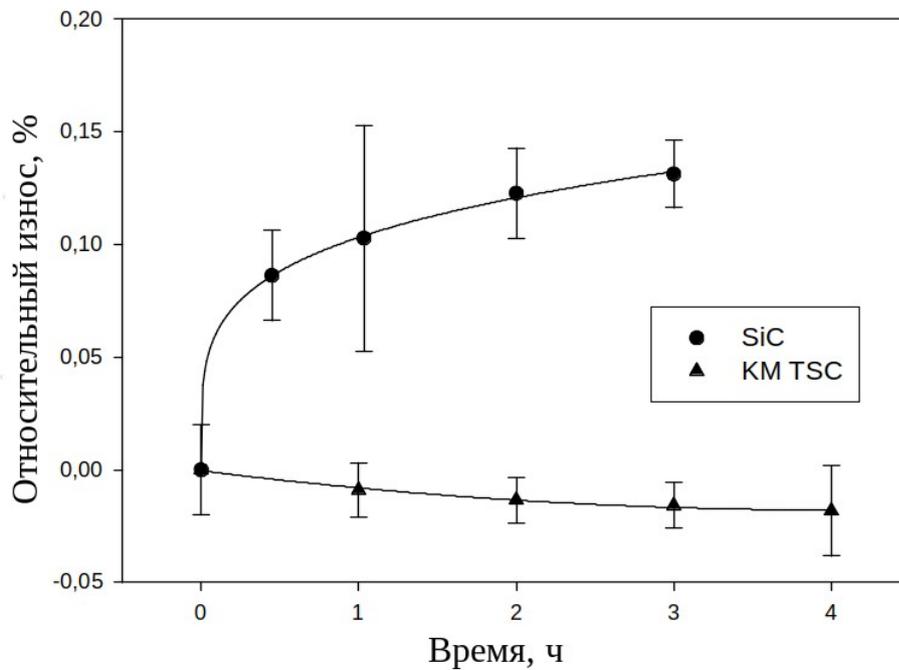
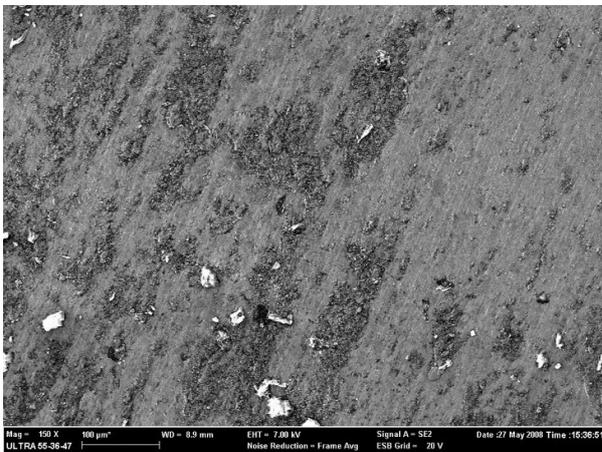


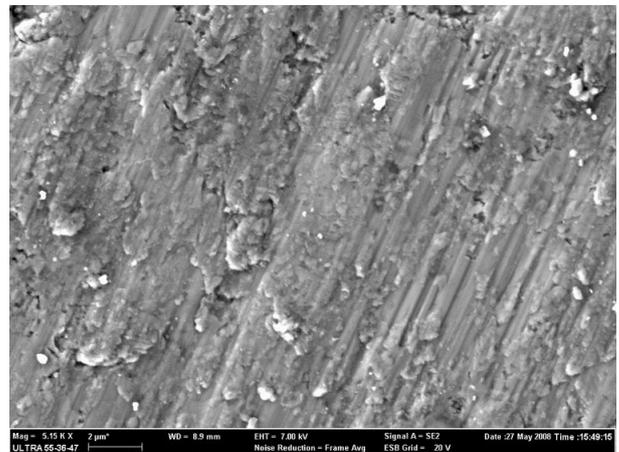
Рисунок 95 - График зависимости изменения массы колец из карбида кремния и КМ на основе Ti₃SiC₂ от времени испытаний в паре со сталью У8

Как видно из представленных выше графических зависимостей, композиционный материал на основе Ti_3SiC_2 при некоторых условиях (наличие абразивной среды), в отличие от карбида кремния, незначительно изнашивается. Однако ГП КМ Ti_3SiC_2 - 50 мас % TiC во всех случаях значительно (в несколько раз) меньше изнашивает второй компонент пары трения. Такое поведение материала можно объяснить его низким коэффициентом трения [119]. Благодаря особому кристаллическому строению Ti_3SiC_2 обладает эффектом самосмазывания при приложении нагрузки перпендикулярно базисной плоскости кристалла. Атомные слои тугоплавких карбидов, слабо связанные друг с другом посредством кремниевых атомных плоскостей, отслаиваются и служат твёрдой смазкой. В то же время карбид титана, присутствующий в структуре материала, повышает твёрдость и износостойкость.

Морфология поверхности образца из КМ после трения представлена на рисунке 96.



× 150



× 5000

Рисунок 96 - Микрофотография поверхности трения ГП КМ на основе Ti_3SiC_2

На фотографии можно различить относительно гладкую поверхность фазы карбосилицида титана и шероховатую поверхность карбида титана. На поверхности карбосилицида титана наблюдаются полосы трения, оставленные более твёрдыми частицами карбида титана, внедрившимися в стальное контр-тело (рисунок 96). Заметно расслоение зерен.

Резюме: Сравнительные испытания износостойкости показывают превосходство износостойкости КМ на основе карбосилицида титана против карбида кремния в 5-7 раз. Поверхность КМ за счёт квазипластичности слоистых зёрен фазы Ti_3SiC_2 сглаживается и прирабатывается к ответному телу.

При испытании в условиях воздействия абразивных частиц износ контр-тела несколько меньше, но наблюдается незначительный износ керамического кольца.

6.3.2 Износостойкость материала на основе карбосилицида титана, полученного методом ИПС

Износостойкость материала, полученного при ИПС, несмотря на аналогичный состав и микроструктуру, значительно уступает ГП материалу (рисунок 97).

Если в ГП образцах наблюдается сглаживание неровностей поверхности, благодаря квазипластическим свойствам карбосилицида титана, то образцы после ИПС имеют неровную поверхность трения с явными следами выкрашивания микрокристаллитов (рисунок 98).

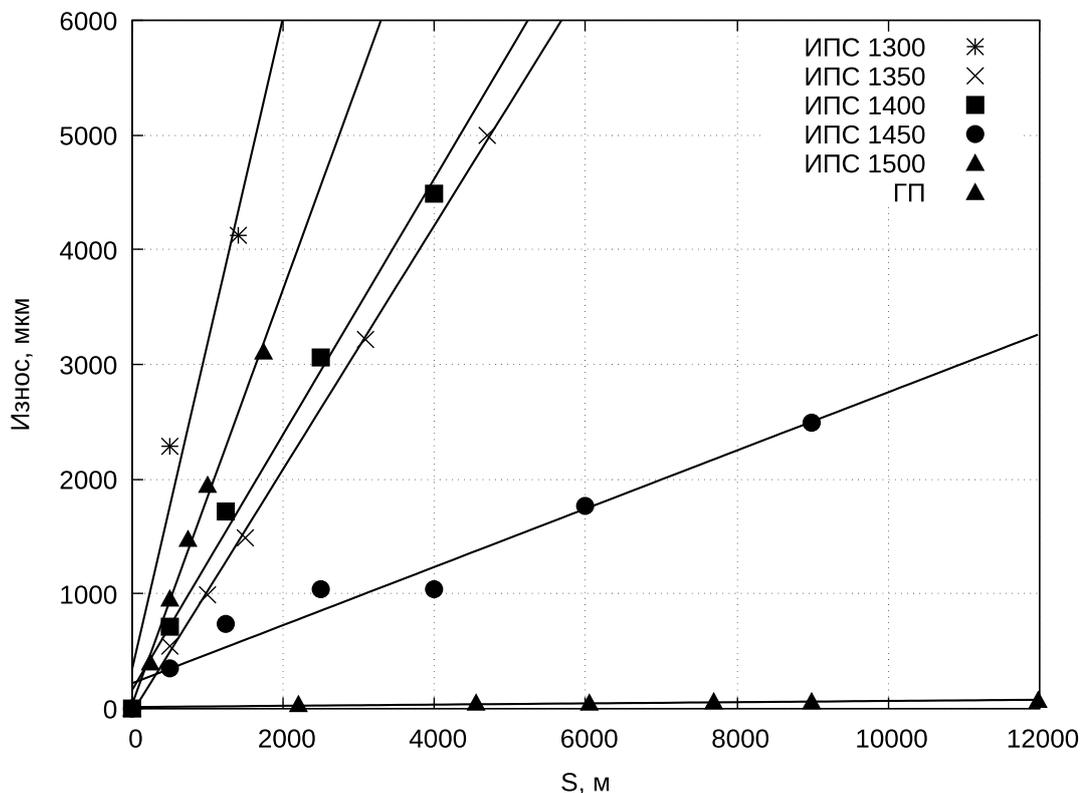


Рисунок 97 — Сравнительная износостойкость материалов на основе Ti_3SiC_2 после ИПС при различной температуре и ГП

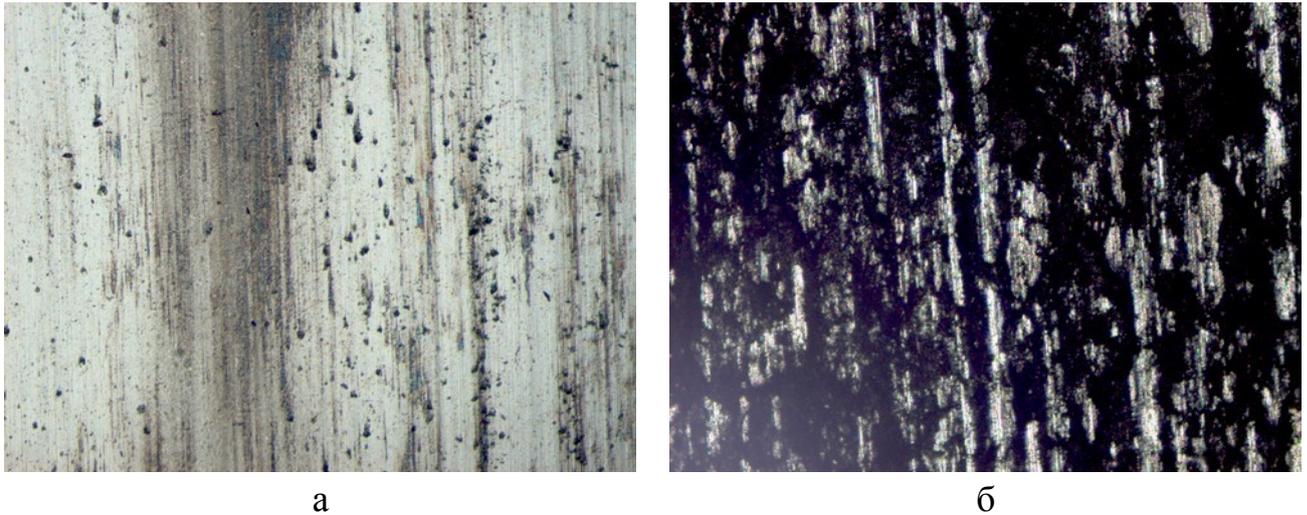


Рисунок 98 - Поверхность трения колодки из керамики на основе Ti_3SiC_2 :
а - ГП; б - ИПС

Очевидно, что материал, полученный ИПС, подвержен выкрашиванию зёрен из-за низкой прочности межзёренных границ, содержащих хрупкие силициды и карбиды титана. Такое распределение фаз обусловлено локальным повышением температуры при ИПС в местах контактов между частицами спекаемого материала. Увеличение продолжительности выдержки при ИПС не приводит к улучшению износостойкости, что свидетельствует не в пользу рекристаллизационных процессов, а усугубления деградации Ti_3SiC_2 .

6.3.3 Исследование влияния Al_2O_3 на износостойкость композиционного материала $TiC-SiC-Al_2O_3$ после ИПС

При обнаружении низкой износостойкости КМ на основе карбосилицида титана, полученного ИПС, предприняты попытки повысить износостойкость за счёт изменения фазового состава. Общепринятым способом повышения износостойкости антифрикционных материалов является добавление фазы с повышенной твёрдостью в матрицу, обладающую хорошей прирабатываемостью и низким коэффициентом трения за счёт самосмазывания.

Увеличение доли карбида титана в КМ предсказуемо повысило износостойкость, было принято решение о формировании износостойкого

композиционного материала на основе карбида титана с примерно 20 % карбида кремния и небольшим количеством карбосилицида титана. Матрица из карбида титана формируется при реакционном спекании МА шихты на основе порошка титана с карбидом кремния и углеродом. Массовое содержание элементов подобрано таким образом, чтобы обеспечить необходимый конечный фазовый состав.

Введение оксида алюминия было обусловлено попыткой повышения механических свойств КМ, в частности, прочности и трещиностойкости. Подобное влияние оксида алюминия отмечено в работах [198, 199].

Интенсивность износа, определённая при сухом трении, по схеме «диск - колодка» в паре с ГП карбидом кремния при давлении 1,3 МПа, линейной скорости диска относительно колодки 0,8 м/с, составила $2,56 \cdot 10^{-8}$ мкм/(Па·м) для материалов без оксида алюминия и с 3 % Al_2O_3 , максимальную интенсивность износа (минимальную износостойкость) $4,81 \cdot 10^{-8}$ мкм/(Па·м) показал материал с 5 % Al_2O_3 (рисунок 99).

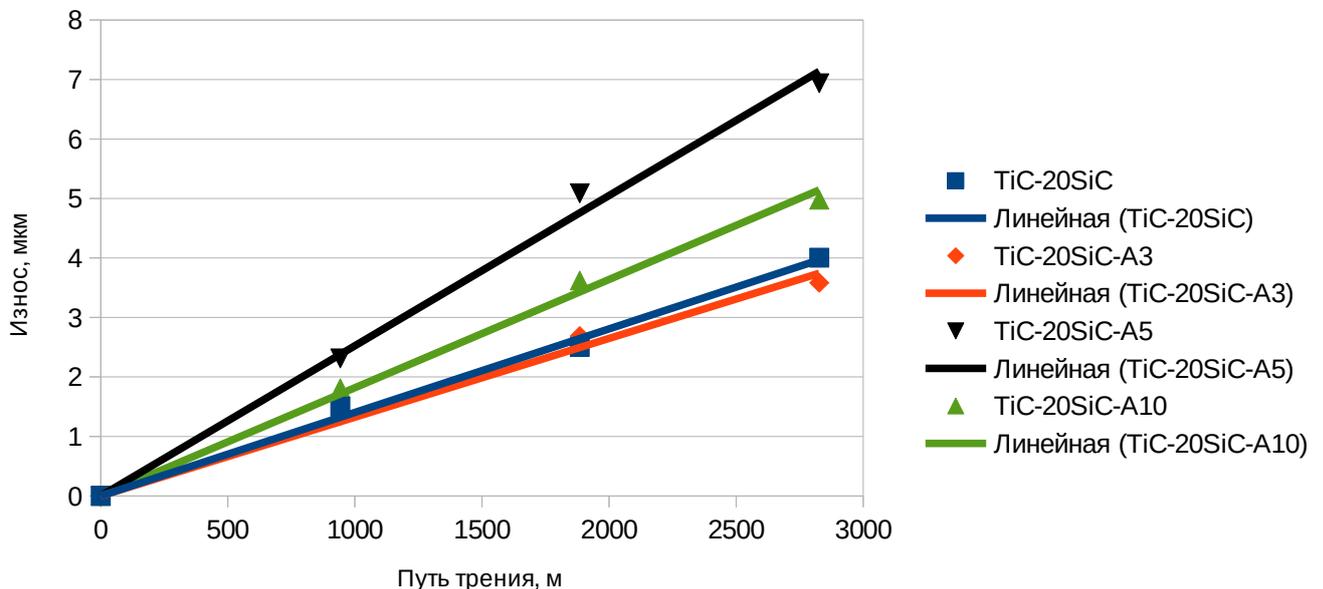
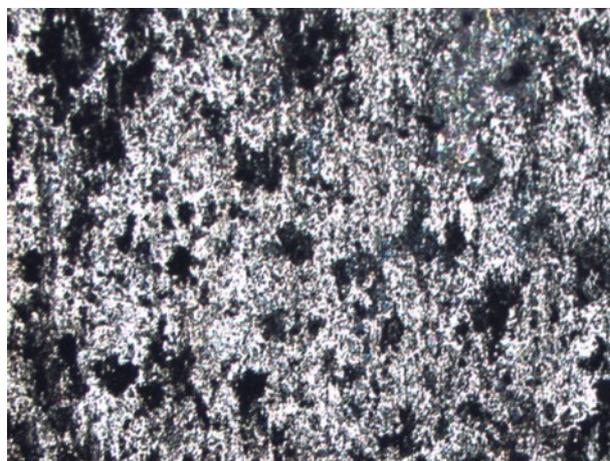


Рисунок 99 – Результаты определения износостойкости композиционного материала TiC-SiC с различным содержанием Al_2O_3

Наибольшее значение износостойкости разработанного композиционного материала превышает износостойкость горячепрессованного карбида кремния в

30 раз. Коэффициент трения всех композиций составил порядка 0,18. В процессе трения происходит выглаживание участков поверхности (рисунок 100, 101), благодаря чему снижается коэффициент трения и износ. Эффект выглаживания поверхности связан с присутствием небольшого (менее 5 %) количества квазипластичного слоистого соединения Ti_3SiC_2 .

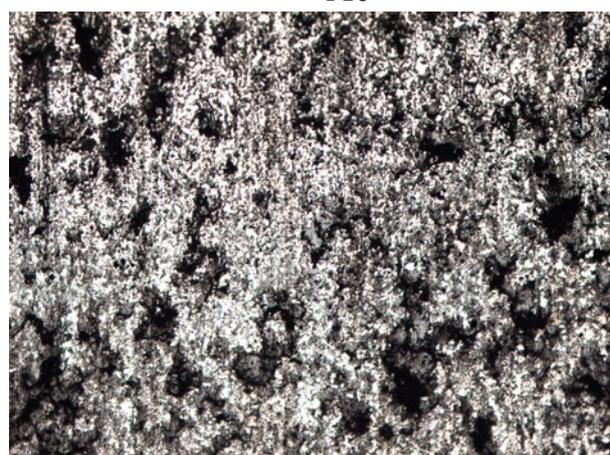
Поверхности трения всех композиционных материалов содержат участки гладкой поверхности и каверны, появляющиеся при выкрашивании зёрен карбидов (рисунок 100). Различие в интенсивности износа связано с незначительными изменениями прочности межзёренных связей и пористости.



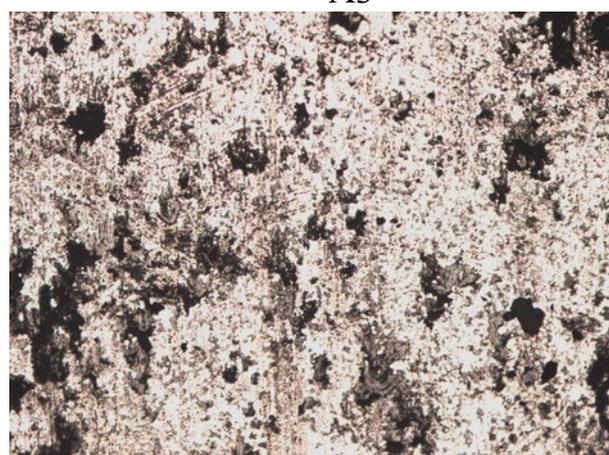
A0



A3



A5



A10

Рисунок 100 – Поверхность износа композиционного материала TiC-SiC с различным содержанием оксида алюминия

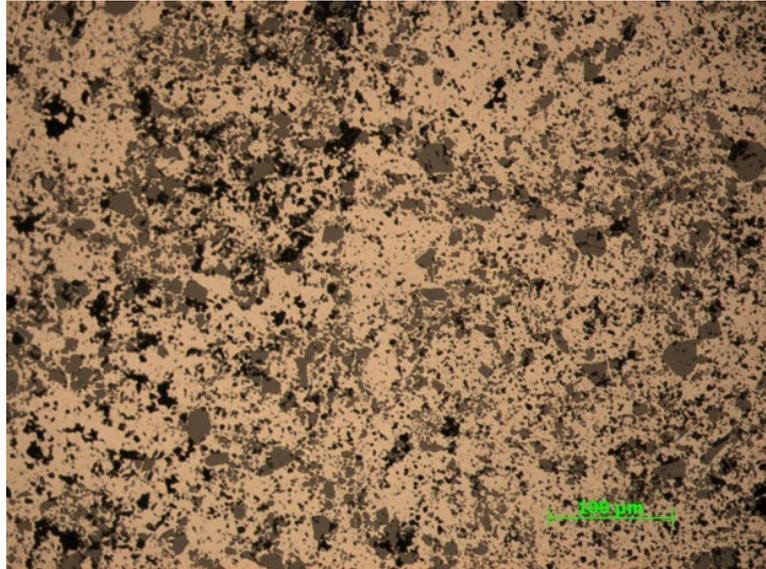


Рисунок 101 – Поверхность трения материала А3 после длительной работы (>100 ч) в паре с ответным телом из материала А0

С увеличением продолжительности взаимодействия колодки с ответным телом площадь гладких участков растёт вследствие притирки. При длительных испытаниях и невысоких нагрузках на отдельных участках происходит образование оптически гладкой поверхности с шероховатостью менее 0,5 мкм (рисунок 101).

Резюме: Интенсивность износа колодки, определённая при сухом трении по ответному телу из материала А0 по схеме «диск - колодка» при давлении 1,3 МПа, составила $2,56 \cdot 10^{-8}$ мкм/(Па·м) для материалов без оксида алюминия и с 3 %, что обусловлено повышением прочностимежзёренных границ за счёт их рафинирования.

Значение износостойкости разработанного композиционного материала превышает износостойкость горячепрессованного карбида кремния в 30 раз и более. Коэффициент трения всех материалов составил порядка 0,18. В процессе испытания происходит выглаживание поверхности до зеркального блеска, благодаря чему снижается коэффициент трения и износ.

6.3.4 Исследование износостойкости композиционного керамического материала на основе карбосилицида титана с добавкой наноразмерного карбида титана

Результаты определения износостойкости представлены на рисунке 102, где можно увидеть, что образец с добавлением 1% нанодисперсного карбида титана имеет наименьший линейный износ.

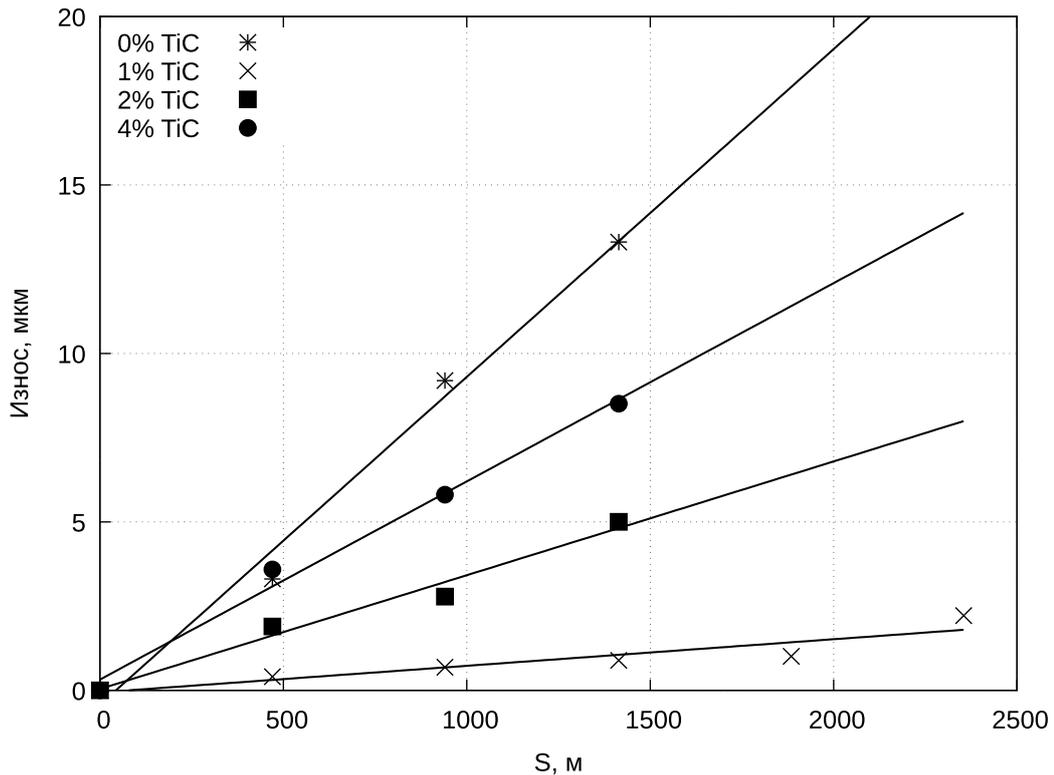


Рисунок 102 – Зависимость износа от пути трения по стальному контр-телу образцов КМ на основе Ti_3SiC_2 , содержащих различное содержание нано-TiC

Максимальное содержание карбосилицида титана в композиционном материале (с 1 % нанокарбида титана в исходной смеси) повышает износостойкость композиционного материала за счёт квазипластичности соединения со слоистой структурой. Кроме того, карбосилицид титана, подобно графиту, обладает эффектом самосмазывания, и материал с максимальным содержанием Ti_3SiC_2 ожидаемо имеет меньший износ.

Образцы с добавлением наноразмерного карбида титана в количестве 1 вес.% обладают более высокой износостойкостью по сравнению с материалами, не

содержащими нанодисперсный TiC или с их содержанием более 1 вес.%. Износостойкость увеличивается в 10 раз при практически неизменных твёрдости ($HV \approx 6,5$ ГПа) и трещиностойкости ($K_{IC} \approx 10$ МПа·м^{1/2}).

Резюме: Исследовано влияние добавок наноразмерного карбида титана на износостойкость композиционного материала на основе карбосилицида титана. Установлено, что добавка TiC в несколько раз повышает износостойкость КМ. Нанодисперсные порошки влияют на формирование межчастичных связей, упрочняя их. В результате снижается выкрашивание частиц при трении.

6.4 Исследование жаростойкости керамических материалов

6.4.1 Жаростойкость горячепрессованных материалов на основе карбосилицида титана

По графику дифференциально-термического анализа определили удельный прирост массы при нагревании на воздухе образцов ГП КМ $Ti_3SiC_2 - 50$ мас.%TiC в сравнении с материалом на основе Ti_3SiC_2 , полученным реакционным спеканием. Окисление на воздухе начинается с температуры 1045 °С. Композиционный материал на основе МА карбосилицида титана и карбида титана обладает меньшей скоростью окисления по сравнению с карбосилицидом титана, полученным реакционным спеканием (рисунок 103). Удельный прирост массы составляет 1,5 – 2 % при температуре 1200 °С. Большой прирост массы реакционно спеченного материала обусловлен более высокой пористостью (25 %), и соответственно, большей удельной поверхностью..

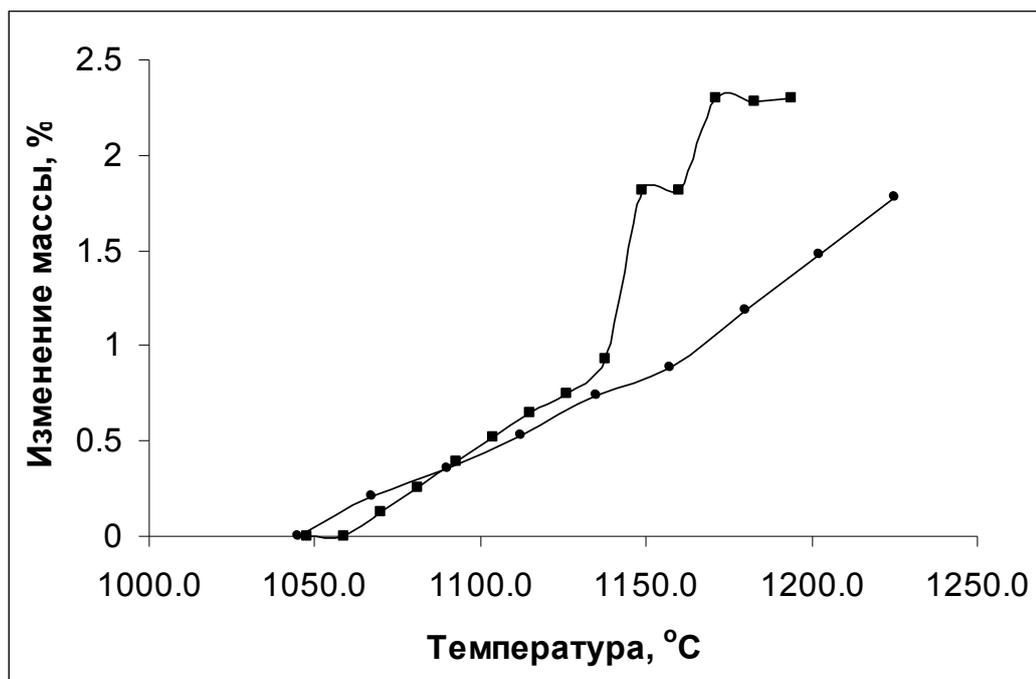


Рисунок 103 - Прирост массы ГП композиционного материала на основе карбосилицида титана в зависимости от температуры:

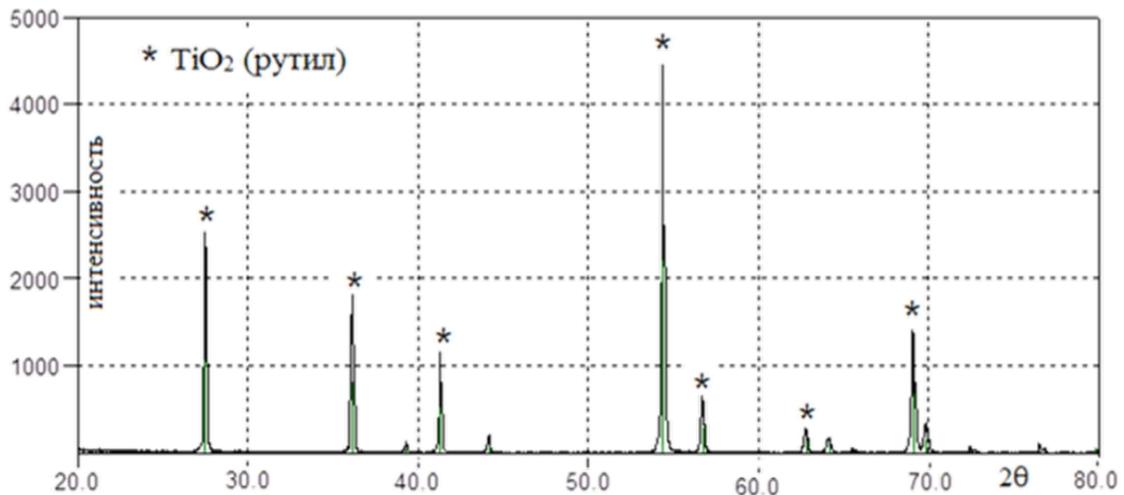
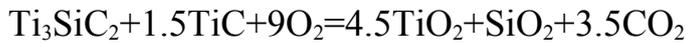
■ – реакционно-спеченный Ti_3SiC_2 ; ● – механосинтезированный КМ на основе Ti_3SiC_2 после горячего прессования

Резюме: Спеченный и горячепрессованный материалы обладают близкими константами скорости окисления до температуры 1140 °C, а затем первый начинает окисляться с большей скоростью. У ГП материала скорость окисления остаётся постоянной вплоть до 1230 °C.

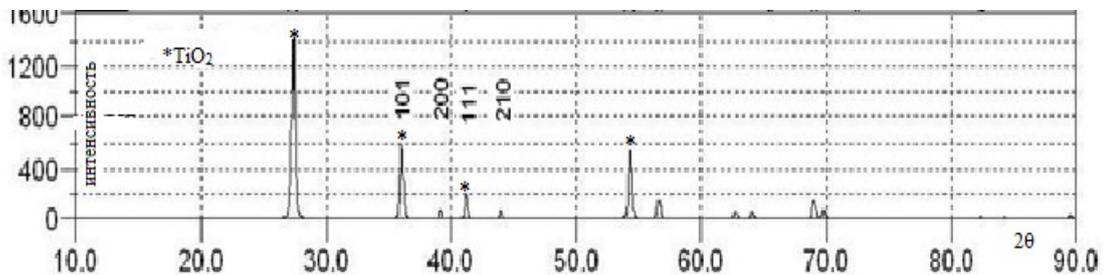
6.4.2 Жаростойкость материалов на основе карбосилицида титана, полученных искровым плазменным спеканием

Высокотемпературное (1100 и 1200 °C) циклическое окисление образцов КМ Ti_3SiC_2 - 10 мас.% TiC (ИПС 1400 °C, 5 мин) при отсутствии значительного убывания их массы (очевидного осыпания окисной плёнки) проводили в течение 30 ч. Длительность каждого цикла изотермического окисления образцов составляла 1, 2, 3, 4 и четыре раза по 5 ч. Образцы, взвешивали и помещали в керамические тигли до проведения окисления. После каждого изотермического цикла извлекали тигли из печи, охлаждали на воздухе и взвешивали.

Результаты определения фазового состава образцов после высокотемпературного окисления при 1100 и 1200 °С (образцы № 1 и № 2) представлены на рисунке 104. Из рентгенофазового анализа следует что, на поверхности обоих образцов обнаружены фазы рутила (TiO₂). Общая реакция окисления для композиционного материала Ti₃SiC₂/TiC имеет вид:



а



б

Рисунок 104 – Дифрактограммы кристаллических фаз образцов КМ на основе Ti₃SiC₂ (ИПС 1400 °С, 5 мин): а - после выдержки при температуре 1100 °С; б - после выдержки при температуре 1200 °С

При этом оксидные слои формируются за счет диффузии кислорода внутрь и диффузии титана наружу материала, а атомы кремния окисляются *in situ*. В образце после испытаний при T=1200 °С, кроме рутила обнаружен оксид кремния в форме кварца. Оценка состава по корундовому числу дает результат 64 %TiO₂ + 36 % SiO₂. Оценка в программе PowderCell дает содержание SiO₂ на уровне следов 0,2 вес.%.

Полнопрофильный анализ дифрактограммы по методу Ритвельда образца № 2 показал, что размер кристаллитов рутила достаточно крупный (172 нм), а уровень микронапряжений низкий и соответствует $\sigma/a=0,017\%$.

С целью обобщения результатов исследований и выявления характера окисления исследуемых образцов построены графические зависимости по изменению массы образцов от продолжительности испытаний (рисунок 105).

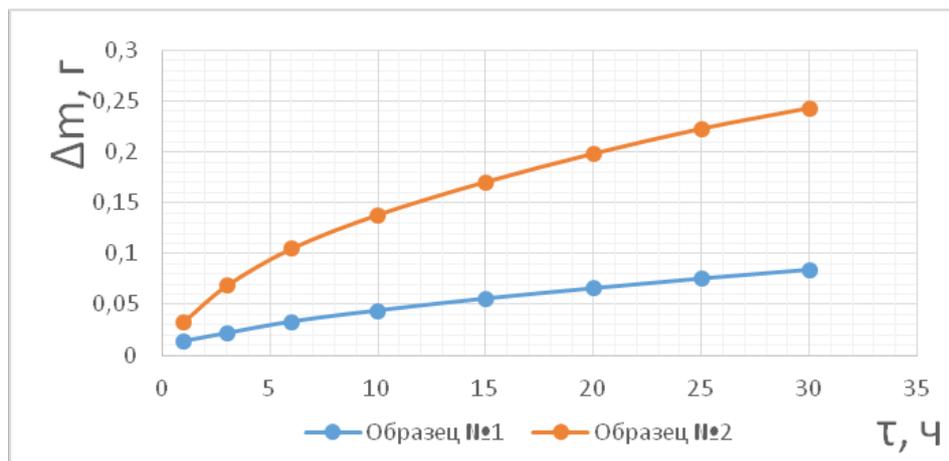


Рисунок 105 - Зависимости изменения массы образцов без тигля от времени выдержки на воздухе при 1100 и 1200 °С

Все образцы во время окисления равномерно прибавляли в массе. При этом из анализа зависимости на рисунке 105 очевидно, что угол наклона зависимости, характеризующей скорость окисления, наибольший у образца при испытаниях при $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее построены графики зависимости константы скорости параболического окисления от времени (рисунок 106) и зависимости глубины проникновения коррозии от времени выдержки на воздухе при 1100 и 1200 °С. Из полученных зависимостей следует, что кинетика окисления подчиняется определённому закону.

