

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Пермь 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный консультант: **Оглезнева Светлана Аркадьевна**,
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Амосов Александр Петрович**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», заведующий кафедрой
Буякова Светлана Петровна, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук», заместитель директора
Еремеева Жанна Владимировна, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Защита состоится «28» февраля 2023 года в 15.00 ч на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.16 по адресу 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 423.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (сайт <http://pstu.ru>)

Автореферат разослан «30» декабря 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д ПНИПУ.05.16, канд. техн. наук

Кульметьева В.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, термомоциклические и климатические испытания.
6. 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 $Ti - SiC - C$ при механоактивации (МА), заключающийся в протекании экзотермической лавинообразной реакции при превышении порогового значения энергонасыщенности в 555 Дж/кг и длительности МА в 2 ч; установлена последовательность реакций синтеза карбосилицида и карбида титана при МА; показана необходимость МА для синтеза карбосилицида титана, а также каталитическое действие оксидов алюминия и циркония на синтез карбосилицида титана.
3. На основе структурно-фазового анализа и кинетики уплотнения, определен механизм формирования структуры при искровом плазменном спекании системы « $Ti - SiC - C$ », включающий стадии формирования межчастичных контактов; диффузионное взаимодействие титана, кремния и углерода; полиморфное превращение кристаллической решетки титана; реакции образования карбосилицида титана. Показано каталитическое влияние оксида алюминия в количестве 3-7 мас. % при температуре 1400 °С на синтез карбосилицида титана через образование силицидов титана.
4. Получены экспериментальные закономерности формирования фаз в системе « $Ti - SiC - C$ » при различных видах консолидации, позволяющие прогнозировать фазовый состав материала от параметров синтеза. Установлено, что формирование аналогичных фазовых составов при ИПС происходит на 100 градусов ниже, чем при ГП, что связано с высокой скоростью нагрева и воздействием локальных температур прямого нагрева при ИПС. 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 эле-

ментов структуры нестехиометрического состава.

6. На основе установленных закономерностей разработана серия новых композиционных материалов «Ti – SiC – C», полученных методом ИПС, обладающих повышенной износостойкостью до 30 раз по сравнению с карбидом титана за счет высокой плотности, формирования карбидов и слоистых квазипластичных ламеллярных фаз, подавления синтеза силицидов по границам зерен.

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 титана 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 реакцион-

ного 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 сложноорганизованной поровой структурой, обладающих функциональными свойствами шумогашения и защиты от катастрофических разрушений газотурбинных двигателей» № 2.1.2/341, гос. задание Минобрнауки России № FSNM-2020-0026.

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, выполнен глубокий анализ связей между структурой и свойствами композиционных материалов.

Степень достоверности обеспечивается применением современных стандартизованных методов исследований, 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 элект-

троимпульсные 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 материалы. 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.

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 наименований, приложений. Работа изложена на 283 страницах машинописного текста, содержит 142 рисунка и 30 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, приведены основные результаты, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе приведен анализ современного состояния вопросов получения керамических соединений на основе титана, кремния и циркония. Рассмотрены свойства исследуемых соединений, классификация методов получения керамических материалов. Подробно рассмотрены публикации, посвященные применению механоактивации и искрового плазменного спекания для консолидации керамических и градиентных многокомпонентных материалов. Показано, что структура и свойства новых материалов определяются не только их химическим и фазовым составом, но и технологией их производства. Закономерности консолидации и образования структуры этих соединений при искровом плазменном спекании исследованы не в полной мере. Термодинамические расчеты фазовых состояний в системе «титан-кремний-углерод» учитывают температуру, но не учитывают дли-

тельность воздействия температуры, давление, роль контактной поверхности при синтезе. На основе анализа публикаций сформулирована постановка задачи.

Во второй главе приведены характеристики применяемых для экспериментальных исследований материалов, а также описание используемого технологического и исследовательского оборудования, представлены методики проведения и обработки результатов экспериментов.

Для теоретического расчёта фазовых равновесий применялся метод поиска локальных минимумов энергии Гиббса методом нелинейного программирования, расчёт энергии Гиббса систем различного фазового состава осуществляли CALPHAD-методом.

Для изготовления материалов использованы порошки титана ТПП-7 (ТУ 14-22-57-92), порошок механоактивированной титановой губки ТГ-100 (ГОСТ 17746-96), 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 1.

Таблица 1 – 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

Технология изготовления включала смешивание или механоактивацию порошков с последующей консолидацией путем спекания в вакууме, горячего прессования или искрового плазменного спекания.

Для механоактивации порошковых смесей применяли планетарную мельницу «САНД» с вакуумируемыми титановыми кюветами (частота вращения барабана до 360 мин⁻¹, отношение частот вращения кювет и барабана -2,7). Энергонасыщенность МА, которую рассчитывали как энергонасыщенность (удельная массовая внутренняя энергия), передаваемую материалу в результате воздействия мельющих шаров, составляла 408-917 Дж/кг. Спекание проводили в печи СНВЭ-1.3.1/16-И в вакууме, при температурах 1200 – 1500 °С. Горячее прессование порошковых материалов проводили в установке горячего прессования УГП-02, спроектированной и изготовленной в Научном центре порошкового материаловедения им. академика Анциферова В.Н. ПНИПУ. Параметры ГП: давление 15-30 МПа, температура 1200 — 1500 °С, время выдержки на температуре 1 ч. Для искрового плазменного спекания использовали установку SPS-1050b (Dr. Sinter, Япония), обеспечивающую нагрев со скоростью до 100 град/мин за счёт пропуска импульсного постоянного тока частотой 15 кГц, напряжением до 12 В, силой тока до 5000 А. Использовались температуры спекания 1200 — 1500 °С, дав-

ления 15 — 30 МПа, время выдержки на температуре 1 — 25 мин.

Для исследования порошков, применяемых при синтезе керамических соединений использовались ситовый анализ (ГОСТ 18318-94), оптическая и электронная микроскопия, метод БЭТ определения удельной поверхности (ГОСТ 23401-90).

Исследование кинетики консолидации и фазообразования проводили при помощи термомеханического анализатора Setsys Evolution 24 (Франция), в атмосфере аргона при скорости нагрева 10 град/мин.

Плотность композиционных материалов определяли в соответствии с ГОСТ 18898-89.

Фазовый состав полученных материалов определяли при помощи рентгеноструктурного анализа на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в Cu K_α – излучении, расчёт количественного состава проводили в программе PowderCell. Идентификация фазового состава была выполнена по справочным таблицам и картотеке Международного центра дифрактометрических измерений.

Твёрдость материалов по Виккерсу измеряли на приборе ТП-7Р (ГОСТ 2999-75). Микротвёрдость (HV) измеряли на ПМТ-3 при нагрузке 0,2-0,5 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76, погрешность измерений 10 %.

Микроструктуру и количественные характеристики микроструктуры порошковых материалов изучали металлографическим методом при увеличении 100 - 1000 на микроскопе AxioVert (Carl Zeiss) с системой цифровой обработки изображения «AxioVision», электронных сканирующих микроскопах Ultra 55 (Carl Zeiss), совмещённом с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy 350, Tescan Vega 3 SEM (Tescan), совмещённом с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 (Oxford Instruments) на полированных и травленых шлифах, а также в изломах.

Рамановские спектры (спектры комбинационного рассеяния) образцов получали на многофункциональном дисперсионном спектрометре комбинационного рассеяния света «Senterra», длина волны возбуждающего лазера составляла 532 нм.

Механические характеристики полученных материалов определяли на испытательной машине Instron 5885, прочность при сжатии по ГОСТ 473.6-81, прочность при изгибе по ГОСТ 473.8-81, износостойкость - на машине трения СМЦ-2 при сухом трении по схеме «диск-колодка» при давлении 1-2 МПа.

Ресурсные ускоренные стендовые испытания проводили на стенде УНУ «Климат» при температуре $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

Теплопроводность измеряли на приборе ИТ-400-λ в интервале температур 100-400 $^\circ\text{C}$ (ГОСТ 7076-99).

Жаростойкость определяли по ГОСТ 6130-71 при температурах 1000-1200 $^\circ\text{C}$.

Получение математических зависимостей осуществлялось на основе теории планирования эксперимента и методов регрессионного анализа.

Средние значения всех измеряемых величин определяли по результатам не менее 3-5 испытаний образцов и рассчитывали доверительный интервал.