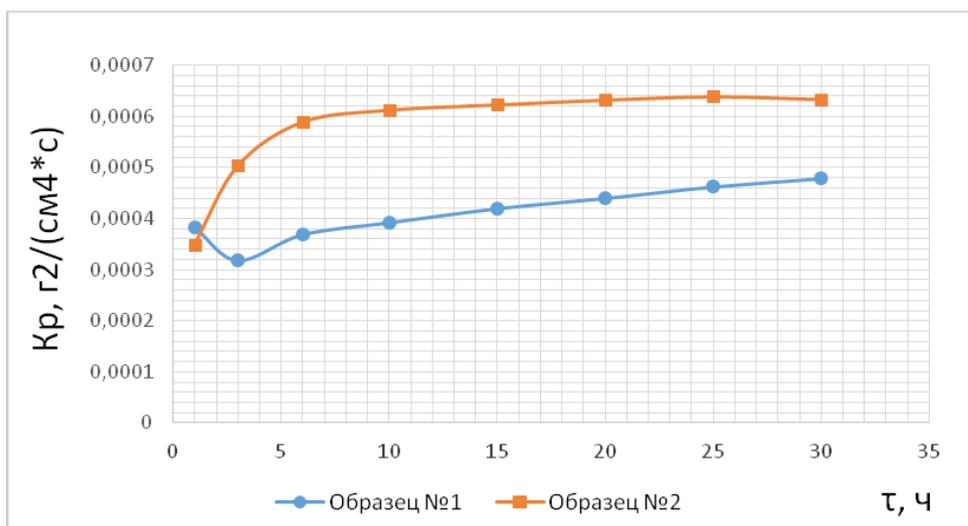


Рисунок 106 – Зависимости кинетики окисления от времени выдержки на воздухе при 1100 и 1200 °С

В первые три часа окисления наблюдается линейная зависимость, характеризующая постоянную скорость окисления на этом этапе и определяющая скорость поверхностной реакции. По мере роста оксидных фаз титана и кремния все большую роль начинает играть диффузия окислителя через окисел к границе раздела $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$. Замедленная доставка кислорода к границе раздела приводит к изменению характера зависимости константы скорости окисления, она становится параболической.

На рисунке 107 представлена зависимость глубины проникновения коррозии от времени выдержки на воздухе при температуре 1100 и 1200 °С.

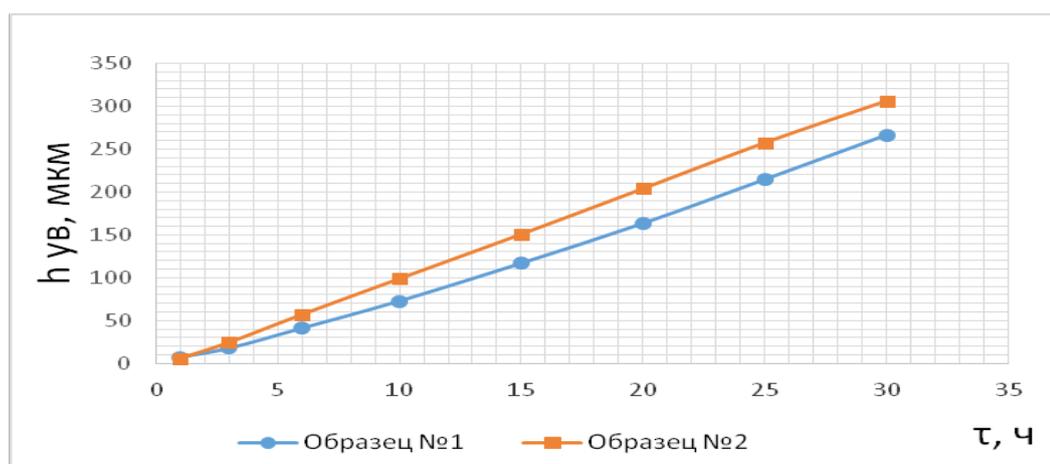


Рисунок 107 – Зависимости глубины проникновения коррозии от времени выдержки на воздухе при 1100 и 1200 °С

Из графических зависимостей видно, что с увеличением времени окисления глубина проникновения коррозии увеличивается: после окисления при 1100 °С для образца №1 она составила 266 мкм, при 1200 °С для образца №2 – 306 мкм.

Резюме: при высокотемпературном окислении композиционного материала Ti_3SiC_2/TiC на воздухе при температурах 1100 и 1200 °С формируется оксид титана TiO_2 в форме рутила, а при 1200 °С также обнаружен SiO_2 . Процесс окисления на начальном этапе носит линейный характер, когда формируются оксидные фазы. Далее кинетика окисления имеет параболический вид. Глубина коррозии материала при температурах 1100 и 1200 °С достигает 266 и 306 мкм соответственно.

6.4.3 Жаростойкость пористых материалов на основе карбосилицида титана

Пористые материалы применяют в качестве фильтров, носителей катализатора, заполнителей конструктивных элементов, в высокотемпературных узлах, например, в химической промышленности. Карбосилицид титана, согласно литературным данным, может работать на воздухе до температур 1200 °С.

Образцы материала на основе карбосилицида титана получали прессованием с содержанием порообразователя 20 - 60 % и спеканием в вакууме [205]. Для всех экспериментальных образцов спеченного при 1300 °С пористого карбосилицида титана очевиден бимодальный характер поровой структуры.

Размер пор для образцов с различной пористостью представлен в таблице 18.

Таблица 18 – Размеры пор различных образцов на основе Ti_3SiC_2

Пористость образца, %	Размеры макропор, мкм	Размеры микропор, мкм
20	140-800	2-112
40	170-1000	2-130
60	350-1300	2-46

Оптическая металлография перемычек показала, что они обладают пористостью микроразмерного масштаба (таблица 18). Наибольшая доля пор находится в диапазоне до 10 мкм. Средний размер пор перемычек практически не связан с общей относительной пористостью экспериментальных образцов и соответствует 5.6-6.2 мкм.

Исследования жаростойкости образцов при температуре 1100 °С проведены согласно ГОСТ 6130. С целью обобщения результатов исследований и выявления характера окисления исследуемых образцов определены изменения массы образцов от продолжительности испытаний (таблица 19) и глубины проникновения коррозии (h_{ye}) в образцах (рисунок 108). При определении зависимости глубины проникновения от продолжительности выдержки учитываемая плотность образцов соответствовала 4.5 г/см³.

Таблица 19 – Изменение массы карбосилицида титана с различной пористостью в зависимости от продолжительности выдержки при 1100 °С на воздухе

Продолжительность выдержки t , ч	Изменение массы образцов, г		
	П = 20 %	П = 40 %	П = 60 %
1	0.3277	0.3407	0.1444
3	0.3893	0.4193	0.1821
6	0.4451	0.4896	0.2102
10	0.4981	0.5512	0.2313
15	0.5489	0.6053	0.2466
20	0.5910	0.6461	0.2585
25	0.6243	0.6757	0.2667
30	0.6526	0.6976	0.2736

У образца с пористостью 20 % глубина проникновения коррозии составляет 355 мкм, образца с пористостью 40 % - 480 мкм, образца с пористостью 60% – 250 мкм. В образцах с пористостью 20 и 40% h_{ye} выше, поскольку перемычки более рыхлые, чем в образце с П=60% (рисунок 108).

Из анализа константы скорости окисления следует, что на начальном этапе графическая зависимость характеризуется степенным видом и в общем виде ее можно представить для всех образцов различной пористости уравнением типа $y=0.02x^{0.2}$ (рисунок 109).

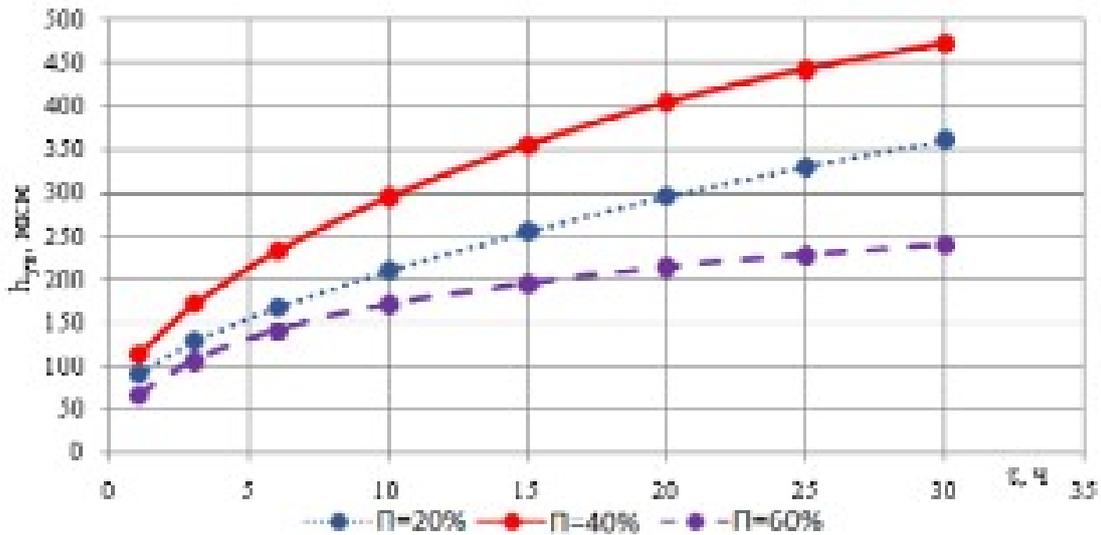


Рисунок 108 – Зависимость глубины проникновения коррозии от времени выдержки при 1100 °С

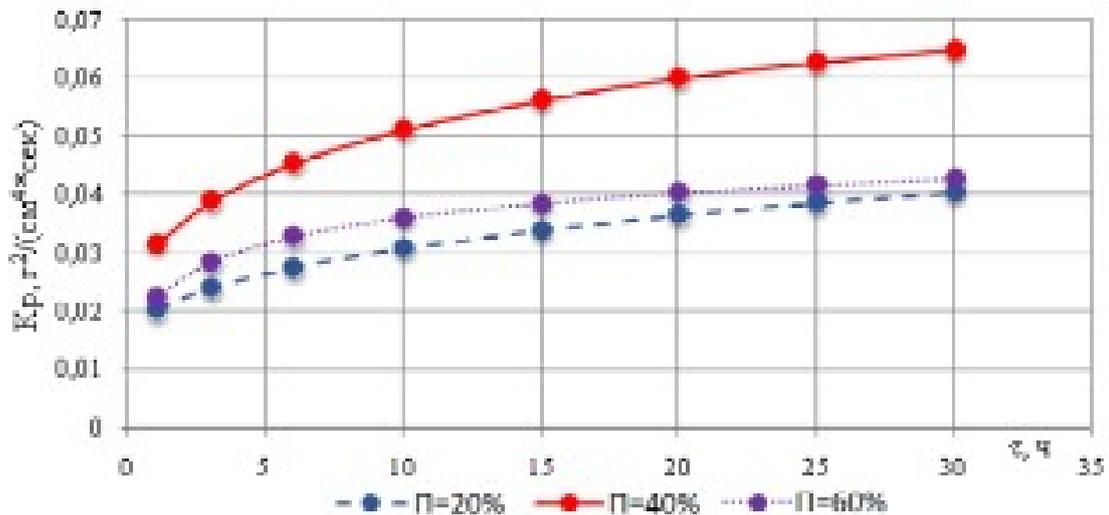


Рисунок 109 – Кинетика окисления образцов пористого карбосилицида титана при 1100 °С на воздухе

Для всех образцов константа скорости окисления подчиняется параболическому закону, что характерно для оксидных плёнок большой толщины. Скорость окисления контролируется диффузией ионов металла и кремния от материала к поверхности и встречной диффузией ионов кислорода с поверхности к материалу. Поскольку радиус ионов металла меньше, чем кислорода, их диффузия проходит быстрее и оксид растёт ближе к внешней поверхности материала. Рентгенофазовый анализ после высокотемпературного окисления показал наличие фаз рутила во всех образцах (рисунок 110). Меньшая интенсивность линий на образцах с пористостью 60% по сравнению с другими

обусловлена собственно высокой пористостью, где происходит достаточно сильное рассеяние рентгеновских лучей в объеме объекта исследований.

Для уточнения фазового состава пористых образцов после высокотемпературного окисления выполнен их анализ с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.

Ниже представлены результаты исследований в виде оптического изображения (видеозахвата) области анализируемой поверхности образца и КР-спектра в этой области. Поверхность образцов состоит преимущественно из рутила TiO_2 .

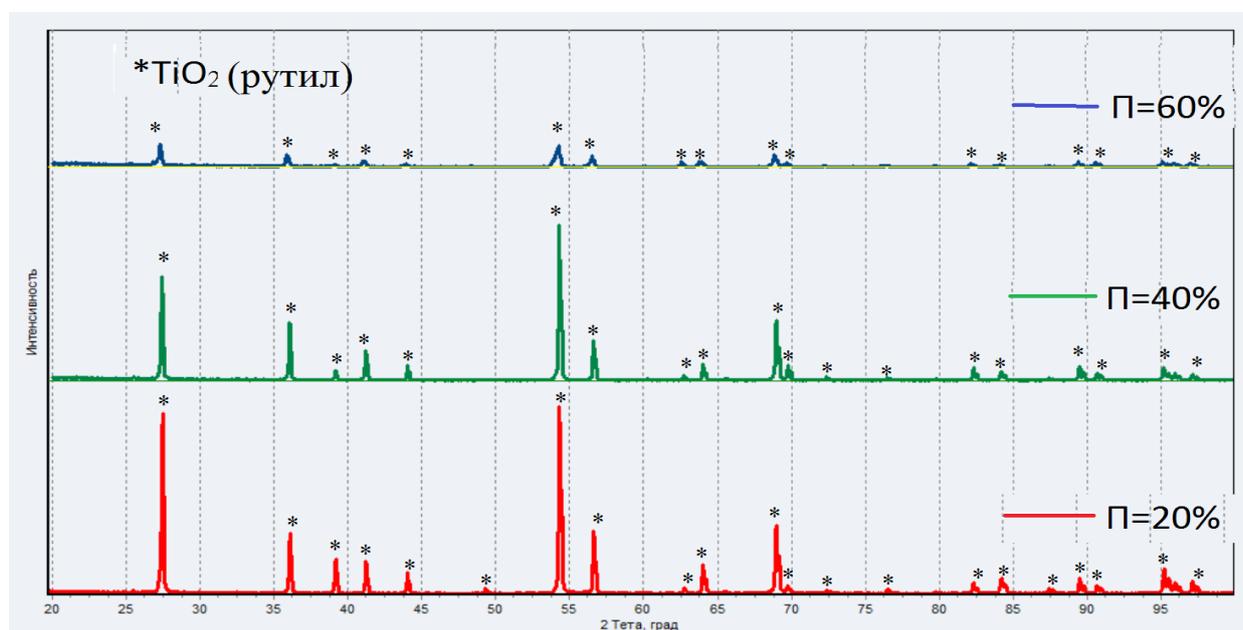


Рисунок 110 – Дифрактограмма пористых образцов после окисления при 1100 °С

На рисунке 111 представлен КР-спектр с поверхности образца с $P=20\%$, такие же спектры характерны для остальных образцов.

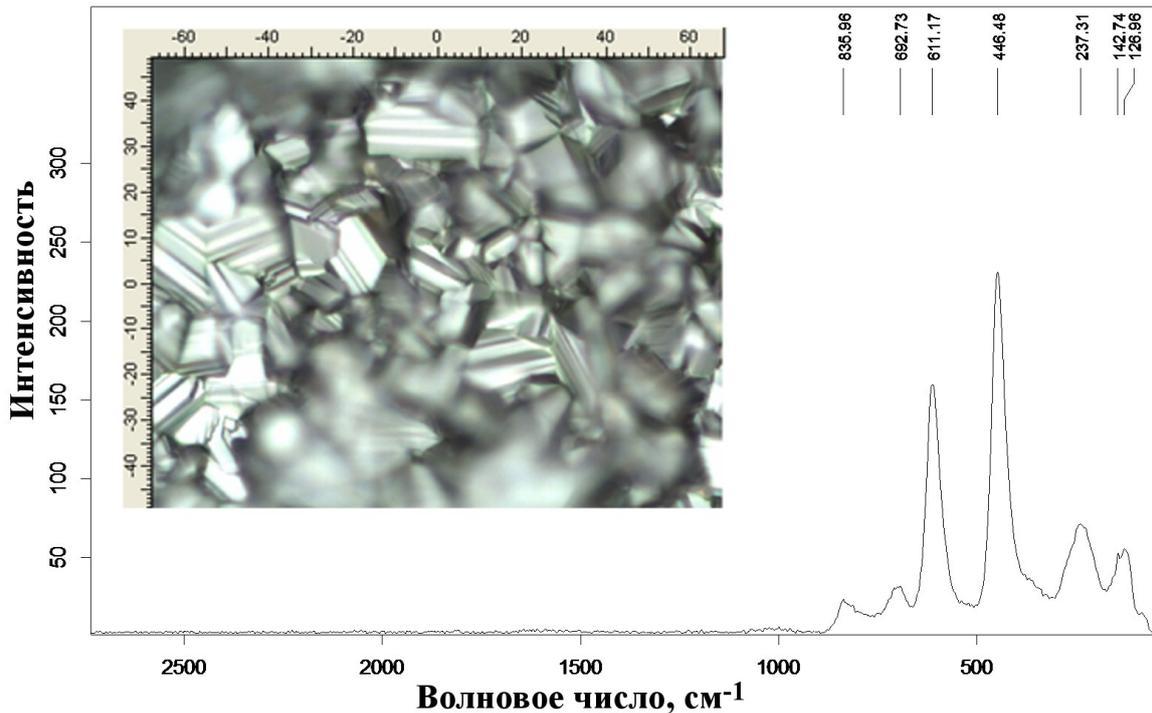


Рисунок 111 – Область анализа (на вставке) и КР-спектр поверхности образца с $\Pi=20\%$

При этом во внутренней области образцов с 20, 40 и 60% пористостью помимо рутила присутствует в небольшом количестве анатаз. В общем случае поверхность пористых образцов представляет собой сплошную пленку из мелкокристаллических оксидов титана.

Резюме: Жаростойкость пористого карбосилицида титана при 1100 °С в течение 30 ч на воздухе слабо зависит от общей пористости и связана с поровой структурой перемычек. Глубина проникновения коррозии у образцов с пористостью 20 и 40% равна 355 и 480 мкм соответственно. Для всех образцов константа скорости окисления подчиняется параболическому закону, что характерно для оксидных плёнок большой толщины. Поверхность окисленных образцов состоит преимущественно из рутила TiO_2 , однако во внутренней области помимо рутила присутствует в небольшом количестве анатаз.

6.5 Определение стойкости керамических материалов к воздействию химически активных сред

Анализ взаимодействия керамических материалов TiC — 20 % SiC, полученных ИПС при 1400 °С, 5 мин, 30 МПа, с химически активными средами исследовали длительным (4 месяца) выдерживанием образцов композиционного материала в разбавленной соляной кислоте (16 %) и 60 % серной кислотах (рисунок 112). Данные растворы были выбраны, поскольку подобные концентрации соляной и серной кислот используются при промывке оборудования нефтяных скважин. После извлечения из кислоты образцы тщательно промывали дистиллированной водой, высушивали при температуре 150 °С в течение 2 часов и взвешивали с точностью до 0,0001 г. Исследования показали, что в 16 %-ном растворе соляной кислоты скорость взаимодействия составляет $1,6 \cdot 10^{-6}$ %/(см²·час), а в серной кислоте концентрации 9М (60 % раствор) – $1,5 \cdot 10^{-5}$ %/(см²·час). В результате длительного взаимодействия компонентов композиционного материала с кислотами происходит образование незначительного количества нерастворимых соединений, предположительно хлоридов, сульфидов титана и кремния и более сложных соединений.

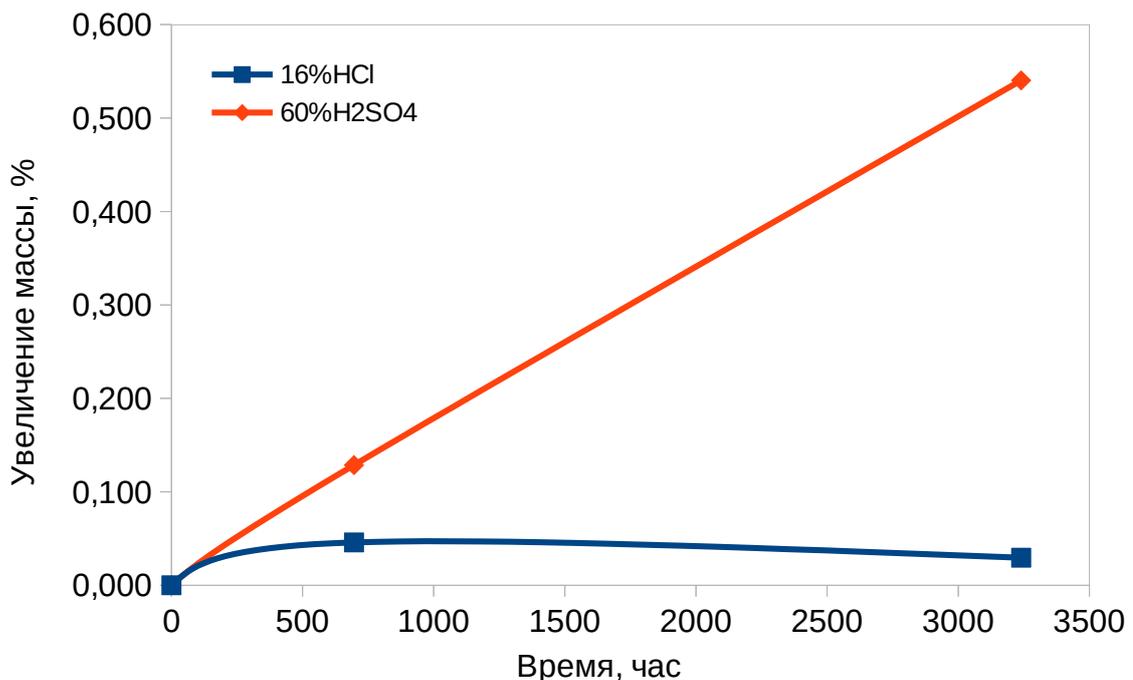


Рисунок 112 - Прирост массы композиционного материала TiC - 20 % SiC при исследовании химической стойкости в р-рах кислот HCl и H₂SO₄

Также проводили определение скорости химической коррозии экспериментальных образцов в охлаждающей жидкости ОЖ-40 (56 % этиленгликоля и дистиллированная вода) в течение 30 суток (рисунок 113).

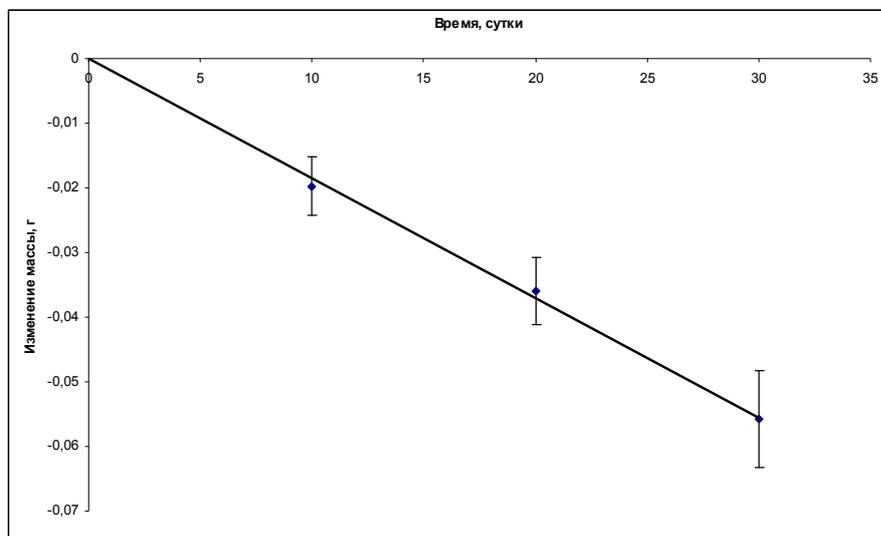


Рисунок 113 - Зависимость изменения массы образцов от времени при выдержке в ОЖ-40

Композиционный материал показал незначительную убыль массы в 0,36 % за 30 суток.

Резюме: Исследования показали, что в 16%-ном растворе соляной кислоты скорость взаимодействия составляет $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ \%}/(\text{см}^2 \cdot \text{час})$, а в серной кислоте концентрации 9М (60 % раствор) – $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ \%}/(\text{см}^2 \cdot \text{час})$. В охлаждающей жидкости наблюдается скорость коррозии того же порядка — $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ \%}/(\text{см}^2 \cdot \text{час})$. Определённые скорости коррозии невелики и позволяют рекомендовать материалы для применения в качестве подшипников скольжения и торцевых уплотнений в различном оборудовании, содержащем жидкие среды с этиленгликолем и водой.

Результаты, представленные в главе 6, опубликованы в [205-212].

7 Исследование консолидации диоксидов титана и циркония

7.1 Исследование консолидации керамических материалов на основе диоксида титана методом ИПС

На рисунке 114 представлена зависимость усадки нанопорошка диоксида титана от температуры искрового плазменного спекания. Порошок получен по разработанной в Научном центре порошкового материаловедения ПНИПУ методике из водного раствора хлорида титана [213]. Анализ графика усадки (рисунок 114) позволил установить, что спекание в использованных условиях прекращается уже при 1200 °С, а дальнейший нагрев не приводит к повышению плотности полученных образцов. Таким образом, достаточной для спекания диоксида титана температурой является температура 1250-1300 °С.

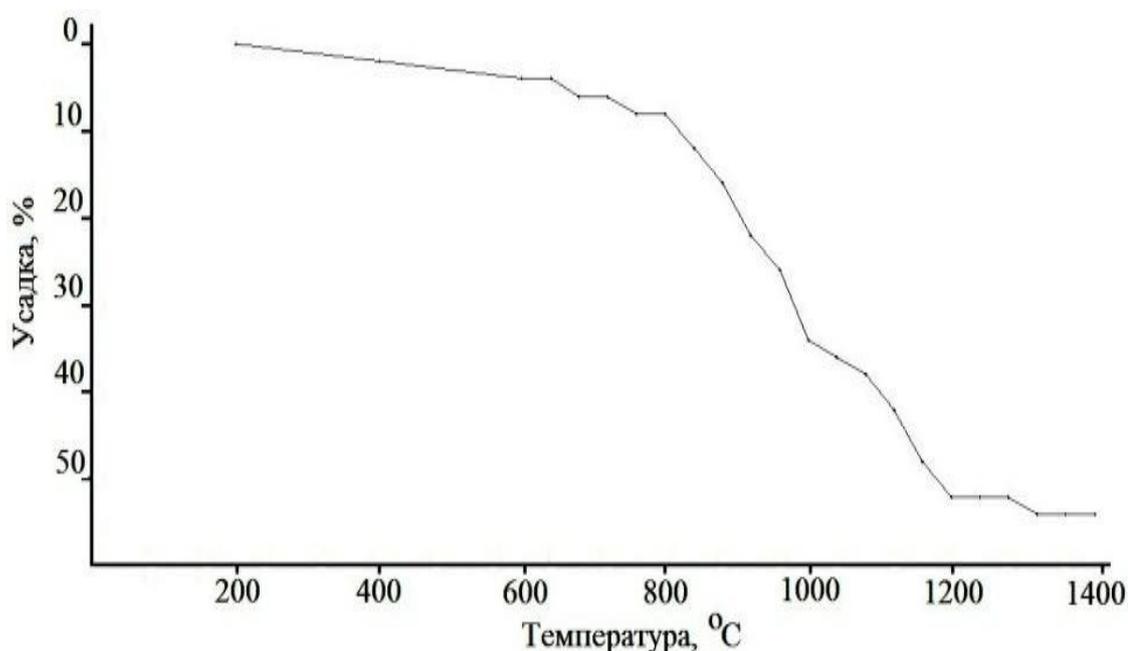
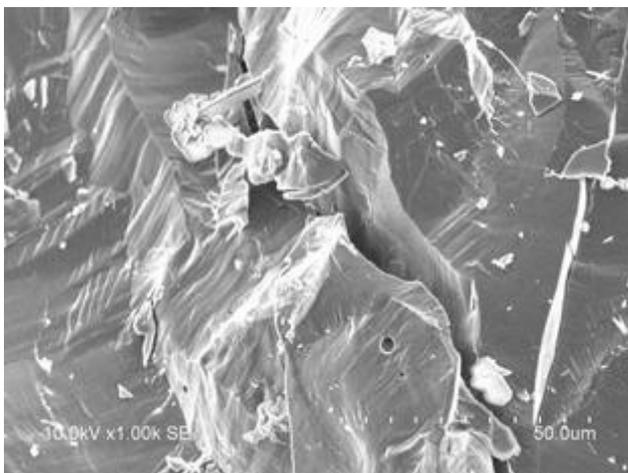


Рисунок 114 – Усадка образца в процессе искрового плазменного спекания

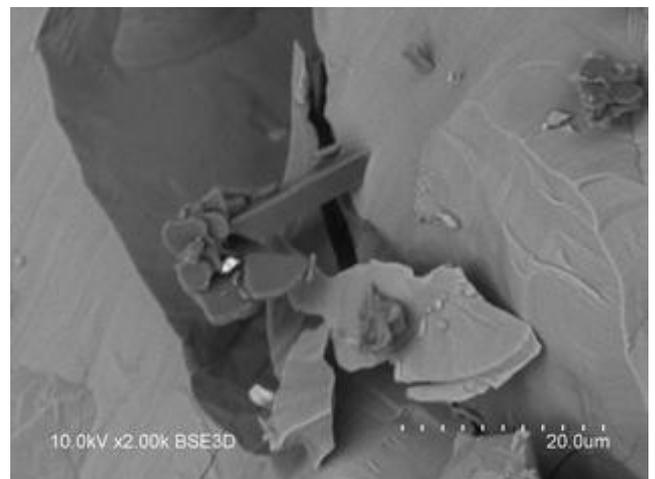
Процесс усадки при ИПС аналогичен спеканию в высокотемпературных печах [214], за исключением значения усадки равной 52 %. Связано это с особенностями режима спекания, т.к. порошок засыпается в токопроводящую

форму без предварительного прессования. Также на высокий показатель усадки влияет высокая скорость нагрева и давление, которое оказывается на порошковую засыпку (30 МПа). Окончание процесса изменения размеров образца отмечено при 1300 °С. Образцы после спекания имеют темно-серый цвет с металлическим блеском и плотность 3,2 г/см³. В спеченном материале пористость составила около 20 %.

На рисунке 115 представлены СЭМ-изображения изломов и микрошлифов. Последние после приготовления подвергнуты высокотемпературному травлению при 1200 °С.



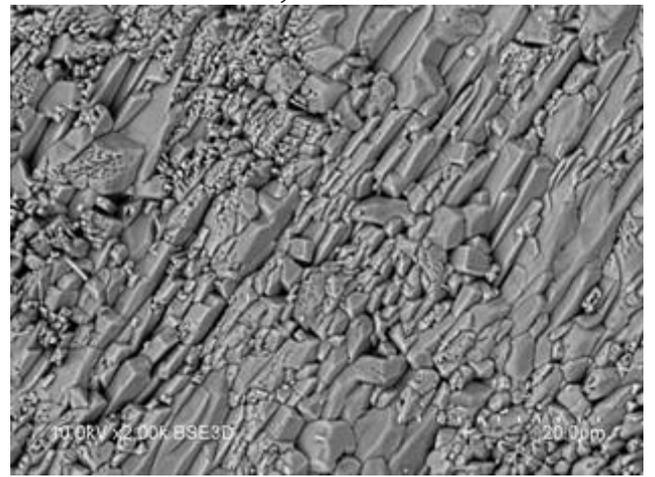
а, ×1000



б, ×2000



в, ×750



г, ×2000

Рисунок 115 - СЭМ-изображения изломов (а, б) и микрошлифов поверхности (в, г) диоксида титана, спеченного методом ИПС при 1300 °С.

Стрелками отмечены ярко выраженные слоистые структуры

Обращает на себя внимание четко выраженная слоистость, особенно хорошо фиксируемая на микрошлифе. Таким образом, образование слоистых

структур свойственно не только карбосилициду титана, но и оксидным соединениям.

Исследовано влияние ИПС на фазовый состав материала. На рисунке 116 представлен КР-спектр диоксида титана после ИПС при 1300 °С. Интенсивность спектра низкая. Даже следы углеродных соединений от графитовой оснастки, неизбежно присутствующие на поверхности материала при ИПС, сформированы недостаточно хорошо. Интенсивность пиков углеродных соединений указывает на то, что наибольшее количество окристаллизованных углеродных фаз представлено не графитом, а более сложными соединениями.

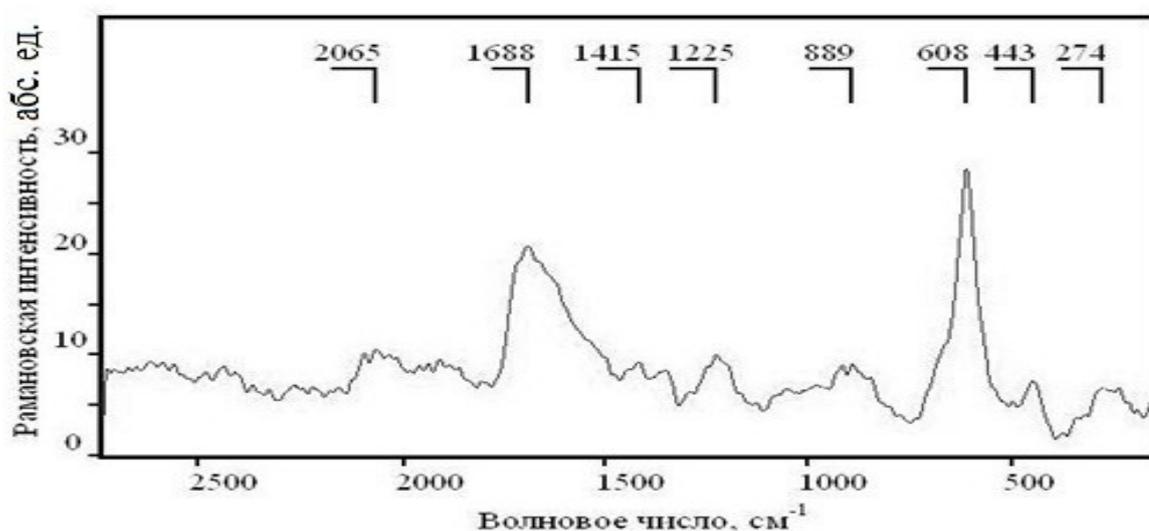


Рисунок 116 – КР-спектр спеченного TiO_2 . $T_{\text{спек}} = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$

Пики при волновых числах 608 см^{-1} , 443 см^{-1} , 274 см^{-1} являются пиками фазы рутил. Следует отметить существенное падение рамановской интенсивности у пика при волновом числе 443 см^{-1} , который в нормальных условиях почти всегда равен пику при 608 см^{-1} . Связано это может быть с частично менее окристаллизованной структурой или с различием в размерах частиц.

КР-спектры полученного материала позволили установить, что процесс перехода низкотемпературной формы анатаза в высокотемпературную форму произошел, однако полученный спектр этой формы существенно отличается от спектра рутила. По-видимому, при спекании материала в нейтральной атмосфере произошло образование различных оксидных фаз титана, нестехиометрических по содержанию кислорода.

Резюме: При использовании метода ИПС возможно получение керамики на основе диоксида титана, содержащей добавки углерода различных модификаций. Плотность образцов при ИПС равна 3.20 г/см^3 , при спекании на воздухе $\sim 3.73 \text{ г/см}^3$. Материал проявляет ярко выраженную слоистость и может представлять интерес в качестве износостойкого или теплозащитного покрытия.

7.2 Исследование консолидации керамических порошковых материалов на основе диоксида циркония

Наиболее часто [215] в качестве теплозащитного покрытия деталей из жаростойких сплавов используется диоксид циркония, позволяющий формировать на поверхности металлических деталей покрытия, способные выдерживать более высокую температуру, чем покрытия из диоксида титана. Исследовано влияние искрового плазменного спекания на формирование структуры и свойств керамических покрытий.

7.2.1 Консолидация промышленного порошка $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ методом ИПС

В качестве порошка $\text{ZrO}_2\text{-}3 \text{ мол } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$ использовали промышленный порошок диоксида циркония марки TZ-3Y-E производства компании TOSOH CORPORATION (Япония) с удельной поверхностью $16 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$. На рисунке 117 приведены СЭМ-изображения частиц порошка, представляющих собой сферы, размер которых составляет от 10 до 80 мкм. Сферические гранулы порошка состоят из индивидуальных частиц, размер которых от 55 до 80 нм. Частицы имеют округлую форму без следов огранки и слабо связаны между собой.

На рисунке 118 приведены СЭМ-изображения излома и микрошлифа образцов после искрового плазменного спекания в графитовой пресс-форме с молибденовой обечайкой при температурах 1100 – 1300 °С, давлении 30 МПа, изотермической выдержке 10 мин. Полученная микроструктура представляет существенный интерес своей необычностью. Особенно выразителен излом материала.

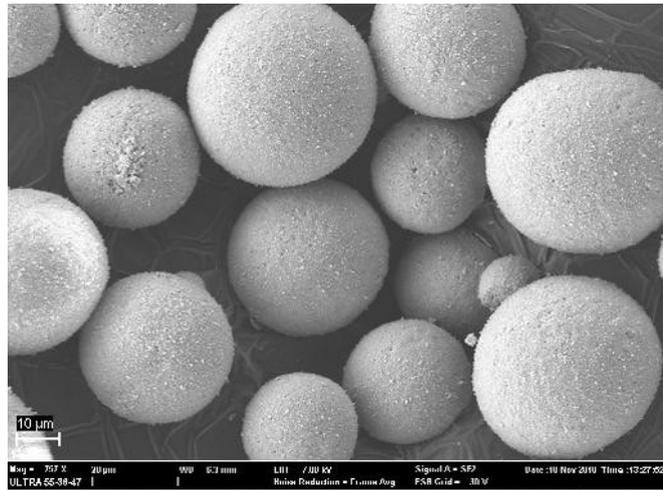
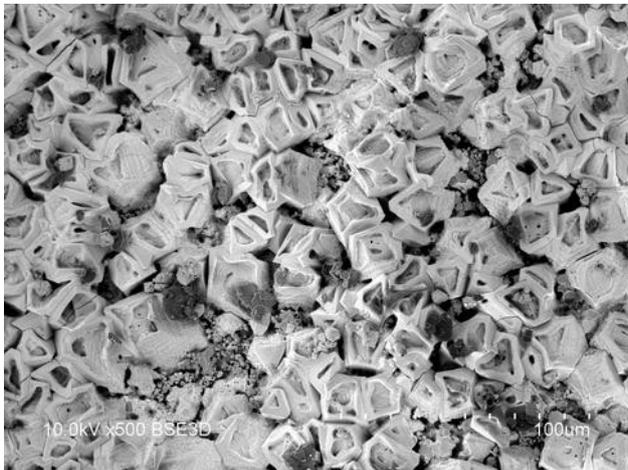
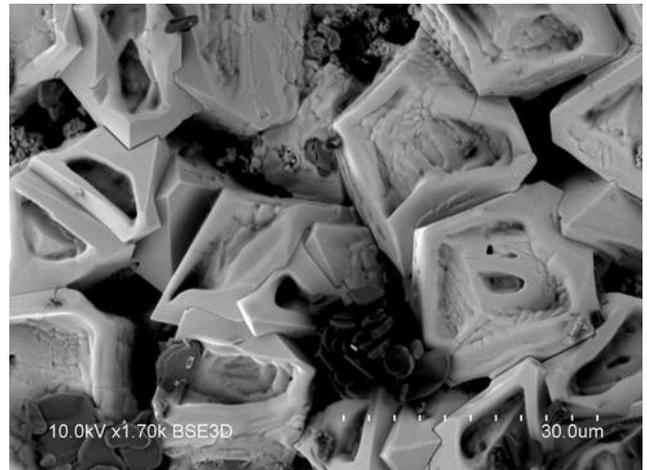


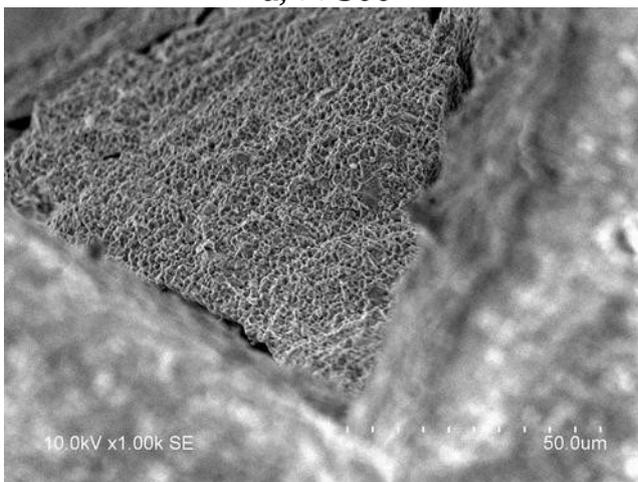
Рисунок 117 – Частицы исходного порошка
 $ZrO_2-3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$



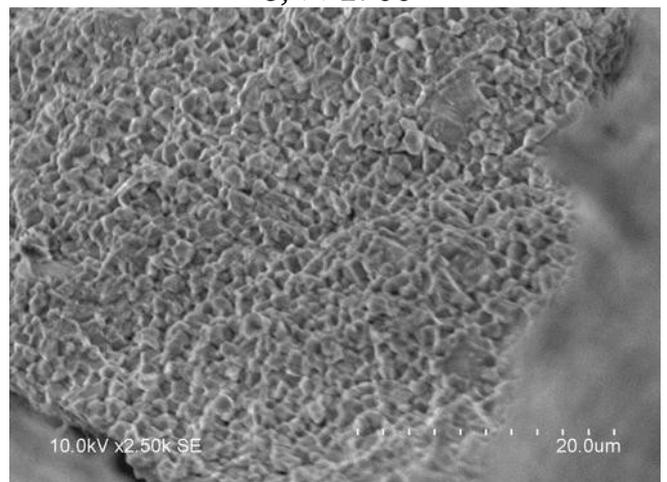
а, $\times 500$



б, $\times 1700$



в, $\times 1000$



г, $\times 2500$

Рисунок 118 - СЭМ-изображения изломов (а, б) и микрошлифов поверхности (в, г) диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, спеченного из промышленного нанопорошка методом ИПС при $1300 \text{ }^\circ\text{C}$

Относительно мягкие сферические агломераты, состоящие из более мелких частиц, в условиях ИПС образовали деформированные объекты с плотно спеченными оболочками. Частицы внутри оболочек также спечены, но в отсутствии возможности усадки внутри образовались полости, по-видимому, заполненные воздухом и трещины в оболочках.

Отсутствие сплошности внешней оболочки сфер и спеченных внутренних частиц заметно и на снимках микрошлифов. Очевидно, что предложенные условия спекания не подходят для порошка подобного типа, представленного сферическими агломератами, даже в том случае, если агломераты относительно легко разрушаются.

На КР-спектрах идентифицируется появление моноклинной модификации, т.е. расстабилизация диоксида циркония. Указанный порошок, считающийся одним из лучших в мире для получения материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, не является идеальным для получения материалов методом ИПС.

Резюме: Проведенные исследования показали, что полученный распылительной сушкой сферический нанопорошок не может быть использован при формировании покрытия методом ИПС. Сферы при одновременном приложении температуры и давления трансформируются в деформированные объекты с плотно спеченными оболочками. Частицы внутри оболочек также спечены, но в отсутствии возможности усадки внутри образуются полости, по-видимому, заполненные воздухом, и трещины в оболочках.

7.2.2 Исследование консолидации лабораторных наноразмерных порошков диоксида циркония методом ИПС

Исследовали особенности консолидации методом ИПС наноразмерного порошка, полученного по золь-гель технологии в Научном центре порошкового материаловедения ПНИПУ. При отсутствии этапа распылительной сушки агломераты нанопорошка отличаются осколочной формой и фрактальным строением. Максимальная плотность в этом случае фиксируется в центре агломерата [216].

Порошки $ZrO_2-8Y_2O_3$ (Y_2O_3 8 мас. %), синтезировали из водных растворов соответствующих солей. Соосаждение проводили при поддержании pH реакционной среды 9-10. В качестве осадителя применяли 1 % водный раствор аммиака. Полученный гелеобразный осадок отмывали от ионов Cl^- и NH_4^+ дистиллированной водой, используя вакуумную фильтрацию. Высушенный на воздухе при температуре 50 °С осадок измельчали в планетарной мельнице при скорости вращения 160 об/мин в течение 1 ч в среде этилового спирта при соотношении массы порошка, мелющих тел и спирта 1:2:1. Отжиг предварительно высушенных и растертых порошков проводили при температуре 500 и 600 °С в течение 1 ч в муфельной печи с изотермической выдержкой 60 мин в атмосфере воздуха. После отжига порошки повторно подвергали измельчению по аналогичному режиму.

Температура для проведения ИПС была выбрана на основании ранее проведенных экспериментов по получению градиентных материалов жаропрочный сплав-связующее-керамика. При формировании в процессе искрового плазменного спекания градиентного материала Инконель 625 с внешним керамическим слоем для теплозащитных покрытий, пористость керамики составила ~50 %, т.е. консолидации практически не произошло. В результате повышения температуры ИПС до 1400 °С была получена плотная керамика, открытая пористость которой составила около 1 %. Однако теплозащитные покрытия, которые наносят плазменным или электронно-лучевым напылением, имеют пористость 15-20 %, что дополнительно снижает теплопроводность керамики. Поэтому необходимо было выбрать температуру консолидации, которая смогла бы обеспечить такую пористость. Проанализировав ход кривой уплотнения в ходе ИПС (рисунок 119), выбрали температуру 1220 °С, которая оказалась оптимальной для получения керамики с требуемой пористостью 14 %.

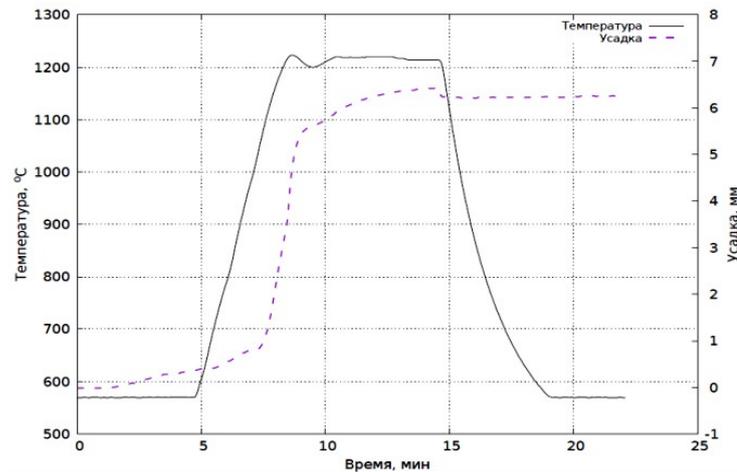


Рисунок 119 - Режим ИПС керамики на основе диоксида циркония при 1220 °С, выдержка 5 мин

Открытая пористость образцов после спекания составила 11,8 %. КР спектр, приведенный на рисунке 120, показывает, что фазовый состав керамики $ZrO_2-8Y_2O_3$ состоит из тетрагонального диоксида циркония [217].

Изучено изменение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) полученных ИПС керамик при нагреве до 1200 °С. Установлено, что у керамики $ZrO_2-8Y_2O_3$ значение ТКЛР снижается от $12,5 \cdot 10^{-6}$ до $11,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Зависимость теплопроводности полученного материала от температуры в интервале 100 - 400 °С представлена на рисунке 121. Теплопроводность изменяется от 1,6 до 2,4 Вт/(м·К).

Искровое плазменное спекание оксида циркония стабилизированного оксидом иттрия позволяет получать градиентные слои с характеристиками, необходимыми для формирования внешнего слоя ТЗП. Поэтому на следующем этапе исследований были получены образцы ТЗП, включающие: подложку из сплава Инконель 625, промежуточный слой из порошкового сплава НХ16Ю6Ит, керамический слой состава $ZrO_2-8Y_2O_3$.

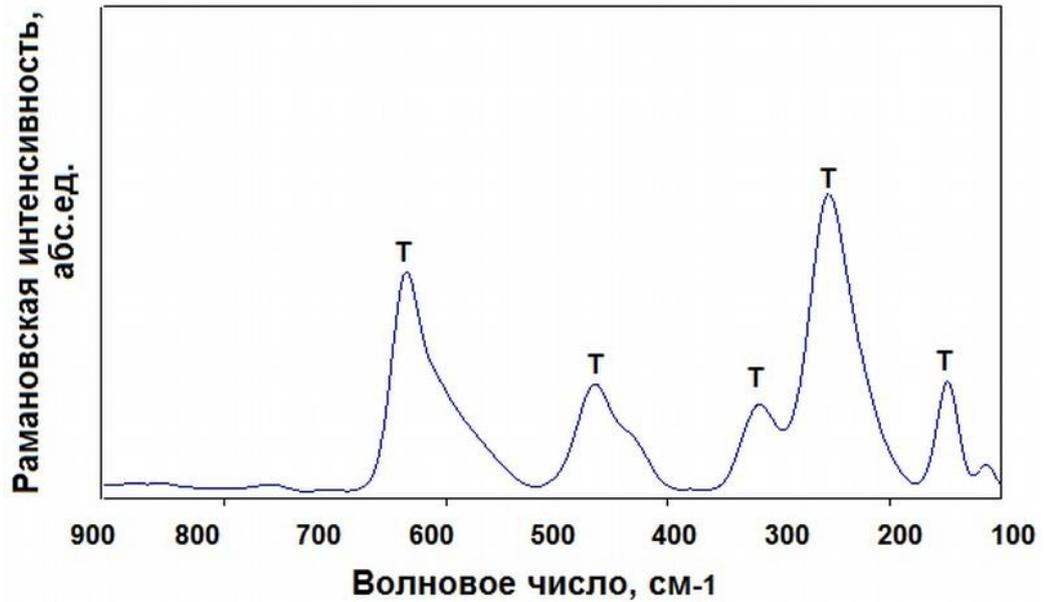


Рисунок 120 - КР спектры керамики $ZrO_2-8Y_2O_3$ (а) после ИПС 1220 °С: Т – тетрагональный ZrO_2

Полученные результаты позволяют рассматривать разработанные керамические материалы на основе $ZrO_2-8Y_2O_3$ в качестве внешнего слоя в архитектуре ТЗП.

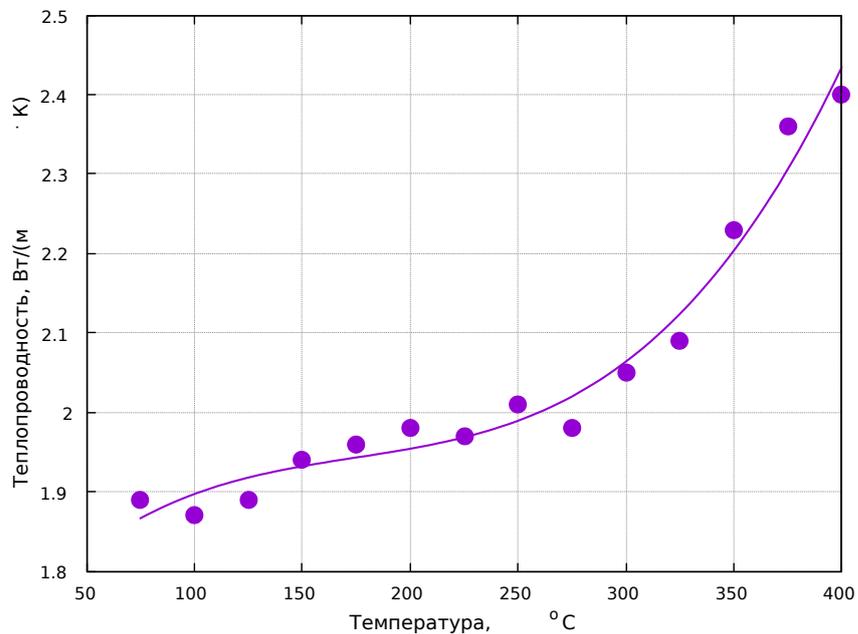


Рисунок 121 – Зависимость теплопроводности полученной методом ИПС керамики от температуры

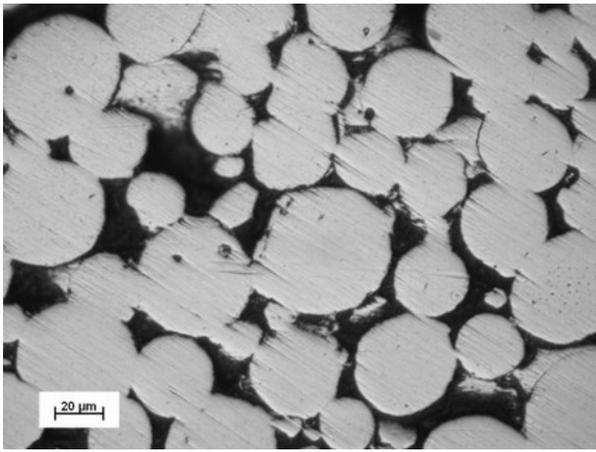
7.2.3 Формирование ТЗП методом ИПС

Поскольку ИПС является эффективным способом формирования слоистых и градиентных материалов, оправдано его применение для консолидации ТЗП.

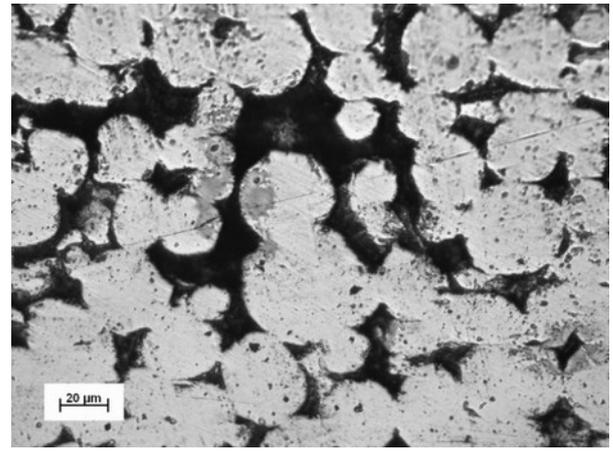
Типичная структура ТЗП включает следующие слои: 1) подложка из суперсплава; 2) связующий слой (подслой); 3) керамическое верхнее покрытие. Связующий слой состоит из интерметаллического сплава $M\text{CrAlY}$ толщиной 100-300 мкм, где M - Ni, Co, Fe и их смеси.

Изучены процессы консолидации порошков суперсплава Inconel 625 при ИПС. Консолидация порошков выполнена при температурах 800, 850, 900, 950, 1000 °С, времени выдержки 5 мин, давлении 30 МПа, скорости нагрева 100 °С/мин.

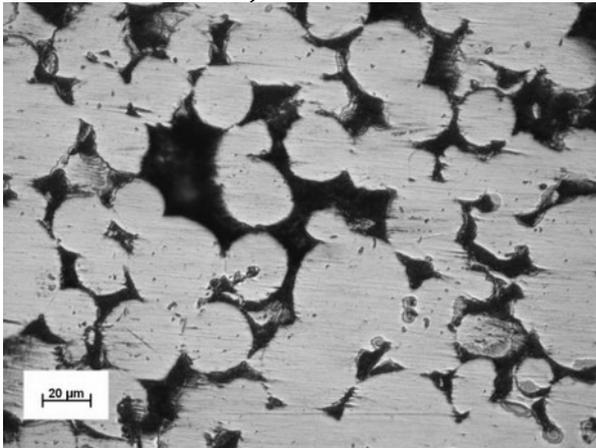
Оптическая металлография показала, что при 800 °С формируются слабые межчастичные контакты (рисунок 122, а), при температурах 850-900 °С механические связи между частицами порошка трансформируются в металлические связи за счет образования шеек между частицами (см. рисунок 122, б-г). Процесс образования шеек обусловлен минимизацией свободной поверхностной энергии частиц и протекает через атомно-диффузионные механизмы [218, 219]. Анализ пористости с помощью ImageJ по оцифрованным изображениям шлифов показал, что при температурах ИПС 800, 850, 900 и 950 °С пористость находится в диапазоне 16-18%. ИПС при $T=1000$ °С позволяет получить максимально плотный материал (рисунок 122, д), пористость составляет всего 0.2%. Пористость, определённая гидростатическим взвешиванием изменяется от 28 % для материала, полученного при 800 °С до ~0% при 1000 °С. Анализ пористости оцифрованных изображений шлифов следует принимать как нижний предел, поскольку измерения выполнены на случайно выделенной области в плоскости шлифа. На поверхности шлифов видны дисперсные включения разного цвета, обозначающие разные фазы, богатые тугоплавкой компонентой и фазы твердорастворного упрочнения. В наибольшей степени они проявляются при травлении образца, спеченного при $T=1000$ °С, что также согласуется с результатом измерения микротвердости (рисунок 123).



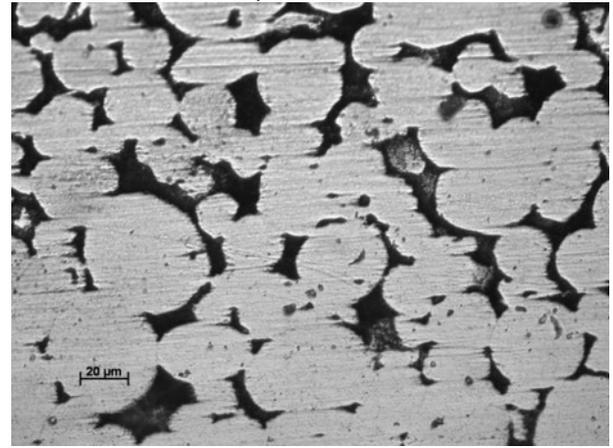
а) 800 °С



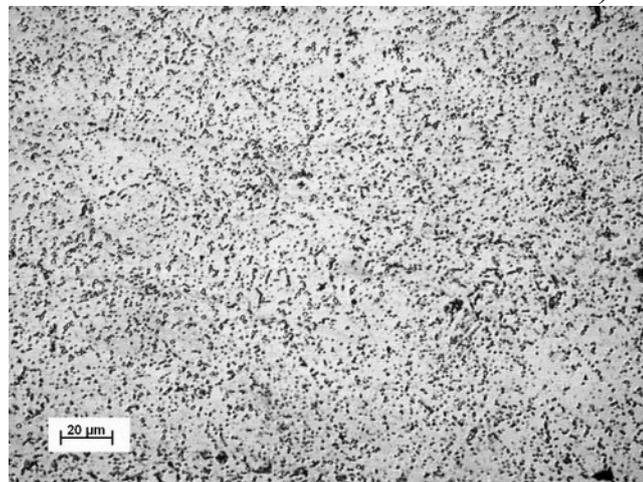
б) 850 °С



в) 900 °С



г) 950 °С



д) 1000 °С

Рисунок 122 – Оптическая микроскопия образцов после различных режимов ИПС, травлено (x500)

Рентгенофазовый анализ показал, что во всех образцах после различных температур ИПС присутствует три пика при 43.5, 51.5 и 74.5 град. 2θ , соответствующих плоскостям (111), (200) и (220) ГЦК-фазы (γ -матрица). Помимо основных линий ГЦК-фазы зафиксированы слабые линии от фаз выделений при

40.8 град. 2 Θ), которые согласно [220] ассоциируются с орторомбической Ni_3Nb δ -фазой. В наибольшей степени δ -фаза проявляется при температурах ИПС 850 °C и выше. Слабые линии при 42.5 град. 2 Θ , вероятно, следует отнести к карбидам матрицы типа $(Nb, Mo)C$. В целом, результаты рентгенофазового анализа согласуются с [221], где также утверждается, что в сплаве Инконель 625 не формируется γ' -фаза, а скорее метастабильная гранецентрированная тетрагональная γ'' -фаза ($Ni_3(Nb, Al, Ti)$) или стабильная орторомбическая фаза Ni_3Nb (δ -фаза). Увеличение доли фаз выделений коррелирует с результатами измерения микротвердости (рисунок 123), где мы наблюдаем ее заметный рост при $T > 850$ °C.

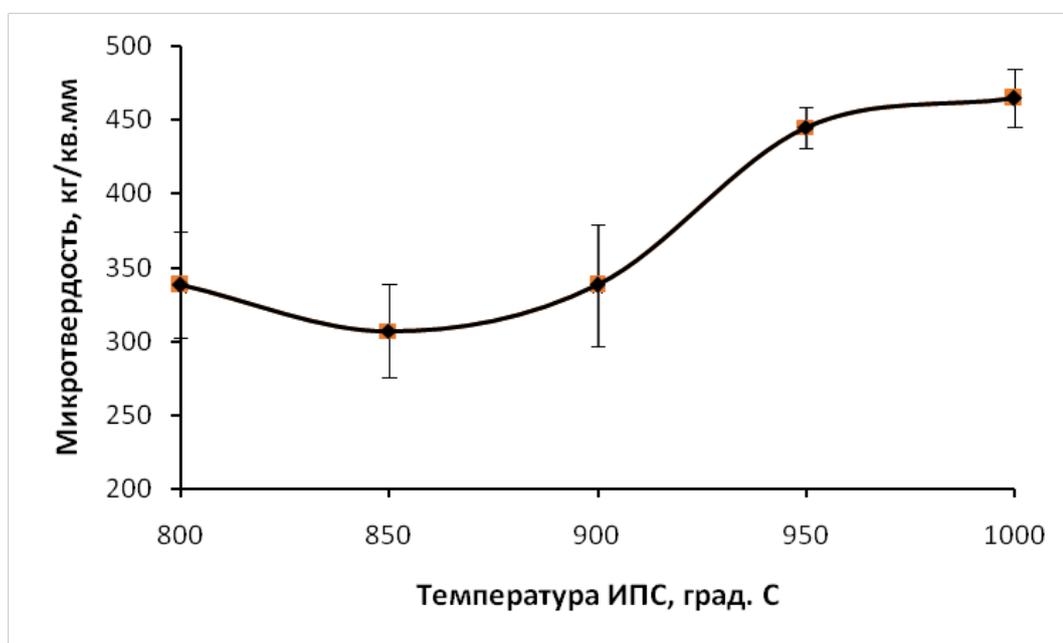


Рисунок 123 – Зависимость микротвердости от температуры ИПС порошков сплав Инконель 625

Элементный состав спеченных образцов после различных температур ИПС представлен в таблице 20. Из представленных данных следует, что по основным элементам их содержание стабильно. Заметные изменения наблюдаются только по железу и это требует дополнительных исследований.

Таблица 20 - Элементный состав образцов после различных температур ИПС

Температура ИПС, °С	Содержание элементов, вес.%						
	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Co	W
800	63.50	22.03	9.37	3.78	1.10	0.21	-
850	63.73	22.07	9.22	3.72	1.03	0.24	-
900	63.67	22.04	9.23	3.75	1.08	0.15	0.09
950	63.86	22.30	9.28	3.78	0.59	0.20	-
1000	63.56	22.56	9.45	3.46	0.63	0.26	0.08

Таким образом, при ИПС в диапазоне температур 800-1000 °С пористость материала снижается с 16-18% до 0.2%. Поровая структура сохраняется при T=800-950 °С, при этих температурах отслеживается стадийность консолидации частиц, заключающаяся в процессах формирования и роста шеек и объемной деформации частиц. Максимально плотный материал получен при T=1000 °С, давлении 30 МПа и изотермической выдержке в течение 5 мин. Структура спеченного Инконель 625 представлена матричной ГЦК - фазой, фазами выделения Ni₃Nb (-фаза) и карбидами матрицы типа (Nb, Mo)C. Температура ИПС не влияет существенным образом на элементный состав материала.

Для определения возможности нанесения разработанного керамического материала на жаропрочные сплавы, используемые в авиастроении, были исследовано влияние параметров ИПС на структуру многослойного ТЗП.

ИПС при 1070 °С и давлении 30 МПа позволило получить достаточно плотные образцы, во всех композициях пористость не превышала 2%. На рисунке 124 показаны поперечные сечения образцов AA15 и AA30 со слоями ВКНА, ВКНА+15(30)% YSZ и внешний слой YSZ.

Слой ВКНА как в образцах AA15, так и AA30 ВКНА характеризуется высокой плотностью, иррегулярными, слегка вытянутыми в плоскости приложенной нагрузки, зернами со средним размером 11 мкм. Наблюдается градиентный переход от слоя ВКНА к ВКНА+15(30)%YSZ, нет четкой границы раздела. Это позволяет говорить о хорошей адгезии слоев к поверхности.

В связующем подслое, содержащем YSZ, частицы керамики наблюдаются в виде темных распределенных включений. В некоторых случаях включения представляют собой конгломераты дисперсных частиц, сформировавшихся в

процессе приготовления смесей. При этом замечено, что такие конгломераты выкрашиваются при изготовлении шлифов.

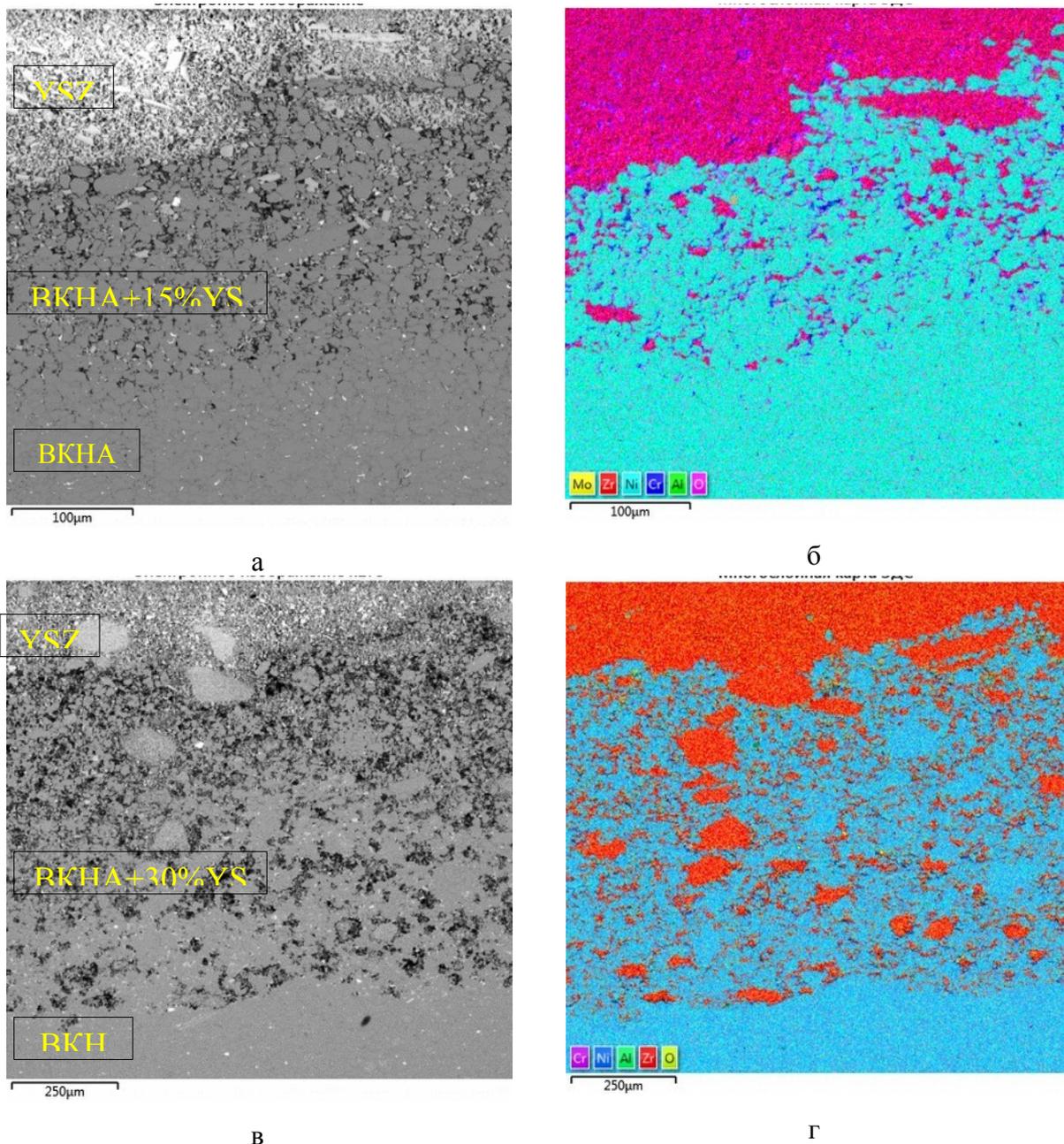


Рисунок 124 – СЭМ-изображения шлифов образца АА15 (а), АА30 (в) и соответствующих им карт распределения (б, г) переходной зоны ВКНА в ВКНА+15%YSZ (б); образца АА30 (в) и переходной зоны ВКНА в ВКНА+30%YSZ (г)

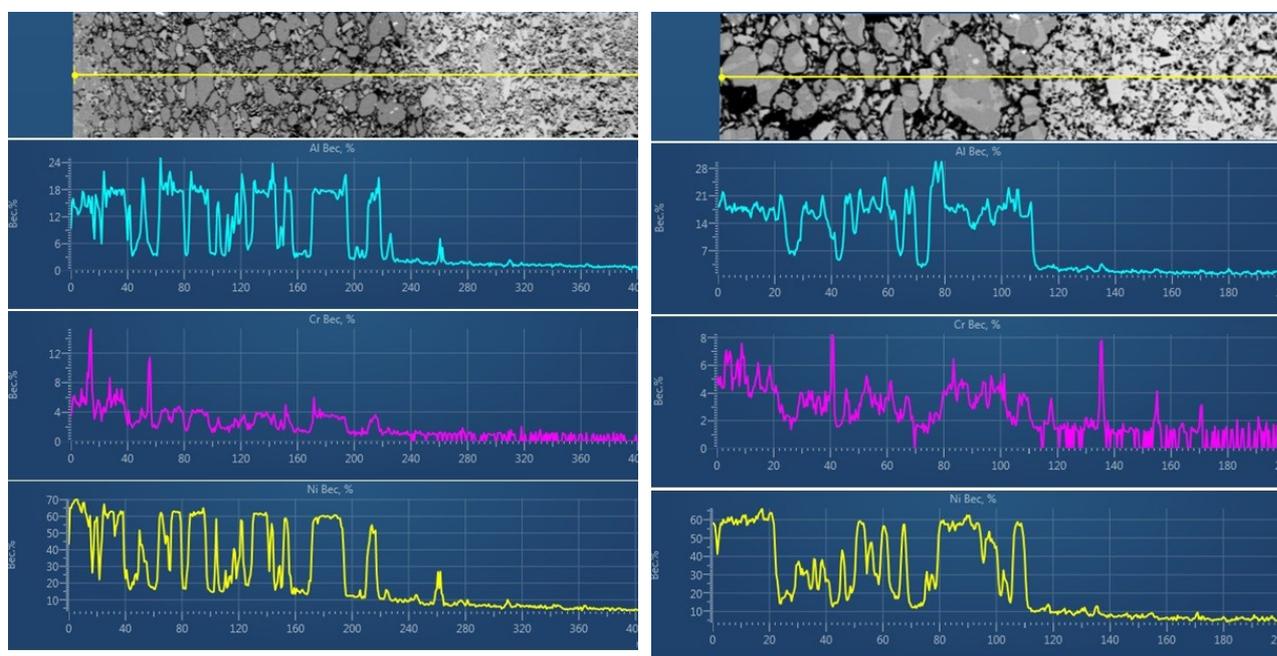
Это хорошо отображают СЭМ-изображения при увеличениях 1000 и более крат, а также карты распределения элементов. В обоих типах образцов энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС) фрагментов структуры с различным

контрастом материала показала, что темно-серые зерна помимо фаз $\text{Ni}(\text{Cr})$ твердого раствора и NiAl в своем объеме и по их границам содержат компоненты тугоплавких элементов в виде ярких включений, относящихся к кобальту, титану, вольфраму и молибдену (таблица 21). Вольфрам преимущественно расположен по границам зерен.