Третья глава посвящена моделированию термодинамического состояния системы Ti-Si-C. 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 рис. 1, 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 сечениям фазовых диаграмм (рис.1), 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 . Подробные расчёты содержания фаз Ti_3SiC_2 , TiC и $TiSi_2$ представлены на рис. 2.

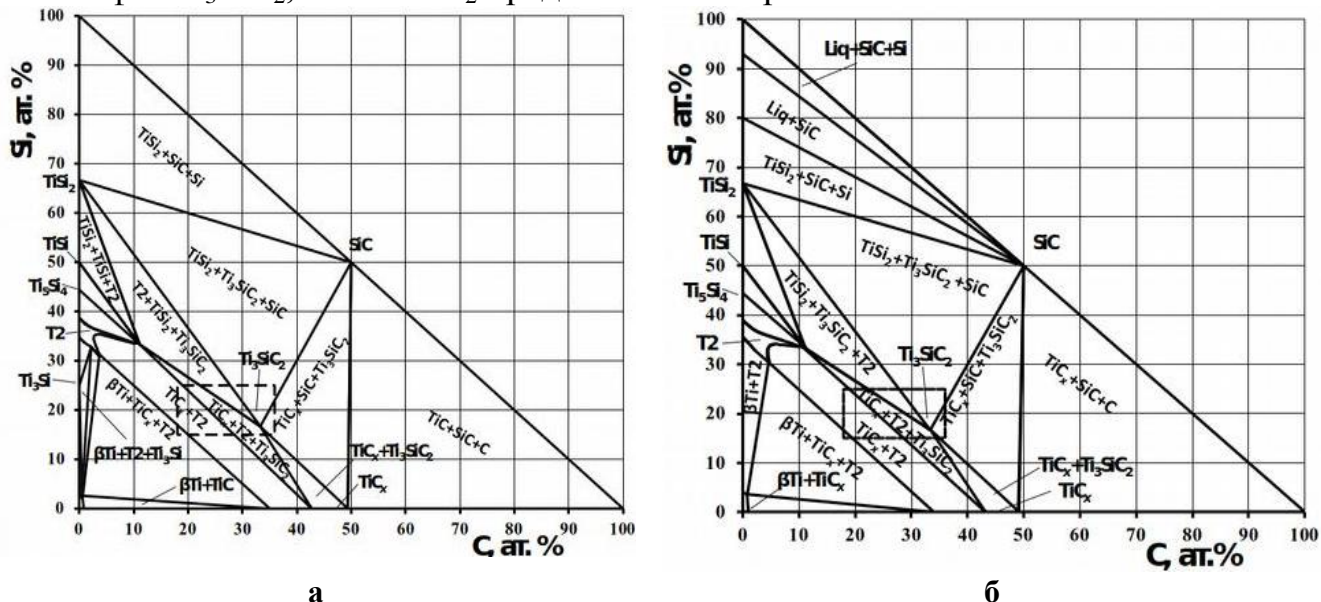


Рисунок 1 – Расчетные фазовые диаграммы системы Ti-Si-C при 1100 (а) и 1400 °C (б)