Таблица 21 – Элементный анализ слоев образцов AA15 и AA30

Область анализа (слоя)	Содержание элементов, вес.%											
	O	Al	Ca	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Zr	Mo	Hf	W
AA15												
YSZ	35.90	-	-	-	-	-	-	4.92	58.35		0.83	
ВКНА+15%YSZ	5.48	19.88	0.11	0.36	4.63	0.65	56.29	-	11.02	0.73	-	0.84
ВКНА	-	25.32	-	0.46	3.44	0.96	67.60	-	-	0.78	-	1.43
AA30												
YSZ	32.50	-	-	-	-	-	-	5.54	61.23	-	0.73	-
ВКНА+30%YSZ	7.39	15.88	0.13	0.37	2.52	0.61	47.49	1.33	24.29		-	-
ВКНА	-	25.66	0.11	0.41	3.37	0.95	66.81	-	-	0.76	-	1.94

Исследования элементного состава в зоне межфазной границы показали незначительное проникновение алюминия, хрома и никеля из сплава ВКНА в слой керамики, рисунок 125, таблица 21.



а

б

Рисунок 125 – Микроструктуры и распределение элементов алюминия, хрома, никеля в области межфазной границы диффузионной пары М-15К (слева)- $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$ (справа) после 8 ч (а) и 16 ч (б) изотермической выдержки

После выдержки при 1200 °С в течение 4 ч диффузии металлов в керамический слой не наблюдалось. Увеличение времени изотермической выдержки привело к увеличению степени проникновения металлов из сплава ВКНА в керамический слой, таблица 22. Скорость продвижения фронта диффузии алюминия и хрома из сплава ВКНА в керамику оказалась стабильной во времени, а у никеля с увеличением времени выдержки возрастала.

Таблица 22 – Содержание никеля, хрома и алюминия в керамическом слое диффузионной пары после отжига в вакууме при 1200 °С

Время выдержки	Содержание (масс. %) металлов в керамике на расстоянии 110 мкм от межфазной границы		
	Ni	Cr	Al
0	0	0	0
4	0	0	0
8	3,0	1,0	1,0
12	6,0	1,5	1,5
16	7,0	2,0	2,0

Распределение микротвердости в образцах АА15 (рисунок 122) показало, что при переходе от слоя ВКНА к слою ВКНА+15%YSZ микротвердость возрастает с 305 до 435 HV_{0,05}.

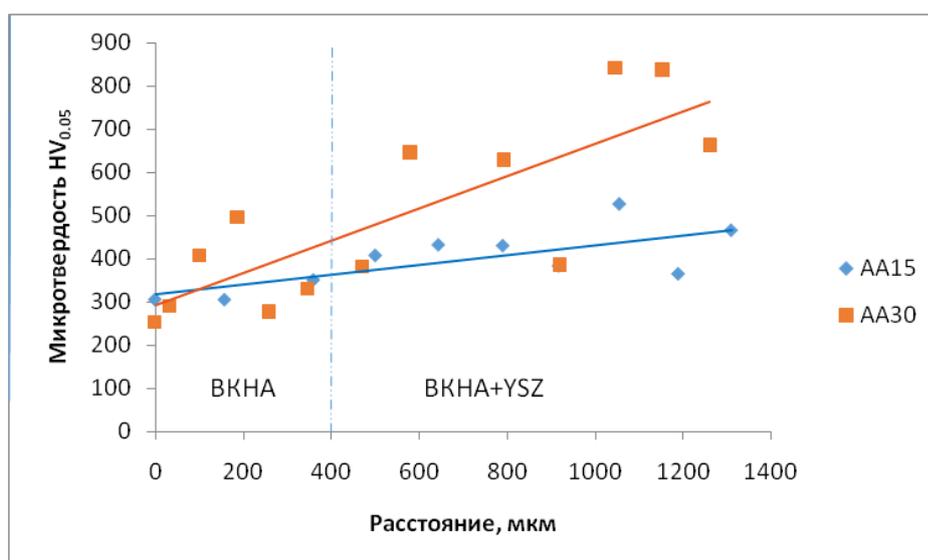


Рисунок 126 – Изменение микротвердости образцов АА15 и АА30 вдоль секущей через слои ВКНА-ВКНА+15(30) вес.%YSZ

В образце АА30 изменение микротвердости наибольшее – от 300 до 650 $HV_{0.05}$, что обусловлено более высоким содержанием YSZ во втором слое.

Теплопроводность определяли на отдельных образцах из материала каждого вида, а именно на образцах ВКНА, А15 и А30. Из полученных данных (рисунок 127) следует, что значения теплопроводности образцов А15 и А30 находятся между значениями теплопроводности ВКНА и YSZ. Теплопроводность Инконель 625, например, при 100 °С соответствует 16.5 Вт/(м·К) [222], а теплопроводность YSZ, определенная нами при той же температуре составляет 1.8 Вт/м·К, что совпадает, например, с [223]. Тогда становится очевидным, что слои ВКНА с различным содержанием YSZ будут создавать градиент теплопроводности при переходе от суперсплава к внешней керамике.

При исследовании в диапазоне температур 200 - 1000 °С у образцов из ВКНА существенных изменений ТКЛР не наблюдается и его величина составляет $(15-16) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. У образцов А15 и А30 установлено снижение ТКЛР в диапазоне температур 800-1000 °С до $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, обусловленное аддитивным вкладом керамики. Достигнутые значения ТКЛР подслоев приближаются к величинам ТКЛР для керамического слоя YSZ, составляющего $(10.5-11.0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

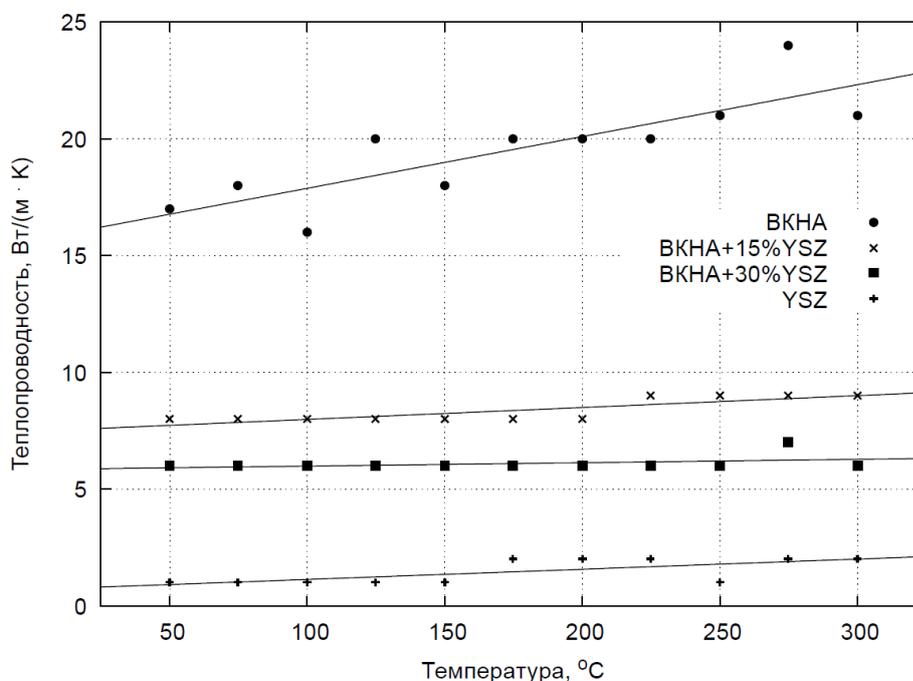


Рисунок 127 – Зависимость теплопроводности от температуры образцов ВКНА, YSZ, А15 и А30

На основе полученных результатов исследований образцов АА15 и АА30 далее были изготовлены образцы с архитектурой теплозащитного покрытия, состоящего из двух связующих слоев на подложке из сплава Инконель 625.

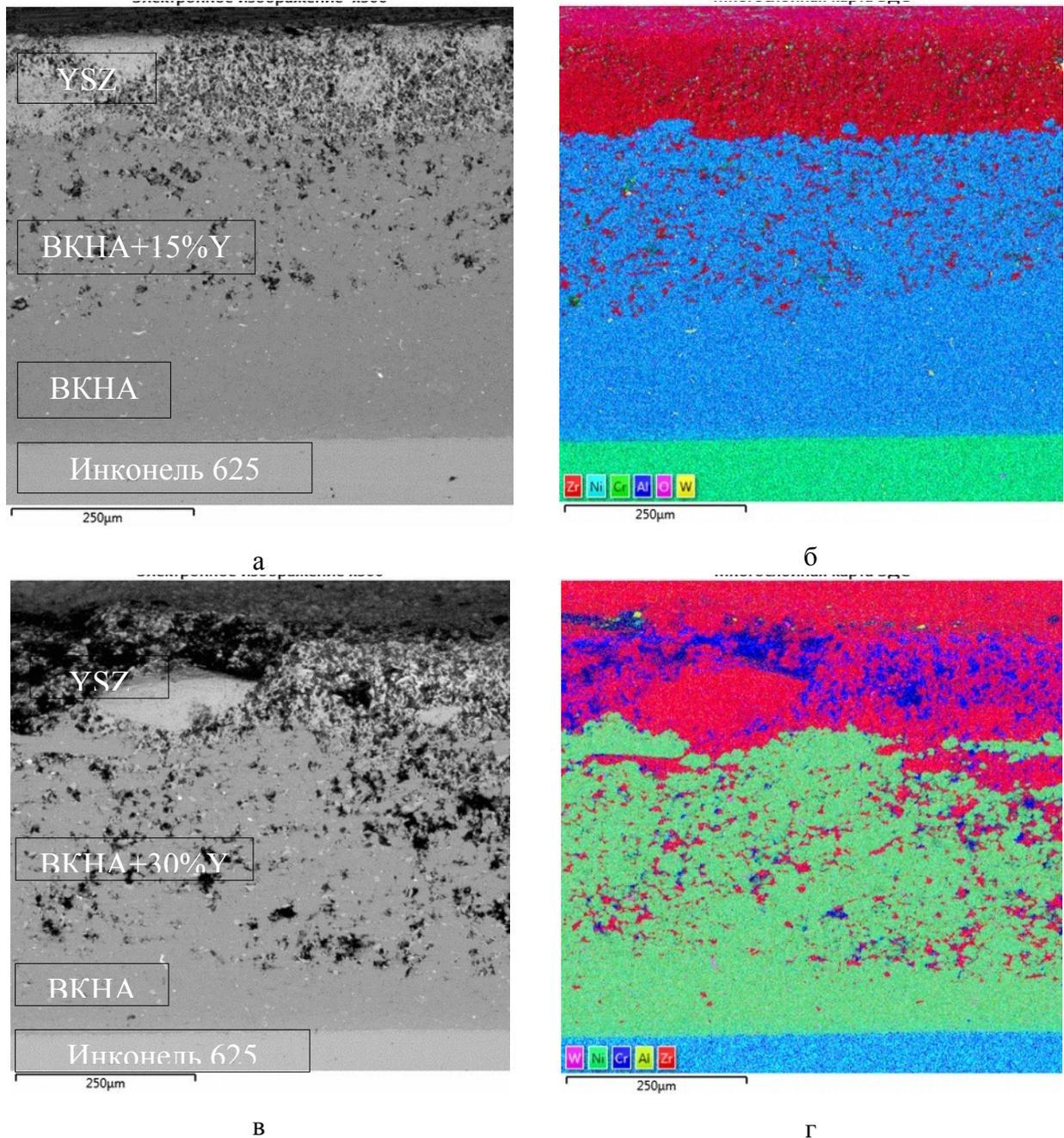


Рисунок 128 – СЭМ-изображения шлифов и карты распределения элементов слоистых образцов В15 (а, б) и В30 (в, г)

В этих образцах связующий слой представлен подслоями с различным содержанием YSZ, т.е. АА15 или АА30. СЭМ-изображения поверхности

трехслойных образцов на Инконель 625, полученных в тех же условиях ИПС представлены на рисунке 128.

Зерна ВКНА имеют неправильную форму и демонстрируют различные размеры, обусловленные размером частиц исходных порошков. По данным ЭДС-анализа протяженность слоя ВКНА с 15%YSZ составляет порядка 260 мкм, а ВКНА с 30%YSZ – 380 мкм. В обоих типах образцов отсутствуют границы раздела между слоями и с подложкой, микротрещины не обнаружены.

СЭМ-изображение поперечного шлифа слоистого материала ТЗП ВКНА/ВКНА + 15(30)%YSZ/YSZ с обозначением структурных элементов представлены на рисунке 129. По анализу изображения и данных спектроскопии видно, что слои ВКНА, ВКНА с 15 или 30% YSZ и YSZ после ИПС обладают высокой адгезией между собой, отсутствуют четко выраженные границы раздела между слоями. Темные участки на изображениях поперечных шлифов соответствуют керамическим включениям, которые выкрошились при приготовлении шлифа. Данные энергодисперсионного анализа ТЗП состава ВКНА/ВКНА + 15(30)% YSZ/YSZ приведены в таблицах 23-24.

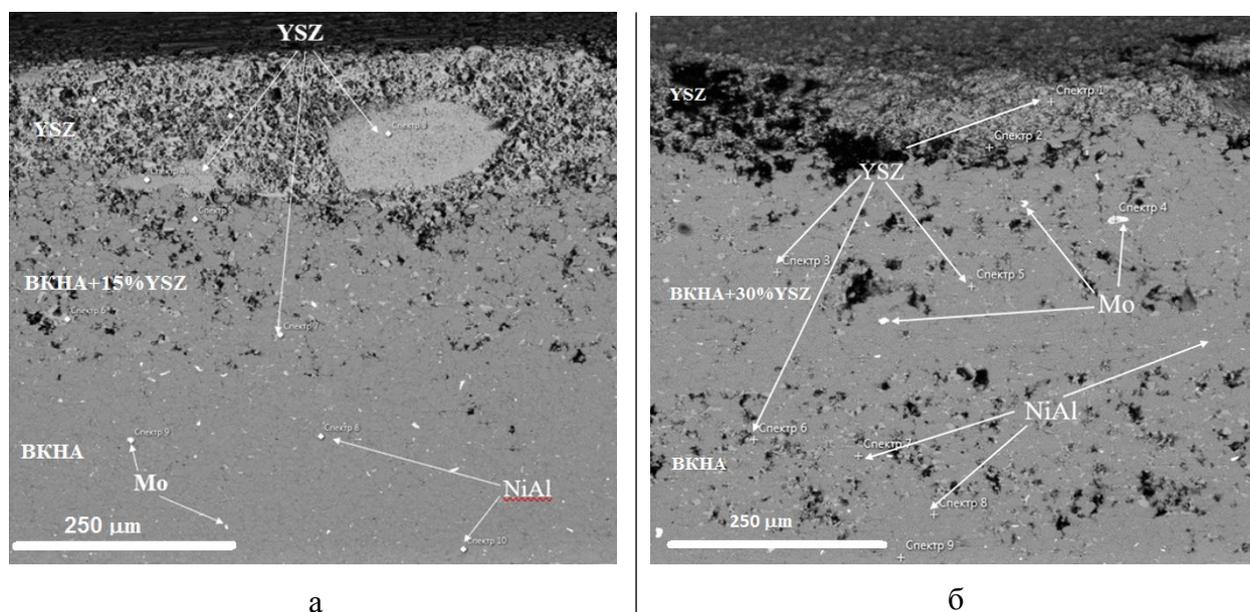


Рисунок 129 – СЭМ-изображение материала ТЗП после ИПС: ВКНА/ВКНА+15%YSZ/YSZ (а), ВКНА/ВКНА + 30%YSZ/YSZ (б)

Таблица 23 - Элементный анализ материала ТЗП состава
ВКНА/ВКНА+15%YSZ/YSZ после ИПС

Слои ТЗП	Номер спектра	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Zr	Mo	Hf
YSZ	1	30.62						4.61	64.77		
	2	34.39						5.73	59.88		
	3	34.36						4.42	60.46		0.75
	4	27.74	0.32				0.57	5.01	65.27		1.08
ВКНА+ 15%YSZ	5		23.73	0.27	2.89	0.86	72.25				
	6	23.32					1.82	6.50	66.59		1.76
	7	22.92					2.06	6.52	66.58		1.93
ВКНА	8		24.88	0.27	3.16	0.86	70.83				
	9		0.30		10.16		3.26			86.28	
	10		23.13	0.22	3.55	0.59	72.50				

Таблица 24 - Элементный анализ ТЗП состава ВКНА/ВКНА+30%YSZ/YSZ

Слои ТЗП	Номер спектра	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Zr	Hf	W
YSZ	1	29.55					0.30	5.52	60.46	1.11	1.49
	2	5.27	4.71	0.63	8.85	0.78	52.68	1.95	22.40		
ВКНА+ 30%YSZ	3		24.81	0.45	2.99	0.91	70.84				
	4						2.67				97.33
	5	22.46					2.05	5.21	68.66	1.61	
ВКНА	6	22.93					1.91	4.75	69.17	1.24	
	7		25.32	0.39	3.26	0.88	70.16				
	8		24.27	0.30	3.15	0.83	71.45				
	9	23.16					1.97	5.87	67.91	1.08	

Изготовленные образцы подверглись термоциклическим испытаниям при температуре 1100°C. Всего было проведено 180 циклов. Независимо от содержания YSZ в подслое из ВКНА первые магистральные трещины обнаружены после 10 циклов, доля которых посчитана с помощью ПО ImageJ. Трещины появляются преимущественно на краях образцов, т.е. в областях максимальных термических напряжений. Термические напряжения максимальны в пересечении боковой поверхности с нормальной плоскостью образца, центральная часть при этом остается неповрежденной. До 45 циклов сетки трещин не наблюдалось, разрушения материала не происходило.

С увеличением циклов испытаний до 180 доля трещин увеличивается. На рисунке 130 представлена зависимость доли трещин от количества циклов. В образцах ВКНА с подслоем, содержащим 30%YSZ, развитие трещин очень слабое, их доля составляет всего 1.6% даже при максимальном количестве

циклов. В образцах с меньшим содержанием керамики в подслое (15%YSZ) развитие трещин значительно интенсивнее. Доля трещин при максимальном количестве циклов соответствует 30.9%.

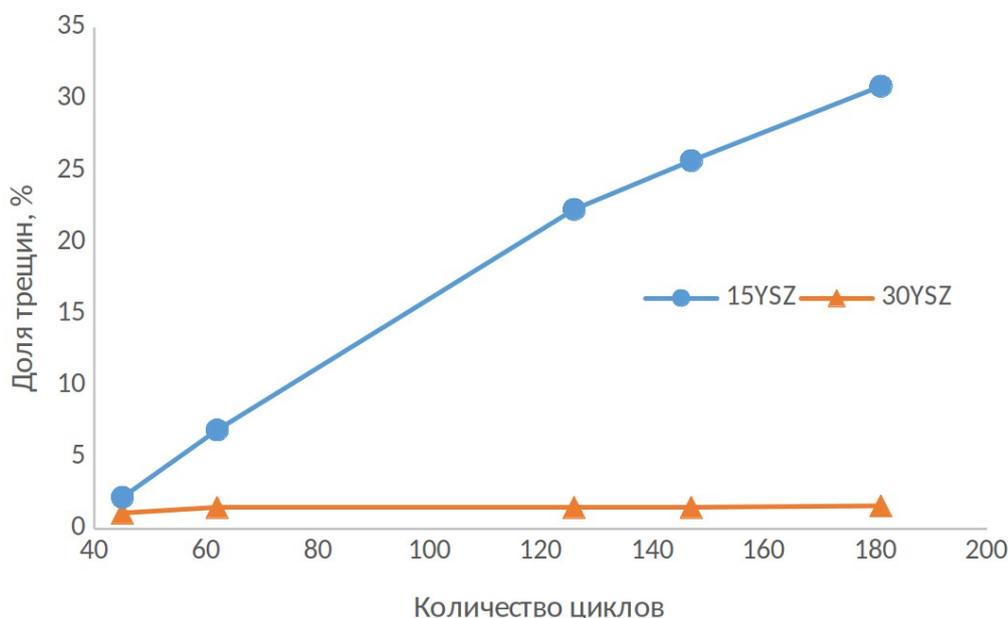


Рисунок 130 – Зависимость доли трещин от количества циклов при испытаниях при $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ трещин образцов с подслоем, содержащим 15 и 30 %YSZ

Главное отличие в структуре образца ТЗП с подслоем ВКНА+30%YSZ в том, что после термоциклирования сформировался ярко выраженный слой ТВО между подслоем ВКНА+30%YSZ и ВКНА (рисунок 131а). При этом опять же за счет диффузионных процессов образуются смешанные оксиды и шпинели (рисунок 131б), как было отмечено выше. На СЭМ-изображении (рисунок 131б) видно, что трещины развиваются по темно серым областям, которые окаймляют зерна, т.е по шпинелям.

Известно, что слой термически выращенного оксида (ТВО) изолирует, а также защищает ниже лежащие слои от дальнейшего окисления. Несмотря на благотворное влияние образования тонкого, плотного ТВО, его рост влечет за собой увеличение объема и, таким образом, создает значительные остаточные напряжения в системе ТЗП. С ростом ТВО при термическом воздействии толщина слоя увеличивается, и верхний керамический слой подвергается разрушению, что в конечном итоге приводит к отколу внешнего керамического слоя [224].

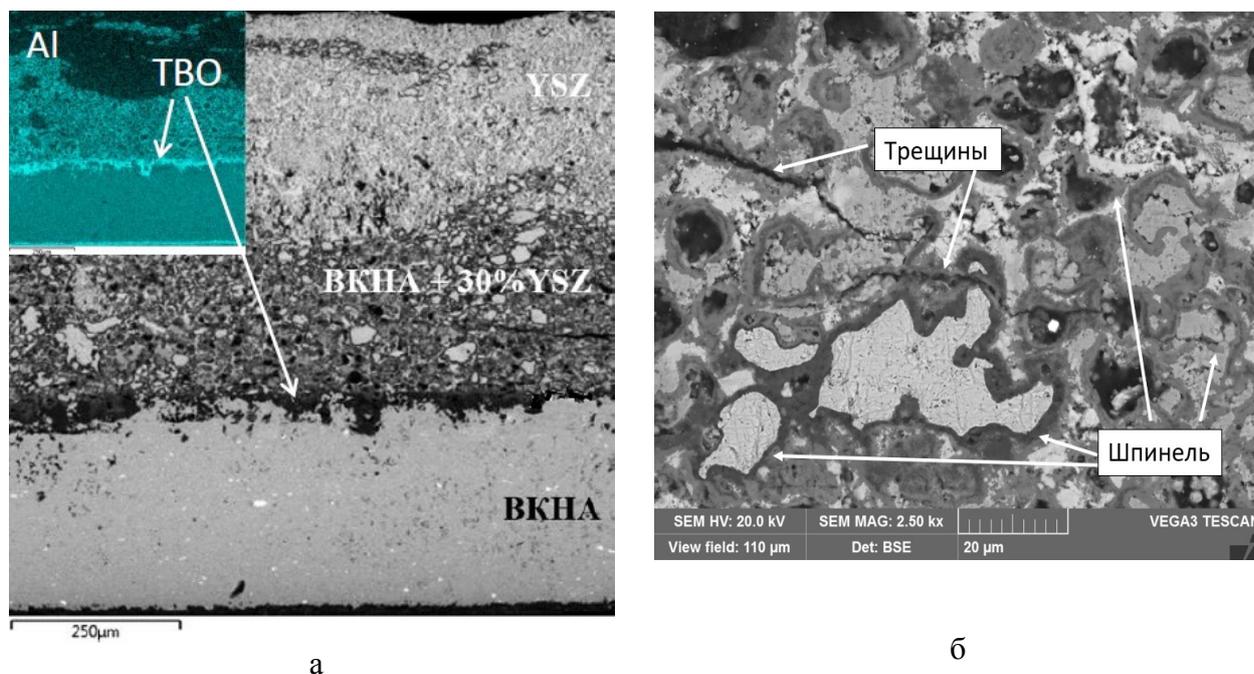


Рисунок 131 – СЭМ-изображение ВКНА/ВКНА+30%YSZ/YSZ (а) и подслоя ВКНА+30%YSZ (б) образца ТЗП после термоциклирования

Отслоение ТЗП при воздействии высоких температур из-за роста ТВО происходит на границе раздела внешней керамики и жаростойкого подслоя. В нашем случае дополнительный подслоя связующего с 30%YSZ сохраняет градиент структуры от внешней керамики к подслою ВКНА. Более детальное исследование ТВО показало, что толщина ТВО составляет 9-10 мкм. В обзоре [225] отмечено, что типичная толщина ТВО при сколе ТЗП находится в диапазоне 6-7 мкм, а в работе [226] указывают диапазон 10-15 мкм. В нашем случае при толщине около 10 мкм откола верхних слоев ТЗП не происходит.

Резюме: Исследована консолидация порошков сплава Inconel 625 методом ИПС. Подбором температуры ИПС снижена пористость материала до уровня 0,2%.

Методом обратного химического осаждения синтезированы порошки $ZrO_2-8Y_2O_3$ для получения на их основе керамических материалов искровым плазменным спеканием. Установлено, что для консолидации керамики с требуемой пористостью (10-12%) методом ИПС оптимальная температура составляет 1220 °С.

Теплопроводность керамики на основе $ZrO_2-8Y_2O_3$ – 2,4 Вт/м·К.

Для формирования теплозащитного покрытия на сплаве Инконель 625 предложен связующий материал, состоящий из подслоев ВКНА и ВКНА+15(30)%YSZ. Искровое плазменное спекание позволяет получать материал ТЗП высокой плотности за один технологический режим при $T=1070$ °С, давлении 30 МПа и изотермической выдержке 5 мин.

Полученные подслои связующего не имеют ярко выраженных границ раздела между собой и с внешним керамическим слоем YSZ. Теплозащитный материал обладает градиентом теплопроводности от 16.5 Вт/м·К (слой ВКНА) до 1.8 Вт/м·К (внешняя керамика) за счет архитектуры связующего.

Введение YSZ в подслой связующего материала снижает коэффициент линейного термического расширения при температуре 1000 °С с $15 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ до $12 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, приближая ТКЛР к значениям для керамики. Таким образом, достигнутые теплофизические свойства ТЗП обеспечивают стойкость к термическому удару. Термоциклирование при 1100 °С в течение 45 циклов не приводит к разрушению покрытия, формируются только единичные трещины по краям образцов.

Термоциклические испытания при 1100 °С показали лучшую термостойкость материала содержащего промежуточный подслой ВКНА+30%YSZ после 180 циклов: доля трещин в образцах с 15%YSZ составляет 30.9%, а с 30%YSZ всего 1.6%.

Установлено, что при термоциклировании на внешнем слое ВКНА образуется оксидная пленка Al₂O₃, также Al диффундировал из слоя ВКНА в слой ВКНА+15%YSZ. Вокруг зерен с течением времени в результате диффузионных процессов формируются шпинели сложного состава (Al, Ni, Cr, O). Четко выраженный защитный ТВО толщиной около 10 мкм сформировался на границе слоев ВКНА/ВКНА+30%YSZ. Обнаружено, что развитие трещин реализуется по областям смешанных оксидов и шпинелей.

Результаты, представленные в главе, опубликованы в [227-233].

8 Практическое применение полученных результатов

8.1 Разработка эскизной конструкторской документации экспериментальных образцов для ускоренных стендовых испытаний композиционного материала на основе карбида титана

В качестве экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана были выбраны детали пары трения торцевого уплотнения центробежных насосов системы охлаждения высоконагруженных ДВС (дизель Д -160). Эскиз деталей пар трения представлен на рисунке 132.

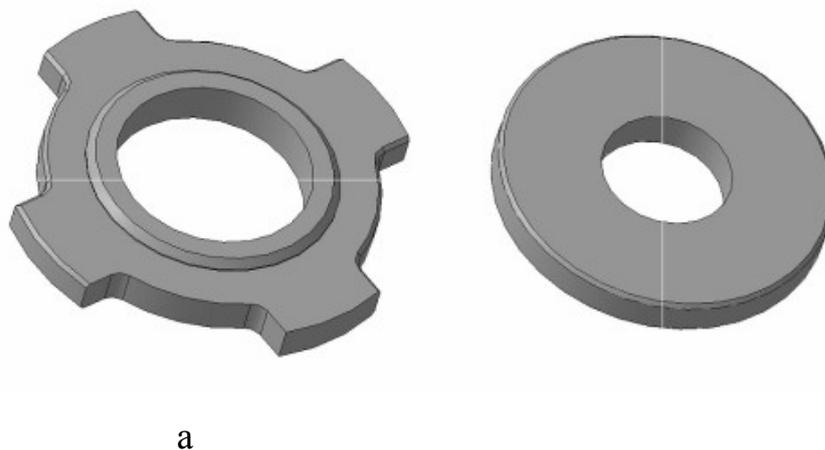


Рисунок 132 – Эскиз деталей пар трения: а - «Кольцо неподвижное»; б - «Кольцо подвижное»

Шероховатость рабочей поверхности образцов «Кольцо неподвижное» и «Кольцо подвижное» должна быть не более R_a 0,63 мкм, параллельности поверхностей - не более 0,02 мм., неплоскостность – не более 0,01 мм. Требования к перпендикулярности рабочих поверхностей не предъявляются.

По выполненным эскизам в соответствии с ГОСТ 2.125-2008 была разработана ЭКД на экспериментальные образцы на основе карбосилицида титана с применением ПО «Компас 3D».

По ЭКД на образцы деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана была разработана ЭКД технологической оснастки

для получения экспериментальных образцов пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана в соответствии с ГОСТ 2.125-2008 и с применением ПО «AutoCAD».

Конструкция оснастки выбрана исходя из общих принципов устройства пресс-форм для двустороннего одноосевого прессования порошковых материалов. Исходными данными для разработки пресс-оснастки послужили чертежи экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана. Разработанная оснастка предназначена для плазменно-искрового спекания порошковых материалов на установке с площадью токоподводов не менее 50 см^2 , током не менее 2000 А, усилия прессования не менее 50 кН.

В качестве материала всех деталей пресс-формы выбран графит МПГ-6. Графит является традиционным материалом для изготовления высокотемпературных пресс-форм, поскольку не подвержен высокотемпературной текучести и с увеличением температуры только увеличивает прочность в отличие от металлических материалов. В отличие от керамических материалов графит сравнительно недорогой материал и легко подвергается механической обработке. Кроме того, графит обладает хорошей электропроводностью, что является необходимым условием при разработке оснастки для плазменно-искрового спекания. Среди различных марок графита, МПГ-6 является мелкозернистым графитом высокой прочности. Новизна разработанной оснастки заключается в использовании сменной матрицы, шайб и обечайки из молибдена, преимущества описаны ниже.

С целью повышения долговечности прессовой оснастки для получения образцов пресс-форма сделана составной, состоящей из матрицы и обоймы. Взаимодействие спекаемого материала происходит с матрицей, которая в процессе спекания изнашивается и подлежит замене, при этом обойма, имеющая больший диаметр и требующая большего количества материала для её изготовления, практически не изнашивается. Применение составной пресс-формы позволяет экономить графит при изготовлении деталей.

Для разработки оснастки проводили расчёт обоймы на прочность. Обойма представляет собой кольцо, нагруженное внутренним давлением на его внутреннюю поверхность. Осевое усилие прессования подсчитывается по формуле 8.1:

$$P = q \cdot S, \quad (8.1)$$

где P – осевое усилия прессования, Н;

q – удельное давление прессования, Па;

S – площадь сечения прессовки, расположенная перпендикулярно направлению прессования, м².

Давление прессования составляет 30 МПа и выбирается исходя из прочности наиболее тонких деталей оснастки – пуансонов. Площадь сечения деталей представлена в таблице

Для однослойных обоек должно выполняться условие прочности (формула 8.2):

$$\sigma_{\text{эквивал.}} \leq [\sigma_{\text{растяж.}}], \quad (8.2)$$

$\sigma_{\text{эквивал}}$ рассчитывается по формуле 8.3:

$$\sigma_{\text{эквивал}} = \frac{2q}{1 - \frac{r_{\text{внутр}}^2}{r_{\text{наружн}}^2}}, \quad (8.3)$$

где $[\sigma_{\text{растяж.}}]$ – допускаемое напряжение растяжения для материала матрицы, $[\sigma_{\text{растяж.}}] = 32$ МПа для графита МПГ-6.

$p_{\text{боков}}$ – внутреннее давление на боковую стенку матрицы, $p_{\text{боков}} = (0.2 \dots 0.4) \cdot q$, МПа;

$r_{\text{внутр}}$ – внутренний радиус матрицы, мм;

$r_{\text{наружн}}$ – наружный радиус матрицы, мм;

Результаты расчёта прочности матрицы представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Результаты расчёта прочности матрицы

Деталь	Площадь поперечного сечения, см ²	Боковое давление, МПа	Внутренний радиус обоймы, $r_{\text{внутр}}$, мм	Наружный радиус обоймы, $r_{\text{наружн}}$, мм	$\sigma_{\text{эквивал}}$, МПа
«Кольцо неподвижное»	16,3	10	27,5	45	$31,9 < [\sigma_{\text{растяж.}}]$
«Кольцо подвижное»	11,5	11	25	45	$31,8 < [\sigma_{\text{растяж.}}]$

Для всех видов оснастки выполняется условие прочности матрицы. На рисунках 133-134 представлены эскизы пресс-форм в сборе.