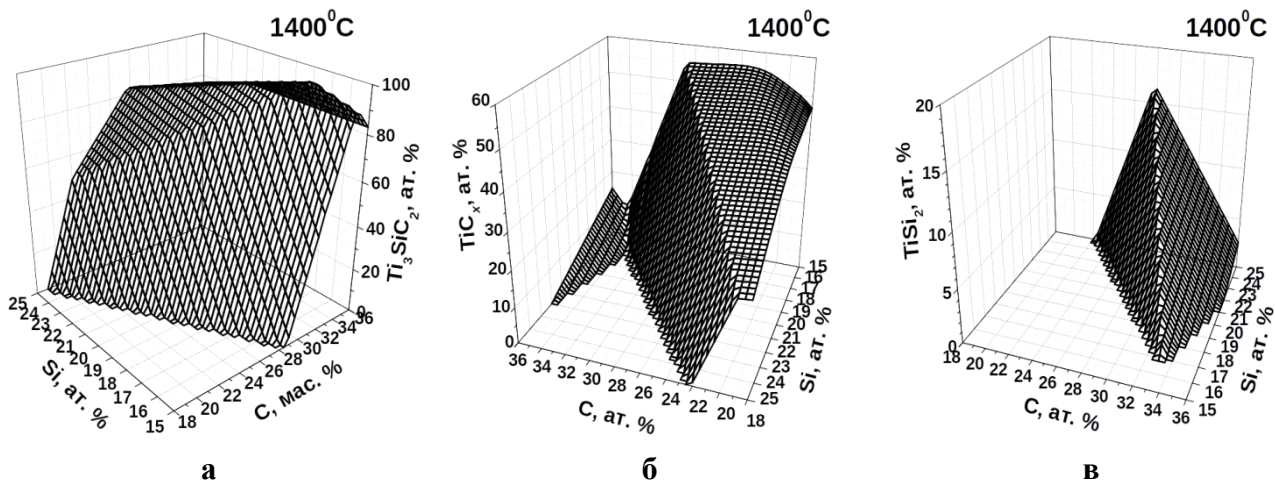


Рисунок 2 - Моделирование содержания фаз Ti_3SiC_2 (а), TiC (б) и $TiSi_2$ (в) при различном составе исходной системы при температуре 1400 °C

По сечениям фазовых диаграмм (рис. 1) и зависимости доли Ti_3SiC_2 от состава системы (рис. 2) 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.

Кубический карбид титана TiC_x обладает широкой областью гомогенности и его состав значительно изменяется при изменении содержания Ti и C. Наиболее далёким от стехиометрического состава этот карбид становится в равновесии с 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 °С и ~0.77 для 1400 °С. 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 и ~0.96 для 1400 °С.

Кроме стехиометрии TiC_x в исследованном диапазоне составов также может изменяться соотношение элементов в фазе $Ti_5Si_3C_x$. Больше всего титана (~65 ат. %) и меньше всего углерода – ~ от 3.7 при 1100 °С до 4,6 ат. % при 1400°С 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°С и ~55.8 при 1400 °С, а углерода возрастает до ~ 10.6 ат. % при 1100 °С и ~ 10.8 ат. % при 1400 °С. Это соотношение остаётся постоянным в трёхфазной области (T2+ $TiC_x+Ti_3SiC_2$) и ещё раз изменяется в том же направлении при переходе через двухфазную область (T2+ Ti_3SiC_2) к трёхфазной (T2+ $TiSi_2+Ti_3SiC_2$), в которой составляет ~55.6 ат. % Ti, и ~ 11.1 ат. % C для всех температур.

Четвёртая глава посвящена исследованию влияния механоактивации (МА) на синтез и формирование структуры порошковых материалов системы Ti-Si-C.

На начальном этапе МА (до 1 ч) удельная поверхность резко увеличивается до 10 – 12 м²/г, так как происходит измельчение компонентов шихты. С увеличением продолжительности МА удельная поверхность порошковой композиции уменьшается в связи с конгломерированием и образованием композиционных частиц.