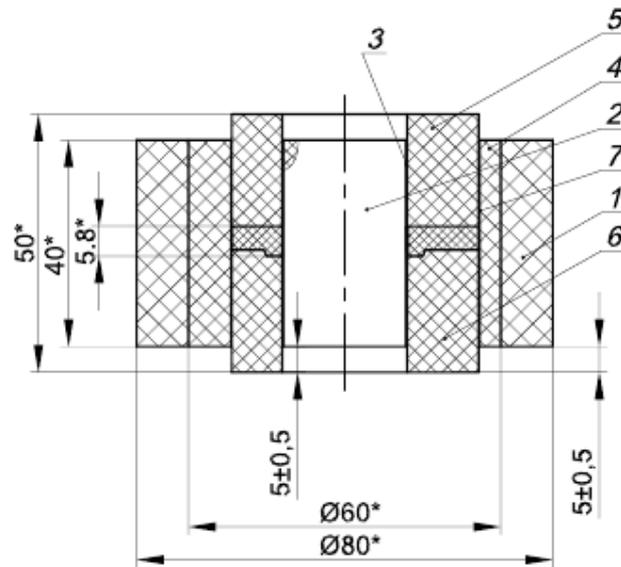


Рисунок 133 – Эскиз пресс-формы в сборе для получения экспериментального образца деталей пар трения «Кольцо 51,5»: 1 – обойма; 2 – центральный стержень; 3, 7 – обечайка; 4 – матрица; 5 – верхний пуансон; 6 – нижний пуансон; * - размеры для справок

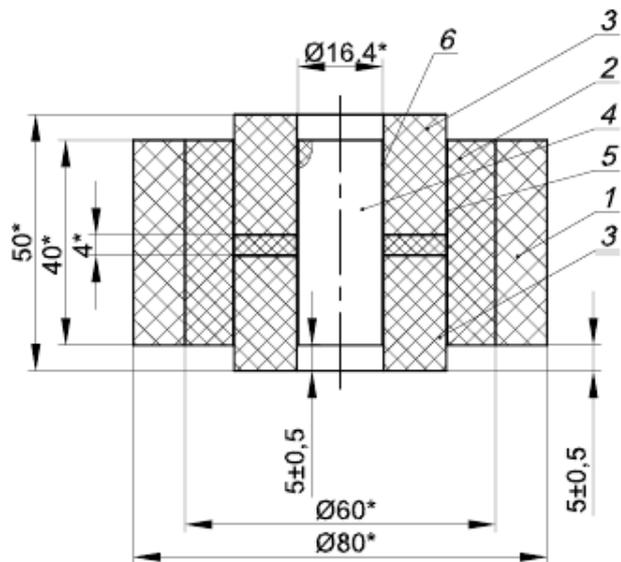


Рисунок 134 – Эскиз пресс-формы в сборе для получения экспериментального образца деталей пар трения «Кольцо»: 1 – обойма; 2 – матрица; 3 – пуансон; 4 – центральный стержень; 5, 6 – обечайка; * - размеры для справок

ЭЖД экспериментальной технологической оснастки для получения экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана представлена в приложении А-Б.

8.2 Разработка технологии изготовления наноструктурированного композиционного материала системы TiC - SiC - Al₂O₃

Керамические материалы технического назначения изготавливают, как правило, по технологии порошковой металлургии [234]. Данная технология включает дозировку исходных компонентов, их смешивание, компактирование и спекание. Каждый этап предназначен для достижения соответствующей цели, а виды и параметры обработки выбираются в зависимости от изготавливаемого материала и желаемых свойств конечного продукта.

Для изготовления исследуемого износостойкого керамического композиционного материала системы TiC-20 %SiC-3%Al₂O₃ выбрана исходная композиция порошковых материалов: титан, карбид кремния, графит и оксид алюминия (характеристики порошков приведены в главе 2). Данная композиция выбрана по следующим причинам. Использование в качестве прекурсора соединения TiC в традиционных технологиях спекания приводит к возникновению нескольких проблем. Во-первых, карбид титана является тугоплавким ($T_{пл} = 3257 \text{ }^\circ\text{C}$) и твёрдым ($HV = 3200 \text{ кгс/мм}^2$) соединением [15] и его уплотнение представляет определенные трудности. Во-вторых, карбид титана промышленной чистоты содержит довольно много загрязнений, что связано с технологией его получения, включающей размол в мельницах. Эти проблемы возможно избежать в разрабатываемой технологии ИПС с предложенной композицией порошковой шихты. В процессе ИПС во время консолидации керамического материала при использовании титана происходит синтез карбида титана. В процессе консолидации плотность конечного продукта повышается как за счёт значительного уплотнения титана ввиду его пластической деформации, так и за счёт рекристаллизации при образовании фазы TiC из титана и углерода. Кроме того, при синтезе с титаном облегчается формирование тройного слоистого соединения — карбосилицида титана, который играет большую роль при формировании сглаженной поверхности трения в процессе работы деталей пар трения. Также металлический титан в виде титановой губки имеет высокую чистоту и сравнительно низкую цену. Кроме того, добавление в шихту 10 % Al₂O₃

даже при незначительном снижении плотности готового продукта, возможно, позволит увеличить износостойкость материала.

Для выявления оптимальной технологии изготовления изделий из керамического композиционного материала на основе карбида титана были проведены исследования, описанные выше. Технология изготовления состоит из следующих этапов:

1) Просеивание исходных порошков через сито: титан - сито 0,325 мм, карбид кремния - сито 0,04 мм, графит С-1 - сито 0,1 мм, оксид алюминия - сито 0,1 мм.

2) Подготовка шихты взвешиванием порошков в массовом соотношении: 66,6 % титана ТПП-7; 16,6 % карбида кремния «зелёного» 64С; 16,6 % графита С-1; x % Al_2O_3 , где x — процентное содержание оксида алюминия. Масса навесок зависит от используемого оборудования. В случае применения мельницы САНД в каждый размольный стакан засыпают 33,3 г титана, 8,3 г карбида кремния, 8,3 г графита. При использовании мельниц большего объёма массу обрабатываемого материала определяют исходя из массы мелющих шаров. Масса мелющих шаров выбирается таким образом, чтобы они на $2/3$ заполняли рабочий объём мельницы.

3) Загрузка мелющих шаров и подготовленной шихты в размольные стаканы в соотношении 1:7,5.

4) Откачивание воздуха из стаканов. Подсоединить первый размольный стакан к вакуумному посту при помощи специального переходника. Необходимо проследить, чтобы клапан стакана был открыт.

5) Откачку воздуха из стакана производить плавным открытием вакуумного вентиля. Степень откачки контролировать при помощи вакуумметра. При достижении остаточного давления менее 5 Па закрыть клапан размольного стакана.

6) Повторение шагов 4-5 для других размольных стаканов.

7) Установка размольных стаканов в мельницу и их закрепление.

8) Режим механоактивации при частоте вращения барабана мельницы 280 мин^{-1} , в прерывистом режиме работы: 20 мин механоактивации, 60 мин перерыв для охлаждения.

9) Выгрузка механоактивированной шихты, отделяя при помощи решета мелющие шары.

10) Смазка стенки графитовой матрицы суспензией нитрида бора для предотвращения припекания образца к оснастке. Внутри прессформы установить обечайку из графитовой бумаги в соответствии с чертежом. Установить нижний пуансон и диск из графитовой бумаги. Засыпать необходимое количество механоактивированной шихты (количество зависит от формы получаемого образца). Расчёт массы навески провести по формуле (8.3):

$$m = 4,6 \cdot V, \text{ где } V - \text{ объём образца} \quad (8.3).$$

Поместить над шихтой второй диск из графитовой бумаги и установить верхний пуансон. Провести подпрессовку образца с использованием кольца для выравнивания положения пуансонов относительно матрицы (рисунок 135). Надеть обечайку из графитового войлока на матрицу.

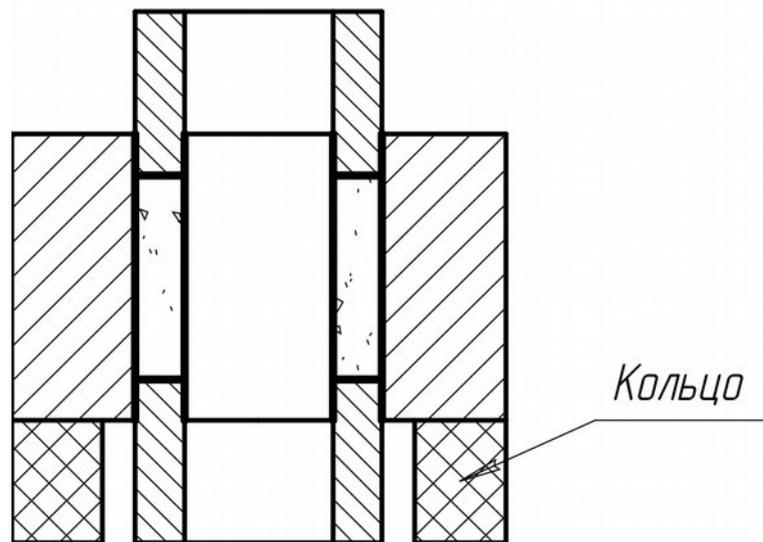


Рисунок 135 - схема подпрессовки после загрузки шихты в пресс-форму

11) Установить пресс-форму в установку искрового плазменного спекания, нагрузить расчётной нагрузкой:

$$F = S \cdot P,$$

где S – площадь сечения образца в плоскости, перпендикулярной направлению приложения нагрузки, P – давление прессования, 15 МПа.

12) Включить форвакуумный насос, закрыть крышку камеры установки ИПС и откачать воздух до уровня менее 20 Па.

13) Включить оптический пирометр и навести на прорезь в обечайке из графитового войлока.

14) На приборе контроля температуры и регулирования нагревом задать программу нагрева: до 1350 °С в течение 15 мин, выдержка при 1350 °С 10 в течение 10 мин, выключение. Запустить режим нагрева.

15) После завершения программы нагрева выключить источник питания и снять нагрузку с оснастки.

16) После охлаждения установки в течение 1-2 ч в зависимости от размеров образца напустить воздух и извлечь пресс-форму. Для ускорения охлаждения возможно заполнение рабочего объёма защитным газом (азот, аргон).

17) Снять обечайку из графитового войлока и при помощи системы нагружения установки выпрессовать образец с обоими пуансонами из матрицы. Отделить пуансоны от образца.

18) Очистить образец от графитовой бумаги и провести алмазную шлифовку рабочих поверхностей.

8.3 Проведение ускоренных испытаний экспериментальных образцов пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана для центробежных насосов

Ускоренные испытания экспериментальных образцов пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана для центробежных насосов проводились с использованием оснастки для проведения ускоренных испытаний экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана для центробежных насосов с применением модульного блока для испытаний торцовых уплотнений центробежных насосов двигателей мобильных машин к стенду УНУ «Климат».

Испытания заключались в следующем:

1. Предварительный визуальный контроль и подготовка поверхности объектов испытания на шлифовальном станке «ТеграPol-15»;

2. Подготовка модульного блока УНУ «Климат» к испытаниям с применением оснастки для проведения ускоренных испытаний:

- монтаж модульного блока в холодильной камере;
 - установка «Кронштейна основного» (обозначение по ЭКД ПНИПУ 14.574.21.0065.07.01.000) (далее кронштейн) на основание модульного блока;
 - монтаж центробежного насоса 16-08-140СП (далее насос) на кронштейне;
 - соосное соединение с помощью «Муфты упругой» (ПНИПУ 14.574.21.0065.07.02.000) (далее муфта) вала электропривода с валом вращения насоса;
 - монтаж «Трубопровода заборного» (ПНИПУ 14.574.21.0065.07.03.000) с выходным патрубком бака с охлаждающей жидкостью и входным патрубком насоса;
 - монтаж «Трубопровода напорного» ПНИПУ 14.574.21.0065.07.04.000 с выходным патрубком насоса и входным патрубком бака с охлаждающей жидкостью;
 - заливка в емкость для охлаждающей жидкости 45 л тосола А40М;
- Фотография модульного блока представлена на рисунке 136.



Рисунок 136 – Внешний вид модульного блока к стенду УНУ «Климат»

3. Подготовка пар трения «Кольцо неподвижное» - «Кольцо».

- снятие крышки насоса с корпуса насоса, не снимая насос с кронштейна (рисунок 137);
- извлечение серийного торцевого уплотнение с вала насоса;
- монтаж экспериментальной пары трения «Кольцо неподвижное» - «Кольцо» в торцевое уплотнение насоса. (рисунок 138 - 140);
- монтаж крышки насоса на корпус насоса.



Рисунок 137– Внешний вид корпуса насоса без крышки



Рисунок 138 – Внешний вид деталей торцевого уплотнения насоса



Рисунок 139 – Монтаж «Кольца неподвижного»



Рисунок 140 – Монтаж «Кольца»

4. Подготовка режимов испытаний при положительной температуре.

- установка на электронном блоке управления температуры климатической камеры плюс 30°C, температуры термостата охлаждающей жидкости 85°C, обороты вращения электропривода 3000 мин⁻¹; значение таймера 280 ч.

5. Проведение испытаний по инструкции по эксплуатации к аппаратуре управления и контроля модульного блока к стенду УНУ «Климат» и согласно программе и методике 0065.2016.04.001.ПМ при температуре климатической камеры плюс 30°C.

6. Подготовка режимов испытаний при отрицательной температуре.

- установка на электронном блоке управления температуры климатической камеры минус 30°C, температуры термостата охлаждающей жидкости 85°C, обороты вращения электропривода 3000 мин⁻¹; значение таймера 280 ч.

7. Проведение испытаний по инструкции по эксплуатации к аппаратуре управления и контроля модульного блока к стенду УНУ «Климат» и согласно программе и методике 0065.2016.04.001.ПМ при температуре климатической камеры минус 30°C.

8. Расчет ресурса работы экспериментальных образцов пар трения КМ на основе карбосилицида титана - КМ на основе карбосилицида титана по пройденному пути трения объектов испытаний с учетом коэффициента ускорения, частоты вращения колец в паре трения и времени ускоренных испытаний.

В процессе испытаний велся ежесменный учёт всех параметров испытаний: частота вращения вала насоса, температура жидкости в системе охлаждения, наработка в часах за смену. Проводилось ежесменное техническое обслуживание испытательного оборудования: осмотр и проверка крепежных резьбовых соединений и при необходимости подтяжка, проверка уровня охлаждающей жидкости в емкости. За весь период испытаний нарушения работоспособности торцевого уплотнения насоса не выявлено. Каплепадения из дренажного отверстия насоса в периоды остановок и пуска не было. Внешний вид пары трения «Кольцо неподвижное» - «Кольцо» после испытаний представлен на рисунке 141.



Рисунок 141 – Внешний вид пары трения «Кольцо неподвижное» - «Кольцо» после испытаний

Резюме: Разработанная технология позволяет получать кольца пар трения методом ИПС, в том числе с переходами по высоте. Проведенные ускоренные испытания экспериментальных образцов пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана для центробежных насосов выдержали испытания. Нарботка составила более 500 часов без появления протечек [Приложение В].

8.4 Разработка износостойких материалов и способов их изготовления

8.4.1 Разработка способа получения порошковой композиции на основе карбосилицида титана для напыления

Целью работы является получение порошковой композиции с высоким содержанием карбосилицида титана для дальнейшего напыления на детали узлов трения.

Способ получения порошковой композиции на основе карбосилицида титана заключается в следующем.

Готовили исходную смесь порошков титана, карбида кремния и графита в мольном отношении 3:1,25:0,75 соответственно. Полученную порошковую смесь перемешивали в смесителе со смещенной осью вращения в течение 20 минут. Затем порошковую смесь подвергали механосинтезу в высокоэнергетической

вакуумированной мельнице до достижения содержания фазы карбосилицида титана в смеси порошков 15-30%. В качестве мелющих тел использовали титановые цилиндры для исключения намола постороннего вещества в процессе механосинтеза. Для исключения влияния оксидной атмосферы на порошковую смесь процесс механосинтеза вели в вакуумируемых кюветах.

Процесс механосинтеза включает гомогенизацию, сухое измельчение и твёрдофазные реакции. Механосинтез порошковой смеси в высокоэнергетической вакуумированной мельнице позволяет получить предельную степень измельчения кристаллитов, которые после обработки находятся в высоконеравновесном состоянии, что увеличивает реакционную способность компонентов порошковой смеси, поэтому процессы формирования карбосилицида титана происходят при меньших температуре и продолжительности термообработки.

Разгрузку порошковой смеси после механосинтеза вели в атмосфере защитного газа (аргона) ввиду повышенной активности поверхности частиц порошковой смеси.

Холодное прессование полученной порошковой смеси проводили на гидравлическом прессе при давлении прессования 300 МПа.

Термообработку прессованных образцов производили в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16И1. Образцы в вакуумной камере печи располагали на молибденовой подложке. Откачивали воздух из камеры, (давление в камере не выше 10^2 Па), включали нагрев. Скорость нагрева не более $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Длительность выдержки при температуре $T=1350^\circ\text{C}$ 3 часа, после чего нагрев выключали, и образцы остывали вместе с вакуумной печью.

Полученные образцы карбосилицида титана предварительно измельчали в титановой пресс-форме, затем проводили размол частиц в мельнице с использованием титановых мелющих тел и кювет для исключения намола постороннего вещества. Во время размола порошок периодически просеивали через набор сит с соответствующими размерами ячеек для отбора порошка определенного гранулометрического состава. Порошок с частицами большей фракции отправляли на дальнейший размол.

Содержание карбосилицида титана в спеченных образцах составляет 95-97 %, остальное – карбид титана.

Таким образом, разработанная технология позволяет получить порошковую композицию с высоким содержанием карбосилицида титана для нанесения защитных покрытий [Приложение Д].

8.4.2 Разработка способа получения композиционного материала на основе карбосилицида титана

Способ позволяет провести изготовление высокотемпературных композиционных материалов, работающих в условиях экстремальных температур, повышенных нагрузок и агрессивных, ядовитых и радиоактивных сред, может найти применение в порошковой металлургии, в химической, энергетической, нефтедобывающей и газодобывающей промышленности, в машиностроении.

Целью работы является получение порошковой композиции с возможностью регулирования содержания фаз и упрощение технологического процесса, свободного от недостатков прототипа.

Технология получения высокотемпературного порошкового композиционного материала на основе карбидов кремния и титана процесс механосинтеза включает гомогенизацию, сухое измельчение и твердофазные реакции. Механосинтез порошковой смеси в высокоэнергетической планетарной мельнице позволяет получить предельную степень измельчения кристаллитов, которые после обработки находятся в высоконеравновесном состоянии, что увеличивает реакционную способность компонентов порошковой смеси, процессы формирования которой происходят при меньших температуре и продолжительности термообработки. Полученную механосинтезированную порошковую смесь подвергают холодному прессованию с последующим плазменно-искровым спеканием до получения порошковой композиции с заданным размером частиц и содержанием фаз карбида кремния и карбида титана.

Плазменно-искровое спекание позволяет синтезировать порошковую композицию с размером 1-3 мкм и регулируемым процентным содержанием (10 -

40 %) фазы карбида титана и достичь большей плотности (4,3 - 4,5 г/см³) и меньшей пористостью (2 - 5 %) по сравнению с горячим прессованием. Полученный материал на основе карбосилицида титана, содержащий до 50% карбида титана, обладает высоким комплексом физико-механических свойств, например повышенной износостойкостью, трещиностойкостью, а также стойкостью к воздействию агрессивных сред и повышенной температуры.

Предлагаемая технология позволяет получить композиционный материал Ti_3SiC_2 - (10-50)%TiC с возможностью регулирования содержания фаз и упрощения технологического процесса [Приложение Д].

8.4.3 Разработка технологии получения детали «Кольцо скольжения торцевого уплотнения»

«Кольцо» используется в машиностроении, а именно в торцевых уплотнениях, разработка направлена на упрощение технологии получения и улучшение качества поверхности кольца скольжения торцевого уплотнения.

Цель достигается получением кольца скольжения торцевого уплотнения методом плазменно-искрового спекания (ИПС) из порошкового композиционного материала на основе титана, карбида кремния и графита, включающем подготовку компонентов порошковой смеси в соотношении 50 мас.% Ti, 35 мас.% SiC, 15 мас.% C, механоактивацию порошковой смеси в планетарной мельнице в прерывистом режиме в течение 180 мин. при частоте вращения барабана 240 - 280 об/мин, проведение плазменно-искрового спекания в вакууме при температуре 1300 - 1400°C, давлении 15 - 25 МПа и выдержке 3-10 мин.

Подготовка порошковой смеси заключается в подготовке компонентов смеси, исходя из их заданной пропорции, процесс механоактивации смеси, включающий сухое измельчение и перевод компонентов порошковой смеси в высоконеравновесное состояние в вакуумированных кюветах планетарной мельницы.

Затем порошковую смесь извлекают из кюветы и подвергают высокотемпературному процессу ИПС в графитовых пресс-формах до получения композиции карбида кремния и карбида титана. В процесс ИПС осуществляют

нагрев в вакууме порошковой смеси до температуры 1400°C со скоростью нагрева 80 град./мин, основанный на пропускании через порошковую смесь в графитовой пресс-форме импульсов электрического тока большой мощности. При этом одновременно осуществляют сдавливание порошковой смеси с усилием 20 МПа. При достижении температуры 1400°C выдерживают смесь в течение 6 мин.

После охлаждения и извлечения кольца из пресс-формы проводят шлифование его рабочей поверхности до требуемых параметров шероховатости поверхности колец пары трения торцевого уплотнения.

Получаемый композиционный материал в процессе трения имеет свойство притирания, которое обеспечивает снижение шероховатости поверхности и понижение коэффициента трения. Это, в свою очередь, обеспечивает более плотное прилегание кольца к ответной детали пары трения и повышает герметичность контакта в паре трения.

Предлагаемая технология позволяет получить кольцо скольжения торцевого уплотнения на основе карбидов кремния и титана с минимальной пористостью и отсутствием трещин. Наличие карбида титана повышает прочность кольца и снижает его хрупкость. Предлагаемый композиционный материал за счет свойства притирания обеспечивает снижение шероховатости поверхности и коэффициента трения в контакте [Приложение Д].

8.4.4 Разработка технологии получения высокотемпературного порошкового композиционного материала на основе карбидов кремния и титана

Технология обеспечивает получение высокотемпературных композиционных материалов, работающих в условиях повышенных нагрузках и температурах, может найти применение в порошковой металлургии, в химической, энергетической, нефтедобывающей и

Целью работы является получение порошковой композиции с возможностью регулирования содержания фаз и упрощение технологического процесса.

Предлагаемая технология получения высокотемпературного порошкового композиционного материала на основе карбидов титана и кремния, включает

приготовление порошковой смеси, состоящей из титана, карбида кремния и графита, взятых в соотношении 66 мас.% Ti, 17 мас.% SiC, 17 мас.% C, механоактивацию порошковой смеси в планетарной мельнице при частоте вращения барабана 240 - 320 об/мин в прерывистом режиме в течение 180 мин., проведение плазменно-искрового спекания в вакууме при температуре 1350 - 1450°C, давлении 15-30 МПа и выдержке 5-8 мин с последующим постепенным охлаждением в течение 1 часа.

Приготовление порошковой смеси включает следующие операции: взвешивание компонентов смеси на аналитических весах, исходя из их заданной пропорции, процесс механоактивации смеси, включающий сухое измельчение, гомогенизацию и твердофазные взаимодействия компонентов смеси в вакуумированных кюветах планетарной мельницы.

Механоактивация порошковой смеси в высокоэнергетической планетарной мельнице позволяет получить предельную степень измельчения кристаллитов, которые после обработки находятся в высоконерасованном состоянии, что увеличивает реакционную способность компонентов порошковой смеси, обеспечивая уменьшение температуры и продолжительности высокотемпературного нагрева при последующих процессах формирования порошкового композиционного материала.

Приготовленную механоактивированную порошковую смесь подвергают плазменно-искровому спеканию (ИПС) до получения порошковой композиции с заданным размером частиц и содержанием фаз карбида кремния и карбида титана. ИПС основано на пропускании через обрабатываемый материал импульсов электрического тока большой мощности с одновременным приложением давления. На участках образования контактных перешейков между частицами порошковой смеси концентрируется энергия высокой плотности, которая обеспечивает однородность спекаемого композиционного материала.

ИПС позволяет синтезировать порошковую композицию с размером зерна 1-10 мкм и регулируемым процентным содержанием (60-80 %) фазы карбида титана и достичь большей плотности в интервале 4,5 - 4,8 г/см³ по сравнению с горячим прессованием [Приложение Д].

Полученный материал обладает повышенной износостойкостью, а также стойкостью к воздействию агрессивных сред и повышенной температуры по сравнению с другими керамическими материалами.

Предлагаемая технология позволит получить высокотемпературный порошковый композиционный материала на основе карбидов кремния и титана с возможностью регулирования содержания фаз и упрощения технологического процесса.

8.5 Разработка электродов-инструментов для электро-эрозионной обработки

Проблема улучшения электроэрозионной стойкости материалов электротехнического назначения чаще всего решается за счет создания композиционных систем «металл – тугоплавкая фаза» [52, 235]. Частицы тугоплавкой фазы при низкой концентрации играют роль центров кристаллизации металла при расплавлении, а при высокой концентрации образуют капиллярную систему для удержания расплавленного металла. Однако увеличение доли тугоплавкой составляющей ухудшает электро- и теплопроводность композиционного материала [236], поэтому оптимизация состава материала может быть связана с повышением электропроводности и жаростойкости тугоплавкой фазы.

Перспективной тугоплавкой добавкой может быть карбосилицид титана Ti_3SiC_2 благодаря слоистой структуре, высокой теплопроводности и удельному электросопротивлению, не зависящему от температуры, как у большинства карбидов [54]. Карбосилицид титана уже используется как триботехнический материал [102], но перспективы использования его в электротехнических материалах изучены мало. Теплопроводность карбосилицида титана с повышением температуры почти не изменяется, в отличие, например, от карбида титана. Высокая теплопроводность Ti_3SiC_2 обусловлена его хорошей электрической проводимостью [54]. Удельное сопротивление Ti_3SiC_2 ниже, чем у титана и значительно ниже, чем у большинства керамических материалов. Карбосилицид

титана Ti_3SiC_2 , как и все тернарные соединения состава $M_{N+1}AX_N$, разлагается по перитектической реакции с образованием $Ti_3C_2 + Si$ [158]. Температура разложения карбосилицида титана более $2300\text{ }^\circ\text{C}$, но может понижаться при наличии примесей.

Для изготовления электродов из композиционных материалов использованы порошки электролитической меди ПМС-1 (ГОСТ 49-60-75) и карбосилицида титана, полученного методом реакционного спекания. Порошки смешивали в течение 4 часов. Из смесей прессовали образцы при давлении 600 МПа, затем образцы отжигали в вакуумной печи при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ и проводили повторное прессование при 600 МПа. Прессовки окончательно спекали в вакуумной печи при температуре $1070\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$, 2 часа. Искровое плазменное спекание (ИПС) композиционных материалов «медь-карбосилицид титана» проводили на установке «Dr. Synter SPS-1050b» в атмосфере аргона при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 МПа при скорости нагрева $50\text{-}80\text{ }^\circ/\text{мин}$ с выдержкой 5 мин. Композиционные материалы получали также методом инфильтрации медью в вакууме при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ спеченной прессовки из карбосилицида титана.

Испытания эксплуатационных свойств электродов проводили при электроэрозионной прошивке листа стали X12Ф толщиной 5,5 мм с твердостью 58 HRC на станке Electronica Smart CNC на черновых режимах обработки с мощностью 75 и 10 кДж, в качестве рабочей жидкости использовалось масло. Относительный износ электрода определяли по отношению глубины прошитою в стали отверстия к линейному износу электрода.

На дифрактограмме порошка карбосилицида титана обнаружены рефлексы отражений практически от всех идентифицированных плоскостей, таблица 26. На дифрактограмме спеченного композиционного материала, кроме меди, присутствуют рефлексы фаз, идентифицированных по [156, 157] как Ti_3SiC_2 , Ti_5Si_3 , TiC, SiC, $TiSi_2$, таблица 26, что свидетельствует о частичном разложении карбосилицида и согласуется с данными [160].

Межплоскостные расстояния в карбосилициде титана после спекания с медью уменьшились из-за деинтеркалирования кремния из слоев решетки

карбосилицида [160, 161], так как плоскости кремния имеют слабые связи с плоскостями TiC. Межплоскостные расстояния меди несколько увеличены, таблица 26, вероятно, ввиду образования твердых растворов с кремнием до 11,25 % (ат.) уже при температуре перитектоидного превращения 842 °С [162].

Таблица 26 - Межплоскостные расстояния порошка Ti_3SiC_2 и спеченных порошковых материалов «медь- 37,5 об. % Ti_3SiC_2 »

Фаза	(hkl)	Межплоскостные расстояния Ti_3SiC_2 , нм, интенсивность, %		
		исходный	спеченный с медью	после ИПС с медью
Ti_3SiC_2	(006)	0,2975 ₁₃	0,2917 ₄	
	(101)	0,2779 ₁₆	0,2644 _{0,2}	0,26436 _{0,9}
	(102)	0,2519 ₂		
	(103)	0,242 ₄		
	(104)	0,22845 ₁₀₀	0,22688 _{5,2}	0,22680 _{3,7}
	(008)	0,22093 ₇₅	0,21964 ₂₆	Совпадает с $Ti_5Si_3(211)$
	(105)	0,21337 ₃₇	Совпадает с Cu (111)	Совпадает с Cu (111)
	(0010)	0,17581 ₃		
	(109)	0,15851 ₁₉		
	(110)	0,15367 ₁₃	0,15270	
Cu	(111)	-	0,20878 ₁₀₀	0,20866 ₁₀₀
	(200)	-	0,18105 ₃₀	0,18091 ₄₁
	(220)	-	0,12790 ₁₃	0,12786 ₃₂
Ti_5Si_3	(002)	-	0,25674 _{0,25} 0,25672 ₂₀	0,25642 _{1,9}
	(210)	-	0,24482 ₃₁ 0,24425 _{0,4}	0,24430 _{2,4}
	(102)	-	0,24425 _{0,4} 0,24285 ₁₁ 0,23828 _{0,31}	
	(211)	-	0,21973 ₁	0,22009 _{1,2}
	(400)	-	0,16086 _{0,24} 0,16096 _{11,34}	0,16108 _{0,8}
	(222)	-	0,15016 ₁₁ 0,15013 _{0,19}	
	(213)	-	0,14030 _{10,44} 0,13181 _{0,186}	

Твердые растворы сохраняются при охлаждении до комнатной температуры. Параметр решетки α -фазы меди, рассчитанный по межплоскостным расстояниям, увеличился с 0,3607 нм (без кремния) до 0,3612 нм, что соответствует параметру твердого раствора, содержащего немного меньше 10 ат. % [162] или ок. 5 мас. % кремния.

Микротвердость композиционных порошковых материалов «медь-37,5 об. % карбосилицид титана» после спекания составляла 1070 ± 40 МПа (медь) и 5850 ± 100 (Ti_3SiC_2) МПа. Микротвердость медной матрицы выше, чем чистой меди, что также может быть следствием образования твердых растворов кремния в меди. Энергодисперсионный анализ показал, что после спекания системы «медь-карбосилицид титана» взаимодействие с медью приводит к превращению примерно половины зерен карбосилицида титана в твердый раствор углерода на базе силицида титана

$Ti_5Si_3(C)$ и небольшие количества карбида титана, карбида кремния, силицида титана $TiSi_2$, таблице 27. В зернах карбосилицида титана содержание кремния ниже стехиометрического примерно на 14 % ввиду деинтеркаляции кремния, но в зернах появляется до 22 % меди, таблица 2.

Таблица 27 - Элементный состав спеченного материала «медь-карбосилицид титана»

№№ спектров	Si	Ti	Cu	Фаза
1 - 3	25.45-25.84	70.34-70.77	2.23-3.53	$Ti_5Si_3(C)$
4 - 6	8.45-8.88	68.79-69.05	22.33-22.50	Ti_3SiC_2+Cu
7 -10	0.41-2.66	86.46-92.82	6.14-10.64	TiC
11, 12	4.11-6.19	20.87-26.45	64.79-68.45	Cu

Содержание кремния в медной матрице составляет 4-6 мас. %, что согласуется с данными о параметре решетки. Зерна твердого раствора углерода на базе силицида титана $Ti_5Si_3(C)$ имеют неравномерную окраску по зерну, зависящую от концентрации углерода [163]. Особенности формирования структуры материала «медь-карбосилицид титана» при спекании является, во-первых, образование силицида Ti_5Si_3 наряду с $TiSi_2$. Ранее Ti_5Si_3 не фиксировали

[160, 161]. Во-вторых, рефлексы отражений от большинства плоскостей Ti_5Si_3 раздвоены и межплоскостные расстояния немного отличаются от табличных, что, скорее всего, связано с образованием твердых растворов внедрения углерода $Ti_5Si_3(C)$, что уже было установлено в [163] при спекании чистого данного карбосилицида. Меди в зернах силицида содержится не более 2 %, так как силицид не взаимодействует с медью (растворимость не более 3 %) [162].

После плазменно-искрового спекания композиционного материала «медь-37,5 об.% карбосилицида титана» рентгенофазовым анализом обнаружены те же фазы, что и после свободного спекания в вакууме этой композиции, таблица 26.

Параметры решеток фаз совпадают с аналогичными параметрами спеченного композиционного материала с высокой точностью. Отличие заключается в том, что ввиду малого времени (5 мин) и невысокой температуры ИПС твердофазные диффузионные процессы в материале были затруднены и образования твердых растворов углерода в силициде Ti_5Si_3 не наблюдали (раздвоения рефлексов не обнаружено). Однако несколько увеличенные межплоскостные расстояния решетки меди свидетельствуют о том, что диффузия кремния в медь произошла. Микротвердость меди после плазменно-искрового спекания оказалась значительно выше, чем после свободного спекания - 2370 ± 50 МПа, а микротвердость карбосилицида меньше 3980 ± 100 МПа (Ti_3SiC_2). Причиной может быть образование меньшей доли силицидов титана, обладающих существенно более высокой микротвердостью, чем карбосилицид титана. Микроструктура композиционного материала после SPS аналогична структуре после спекания, рисунок [142], а, таблица 28. В зернах карбосилицида титана также наблюдается высокое содержание меди. Отличительной особенностью формирования структуры при SPS является образование семейств трещин в зернах карбида титана, направленных под прямым углом, рисунок [142], г, и заполненных твердым раствором меди и кремния, рисунок [142], д,е.

Образование трещин обусловлено, во-первых, приложенным при плазменно-искровом спекании давлением, а во-вторых, сжатием карбида титана оболочкой из карбосилицида титана, который имеет большой коэффициент температурного расширения ($8,6-9,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [158]) по сравнению с карбидом титана

($8,0 - 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [164]). Таким образом, формирование фаз в композиционном материале «медь-карбосилицид титана» не зависит от способа спекания и температуры, если она выше $900 \text{ }^\circ\text{C}$, а зависит, скорее всего, от исходного фазового состава карбосилицида титана.

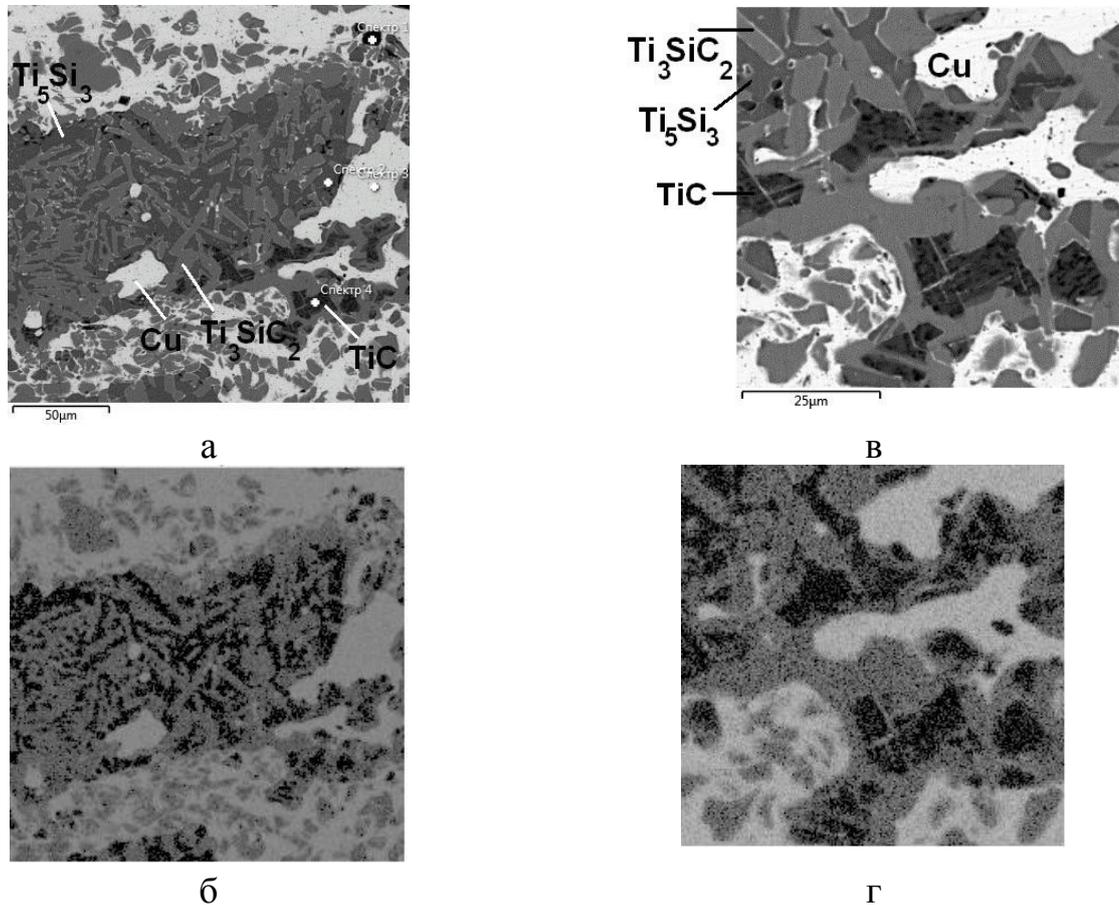


Рисунок 142 - Микроструктура материала «медь-карбосилицид титана» после SPS, а – общий вид, б – карта распределения меди по участку на рисунке «а», в – частица карбосилицида титана с образовавшимся внутри карбидом титана, г – карта распределения меди по участку на рисунке «в»

Таблица 28 - Элементный состав материала «медь-карбосилицид титана» после SPS (участок на рисунке 142, в)

№ спектра	Si	Ti	Cu	Фаза
1	88.41	4.75	4.59	SiC
2	27.35	70.14	1.46	Ti ₅ Si ₃ (C)
3	10.28	70.83	18.89	Ti ₃ SiC ₂ +Cu
4	2.39	95.29	2.31	TiC
5	1.54	1.51	96.95	Cu

Электросопротивление композиционного материала увеличивалось при повышении концентрации карбосилицида титана, так как при спекании примерно половина карбосилицида превратилась в неэлектропроводный силицид титана, таблица 29. Свойства композиционных материалов после ИПС были точно такими же, как после свободного спекания пористость и структурно-фазовые составы были идентичны.

Таблица 29 - Свойства порошкового спеченного материала «медь-карбосилицид титана»

Концентрация Ti_3SiC_2 , об. %	Порис- тость, %	НВ, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	ρ , Ом*м	Относительный эрозионный износ, %	
					Режим 75 мДж	Режим 100 мДж
0	0	400	500	0,021	5,6	6,9
12,5	2	650	280	0,06	3,2	5,2
25,0	6	770	300	0,010	-	-
37,5	7	800	340	0,014	1,0	4,0
37,5 после SPS	7	-	-	0.013	0.9	3,9

Относительный износ электродов «медь-карбосилицид титана» при электроэрозионной прошивке на обоих испытанных режимах был меньше, чем у чистой меди, таблица 29. Хорошие эксплуатационные свойства обусловлены низкой пористостью, структурой, образующей наноразмерные капилляры для удержания расплава меди, высокой теплопроводности и постоянством электросопротивления карбосилицида титана в диапазоне температур при электроэрозионной обработке, не смотря на частичное разложение карбосилицида титана при спекании с медью.

Карбосилицид титана, впервые примененный для изготовления электрода-инструмента для электроэрозионной прошивки, показал перспективные свойства. При повышении концентрации в меди карбосилицида титана 12,5 до 37,5 об. % увеличивается удельное электросопротивление композиционного материала ввиду разложения карбосилицида с образованием малоэлектропроводных силицидов и карбидов, а также твердого раствора кремния в меди; пористость композиционного материала повышается незначительно, а твердость и прочность

возрастают. Относительная эрозионная стойкость электродов из композиционных порошковых материалов «медь-карбосилицид титана» при прошивке инструментальной стали на черновом режиме в 5-6 раз ниже, чем у электрода из чистой меди за счет капиллярной структуры.

8.6 Разработка установки горячего прессования

Одним из существенных препятствий распространению изделий из тугоплавких соединений и из керамических материалов являются трудности, связанные с получением плотности близкой к компактной. Известно, что наличие в керамических материалах даже небольшой пористости в пределах 5 - 10 % резко снижает их механические свойства, например наличие в материале из карбида титана пористости около 5 % снижает его прочность при изгибе в 2 раза [15]. Поэтому актуальной является проблема разработки метода получения изделий из керамических материалов (в том числе из карбосилицида титана) с максимальной относительной плотностью.

Основная трудность при получении плотных материалов на основе карбосилицида титана связана с тем, что он практически не спекается ввиду частично ковалентно-ионной природы атомных связей и низкой диффузионной подвижности атомов кристаллической решётки. Простое увеличение температуры спекания не решает проблемы, так как керамические материалы плавятся при крайне высоких температурах, а некоторые разлагаются без плавления.

Для консолидации полученных композиционных порошковых материалов на основе карбосилицида титана и исследования процессов консолидации при термомеханической обработке керамических материалов на основе других тугоплавких соединений: оксидов, нитридов, карбидов и более сложных соединений - оксинитридов, сиалонов – разработана и изготовлена экспериментальная установка горячего прессования УГП-02 с регистрируемыми параметрами температуры, давления прессования и усадки. Кроме того, установка может быть использована для проведения различных термических процессов (реакционного спекания изделий из керамических материалов, прямого синтеза

тугоплавких соединений, например, карбосилицида титана и карбида кремния, и т.д.) в атмосфере вакуума не хуже 10^{-2} Па или инертного газа. Устройство нагружения позволяет проводить режимы горячего прессования образцов керамических материалов в виде таблеток диаметром порядка 20 мм, либо другой формы, в зависимости от используемой пресс-оснастки. Максимальное усилие прессования ограничено прочностью устройства нагружения и составляет 6000 Н.

Технические характеристики установки представлены в таблице 30.

Применение метода горячего прессования позволяет существенно улучшить характеристики получаемого материала, сократить время высокотемпературной обработки по сравнению с обычными методами спекания. При совместном воздействии температуры и давления достигается почти конечная плотность композиционного материала. Перечисленные моменты особенно важны в случае, когда высокотемпературная выдержка может привести к разложению основы материала либо к росту зерна.

Таблица 30. Технические характеристики установки

Наименование параметра	Норма
1. Максимальные размеры заготовки: При спекании: диаметр / высота, мм	70 / 150
При горячем прессовании диаметр / исходная высота, мм	40 / 90
2. Максимальная температура прессования, °С	1 600
3. Максимальная нагрузка прессования, Н	3 500
4. Предельный вакуум в холодном состоянии, Па	10^{-2}
5. Установленная мощность, кВт	52
6. Напряжение питающей сети, В	380/220
7. Частота тока, Гц	50
8. Расход воды на охлаждение, м ³ /ч	2,5

Установка обеспечивает спекание либо горячее прессование образцов при температурах до 1600 °С в вакууме или инертном газе. Уплотнение материалов при повышенной температуре обеспечивается созданием давления через устройство нагружения и пуансон на образец (порошок), находящийся в пресс-форме. В процессе горячего прессования происходит консолидация материала

при выбранных температурно-временных параметрах.

За основу установки взята шахтная вакуумная печь СШВ – 1.3.1. Установка представляет собой вертикальную вакуумную камеру (приложение Ж) с графитовым нагревателем (приложение З) и устройством нагружения, обеспечивающими горячее прессование тугоплавких и композиционных материалов.

Нагреватель представляет собой графитовое кольцо с прорезями, разделяющими его на три равных сегмента и фланцами, предназначенными для крепления держателей. Конструкция фланцев обусловлена особенностями устройства токоподводов установки. Молибденовые держатели выполняют две функции: удерживают нагреватель и подводят к нему электрический ток. Каждый держатель крепится к нагревателю молибденовыми шпильками, другой стороной держатель опирается на медный водоохлаждаемый токоподвод (поз. 9, прил. Ж).

Вольфрамовый нагреватель печи заменён на графитовый, благодаря чему увеличилась максимальная скорость нагрева. Конструкция нагревателя проста в устройстве, что удешевляет его изготовление и упрощает монтаж. Кроме того, графитовый нагреватель характеризуется почти замкнутым рабочим пространством, что уменьшает неравномерность теплового поля и повышает чистоту атмосферы во время режима благодаря насыщению атмосферы атомами углерода. При медленном (диффузном) поступлении газа в рабочий объем примесь кислорода нейтрализуется взаимодействием с графитом и науглероживающей атмосферой.

Электросопротивление нагревателя рассчитывали исходя из удельного электрического сопротивления ρ графита марки МГ, которое составляет 15 Ом·мм²/м. Сопротивление одного лепестка нагревателя составляет:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S} = \frac{\rho \cdot l_1}{b_1 \cdot (D_1 - d_1)} + \frac{\rho \cdot l_2}{b_2 \cdot (D_2 - d_2)}, \quad (8.4)$$

где l – длина части лепестка нагревателя;

b – ширина лепестка нагревателя;

D_i, d_i – наружный и внутренний диаметры частей нагревателя соответственно.

Сопротивление сегмента нагревателя составляет 0,0013 Ом, что незначительно отличается от сопротивления стандартного вольфрамового нагревателя печи и позволяет использовать стандартные трансформатор и устройство регулирования напряжения без доработок.

Между нагревателем и поверхностью рабочей камеры установки находятся экраны (поз. 7, 8, 9, прил. Ж), снижающие передачу тепла к стенкам камеры (поз. 2, 3, 5, прил. Ж). Экраны выполнены из молибденовых листов, расположенных в несколько слоёв, что позволяет проводить режимы прессования в вакууме или инертном газе при температуре до 1600 °С.

Для отвода тепла от камеры установки и для работоспособности диффузионного паромасляного насоса установка оборудована водяной системой охлаждения. Кроме того, водяное охлаждение имеют токоподводы, питающие нагреватель кабели, тиристорный блок, маслоотражатель и опорная пластина силовой системы (поз. 10, прил. Ж). Для работоспособности установки давление воды в питающей магистрали должно находиться в пределах 1,5 - 3 атм. при температуре воды до 40 °С.

Вакуумная система включает в себя двухступенчатый форвакуумный насос НВЗ - 20, предназначенный для создания предварительного вакуума в камере установки и диффузионный паромасляный насос ДН - 100, предназначенный для создания высокого вакуума, что при совместном использовании обеспечивает создание вакуума в камере установки до уровня 10^{-3} Па. Рабочая камера с помощью фланца соединена с вакуумным затвором, позволяющим отсекал диффузионный паромасляный насос от рабочей камеры установки. Форвакуумный насос через отдельные магистрали, перекрываемые вакуумными вентилями, соединён с диффузионным насосом и с камерой установки.

При проведении режимов в атмосфере инертного газа форвакуумный насос используется для создания в камере установки предварительного вакуума. Затем камера заполняется инертным газом из баллона. Для поддержания постоянного давления газа в камере при работе в инертной среде установка оборудована резиновым баллоном ёмкостью 100-300 л. При необходимости, система напуска газа обеспечивает заполнение рабочей камеры установки инертным газом и

поддержание давления газа равного атмосферному в течение всего процесса прессования.

Устройство нагружения позволяет проводить режимы прессования при усилии нагружения до 6000 Н. Для осуществления нагружения используется рычаг, передающий усилие от грузов, подвешенных к одному концу рычага к верхнему пуансону пресс-формы. Система нагружения снабжена регулируемыми упорами для того, чтобы рычаг находился в рабочей зоне вне зависимости от высоты пресс-формы. Данный тип системы нагружения выбран вследствие своей простоты и надёжности. Кроме того, система нагружения позволяет поддерживать постоянную нагрузку вне зависимости от положения верхнего пуансона. Величина усадки образца измеряется при помощи механического индикатора, установленного на рычаге. Усилие от рычага передаётся к верхнему пуансону через вакуумный силовой ввод, обеспечивающий герметичность рабочей камеры установки при перемещении одного фланца. Вакуумный силовой ввод представляет собой подвижный (поз. 5, прил. Ж) и неподвижный (поз. 14, прил. Ж) фланцы, соединённые двумя последовательно соединёнными сильфонами (поз. 15, прил. Ж). Использование двух сильфонов обусловлено необходимостью увеличения рабочего хода вакуумного силового ввода. Подвижный фланец перемещается по четырём направляющим (поз. 16, прил. Ж), исключаящим его перекося.

Давление от пресс-формы передаётся теплоизолирующей силовой конструкции, предназначенной для снижения теплопередачи к корпусу установки. Теплоизолирующая силовая конструкция состоит из силовой водоохлаждаемой пластины (поз. 10, прил. Ж), вольфрамовых стержней, совмещённых с молибденовым многослойным экраном (поз. 8, прил. Ж) и графитового пода (поз. 11, прил. Ж). Теплопередача снижена за счёт малой площади поперечного сечения вольфрамовых стержней и теплового экрана, состоящего из нескольких слоёв листового молибдена. Нагрузка от силовой пластины передаётся к массивным фланцам нижней крышки, посредством которых нагрузка передаётся к силовой конструкции, установленной на фундаменте, что практически нейтрализует напряжения в корпусе установки.

Для проведения горячего прессования используется оснастка в виде пресс-формы и пуансона, изготовленная из плотного графита.

Нагрузку прессования рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{P \cdot (l_1 + l_2)}{l_1} + \frac{q \cdot (l_1 + l_2)^2}{2 \cdot l_1} + P_{атм} \cdot S, \quad (8.5)$$

где l_1, l_2 – длины плеч рычага системы нагружения;

P – усилие, приложенное к рычагу;

S – площадь сечения вакуумного силового ввода;

q – распределённая нагрузка на рычаг (масса рычага/длину);

$P_{атм}$ – атмосферное давление.

Расчёт прочности нагружающего стержня

Для передачи нагрузки на пуансон в горячей зоне установки используется нагружающий стержень трубчатого сечения из графита марки МПГ предельное напряжение сжатия которого при комнатной температуре $\sigma_n = 100$ МПа. Площадь сечения стержня:

$$F = \pi \cdot \frac{(D^2 - d^2)}{4} = 487,7 \text{ (мм}^2\text{)}, \quad (8.6)$$

где D, d – наружный и внутренний диаметры стержня соответственно.

Коэффициент запаса прочности $n = 2,5$, допускаемое напряжение равно $|\sigma| = \sigma_n / n = 40$ МПа. Действующие напряжения в критическом сечении:

$$\sigma = \frac{N}{F} = 7,04 \text{ (МПа)}, \quad (8.7)$$

где N – прилагаемое усилие; F – площадь поперечного сечения стержня.

Условие прочности при сжатии $\sigma \leq |\sigma|$ выполняется.

Определяем момент инерции стержня:

$$J = J_x = J_y = \pi \cdot R_{cp} \cdot \delta, \text{ где } \delta = \frac{D - d}{2} = 7,5 \text{ мм}, R_{cp} = \frac{D - \delta}{2} = 10,25 \text{ мм}.$$

Минимальный радиус инерции:

$$i_{min} = \sqrt{\frac{J}{F}} = 7,25 \text{ мм} \quad (8.8)$$

Определяем гибкость стержня:

$$\lambda = \frac{l}{i_{min}} = 45,5, \quad (8.9)$$

где $l = 330 \text{ мм}$ – длина стержня.

Определяем напряжения по формуле Эйлера:

$$\sigma_3 = \frac{\pi^2 \cdot E}{\lambda^2} \cdot C = 104\,739,9 \text{ (Па)} = 104,74 \text{ (МПа)}, \quad (8.10)$$

где C – коэффициент, учитывающий характер заделки концов стержня, для приторцовки $C = 2$.

Определяем критические напряжения местной потери устойчивости стержня трубчатого сечения:

$$\sigma_{кр}^m = \frac{0,3 \cdot E \cdot \delta}{D} = 884 \text{ (МПа)} \quad (8.11)$$

Сравниваем напряжения, подсчитанные по формуле Эйлера с пределом пропорциональности:

$$\begin{cases} 104,7 > 25 \\ \sigma_3 > \sigma_{пц} \end{cases} \quad (8.12)$$

Так как Эйлеровы напряжения больше предела пропорциональности, они не являются критическими. Напряжения местной потери устойчивости также не являются критическими: $884 > 25 \text{ МПа}$.

Резюме: Разработана и изготовлена установка горячего прессования, технические характеристики которой позволяют проводить режимы горячего прессования и спекания в атмосфере вакуума и инертного газа различных материалов. С использованием разработанного оборудования возможно проведение режимов твердофазного синтеза и синтеза с участием жидкой фазы. Могут быть получены образцы на основе керамических и композиционных материалов с плотностью, близкой к компактной.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [237, 238].

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основе анализа экспериментальных данных в сочетании с термодинамическими расчетами проведено моделирование фазообразования в тройной системе «титан-кремний-углерод» в диапазоне температур 1100÷1400 °С. Установлены области формирования фаз карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , $TiSi_2$, SiC , Ti_2 , TiC . Максимальная (100 %) доля карбосилицида титана в системе $Ti-Si-C$ достигается в узкой области составов при пропорции компонентов в системе, соответствующей стехиометрическому составу этой фазы: $1/2 Ti$, $1/6 Si$ и $1/3 C$.

2. Исследования изменения удельной поверхности и фазового состава при механоактивации показали, что при энергонасыщенности МА от 555 до 725 Дж/кг начинается реакция синтеза карбосилицида титана из исходных компонентов (Ti , SiC , C). Ниже указанного предела удельная массовая внутренняя энергия (энергонасыщенность) меньше, чем теплота энергии активации реакции синтеза; выше установленного предела слишком интенсивный подвод энергии в сочетании с теплотой экзотермической реакции приводит к разогреву и конгломерации шихты, что препятствует механоактивации. Предложен механизм реакционного синтеза карбосилицида титана при МА порошковых смесей, включающий уплотнение пористых частиц титана с включёнными в них твёрдыми частицами карбидов, и ряд химических реакций.

Установлено каталитическое влияние нанодисперсных порошков оксидов алюминия и циркония на формирование карбосилицида титана при МА порошковых смесей.

3. Установлены кинетические параметры и закономерности фазообразования в системе «титан-кремний-углерод» при различных видах консолидации.

- Для реакционного спекания МА-композиций $Ti - SiC - C$ на основе анализа энергии активации и РФА установлены механизмы протекания реакций и предложены уравнения кинетики реакционного спекания. Выявлены 4 этапа: на 1 стадии (интервал температур 300-650 °С) формируются межчастичные контакты преимущественно за счет массопереноса в режиме пластического течения,

термоактивируемые процессы существенно замедленны; в температурных интервалах стадий 2 и 4 (650-850 °С и 1000-1200 °С) со значениями энергий активации 17.97 и 17.28 кДж/моль, соответственно, происходит диффузионное образование соединений титана, кремния и углерода; на стадии 3 (850-1000 °С) на кинетику усадки сильное влияние оказывает полиморфное превращение кристаллической решётки титана, снижающее расчётную энергию активации. В интервале 1050-1300 °С формируются структуры из Ti_5Si_3 и TiC на поверхностях титановых частиц; при температуре выше 1300 °С за счет взаимодействия Ti_5Si_3 с TiC формируется карбосилицид титана Ti_3SiC_2 .

- Для ГП показано, что плотность смеси «титан-кремний-углерод» при нагреве возрастает по линейному закону с повышением температуры, а МА-смеси — пропорционально 3 степени температуры в связи с потерей пластичности частиц при МА. С увеличением температуры ГП плотность материалов увеличивается и достигает 96-98 % при температуре 1400 °С. Максимальное содержание карбосилицида титана при ГП формируется в интервале температур 1350 – 1400 °С, при превышении указанной температуры начинается его распад с образованием карбидов титана и кремния, силицидов титана. Предложены уравнения зависимости фазового состава и пористости от температуры ГП, а также двухфакторное уравнение зависимости твёрдости материалов от пористости и концентрации карбосилицида титана.

- При исследовании кинетики уплотнения МА композиции при ИПС установлено немонотонное возрастание плотности: на начальной стадии скорость усадки максимальна за счет снятия механических напряжений, на второй стадии усадка тормозится за счет объемных изменений при образовании соединений в системе $Ti - Si - C$ вплоть до окончания реакций. Формирование карбосилицида титана при ИПС начинается от 1200 °С; однако повышение температуры выше 1400 °С при увеличении времени выдержки более 5 мин приводит к деградации карбосилицида титана. Предложены уравнения зависимости фазового состава, пористости и твердости от температуры при ИПС.

4. Проведено сравнение экспериментальных данных с результатами моделирования фазового состава, которое показало, что

- при температуре ИПС 1200 °С фазовые составы не соответствуют расчетам, при 1300 °С фазовый состав приближается к точке равновесия тройной системы, время образования соединений при температуре 1300 °С и выше не превышает 1 минуты, при 1400 °С фазовый состав после ИПС практически соответствует стехиометрическому карбосилициду титана;

- при спекании в вакууме без приложения давления содержание карбосилицида титана меньше, чем при тех же температурах ИПС, что объясняется деградацией синтезированного карбосилицида титана при медленном нагреве и длительной выдержке. Формирование соединений начинается выше температуры 1200 °С;

- консолидация при температурах 1300 °С способом ИПС и 1400 °С способом ГП формирует максимальное содержание карбосилицида титана, которое начинает снижаться при превышении этих температур. Формирование аналогичных фазовых составов при ИПС происходит на 100 градусов ниже, чем при ГП, что можно объяснить высокой скоростью нагрева и воздействием локальных температур прямого нагрева при ИПС.

5. Установлено влияние модифицирующих добавок нанодисперсных карбидов кремния и титана, оксида алюминия на формирование фазового состава и свойств при спекании, горячем прессовании и ИПС системы «титан-кремний-углерод». Показано положительное влияние оксида алюминия и карбида титана на повышение доли карбосилицида титана и физико-механические свойства материалов за счёт подавления синтеза силицидов титана.

6. Определены функциональные свойства материалов «титан-кремний-углерод».

Триботехнические испытания КМ на основе карбосилицида титана после ГП показали превосходство износостойкости против материала из карбида кремния в 5-7 раз. Улучшение свойств достигнуто за счёт квазипластичности слоистых зёрен фазы Ti_3SiC_2 , которая обеспечивает лучшую и прирабатываемость к ответному телу. Добавление 3 мас.% нанодисперсного оксида алюминия способствовало повышению износостойкости материала.

Износостойкость материала, полученного ИПС, уступала износостойкости горячепрессованного, так как износ сопровождался выкрашиванием зёрен из-за низкой прочности межзёренных границ. При целенаправленном изменении фазового состава в сторону увеличения доли карбида титана и уменьшения доли силицидов титана износостойкость повышается и достигает уровня износостойкости горячепрессованных материалов, и выше. Значение износостойкости композиционного материала с добавлением 3 % оксида алюминия, изготовленного ИПС, превышает износостойкость горячепрессованного карбида кремния в 30 раз и более.

Исследована жаростойкость материалов на основе карбосилицида титана, полученного методами реакционного спекания, ГП, ИПС. Показаны механизмы окисления, заключающиеся для всех материалов в образовании слоя диоксида титана и замедлении скорости диффузии по мере увеличения толщины оксидного слоя, установлены закономерности и кинетические параметры окисления. Определены скорости коррозии в охлаждающей жидкости, соляной и серной кислотах.

7. Исследована консолидация и формирование структуры нанодисперсных порошков оксида титана при искровом плазменном спекании до температуры 1300 °С. Характерной особенностью материала является формирование нестехиометрических оксидов и ламеллярных дисперсных зёрен.

8. Исследована кинетика ИПС нанодисперсных порошков состава $ZrO_2 - 8 \text{ мол.}\% Y_2O_3$ в интервале температур 1200-1300 °С. При температуре ИПС 1400 °С была получена керамика с пористостью 1 %.

Для формирования теплозащитного покрытия из порошка $ZrO_2 - 8 \text{ мол.}\% Y_2O_3$ на сплаве Инконель 625 предложен связующий слой, состоящий из подслоев ВКНА и ВКНА с добавлением 15 и 30 % порошка $ZrO_2 - 8 \text{ мол.}\% Y_2O_3$. ИПС позволяет получать градиентный слоистый материал высокой плотности за один технологический режим при $T=1070$ °С, давлении 30 МПа и изотермической выдержке 5 мин. Структура слоистого материала не имеет выраженных границ раздела между слоями. Теплозащитный материал обладает градиентом

теплопроводности от 16.5 Вт/м·К (слой ВКНА) до 1.8 Вт/м·К (внешняя керамика) за счет архитектуры связующего.

Термоциклирование градиентного слоистого материала при 1100 °С в течение 45 циклов не приводит к разрушению покрытия, при 100 циклах происходит образование отдельных трещин по краям образца.

9. Разработана и изготовлена установка для горячего прессования. Разработаны составы, технологии и получены методами ИПС и ГП износостойкие материалы на основе карбидов титана, кремния и карбосилицида титана. Разработаны технологические схемы производства износостойких материалов и оснастка для получения изделий «Торцевое уплотнение» на основе системы «титан-кремний-углерод». Изделия прошли ускоренные ресурсные стендовые испытания при температуре -30 °С в течение 500 ч.

Материалы системы «медь-карбосилицид титана» апробированы в качестве электродов-инструментов для электро-эрозионной обработки инструментальных сталей, снижение износа достигнуто за счет низкой пористости, капиллярной слоистой структуры карбосилицида титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Применение процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов обзор // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2021. Т. 21. № 6. С. 52-75.
2. Komeya K., Matsui M. High temperature engineering ceramics // Materials science and Technology. 2006. V. 9. P. 520-563.
3. Heimann R.B. Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications. - Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2010. P. 553.
4. T. Das, S. Deb, A. Mookerjee. Study of electronic structure and elastic properties of transition metal and actinide carbides // Physica B. 2005. V. 367. P. 6.
5. FP-LAPW investigation of electronic structure of TaN and TaC compounds Demangeat / M. Sahnoun, C. Daul, M. Driz, J.C. Parlebas, C. // Comput. Mater. Sci.. 2005. V. 33. P. 175.
6. W. Weber. Lattice dynamics of transition-metal carbides // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. P. 5082.
7. Structural, elastic and electronic properties of transition metal carbides TMC (TM=Ti, Zr, Hf and Ta) from first-principles calculations / H. Li, L. Zhang, Q. Zeng, K. Guan, K. Li, H. Ren, S. Liu, L. Cheng // Solid State Communications. 2011. V. 151. № 8. P. 602-606.
8. Correlating structure and orbital occupation with the stability and mechanical properties of 3d transition metal carbides / I. Khatri, N.J. Szymanski, B.B. Dumre, J.G. Amar, D. Gall, S.V. Khare // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 891. P. 161866.
9. Карбиды некоторых переходных металлов. Свойства, области применения и методы получения. / Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Кучумова И.Д., Хабиров Р.Р., Антропова К.А. // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2022. Т. 65(5). С. 305-322.

10. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. изд. - М.: Металлургия. 1988. С. 313.
11. K. Chen and S. Kamran. Bonding Characteristics of TiC and TiN // *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*. 2013. V. 3. I. 1. P. 7-11.
12. Карбиды некоторых переходных металлов. Свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Карбиды титана и ванадия (обзор) / Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Кучумова И.Д., Хабиров Р.Р., Антропова К.А. // *Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия*. 2022. Т. 65. № 6. С. 305-322.
13. Carbon-Deficient Titanium Carbide With Highly Enhanced Hardness / Li H., Ma S., Chen L., Yu Z. // *Front. Phys.* 2020. V. 364.
14. The valence electron structure and properties analysis of TiC / W. Huanrong, Y. Yifu, M. Guanghui, Q. Jingyu, W. Weimin // *Chinese Science Bulletin*. 2001. V. 46. P. 1002-1004.
15. Кипарисов С.С, Левинский Ю.В, Петров А.П. Карбид титана. Получение, свойства, применение. - М.:Металлургия. 1987. с. 216.
16. Synergistic strengthening of FeCrNiCo high entropy alloys via micro-TiC and nano-SiC particles / Shen, L., Zhao, Y., Li, Y., Wu, H., Zhu, H.G., Xie, Z.H. // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 26. P. 101729.
17. Gholizadeh, T., Vajdi, M., Rostamzadeh, H. A new trigeneration system for power, cooling, and freshwater production driven by a flash-binary geothermal heat source // *Renew. Energy*. 2020. V. 148. P. 31-34.
18. Development of a processing route for carbon allotrope-based TiC porous nanocomposites / Ramos, J.P., Senos, A., Stora, T., Fernandes, C.M., Bowen, P. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 37. P. 3899-3908.
19. Spark plasma sintered ZrC-TiC-GNP composites: Solid solution formation and mechanical properties / Ocak, B.C., Yavas, B., Akin, I., Sahin, F., Goller, G. // *Ceram. Int.* 2017. V. 44. P. 2336-2344.
20. Изучение термодинамической возможности взаимодействия материалов литейной формы с металлом при литье титановых сплавов / М.Н. Никитченко, А.С. Семуков, Д.В. Саулин, А.Ю. Ябуров // *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология*. 2017. № 4. С. 249-263.

21. Расчет физико-химического взаимодействия титановых сплавов с материалами литейной формы / Ганеев А.А., Деменок А.О., Бакерин С.В., Б.А. Кулаков, И.Р. Мухамадеев, А.Р. Гарипов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2019. Т. 16. № 3. С. 70-78.
22. Magnus C., Mostaed A., Rainforth W.M. Wear induced ripplcation during dry sliding wear of TiC-based composite // Wear. 2020. V. 444. P. 444-445.
23. Tribological characteristics of SiC ceramics sintered with a small amount of yttria / Gupta S., Sharma S.K., Kumar B.V.M., Kim Y.-W. // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 14780-14789.
24. Effects of Intergranular Phase Chemistry on the Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Carbide Ceramics Densified with Rare–Earth Oxide and Alumina Additives / Zhou Y., Hirao K., Toriyama M. et al. // Journal of the American Ceramic Society. 2001. V. 84. № 7. P. 1642.
25. Liu D.-M. Oxidation of Polycrystalline–Silicon Carbide Ceramic // Ceramics International. 1997. V. 23. P. 425.
26. Mechanical Properties of Silicon Carbide Ceramics Densified with Rare-Earth Oxide and Alumina Additions /Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, M. Toriyama // Ceramic Engineering and Science Proceedings. 2008. V. 22 (3). P. 127 - 134.
27. Перевислов С.Н. Роль модификации структуры спеченных и горячепрессованных SiC-материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. № 10. С. 18-24.
28. Jang S.H., Kim Y.-W., Kim K.J. Electrical and thermal properties of SiC–Zr₂CN composites sintered with Y₂O₃–Sc₂O₃ additives // Journal of the European Ceramic Society. 2017. V. 37(2). P. 477-484.
29. SiC Ceramics, Structure, Processing and Properties / Kim Y.W., Malik R. // Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. 2021. P. 150-164.
30. Mechanical properties of Al₂O₃-SiC composites containing various sizes and fractions of fine sic particles / Zhang D., Yang I.E., Yu R., Weng W. // Journal of Materials Science Letters. 1997. V. 16 (11). P. 877-879.

31. С. В. Житнюк. Влияние спекающих добавок на свойства керамики на основе карбида кремния // Труды ВИАМ. 2019. Т. 75. № 3. С. 79-86.
32. Горячепрессованные керамические материалы системы SiC–YAG / Перевислов С.Н., Лысенков А.С., Титов Д.Д., Томкович М.В. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 206-211.
33. S. Prochazka. Special Ceramics 6 : edited by P. Popper. - Stoke-on-Trent: The British Ceramic research Association. 1975.
34. N. L. Hecht, D. E. McCullum, G. A. Graves // Ceram. Eng. Sci. Proc.. 1988. V. 9. P. 1313-1332.
35. D. E. McCullum, N. L. Hecht, L. Chuck, and S. M. Goodrich // Ceram. Eng. Sci. Proc. 1991. V. 12. P. 1886-1913.
36. P. Chanticul, G. R. Austis, B. R. Lawn, and D. B. Marshall // J. Am.Ceram. Soc. 1981. V. 64. P. 539-543.
37. K. Suzuki and M. Sasaki. Fundamental Structural Ceramics : edited by S. Somiya and R. C. Bradt. - Tokyo: Terra Scientific Publishing Company. 1987. P. 75-87.
38. M. Omori and H. Takei. Composite silicon carbide sintered shapes and its manufacture // US Patent 4502983. 1985.
39. M. Omori and H. Takei. Method of preparing sintered shapes of silicon carbide // US Patent 4564490. 1986.
40. L. Cordery, D. E. Niesz, and J. Shanefield. Sintering of Advanced Ceramics, Edited by C. A. Handwerker, J. E. Blendell, W. A. Kaysser // The American Ceramic Society. 1990. V. 7. P. 618-636.
41. R.A. Cutler and T. B. Jackson. Ceramic materials and components for engines : proceedings of the third international symposium, Las Vegas, Nevada, U.S.A., November 27-30, 1988 Edited by V. J. Tennery. 1989. P. 517-522.
42. M. A. Mulla and V. D. Krstic. Mechanical properties of β -SiC pressureless sintered with Al₂O₃ additions // Acta Metallurgica et Materialia. 1994. V. 42. P. 303-308.
43. D.-H. Kim, C.-W. Jang, B.-H. Park, and S.-G. Baik // J. Korean Ceram. Soc. 1989. V. 26. P. 228-234.
44. S. E., Sadow, A. Agarwal. Advances in Silicon Carbide Processing and Applications. - London: Artech House. Inc. 2004. P. 229.

45. Sintering of α – SiC at High Pressures and Temperatures / Bhaumik S.K., Divakar C., Usha Devi S., Singh A.K. - New Delhi: Tata McGraw-Hill. 1999. P. 263-280.
46. Искровое плазменное спекание, как инновационная технология получения керамических материалов на основе SiC/ Кардашова Г.Д., Сафаралиев Г.К., Ризаханова С.У., Дибиргаджиев Д.Ш. // Инновационные, информационные и коммуникационные технологии. Сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции. 1-10 октября 2020 г, Сочи. М.:Ассоциация выпускников и сотрудников ВВИА им. проф. Жуковского. С. 238-242.
47. Казакова В.Н., Григорьев Е.Г. Спарк - плазменное и "флэш" спекание карбида кремния // Сборник трудов второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «новые материалы». 1-4 июня 2016 г, Сочи. М: Интерконтактнаука. С. 108-109.
48. Исследование структуры и химического взаимодействия между составляющими композиционных материалов системы "SiC-Ti", полученных взрывом / Крохалев А.В., Харламов В.О., Богданов А.И., Косова Е.А., Балагуров А.С., Попов Н.С., Черников Д.Р., Кузьмин С.В., Лысак В.И. // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2022. Т. 6 (265). С. 34-36.
49. Sun Z. M. Progress in Research and Development on MAX-Phases: A Family of Layered Ternary Compounds // International Materials Reviews. 2011. V. 56. P. 143-166.
50. Beckmann, O., Boller, H., Nowotny, H. Neue H-Phasen - Kurze Mitteilung // Monatsh. Chem. 1968. V. 99. P. 1580-1583.
51. E.H. Kisi, A.A. Crossley. Structure and crystal chemistry of Ti_3SiC_2 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1998. V. 59. P. 1437-1443.
52. W. Barsoum. The $M_{N+1}A_XN$: A new Class of Solids, Thermodynamically Stable Nanolaminates // Prog. Solid St. Chem. 2000. V. 28. P. 201-281.
53. C.J. Rawn, E.A. Payzant, C.R. Hubbard. Improved X-ray Powder Diffraction Data for Ti_3SiC_2 // Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory. 1999. P. 37831-6064

54. Thermal Properties of Ti_3SiC_2 / M.W. Barsoum, T. El-Raghy, C.J. Rawn, W.D. Porter, H. Wang, A. Payzant, C. Hubbard // *J. Phys. Chem. Solids*. 1999. V. 2. P. 429-439.
55. Barsoum M.W., T. El-Raghy. The MAX-phases: unique new carbide and nitride materials // *Am. Sci.* 2000. V. 89. P. 336-345.
56. Медведева Н.И., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида Ti_3SiC_2 // *Журнал структурной химии*. 2011. Т. 52. № 4. С. 806-822.
57. Stoltz S.E., Starnberg H.I., Barsoum M.W. Core level and Ti_3SiC_2 by high resolution photoelectron spectroscopy // *Physics and Chemistry of Solids*. 2003. V. 64. P. 2321-2328.
58. Щербаков А.К. К вопросу об истребителе пятого поколения // *Крылья Родины*. 2006. № 2. С. 6-8.
59. Tzenov N.V., Barsoum M.W. Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2 // *Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. P. 825-832.
60. Zhou A.G., Wang C.A., Huang Y. A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 // *Mater.: Prop.Mater. Sci. Eng. A Struct. Microstruct. Process*. 2003. V. 352. P. 333-339.
61. Hendaoui A., Andasmas M., Amara A. SHS of High-Purity MAX-Compounds in the Ti-Al-C System // *International Journal of Self - Propagating High-Temperature Synthesis*. 2008. V. 17(2). P. 129-135.
62. Barsoum M., Radovic M. The Elastic and Mechanical Properties of the MAX-Phases // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2011. V. 41. P. 1-33.
63. Tensile properties of Ti_3SiC_2 in the 25-1300°C temperature range / M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Seidensticker, S. Wiederhorn // *Acta Materialia*. 2000. V. 48(2). P. 453-459.
64. Compressive creep of SiC whisker/ Ti_3SiC_2 composites at high temperature in air / Dash, A., Malzbender, J., Dash, K., Guillon, O., Gonzalez-Julian, J. // *Journal of the American Ceramic Society*. 2020. V. 103(10). P. 5952-5965.
65. Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si / J.J. Nickl, K.K. Schweitzer, P. Luxenberg // *J. Les Common Metals*. 1972. V. 26(3). P. 283.

66. Solid Combustion Synthesis of Ti_3SiC_2 / R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, M. Tymkiewicz // Journal of the European Ceramic Society. 1989. V. 5(5). P. 283-287.
67. S. K.Lee. Mechanical Properties and Contact Damage Behavior of Ti_3SiC_2 // Yoop Hakhoechi. 1998. V. 35(4). P. 333-338.
68. Fatigue-Crack Growth and Fracture Properties of Coarse and Fine-Grained Ti_3SiC_2 / C.J. Gilbert, D.R. Bloyer, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, A.P. Tomsia, R.O. Ritchie // Scripta Mater. 2000. V. 42. P. 761-767.
69. Damage Mechanisms Around Hardness Indentations in Ti_3SiC_2 / El-raghy, A. Zavaliangos, M.W. Barsoum, S. Kalidinidi // J. Amer. Cer. Soc. 1997. V. 80. P. 513-516.
70. Cyclic Fatigue-Crack Growth and Fracture Properties in Ti_3SiC_2 Ceramics at Elevated Temperatures / D. Chen, K. Shirato, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, R. O. Ritchie // Journal of the American Ceramic Society. 2001. V. 84(12). P. 2914-2920.
71. Tensile Creep of Fine-Grained Ti_3SiC_2 in the 25-1200 °C Temperature Range / M. Radovich, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, S. Wiederhorn // Acta Materialia. 2000. V. 48(2). P. 453-459.
72. T. El-Raghy, M.W. Barsoum. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : Part I: Reaction Path and Microstructure Evolution // J. Amer. Cer. Soc. 1999. V. 82 P. 2849-2854.
73. Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 , Part II: Effect of Grain Size and Deformation Temperature. / T. El-Raghy, M.W. Barsoum, A. Zavaliangos, S. Kalidindi. // J. Amer. Cer. Soc. 1999. V. 82. P. 2855-2859.
74. Cyclic Fatigue-Crack Growth and Fracture Properties in Ti_3SiC_2 Ceramics at Elevated Temperatures / K. Shirato, D. Chen, M.W. Barsoum, T. El-Ragy, R.O. Ritchie // Journal of the American Ceramic Society. 2001. V. 84(3-12). P. 2914-2920.
75. Керамические материалы на основе Ti_3SiC_2 / Надуткин А.В., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Голдин Б.А. // Керамика и композиционные материалы (доклады VI Всероссийской научной конференции, 25-28 июня 2007 г, Сыктывкар). Сыктывкар: Издательство Коми научного центра УрО РАН. 2007. С. 49-52.
76. Истомин П.В., Надуткин А.В., Сметкин А.А. Деформация и разрушение керамических наноламинатов на основе карбосилицида титана // Керамика и

композиционные материалы: (доклады VII Всероссийской научной конференции, 21-25 июня 2010 г, Сыктывкар). Сыктывкар: Издательство Коми научного центра УрО РАН. 2010. С. 38.

77. Надуткин А.В., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Окисление на воздухе материалов на основе Ti_3SiC_2 // Керамика и композиционные материалы: (доклады VI Всероссийской научной конференции, 25-28 июня 2007 г, Сыктывкар). Сыктывкар: Издательство Коми научного центра УрО РАН. 2007. С. 53-56.

78. Yang S. L., Sun Z. M., Hashimoto H. Oxidation of Ti_3SiC_2 at 1000 °C in Air // Oxidation of Metals. 2003. V. 59. P. 155-165.

79. Zhang H.B., Bao Y.W., Zhou Y.C. Current Status in Layered Ternary Carbide Ti_3SiC_2 , a Review // Journal of Materials Science and Technology. 2009. V. 25. P. 1-38.

80. Высокотемпературное окисление материалов на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , синтезированных методом искрового плазменного спекания / Севостьянов Н.В., Басаргин О.В., Максимов В.Г., Бурковская Н.П. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 1. С. 11-15.

81. Sun Z., Zhou Y., Li M. Cyclic-Oxidation Behavior of Ti_3SiC_2 -Base Material at 1100 °C // Oxidation of Metals. 2002. V. 57. P. 379-394.

82. Sun Z., Zhou Y., Li M. Oxidation Behaviour of Ti_3SiC_2 -based Ceramic at 900–1300 °C in Air // Corrosion Science. 2001. V. 43. P. 1095-1109.

83. Detection of Amorphous Silica in Air-Oxidized Ti_3SiC_2 at 500-1000 °C / Pang W.K., Low I.M., Hanna J. V. // Journal of the Australian Ceramic Society Volume. 2009. V. 45. P. 39-43.

84. Jovic V., Barsoum M. Corrosion Behavior and Passive Film Characteristics Formed on Ti, Ti_3SiC_2 , and Ti_4AlN_3 in H_2SO_4 and HCl // Journal of The Electrochemical Society. 2004. V. 151(2). P. 71-76.

85. Jovic V.D., Jovic B.M., Gupta S. Corrosion behavior of select MAX-phases in NaOH, HCl and H_2SO_4 // Corrosion Science. 2006. V. 48. P. 4274-4282.

86. Nowotny H. Strukturochemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den Elementen C, Si, Ge, Sn // Prog. Solid State Chem. 1970. V. 2. P. 27-62.

87. Yang S. L., Sun Z. M., Hashimoto H. Synthesis and Consolidation of Ternary Compound Ti_3SiC_2 from Green Compact of Mixed Powders // *Materials Transactions*. 2004. V. 45(2). P. 373-375.
88. Gao, N.F., Miyamoto, Y., Zhang, D. Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive HIP // *Journal of Materials Science* . 1999. V. 34(18). P. 4385-4392.
89. Gao, N.-F., Miyamoto, Y., Tanihata, K. Synthesis of highly dense Ti_3SiC_2 by HIP and its characterization // *Journal of the Society of Materials Science*. 1998. V. 47(10). P. 994-999.
90. Ti_3SiC_2 -based materials prepared by HIP-SHS techniques / Lis, J., Miyamoto, Y., Pampuch, R., Tanihata, K. // *Materials Letters*. 1995. V. 22(3-4). P. 163-168.
91. Перевислов С.Н., Семенова В.В., Лысенков А.С. Синтез, структура и свойства мах-фаз Ti_3SiC_2 , полученных горячим прессованием // *Журнал неорганической химии*. 2021. Т. 66. № 8. С. 987-993.
92. Eklund P., Palmquist J.P., Howing J. Ta_4AlC_3 : phase determination, polymorphism and deformation // *Acta Mater*. 2007. V. 55. P. 4723-4729.
93. Получение Ti_3SiC_2 / П.В. Истомина, А.В. Надуткин, Ю.И. Рябков, Б.А. Голдин // *Неорганические материалы*. 2006. Т. 42. № 2. С. 292-297.
94. Hashimoto H., Sun Z. M., Tada S. Morphological evolution during reaction sintering of Ti, SiC and C powder blend // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. V. 441(1-2).
95. Li, J.-F., Matsuki, T., Watanabe, R. Fabrication of highly dense Ti_3SiC_2 ceramics by pressureless sintering of mechanically alloyed elemental powders // *Journal of Materials Science*. 2003. V. 38(12). P. 2661-2666.
96. El-Raghy T., Barsoum M.W. Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 . Reaction Path and Microstructure Evolution // *Am. Ceram. Soc*. 1999. V. 82. P. 2849-2053.
97. Nickl J.J., Schweitzer K.K., Luxenburg P. Gasphasenabscheidung im systeme Ti-Si-C // *Less Common Metals*. 1972. V. 6. P. 335-353.
98. Klemm, H., Tanihata, K., Miyamoto, Y. Gas pressure combustion sintering and hot isostatic pressing in the Ti-Si-C system // *Journal of Materials Science*. 1993. V. 28(6). P. 1557-1562.

99. Осипов Г.А. Применение метода искрового плазменного спекания для синтеза высокоплотных композитов на основе карбосилицида титана // В сборнике: Севергеоэкотех-2011 (материалы XII международной молодежной научной конференции, Ухта, 16-18 марта 2011). Ухта: Издательство Ухтинского государственного технического университета. 2011. С. 153-156.
100. Мингазова Ю.Р., Кашкаров Е.Б. Анизотропные механические свойства функциональных градиентных материалов на основе мах-фазы $Ti_3(Si,Al)C_2$, полученных методом искрового плазменного спекания // «Современные проблемы машиностроения» (сборник трудов XIV Международной научно-технической конференции. Томск, 25-30 октября 2021). Томск: Томский политехнический университет. 2021. С. 165-166
101. Fabrication of high purity Ti_3SiC_2 from Ti/Si/C with the aids of Al by spark plasma sintering / Zhang, J., Wang, L., Jiang, W., Chen, L. // Journal of Alloys and Compounds. 2007. V. 437. P. 203-207.
102. N.C. Ghosh. Synthesis and tribological characterization of in-situ spark plasma sintered Ti_3SiC_2 and Ti_3SiC_2 -TiC composites // Bangladesh University of Engineering and Technolog. 2012. P. 95-102.
103. El Saeed M. A., Deorsola F. A., Rashad R. M. Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties of sintered Ti_3SiC_2 powders // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. V. 41. P. 48.
104. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В. Комбинированное активирование как метод понижения температуры спекания корундовых огнеупоров. Ч.I. Обоснование способа интенсификации спекания корунда // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 11. С. 24-28.
105. Стадии процесса синтеза карбосилицида титана из простых элементов методом искрового плазменного спекания (SPS) / Севостьянов Н.В., Ефимочкин И.Ю., Басаргин О.В., Бурковская Н.П. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2020. Т. 777. № 3. С. 55-59.
106. Взаимодействие пористой мах-фазы карбосилицида титана с расплавом никеля в условиях процесса СВС / Е.И. Латухин, А.П. Амосов, Д.В. Борисов, А.М.

Рябов, В.А. Новиков // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. 2017. Т. 53. №1. С. 143-152.

107. Влияние добавок алюминия на морфологию и структуру свс-порошков на основе силикокарбида титана / Талако Т.Л. Оглезнева С.А., Лецко А.И., Реутёнок Ю.А., Колодинская Н.С. // Порошковая металлургия. Республиканский межведомственный сборник научных трудов. Минск: Издательство: Республиканское унитарное предприятие "Издательский дом "Белорусская наука". 2019. С. 639

108. Получение Ti_3SiC_2 и его применение для окончательной обработки / Р.Г. Гришин, Е.И. Латухин, Л.Ю. Подкругляк, Я.М. Гордиенко // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Машиностроение и машиноведение. 2014. Т. 20. № 4(2). С. 315-319.

109. Umerov E.R., Amosov A.P., Latukhin E.I. Combustion synthesis of Ti_3SiC_2 skeleton with infiltration by tin melt // International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (Proceeding of the conference, Samara, 12-16 jule 2022). Samara: ООО "Insoma-Press". 2021. P. 104.

110. Получение кермета Ti_3SiC_2-Sn с применением горения для синтеза пористого каркаса Ti_3SiC_2 с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом олова/ Умеров Э.Р., Амосов А.П., Латухин Е.И., Кичаев П.Е.// Проблемы и перспективы развития двигателестроения. (сборник докладов Международной научно-технической конференции, Самара, 12-14 сенября 2018). Самара: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева. 2018. С. 261-262.

111. Влияние температуры испытаний на триботехнические свойства карбосилицида титана Ti_3SiC_2 / Севостьянов Н.В., Бурковская Н.П., Болсуновская Т.А., Ефимочкин И.Ю. // Труды ВИАМ. 2019. Т. 80. № 8. С. 36-45.

112. Myhra S., Summers J.W.B., Kisi E.H. Ti_3SiC_2 a layered ceramics exhibiting ultra-low friction // Materials Letters. 1999. V. 39. P. 6-11.

113. El-Raghy T., Blau P., Barsoum M.W. Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti_3SiC_2 // Wear. 2000. V. 238(2). P. 125-130.

114. Sun Z.M., Zhou Y.C., Li S. Tribological Behavior of Ti_3SiC_2 -based Material // Journal of Materials Science & Technology. 2002. V. 18(2). P. 142-145.
115. Ti_3SiC_2 – a self-lubricating ceramic / Zang Y., Ding G.P., Zhou Y.C., Cai B.C. // Materials Letters. 2002. V. 55. P. 282-289.
116. Tribological duality of Ti_3SiC_2 / Souchet A., Fontaine J., Belin M. et al. // Tribology Letters. 2005. V. 18(3). P. 341-352.
117. Tribological properties of Ti_3SiC_2 coupled with different counter faces / Yuanyuan Zhu, Aiguo Zhou, Yiqiu Ji et al. // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 6950-6955.
118. Oxide-film-dependent tribological behaviors of Ti_3SiC_2 / Huang Z., Zhai H., Guan M. et al. // Wear. 2007. V. 262. P. 1079-1085.
119. Friction and wear resistance of Ti_3SiC_2 -SiC composites / Zhang, J.-F., Shi, L., Wang, L.-J., Jiang, W., Chen, L.-D. // Wujì Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials. 2008. V. 23(6). P. 1147-1150.
120. Mechanical performance and oxidation resistance of SiC castables with lamellar Ti_3SiC_2 coatings on SiC aggregates prepared by SPS / Chen, D., Gu, H., Huang, A., Ni, H. // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 791. P. 461-468.
121. Study on the microstructure and the machining performance of Ti_3SiC_2 - TiB_2 -TiC composite ceramic / Tang, X.J., Li, J.S., Zhao, F., Li, Q. // Solid State Phenomena. 2018. V. 281 SSP. P. 426-431.
122. Influence of small amounts of Si and Al on the synthesis of Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering / Dong, H.Y., Zhu, L.W., Tian, X., Bai, Y., Ma, W. // Materials Science Forum. 2015. V. 816. P. 242-248.
123. Low temperature synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 via additional Si through spark plasma sintering / Pourebrahim, A., Baharvandi, H., Foratirad, H., Ehsani, N. // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 789. P. 313-322.
124. Effect of Al addition on low-temperature synthesis of Ti_3SiC_2 powder / Zou, Y., Sun, Z., Tada, S., Hashimoto, H. // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 461(1-2). P. 579-584.
125. A novel functionally graded material in the Ti–Si–C system / Yongming, L., Wei, P., Shuqin, L., Ruigang, W., Jianqiang, L. // Materials Science and Engineering A. 2003. V. 345(1-2). P. 99-105.

126. Microstructure and Mechanical Properties of Composites Obtained by Spark Plasma Sintering of Ti_3SiC_2 -15 vol.%Cu Mixtures / Zhang, R., Chen, B., Liu, F., Zhang, H., Wu, C. // *Materials*. 2022. V. 15(7). P. 2515.
127. Highly conductive wear resistant $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2(\text{TiC}/\text{SiC})$ co-continuous composites via vacuum infiltration process / Yang, D., Zhou, Y., Yan, X., Wang, H., Zhou, X. // *Journal of Advanced Ceramics*. 2020. V. 9(1). P. 83-93.
128. Zhou, Y., Gu, W. Chemical reaction and stability of Ti_3SiC_2 in Cu during high-temperature processing of $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ composites // *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*. 2004. V. 95(1). P. 50-56.
129. Influence of Ti_3SiC_2 content on tribological properties of NiAl matrix self-lubricating composites / Shi, X., Wang, M., Zhai, W., Zhang, Q., Chen, Y. // *Materials and Design*. 2013. V. 45. P. 179-189.
130. Tribological performance of Ni_3Al -15wt% Ti_3SiC_2 composites against Al_2O_3 , Si_3N_4 and WC-6Co from 25 to 800°C / Shi, X., Zhai, W., Wang, M., Qamar ud Din, A., Zhang, Q. // *Wear*. 2013. V. 303(1-2). P. 244-254.
131. Износостойкие керамические титансодержащие материалы / Сергиевич О.А., Колонтаева Т.В., Дятлова Е.М., Супрунчук Е.А. // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2021. Т. 5-6. С. 24-30.
132. П. П. Федоров, Е. Г. Яроцкая Диоксид циркония. Обзор // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021. Т. 23 (2). С. 169-187.
133. Карагедов Г.Р., Ляхов Н.З. Влияние механической активации на спекание оксида алюминия // *Неорганические материалы*. 1997. Т. 33. № 7. С. 817-821.
134. О. В. Лапшина, Е. В. Болдырева, В. В. Болдырев. Роль смешения и диспергирования в механохимическом синтезе (обзор) // *Журнал неорганической химии*. 2021. Т. 66. № 3. С. 402-424.
135. Механохимическое активирование глинозема / А.П. Ильин, Ю.Г. Широков, В.Ю. Прокофьев // *Неорганические материалы*. 1995. Т. 31. № 7. С. 933-936.
136. Porozova S.Ye., Kulmetyeva V.B., Ziganshin I.R. Molding of zirconia-based heat-resistant materials with nanoporosity and microporosity // *Nanomaterials Yearbook-2009. From nanostructures, nanomaterials and nanotechnologies to nanoindustry*. N.Y.: Nova Science Publishers. 2009. P. 145-152.

137. Effect of the mechanical alloying on the Ti_3SiC_2 formation by spark plasma sintering from Ti/Si/C powders / Abderrazak, H., Turki, F., Schoenstein, F., Abdellaoui, M., Jouini, N. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2012. V. 35. P. 163-169.
138. Ф.П. Боуден, Л. Тейлор. Трение и смазка твёрдых тел. - М.: Машгиз.1960. С. 202.
139. F.P. Bowden, P.A. Persson. Deformation heating and Melting of solids in high-speed friction // Proc. Roy. Soc. 1961. V. A260. P. 433-451.
140. G.I. Teilor. The mechanism of plastic deformation of crystals // Proc. Roy. Soc.. 1934. V. A145. P. 362-404.
141. Li, J.-F., Matsuki, T., Watanabe, R. Combustion reaction during mechanical alloying synthesis of Ti_3SiC_2 ceramics from 3Ti/Si/2C powder mixture // Journal of the American Ceramic Society. 2005. V. 88(5). P. 1318-1320.
142. Li, S.-B., Zhai, H.-X. Synthesis and reaction mechanism of Ti_3SiC_2 by mechanical alloying of elemental Ti, Si, and C powders // Journal of the American Ceramic Society. 2005. V. 88(8). P. 2092-2098.
143. Получение высокоплотного карбида бора из СВС-порошка B_4C и механосинтезированного порошка B_4C / Лопатин В.Ю., Еремеева Ж.В., Мякишева Л.В., Лизунов А.И. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы (тезисы докладов VIII Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, посвященной памяти ректора Красноярского государственного технического университета профессора, доктора физико-математических наук Анатолия Михайловича Ставера, Красноярск, 24–25 октября 2019 г). Красноярск: Сибирский федеральный университет. 2019. С. 57-58
144. Анциферов В.Н. Порошковое материаловедение. - Пермь: Изд-во Пермского гос. технического ун-та. 2011. с. 441.
145. Павленко А.П. Подбор состава технологической связки термопластичных шликеров из порошков неорганических материалов // Горная механика и машиностроение. 2016. № 4. С. 62-67.

146. Synthesis and characterization of spark plasma sintered Ti_3SiC_2/Pb composites / Zhang, R., Feng, K., Meng, J., Ren, S., Hai, W. // *Ceramics International*. 2015. V. 41(9). P. 10380-10386.
147. Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide / Sairam, K., Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.Ch., Nanekar, P., Hubli, R.C. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. V. 42. P. 185-192.
148. Thermal-Barrier Coatings for More Efficient Gas-Turbine Engines / Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. // *MRS Bull.* 2012. V. 37. P. 891-898.
149. Кашин Д.С., Стехов П.А. Современные теплозащитные покрытия, полученные методом электронно-лучевого напыления (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2018. Т. 62. № 2. С. 84-90.
150. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials / Suárez M., Fernandez A., Menendez J. L., Torrecillas R., Kessel H.U. *Sintering Applications*. - NY: IntechOpen. 2013. P. 320-338.
151. Spark plasma sintering of a multilayer thermal barrier coating on Inconel 738 superalloy: microstructural development and hot corrosion behavior / A.H. Pakseresht, A.H. Javadi, M. Bahrami, F. Khodabakhshi, A. Simchi // *Ceramics International*. 2016. V. 42(2). P. 2770-2779.
152. А. Гогоци, А.В. Башта. Исследование керамики при внедрении алмазной пирамиды Виккерса // *Проблемы прочности*. 1996. Т. 9. С. 49-54.
153. Б.Г. Лившиц. *Металлография*. - М.: *Металлургия*. 1996. с. 236
154. М. Беккерт, Х. Клемм. *Способы металлографического травления : Справочник*. - М.: *Металлургия*. 1988. с. 292.
155. Sandman B., Agren J. A regular solution model for phase with several components and sublattices, suitable for computer applications // *J. Phys. Chem. Solids*. 1981. V. 42(4). P. 297-301.
156. Hillert M., Staffonsson L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // *Acta Chem. Scand.* 1970. V. 24(10). P. 3618—3626.
157. Harvig H. An extended version of the regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // *Acta Chem. Scand.* 1971. V. 25(9). P. 3199-3204.

158. Barsoum M.W., Brodtkin D., El-Raghy T. Formation and thermal stability of amorphous Ti—Si—C alloys // *Scr. Mater.* 1997. V. 3(5). P. 535-541.
159. The analysis of solubility of carbides, nitrides and carbonitrides in steel by methods of computer thermodynamics. I. Description of thermodynamic properties. Computational method / Popov V.V., Gorbachev I.I. // *Fizika metallov i metallovedenie.* 2004. V. 98(4). P. 11-21.
160. Dumitrescu L.F.S., Hillert M., Sundman B. A Reassessment of Ti—C—N based on a critical-review of available assessments of Ti—N and Ti—C // *Z. Metallkd.* 1999. V. 90(7). P. 534-541.
161. Gröbner J., Lukas H. L., Aldinger F. Thermodynamic calculation of the ternary system Al—Si—C // *CALPHAD.* 1996. V. 20(2). P. 247-254.
162. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // *CALPHAD.* 1991. V. 15(4). P. 317-425.
163. Seifert H.J., Lukas H.L., Petzow G. Thermodynamic optimization of the Ti—Si system // *Z. Metallkd.* 1996. V. 87(1). P. 2-13.
164. Du Y., Schuster J.C. Experimental and thermodynamic investigations in the Ti—Si—C system // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1998. V. 102(9). P. 1185-1188.
165. Du Y., Schuster J.C., Seifert H.J., Aldinger F. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium—silicon—carbon system // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83(1). P. 197-203.
166. Блейкли Д.М. Поверхностная диффузия. - М.: Metallurgy. 1965. с. 60.
167. Гегузин Я.Е., Когановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. - М.: Энергоатомиздат. 1984. с. 124.
168. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. - М.: Машиностроение. 1991. с. 448.
169. Физическое металловедение / Грачев С.В., Бараз В.Р., Богатов А.А., Швейкин В.П. - Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2001. с. 534.
170. Экспериментальные исследования и термодинамические расчеты структурно-фазового состава в системе Ti-Si-C при термообработке / В.В. Попов, И.И. Горбачев, А.Ю. Пасынков, М.Н. Каченюк, О.В. Сомов // *Известия высших*

учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 4. С. 51-59.

171. С. Е. Порозова, А. А. Сметкин, В. Б. Кульметьева Механохимическая активация дисперсных порошков - этап формирования объемных материалов: монография. - Пермь: М-во образования и науки Российской Федерации, Федеральное гос. бюджетное образовательное учреждение высш. проф. образования "Пермский нац. исслед. политехнический ун-т". 2015. С. 130.

172. Ti_3SiC_2 sintesys by Powder Metallurgical method / Ida Kero // Lulea, Sweden. 2007. P. 74

173. Cilev V.G. Structural changes during milling of silicon carbide // Powder Met. and Metal Ceramics. 2003. V. 42. P. 109-113.

174. Effect of Mechanical Activation on Ignition and Combustion of Ti–BN and Ti–SiC–C Blends / Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Neder R.B., Magerl A. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2011. V. 20(3). P. 191-199.

175. Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50-30000$ eV, $Z=1-92$ // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1993. V. 54(2). P. 181-342.

176. Wang R., Ma H., Wei D. Microstructure and morphology of mechanical alloying Ni/SiC compound powder // Special Casting and Nonferrous Alloys. 2015. Iss. 11. P. 102-105.

177. Wei D. Shi S., Li X. Preparation of Cu/SiC mixed powder by high energy ball milling // Special Casting and Nonferrous Alloys. 2015. V. 6. P. 73-77.

178. Оптимизация состава компонентов в композиционном материале из механолегированных гранул системы Cu-Al-O-C и связующего на основе меди / Довыденков В.А., Довыденкова А.В., Ярмолык М.В., Фетисов Г.П. // Технология металлов. 2016. № 12. С. 20-23.

179. Kachenyuk M.N., Gilev V.G., Smetkin A.A. Effect of Mechanical Activation on a Mixture for Synthesizing Titanium Silicon Carbide // Refractories and Industrial Ceramics. 2018. V. 59(3). P. 257–261.

180. Каченюк М.Н., Гилёв В.Г., Сметкин А.А. Исследование влияния механоактивации на смеси для синтеза карбосилицида титана // Новые огнеупоры. 2018. № 5. С. 34-38.
181. Каченюк М.Н., Сметкин А.А. Эволюция структуры композиционных частиц при механоактивации порошковых смесей на основе титана, карбида кремния и углерода // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. С. 111.
182. Каченюк М.Н. Получение композиционного материала на основе Ti_3SiC_2 методом механосинтеза // Вопросы материаловедения. 2008. Т. 54. № 2. С. 210-218.
183. Hashimoto H., Sun Z. M. Tada S. Morphological evolution during reaction sintering of Ti, SiC and C powder blend // Journal of Alloys and Compounds. 2007. V. 441(1-2). P. 174-180.
184. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. - М.: Metallurgy. 1985. с. 246
185. Гегузин Я.Е. Физика спекания. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы. 1984. с. 311.
186. Synthesis and pressureless sintering of Ti_3SiC_2 powder / Panigrahi B.B., Chu M-Ch., Balakrishnan A., Cho S-J. // J. Mater. Res.. 2009. V. 24(2). P. 487-492.
187. Каченюк М.Н., Гилёв В.Г., Сметкин А.А. Влияние механоактивации на смеси для синтеза карбосилицида титана // Новые огнеупоры. 2018. Т. 5(4). С. 34-38.
188. Структура и механические свойства спеченных материалов / М.М. Ристич, В.П. Трефилов, Ю.В. Мильман и др. - Белград: Изд. Сербской академии наук и искусств. 1992. С. 261.
189. Каченюк М.Н. Структура и физико-механические характеристики композиционных материалов на основе Ti_3SiC_2 // Конструкции из композиционных материалов. 2006. № 4. С. 89-95.
190. Каченюк М.Н. Получение и исследование износостойкости композиционного материала на основе карбосилицида титана // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 1. С. 23-27.

191. Каченюк М.Н., Сметкин А.А., Андраковская К.Э. Влияние условий механоактивации и консолидации на формирование композиционного материала Ti_3SiC_2/TiC // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 2. С. 73.
192. Анциферов В.Н., Каченюк М.Н., Сметкин А.А. Закономерности уплотнения и фазообразования в системе Ti-SiC-C при плазменно-искровом спекании // Новые огнеупоры. 2015. № 4. С. 16-19.
193. Структура композиционного материала на основе карбосилицида титана, полученного плазменно-искровым спеканием / С.А. Оглезнева, М.Н. Каченюк, А.А. Сметкин, Т.Л. Талако, А.И. Лецко, А.С. Ясенович // Конструкции из композиционных материалов. 2018. Т. 152. № 4 С. 17-21.
194. Antsiferov V.N., Kachenyuk M.N., Smetkin A.A. Features of compaction and phase formation in the Ti-SiC-C system during plasma-arc sintering // Refractories and Industrial Ceramics. 2015. V. 56(2). P. 168-171.
195. Кульметьева В.Б. Методы получения порошка карбида титана // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 7. С. 23-26.
196. N.C. Ghosh, S.P. Harimkar. Consolidation and synthesis of MAX phases by Spark Plasma Sintering (SPS): A review. In Advances in Science and Technology of $M_{n+1}AX_n$ Phases // Ceramics International. 2013. V. 39. P. 4597-4607.
197. Diffraction study on the thermal stability of $Ti_3SiC_2/TiC/TiSi_2$ composites in vacuum / Pang, W.K., Low, I.M., O'Connor, B.H., Peterson, V.K., Palmquist, J.-P. // AIP Conference Proceedings. 2009. V. 1202. P. 44-48.
198. Lee J.H., Ko S.K., Won C.W. Sintering behavior of Al_2O_3-TiC composite powder prepared by SHS process // Mat. Research Bull. 2001. V. 36. P. 989-996.
199. Li H., Sun J.L., Huang L.P. Effects of ductile cobalt on fracture behavior of Al_2O_3-TiC ceramic // Mater Sci Eng, A. 1997. V. 323. P. 17-20.
200. Evans A. G., Charles E.A. Fracture Toughness Determination by Indentation // J. Am. Ceram. Soc. 1976. V. 59. P. 371-372.
201. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. - М.: Мир. 1988. с. 990.
202. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. - М.: Мир. 1983. с. 354.

203. Вержбицкий Ф.Р. Высокочастотно-термический анализ. - Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та. 1986. с. 240.
204. Electroconductive Alumina–TiC–Ni nanocomposites obtained by spark plasma sintering / Rodriguez-Suarez T., Bartolome J.F., Smirnov A., et al // *Ceram Int.* 2011. V. 37. P. 1631-1636.
205. Получение пористого карбосилицида титана и его жаростойкость / А.А. Сметкин, М.Н. Каченюк, В.Г. Гилёв, Д.С. Вохмянин // *Новые огнеупоры.* 2020. № 1. С. 57-62.
206. Кинетика окисления композиционного материала на основе карбосилицида титана при повышенных температурах / А.А. Сметкин, М.Н. Каченюк, Ю.К. Майорова, Ю.А. Ложкина // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение.* 2017. Т. 19. № 2. С. 80-91.
207. Каченюк М.Н., Кульметьева В.Б., Сметкин А.А. Влияние наноразмерного карбида титана на синтез, структуру и свойства композиционного материала на основе карбосилицида титана // *Новые огнеупоры.* 2020. № 10. С. 46-51.
208. Kachenyuk M.N. Obtaining and investigating wear resistance of a composite material based on titanium carbosilicide // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 2011. V. 52. № 1. P. 96-100.
209. A study of the wear resistance of a TiC–SiC composite ceramic material prepared by spark plasma sintering / M.N. Kachenyuk, O.V. Somov, N.B. Astashina, K.E. Andrakovskaya, N.V. Morozova // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2017. V. 53(5). P. 401-406.
210. Effect of nanosized titanium and silicon carbides on synthesis and consolidation of titanium silicon carbide during spark plasma sintering / V.B. Kulmet'Eva, M.N. Kachenyuk, S.A. Oglezneva, A.A. Smetkin // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2019. V. 558(1). P. 12-19.
211. Preparation and Heat Resistance of Porous Titanium Carbosilicide / A.A. Smetkin, V.G. Gilev, M.N. Kachenyuk, D.S. Vokhmyanin // *Refractories and Industrial Ceramics.* 2020. V. 61(1). P. 55-60.

212. Kachenyuk M.N., Kulmeteva V.B., Smetkin A.A. Influence of Nanosized Titanium Carbide on the Synthesis, Structure, and Properties of a Composite Material Based on Titanium Carbosilicide // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2021. V. 61(5). P. 587-591.
213. Синтез и свойства нанопорошка диоксида титана для получения функциональных материалов / А.А. Гуров, В.И. Карманов, С.Е. Порозова, В.О. Шоков // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2014. Т. 1. № 1. С. 23-29.
214. Спекание материалов из наноразмерного порошка анатаза / А.А. Гуров, Б.П. Мицинов, С.Е. Порозова, А.А. Сметкин // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2017. № 9. С. 28-34.
215. Материалы и защитные покрытия турбинных лопаток – основа эффективности ГТД / А.А. Иноземцев, В.П. Кузнецов, В.П. Лесников, А.С. Коряковцев // *Газотурбинные технологии*. 2005. № 2. С. 36-38.
216. Роль агломератов нанопорошков в формировании структуры и свойств керамических материалов / С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева, Т.Ю. Поздеева, В.О. Шоков // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. № 4. С. 4-13.
217. Nanocrystalline zirconia-yttria system – a Raman study / A. Ghosh, A.K. Suri, M. Pandey, S. Thomas, T.R. Rama Mohan, B.T. Rao // *Materials Letters*. 2006. V. 60 (9-10). P. 1170-1173.
218. S. Diouf, A. Molinari. Densification mechanisms in spark plasma sintering: effect of particle size and pressure // *Powder Technol.* 2012. V. 221. P. 220-227.
219. M.I. Makena et al. Effect of sintering parameters on densification, corrosion and wear behaviour of Ni-50Fe alloy prepared by spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 699. P. 1166-1179.
220. M.R. Stoudt. The Influence of Annealing Temperature and Time on the Formation of δ -Phase in Additively-Manufactured Inconel 625 // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2018. V. 49(7). P. 3028–3037.
221. Mechanical Behavior of Cryomilled Ni Superalloy by Spark Plasma Sintering / Zhang, Z., Han, B., Huang, J. et al // *Metall and Mat Trans A*. 2009. V. 40. P. 2023.

222. R. K. Bordia and H. Camacho-Montes. Sintering: fundamentals and practice // *Ceramics and Composites Processing Methods*. 2012. P. 1-42.
223. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2009. V. 63. P. 127-287.
224. Nano-micro-structured 6–8 % YSZ thermal barrier coatings: a comprehensive review of comparative performance analysis / A. Kumar, J. Moledina, Y. Liu, K. Chen, P. C. Patnaik // *Coatings*. 2021. V. 11(12). P. 1474.
225. S. Bose. Chapter 7 — thermal barrier coatings (TBCs) // *High Temperature Coatings (Second Edition)*. - Butterworth-Heinemann. 2018. P. 199-299.
226. Основные механизмы разрушения керамического слоя теплозащитных покрытий (обзор) / С. А. Будиновский, П. А. Стехов, О. Н. Доронин, Н. И. Артеменко // *Труды ВИАМ*. 2019. Т. 74. № 2. С. 105-112.
227. Two-Stage Production of Multilayer Composites Containing a Heat-Resistant Superalloy and an Oxide Ceramic / S.A. Oglezneva, M.N. Kachenyuk, A.A. Smetkin, V.B. Kul'met'eva // *Russian Engineering Research*. 2021. V. 41(5). P. 460-462.
228. Bond coat composition formed by spark plasma sintering for gradient material with thermal barrier properties / S.A. Oglezneva, M.N. Kachenyuk, A.A. Smetkin, V.B. Kulmetieva // *Tsvetnye Metally*. 2021. Iss. 9. P. 53-59.
229. Functional gradient heat-resistant materials manufactured by spark plasma sintering / S.A. Oglezneva, M.N. Kachenyuk, A.A. Smetkin, V.V. Savich // *Materials Science Forum*. 2021. V. 1037. P. 464-472.
230. Impact of sintering method on certain properties of titanium dioxide nanopowder materials / S.E. Porozova, A.A. Gurov, M.N. Kachenuk, A.A. Smetkin, O.Y. Kamenschikov // *Science of Sintering*. 2017. V. 49(1). P. 99-105.
231. Structure and characteristics of functional powder composite materials obtained by spark plasma sintering / Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Kulmeteva V.B., Ogleznev N.D. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. V. 218(1). P. 12-14.

232. Двухстадийная технология формирования мультислойных материалов "Жаропрочный суперсплав - оксидная керамика" / С.А. Оглезнева, М.Н. Каченюк, А.А. Сметкин, В.Б. Кульметьева // СТИН. 2021. № 2. С. 26-29.
233. Оглезнева С.А., Сметкин А.А., Каченюк М.Н. Формирование в процессе искрового плазменного спекания градиентного материала Инконель 625 с внешним керамическим слоем для теплозащитных покрытий // Конструкции из композиционных материалов. 2020. Вып. 160. № 4. С. 28-31.
234. Гаршин А.П. Керамика для машиностроения. - М.: ООО Научное издательство "Научтехлитиздат". 2003. с. 384.
235. Understanding the fretting wear of Ti_3SiC_2 / Sarkar D., Kumar B.V. Manoj, BasuSarkar B. // J. Eur. Ceram. Soc.. 2006. V. 26(13). P. 2441-2452.
236. Barsoum M.W., T. El-Raghy. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79(7). P. 1953-1956.
237. Оглезнева С.А., Каченюк М.Н., Оглезнев Н.Д. Исследование формирования структуры и свойств материалов в системе "медь-карбосилицид титана" // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 4. С. 60-67.
238. Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Ogleznev N.D. Investigation into the Structure Formation and Properties of Materials in the Copper–Titanium Disilicide System // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2017. V. 58(6). P. 649-655.

Приложение А. ЭКД пресс-формы для изготовления экспериментальных образцов для ускоренных испытаний торцевого уплотнения

Перв. примен.	ПНИПУ 14.574.21.0065.04.01.000 СБ		
Справ. N			
Изм. N дубл.	Взам. инв. N	Подпись и дата	* Размеры для справок
Изм. N подл.	Подпись и дата	Изм. N дубл.	
<p>ПНИПУ 14.574.21.0065.04.01.000 СБ</p> <p>Прессформа на деталь "Кольцо 41x16,8x4"</p> <p>Сборочный чертеж</p>			
Изм. Лист.	N докум.	Подп.	Дата
Разраб.	Елизаров	<i>[Signature]</i>	23.10.15
Провер.	Невровский	<i>[Signature]</i>	24.10.15
Т.Контр.	Невровский	<i>[Signature]</i>	24.10.15
Руковод.	Васин	<i>[Signature]</i>	25.10.15
Н.Контр.	Елизаров	<i>[Signature]</i>	23.10.15
Утв.	Васин	<i>[Signature]</i>	25.10.15
Лит.		Масса	Масшт.
Лист		Листов 1	
ОАО "НПП "Полигон-МТ"			

Приложение В. Акты исследования и ускоренных испытаний экспериментальных образцов из КМ на основе карбосилицида титана. Лабораторный регламент плазменно-искрового спекания



УТВЕРЖДАЮ

Ректор ПНИПУ

А.А.Ташкинов

» 12 2015 г.

АКТ

исследований экспериментальных образцов «Колодка» ПНИПУ 14.574.21.0065.01.02.005 и «Кольцо» ПНИПУ 14.574.21.0065.01.01.007 износостойкого материала на основе карбосилицида титана в соответствии с программой и методиками исследований химических, физико-механических, термических и трибологических свойств износостойкого материала на основе карбосилицида титана

26 ноября 2015 г.

г. Пермь

Комиссия в составе:

председателя	Руководитель проекта, профессор, д.т.н, академик РАН	Анциферов Владимир Никитович
членов комиссии	Начальник управления науки и инноваций, к.т. н. Профессор каф. МТиКМ, д.т.н.	Трушников Дмитрий Николаевич
	Доцент каф. МТиКМ, к.т.н.	Оглезнева Светлана Аркадьевна Сметкин Андрей Алексеевич

назначенная приказом ректора ПНИПУ от 23 ноября 2015 г. № 895/НИЧ, провела оценку соответствия результатов испытаний экспериментальных образцов «Колодка» ПНИПУ 14.574.21.0065.01.02.005 (10 шт.) и «Кольцо» ПНИПУ 14.574.21.0065.01.01.007 (20 шт.) износостойкого материала на основе карбосилицида титана (далее – объекты испытаний) п.4.1 1) и п.4.1. 2) Технического задания Соглашения № 14.574.21.0065 от 27.06.2014 г. (далее ТЗ), проведенных в соответствии с п.3.9 ТЗ и программами и методиками исследований химических, физико-механических, термических и трибологических свойств износостойкого материала на основе карбосилицида титана, разработанными в соответствии с п.3.9 ТЗ. Место проведение испытаний – НЦПМ ПНИПУ.

1. Комиссией установлено

- 1.1. Программа испытаний экспериментальных образцов выполнена полностью.
- 1.2. Состав и комплектность объектов испытаний соответствует документации.
- 1.3. Объекты испытаний выдержали испытания по программе и методикам №№ 0065.2015.03.001.ПМ, 0065.2015.03.002.ПМ, 0065.2015.03.003.ПМ, 0065.2015.03.004.ПМ.
- 1.4. Объекты испытаний выдержали:
 - испытание на воздействие химической коррозии: скорость химической коррозии в охлаждающей жидкости ОЖ-40 течение 30 суток не превышает значение $5 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут);
 - испытание (определение) среднего размера зерна износостойкой фазы: средний размер зерна износостойкой фазы не превышает 10 мкм;
 - испытание на воздействие повышенной температуры: скорость окисления на воздухе при T= 900 °С в течение 10 часов не превышает значение 0,06 г/(м² x с);
 - испытание (определение) коэффициента сухого трения в паре КМ на основе Ti₃SiC₂-КМ на основе Ti₃SiC₂ при нагрузке 0,2-2 МПа и скорости скольжения 0,1-16 м/с: значение коэффициента сухого трения не превышает значение 0,6;
 - испытание на износостойкость: износ элементов пары трения не превышает значение 7×10^{-9} мм износа/мм пути трения;
 - испытание (определение) твердости: значение твердости находится в интервале

5,0-7,0 ГПа.

2. Выводы

Объекты испытаний соответствуют требованиям п.4.1.1) и п.4.1.2) ТЗ.

3. Замечания и рекомендации

Замечаний нет. Износостойкий материал на основе карбосилицида титана рекомендован для дальнейших испытаний.

Приложения:

- протокол испытания по пункту № 4.1.1 программы и методики исследований химических свойств износостойкого материала на основе карбосилицида титана;
- протокол испытания по пункту № 4.1.1 и 4.1.2 программы и методики исследований физико-механических свойств износостойкого материала на основе карбосилицида титана;
- протокол испытания по пункту № 4.1.1 программы и методики исследований термических свойств износостойкого материала на основе карбосилицида титана;
- протокол испытания по пунктам № 4.1.1, 4.1.2 программы и методики исследований трибологических свойств износостойкого материала на основе карбосилицида титана.

председатель	Руководитель проекта, профессор, д.т.н, академик РАН		Анциферов Владимир Никитович
члены комиссии	Начальник управления науки и инноваций, к.т. н. Доцент каф. МТиКМ, к.т.н. Профессор каф. МТиКМ, д.т.н.	  	Трушников Дмитрий Николаевич Сметкин Андрей Алексеевич Оглезнева Светлана Аркадьевна



УТВЕРЖДАЮ

Ректор ПНИПУ

А.А.Ташкинов

«14» июля 2016 г.

АКТИ

проведения ускоренных испытаний

экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала

на основе карбосилицида титана для центробежных насосов

0065.2016.04.001.ПМ

«13» июля 2016 г.

г. Пермь

Комиссия в составе:

председателя	Руководитель проекта, Научный руководитель, д.т.н., Начальник управления науки и инноваций, д.т.н.	Оглезнева Светлана Аркадьевна Трушников Дмитрий Николаевич
членов комиссии	Доцент каф. МТиКМ, к.т.н. Доцент каф. МТиКМ, к.т.н.	Сметкин Андрей Алексеевич Ярмонов Андрей Николаевич

назначенная приказом ректора ПНИПУ от 21 апреля 2016 г. № 339/НИЧ, провела оценку соответствия результатов ускоренных испытаний экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана «Кольцо 51.5» ПНИПУ 14.574.21.0065.05.02.007 (10 шт.) и «Кольцо» ПНИПУ 14.574.21.0065.04.02.007 (10 шт.) (далее – объекты испытаний) п.4.1.3) Технического задания Соглашения № 14.574.21.0065 от 27.06.2014 г. (далее ТЗ), проведенных в соответствии с п.3.15 ТЗ, программами и методиками проведения ускоренных испытаний экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана для центробежных насосов № 0065.2016.04.001.ПМ, разработанными в соответствии с п.3.14 ТЗ. Место проведение испытаний – на базе ФГБОУ ВО «ПНИПУ» (п.4.1-4.1.8 Программы и методики), в АО «Научно-производственное предприятие «Политон-МТ» (п.4.1.9 Программы и методики). Период проведения испытаний – с 11.05.2016 г. по 22.06.2016 г.

1. Комиссией установлено

- 1.1. Программа испытаний экспериментальных образцов выполнена полностью.
- 1.2. Состав и комплектность объектов испытаний соответствует документации.
- 1.3. Объекты испытаний выдержали испытания по программе и методикам № 0065.2016.04.001.ПМ.

2. Выводы

Объекты испытаний соответствуют требованиям п.4.1.3) ТЗ.

3. Замечания и рекомендации

Замечаний нет. Износостойкий материал на основе карбосилицида титана рекомендован для дальнейших испытаний.

Приложения:

- протокол испытания по пункту № 4.1.1 и 4.1.2 программы и методики ускоренных испытаний экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана для центробежных насосов;
- протокол испытания по пункту № 4.1.3 и 4.1.4 программы и методики ускоренных испытаний экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана для центробежных насосов;
- протокол испытания по пункту № 4.1.5 и 4.1.6 программы и методики ускоренных испытаний экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана для центробежных насосов;
- протокол испытания по пункту № 4.1.7 и 4.1.8 программы и методики ускоренных испытаний экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана для центробежных насосов;
- протокол испытания по пункту № 4.1.9 программы и методики ускоренных испытаний экспериментальных образцов деталей пар трения из износостойкого материала на основе карбосилицида титана для центробежных насосов.

председатель	Руководитель проекта, Научный руководитель, д.т.н., Начальник управления науки и инноваций, д.т.н.	Оглезнева Светлана Аркадьевна Трушников Дмитрий Николаевич
члены комиссии	Доцент каф. МТиКМ, к.т.н. Доцент каф. МТиКМ, к.т.н.	Сметкин Андрей Алексеевич Ярмонов Андрей Николаевич

Министерство образования и науки Российской Федерации
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
 УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ПЕРМСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ПНИПУ)

№ госрегистрации
 Инв.№

УТВЕРЖДАЮ
 Ректор ПНИПУ



д-р физ.-мат. наук, профессор

А.А.Ташкинов

декабря 2016 г.

Лабораторный регламент плазменно-искрового спекания
 порошковых материалов системы Ti-SiC-C

ЛТР № 2/01.18

Срок действия регламента до "___" _____ 20__ г.

Соглашение о предоставлении субсидии от «27» июня 2014г. № 14.574.21.0065
 с доп. соглашением №3 от 27.06.2016 г.

Научный руководитель,
 д.т.н

С.А.Оглезнева 20.12.16
 подпись, дата

Пермь 2016

Приложение Г. Акт выпуска и испытания опытной партии узлов торцевого уплотнения

«Утверждаю»



Главный инженер
ООО «МИП «РИТЦ ПМ»
Менькин М.И.
«20» декабря 2018 г.

«Утверждаю»



Директор Научного центра
порошкового материаловедения
ПНИПУ
Оглезнева С.А.
«20» декабря 2018 г.

Акт

выпуска и испытания опытной партии узлов торцевого уплотнения из керамического материала $\text{TiC} - \text{SiC} - \text{Ti}_3\text{SiC}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Настоящий Акт составлен в том, что в ООО «МИП «Реализация инженерно-технических целей порошковой металлургии» изготовлена и испытана опытная партия узлов торцевого уплотнения из керамического материала $\text{TiC} - \text{SiC} - \text{Ti}_3\text{SiC}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ по технологии, разработанной Научным центром порошкового материаловедения ПНИПУ.

Для разработки технологии использован Лабораторный регламент на производство детали «Торцевое уплотнение», патенты № 2639437, 2638866. Технология изготовления включала следующие операции:

- механоактивация порошковой смеси $\text{Ti} - 17 \text{ мас. \% SiC} - 17 \text{ мас. \% C} - 3 \text{ мас. \% Al}_2\text{O}_3$ в планетарной мельнице «САНД» в среде вакуума;
- подготовка и снаряжение двух типоразмеров графитовой оснастки механоактивированной шихтой;
- искровое плазменное спекание колец в среде вакуума (менее 20 Па) при температуре 1350 °С, скорости нагрева 80 °/мин, выдержке 5 мин, механическом давлении 15 МПа;
- алмазная шлифовка колец на плоскошлифовальном станке 3Г71.

Качество изготовленных колец удовлетворяло требованиям технического задания.

Твердость материала составила 17...19 ГПа.

Результаты сравнительных стендовых испытаний торцевого уплотнения на износостойкость и герметичность сопряжения в условиях, моделирующих эксплуатационные нагрузки: износостойкость нового материала составила $1,4 \cdot 10^{-3}$ мкм/м, ресурс работы по отношению к ресурсу колец из карбида кремния марки РКК (ТУ 1915-015-3-2304285-2003) составил 1050 %.

от ООО «МИП «РИТЦ ПМ»

Инженер-исследователь  Калинин К.В.

от НЦПМ ПНИПУ

С.и.с., к.т.н.  Ярмонов А.Н.

Приложение Д. Полученные патенты

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 372 167** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК
B22F 3/14 (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01)
C22C 29/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007141270/02, 06.11.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.11.2007

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2009

(45) Опубликовано: 10.11.2009 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5942055 A, 24.08.1999. RU 2139839 C1,
20.10.1999. RU 2146187 C1, 10.03.2000. US
5640666 A, 17.06.1997. CN 1789202 A,
21.06.2006. CN 1609250 A, 27.04.2005.

Адрес для переписки:

614000, г.Пермь, ул. Советская, 246,
Пермская торгово-промышленная палата

(72) Автор(ы):

Анциферов Владимир Никитович (RU),
Сметкин Андрей Алексеевич (RU),
Каченюк Максим Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Анциферов Владимир Никитович (RU),
Сметкин Андрей Алексеевич (RU),
Каченюк Максим Николаевич (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к получению высокотемпературного композиционного материала на основе карбосилицида титана, титана, кремния, углерода и горячее прессование смеси. Порошковую смесь, содержащую титан, кремний, углерод, или соединения, их содержащие, подвергают

механосинтезу в вакуумированной мельнице при частоте вращения барабана 260-330 об/мин. Горячее прессование проводят при температуре 1350-1450°C, давлении прессования 10-15 МПа, выдержке 0,5-3 часа в вакууме или в атмосфере инертного газа. Способ позволяет получить высокоплотный композиционный материал с высоким содержанием карбосилицида. 1 з.п. ф-лы.

RU 2 372 167 C2

RU 2 372 167 C2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 460 706** (13) **C2**(51) МПК
C04B 35/565 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010129646/03, 15.07.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.07.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.07.2010

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2012 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 10.09.2012 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5882561 А, 16.03.1999. RU 2372167 С1,
10.11.2009. ГРИБОВСКИЙ П.О. Горачев
литые керамические изделия. - М.:
Госнефтегазт, 1956, с.31. RU 2076065 С1,
27.03.1997. RU 2341839 С1, 20.12.2008. JP
2006001829 А, 05.01.2006.

Адрес для переписки:

614013, г.Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6,
ПГУ, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Алиферов Владимир Николаевич (RU),
Новиков Роман Сергеевич (RU),
Каченюк Максим Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Пермский государственный
технический университет" (RU)

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 410 197** (13) **C1**(51) МПК
B22F 3/14 (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01)
C22C 29/18 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
АГЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

2) Заявка: 2009139530/02, 26.10.2009

(72) Автор(ы):
Алиферов Владимир Николаевич (RU),
Каченюк Максим Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Пермский государственный
технический университет" (RU)

RU 2 4 6 0 7 0 6 C 2

RU 2 4 1 0 1 9 7 C 1

RU 2 4 6 0 7 0 6 C 2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ

КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству
керамических составов на основе
карбосилицида титана, может быть
использовано в машиностроительной и
горнодобывающей промышленности, в
инструментальном и ремонтном производствах
для получения износостойких покрытий
деталей узлов трения. Способ получения
порошковой композиции на основе
карбосилицида титана включает получение
порошковой смеси, состоящей из титана,
карбида кремния и графита, взятого в мольном
соотношении 3:1,25:0,75, механически в

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ

ЗОСИЛИЦИДА ТИТАНА

реферат:

Изобретение относится к порошковой
порошковой композиции на основе
карбосилицида титана. Может
использоваться для изготовления
деталей износостойких агрегатов,
подверженных воздействию
высоких температур и агрессивных
сред. Способ получения порошковой
композиции на основе карбосилицида
титана без нежелательных
примесей, 3 пр.энергетической, нефтесодержащей и
газодобывающей промышленности, в
машиностроении. Порошковую смесь,
состоящую из титана, карбида кремния,
углерода и 3-7 мас.% наноразмерного оксида
алюминия, подвергают мелкодисперсному
вакуумированной меланже, после чего
продвигают холодное прессование и горячее
прессование при 5-15 МПа.

RU 2 4 6 0 7 0 6 C 2



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015128393, 13.07.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.07.2015

Дата регистрации:
09.02.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.07.2015

(43) Дата публикации заявки: 16.01.2017 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 09.02.2017 Бюл. № 4

Адрес для переписки:

614990, Пермский край, г. Пермь-ГСП,
Комсомольский пр.-кт, 29, Пермский
национальный исследовательский
политехнический университет, отдел правовой
охраны РИД

(19) **RU** (11)

2 610 380 (13) **C2**

(51) МПК

B22F 3/14 (2006.01)

C22C 29/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C04B 35/645 (2006.01)

(72) Автор(ы):

Ащферов Владимир Никитович (RU),

Качешок Максим Николаевич (RU),

Сомов Олег Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Пермский национальный
исследовательский политехнический
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2410197 С1, 27.01.2011, RU

2372167 С2, 10.12.2009, RU 2421534 С1,

20.06.2011, CN 102206079 А, 05.10.2011, CN

102659106 А, 12.09.2012, EP 2676946 А1,

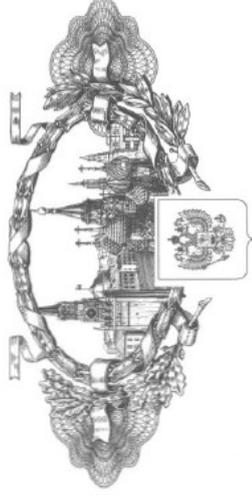
25.12.2013.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению композиционного материала на основе карбосилицида титана. Способ включает приготвление порошковой смеси, состоящей из порошков титана, карбида кремния и графита и нанопорошка оксида алюминия, механосинтез порошковой смеси и холодное прессование смеси. Используют порошок титана с размером частиц 100-300 мкм, порошок карбида кремния с

размером частиц 10-100 мкм и порошок графита с размером частиц 1-10 мкм. Холодное прессование смеси проводят при давлении 300 МПа, а после холодного прессования проводят плазменно-вакуумное спекание при температуре 1300-1500°С и давлении 30 МПа. Обеспечивается снижение содержания примесей карбидов и силицидов титана, снижение пористости материала. 2 з.п. ф-лы, 2 ил., 1 пр.



ИЗМЕНЕНИЕ

В ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2610380

Государственная регистрация предоставления права
использования по договору

Вид договора: лицензионный

Дата и номер государственной регистрации предоставления права использования по договору: 30.11.2018 № Р/0277859

Лицо(а), предоставляющее(е) право использования: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет" (RU)

Лицо(а), которому(ым) предоставлено право использования: Общество с ограниченной ответственностью "Масло инновационное предприятие "Реализация инженерно-технических целей порошковой металлургии" (RU) продолжение см. на обороте

Занесен в Государственный реестр изобретений Российской Федерации
30 ноября 2018 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Релева Г.П. Ислюв



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11) **2 639 437**⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
F16J 15/34 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
F16J 15/34 (2017.08)

(21)(22) Заявка: 2017102874, 15.06.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.06.2016

Дата регистрации:
21.12.2017

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 15.06.2016

(45) Опубликовано: 21.12.2017 Бюл. № 36

Адрес для переписки:
614990, Пермский край, г. Пермь,
Комсомольский пр. вт. 29, Пермский
национальный исследовательский
политехнический университет, отдел правовой
охраны РИД

(72) Автор(ы):
Качепюк Максим Николаевич (RU),
Оглезева Светлана Аркадьевна (RU),
Сомов Олег Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Пермский национальный
исследовательский политехнический
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2531486 C1, 20.10.2014. RU
2169640 C1, 27.06.2001. DE 202007016868 U1,
14.02.2008. US 5626908 A1, 06.05.1997. DE
202006006425 U1, 29.06.2006.

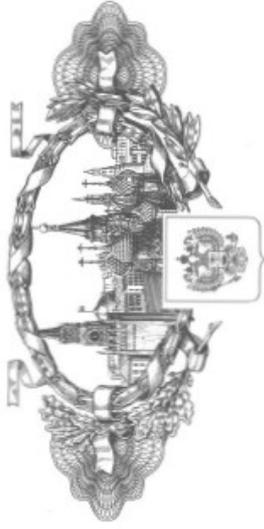
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЬЦА СКОЛЬЖЕНИЯ ТОРЦЕВОГО УПЛОТНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения кольца скольжения торцевого уплотнения вращающихся валов насосов. Кольцо скольжения торцевого уплотнения получают методом плазменно-искрового спекания порошкового композиционного материала на основе титана, карбида кремния и графита, включающем при оттовлении порошковой смеси в соотношении ее компонентов: 50 мас. % Ti, 35 мас. % SiC, 15 мас. % C, предварительно механически активированно

порошковой смеси в планетарной мельнице в прерывистом режиме в течение 180 мин при частоте вращения барабана 240-280 об/мин, проведение процесса плазменно-искрового спекания порошковой смеси в вакууме при температуре 1300-1400°С, давлении 15-25 МПа и выдержке 3-10 мин. Изобретение обеспечивает улучшение качества поверхности кольца скольжения торцевого уплотнения.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ИЗМЕНЕНИЕ

В ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2639437

Государственная регистрация предоставления права
использования по договору

Вид договора: лицензионный

Дата и номер государственной регистрации предоставления права использования по договору: 30.11.2018 № РД0277859

Лицо(а), предоставляющее(ют) право использования: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет" (RU)

Лицо(а), которому(ым) предоставлено право использования: Общество с ограниченной ответственностью "Малое инновационное предприятие "Реализация инженерно-технических целей порошковой металлургии" (RU) продолжение см. на обороте

Запись внесена в Государственный реестр изобретений Российской Федерации
30 ноября 2018 г.

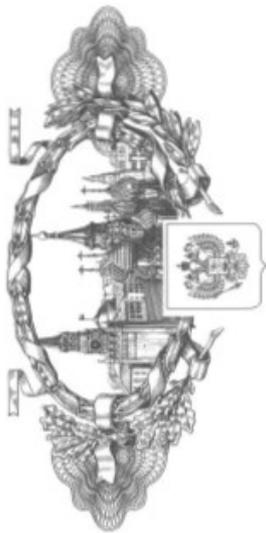
Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Гелеван Г.П. Нелто



RU 2639437 C1

RU 2639437 C1



ИЗМЕНЕНИЕ

В ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2638866

Государственная регистрация предоставления права использования по договору

Вид договора: лицензионный

Дата и номер государственной регистрации предоставления права использования по договору: 30.11.2018 № P(0277859

Лицо(а), предоставляющее(е) право использования: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет" (RU)

Лицо(а), которому(ым) предоставлено право использования: Общество с ограниченной ответственностью "Малое инновационное предприятие "Реализация инженерно-технических целей порошковой металлургии" (RU) продолжение см. на обороте

Запись внесена в Государственный реестр изобретений Российской Федерации 30 ноября 2018 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Исаев



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(19) RU (11) 2 638 866 (13) C1

(51) МПК
B22F 3/14 (2006.01)
B22F 3/05 (2006.01)
C22C 29/02 (2006.01)
C22C 29/18 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016123591, 15.06.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 15.06.2016

Дата регистрации: 18.12.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.06.2016

(45) Опубликовано: 18.12.2017 Бюл. № 35

Адрес для переписки:

614990, Пермский край, г. Пермь-ГСП, Комсомольский пр.кт. 29, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, отдел правовой охраны РИД

(72) Автор(ы):

Каченюк Максим Николаевич (RU),
Оглезнева Светлана Аркадьевна (RU),
Сомов Олег Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2460706 C2, 10.09.2012. RU 2410197 C1, 27.01.2011. RU 2372167 C2, 10.11.2009. US 20120063943 A1, 15.03.2012.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОРОШКОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ КРЕМНИЯ И ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению композиционного материала на основе карбидов кремния и титана, включающий приготовление порошковой смеси, состоящей из титана, карбида кремния и графита, и механическую активацию порошковой смеси. Порошковая смесь содержит 66 мас. % Ti, 17 мас. % SiC и 17 мас. % C. Механическую активацию порошковой смеси ведут в планетарной мельнице при частоте вращения 1

барбана 240-320 об/мин в прерывистом режиме в течение 180 мин, а затем проводят плазменно-искровое спекание механически активированной порошковой смеси в вакууме при 1350-1450°C, давлении 15-30 МПа, выдержке 5-8 мин с последующим постепенным охлаждением в течение 1 ч. Обеспечивается регулирование содержания фаз в композиционном материале. 1 пр.

RU 2 638 866 C 1

RU 2 638 866 C 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(19) **RU** (11) **2 766 404**⁽¹³⁾ **C1**(51) МПК
C23C 24/08 (2006.01)
B22F 7/02 (2006.01)
B22F 3/105 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C23C 24/08 (2021.08); *B22F 7/02* (2021.08); *B22F 3/105* (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021123634, 05.08.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.08.2021Дата регистрации:
15.03.2022Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 05.08.2021

(45) Опубликовано: 15.03.2022 Бюл. № 8

Адрес для переписки:
614990, Пермский край, г. Пермь,
Комсомольский пр-кт, 29, Пермский
национальный исследовательский
политехнический университет, отдел
инноваций(72) Автор(ы):
Оглезнева Светлана Аркадьевна (RU),
Каченюк Максим Николаевич (RU),
Кульметьева Валентина Борисовна (RU),
Порозова Светлана Евгеньевна (RU),
Сметкин Андрей Алексеевич (RU)(73) Патентообладатель(и):
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Пермский национальный
исследовательский политехнический
университет" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2375499 C2, 10.12.2009. RU
2646304 C2, 02.03.2018. RU 2423550 C1,
10.07.2011. EA 31995 B1, 29.03.2019. CN
204875186 U, 16.12.2015. CN 106283456 A,
04.01.2017.

(54) МНОГОСЛОЙНОЕ ТЕПЛОЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ДЕТАЛЯХ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области порошковой металлургии, а именно к многослойным композиционным покрытиям на основе металлических и керамических порошков, и может быть использовано для защиты от термических воздействий деталей из жаропрочных сплавов. Многослойное теплозащитное покрытие на деталях из жаропрочных сплавов включает связующий слой из сплава MeCrAlY, где Me - Ni и/или Co, композиционные слои и керамический слой. Композиционные слои содержат сплав MeCrAlY, где Me - Ni и/или Co, и последовательно дополнительно содержат нанопорошок диоксида циркония, стабилизированного 8 мас. % оксида

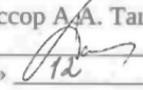
иттрия, в количестве 14-18 мас. % и 28-32 мас. %. Керамический слой состоит из диоксида циркония, стабилизированного 8 мас. % оксида иттрия, в виде нанопорошка. Упомянутые слои нанесены из порошковой шихты с утряской, с дальнейшим уплотнением и спеканием многослойного покрытия методом искрового плазменного спекания при температуре 1030-1070°C. Обеспечивается получение многослойного покрытия без изменения фазового состава внешнего керамического слоя и проведение спекания многослойного покрытия в одну стадию за короткое время рабочего цикла и при относительно невысокой температуре. 3 ил.

RU 2 766 404 C1

RU 2 766 404 C1

**Приложение Е. Акт внедрения в учебный процесс результатов исследований,
изложенных в диссертации**

УТВЕРЖДАЮ
И.о. ректора ФГАОУ ВО ПНИПУ
Доктор физико-математических наук,
профессор А.А. Ташкинов

«26»  2022

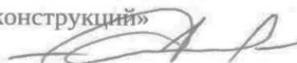
АКТ

Об использовании результатов диссертационной работы Каченюка М.Н. «Формирование структуры и свойств керамических материалов на основе соединений титана, циркония, кремния при консолидации искровым плазменным спеканием», представлено на соискание учёной степени доктора технических наук, в учебном процессе ФГАОУ ВО ПНИПУ

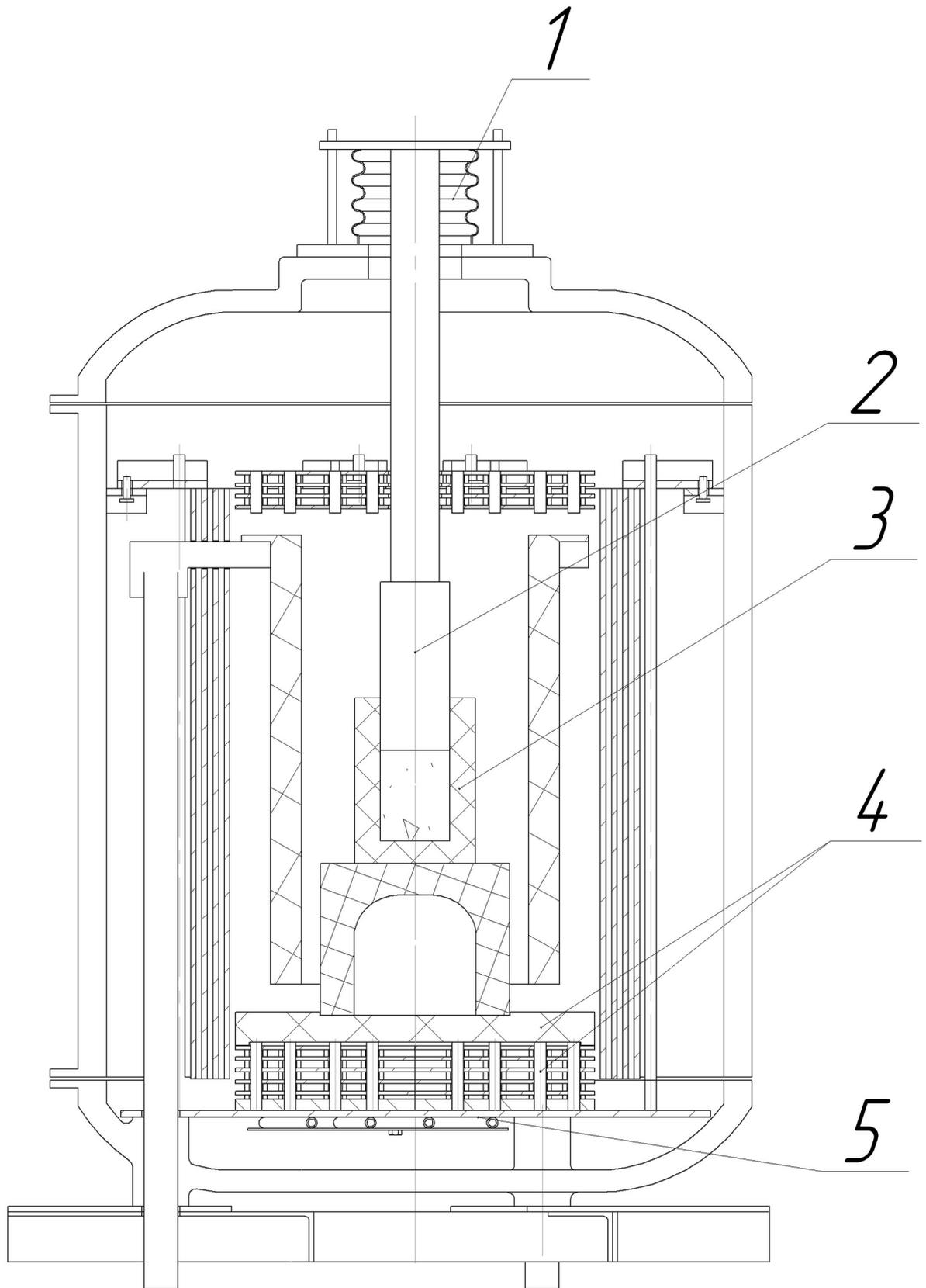
Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс подготовки бакалавров на кафедре «Механика композиционных материалов и конструкций» аэрокосмического факультета по направлению подготовки 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов, дисциплины – «Процессы и технологии получения порошковых материалов», «Теория и технологии нанесения покрытий» и выполнении ВКР, а также магистров по направлению подготовки 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов, дисциплина – «Перспективные композиционные и керамические материалы», при проведении лекционных и лабораторных работ по изучению вопросов проектирования изделий, получения материалов методами порошковой металлургии, исследования их структуры и свойств.

Акт выдан для представления в диссертационный совет Д ПНИПУ.05.16 по специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы.

И.о. заведующего кафедрой
«Механика композиционных материалов и конструкций»
кандидат технических наук, доцент



/Писарев П.В./

Приложение Ж. Схема рабочей камеры установки горячего прессования

1 – вакуумный силовой ввод; 2 – верхний пуансон; 3 – пресс-форма; 4 – теплоизолирующая силовая конструкция; 5 – опорная пластина.

Приложение 3. Чертёж графитового нагревателя