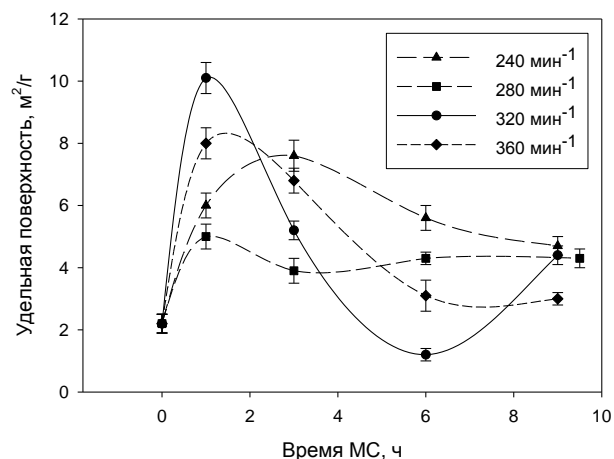
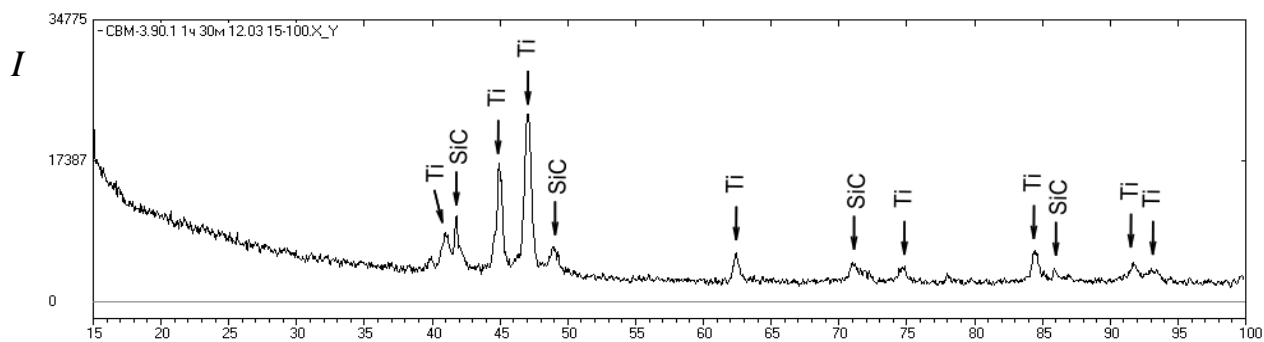
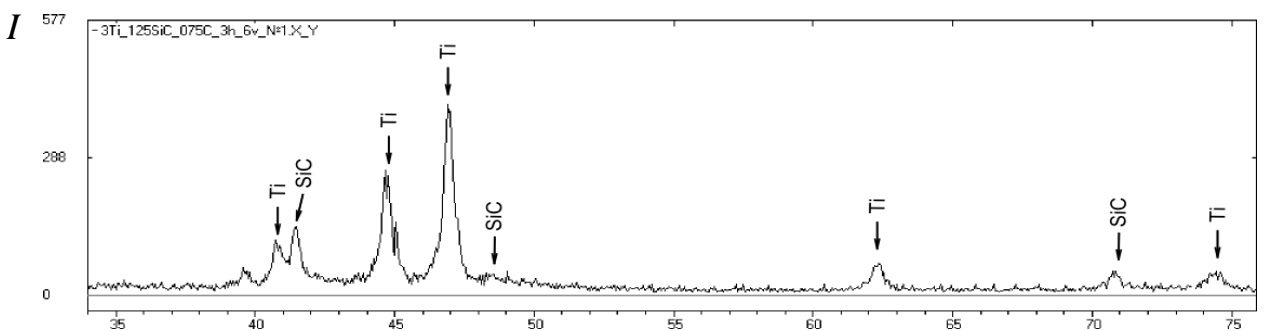


Рисунок 3 – Влияние энергонапряжённости (на основе титана ТПП-7) на изменение удельной поверхности шихты при МА

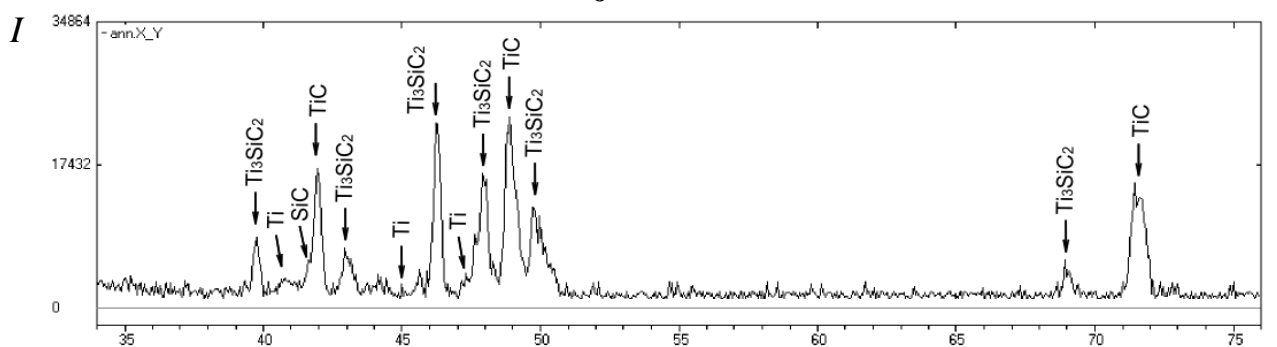
Процесс измельчения и образования композиционных частиц ускоряется при увеличении скорости вращения барабана мельницы: максимум удельной поверхности сдвигается в сторону уменьшения времени механоактивации (рис. 3). Измерение температуры кювет при МА показало, что в интервале времени 2 – 3 часа между компонентами происходит кратковременная экзотермическая реакция, в результате которой образуются карбид и карбосилицид титана. Образование соединений подтверждается РФА (рис. 4).



а



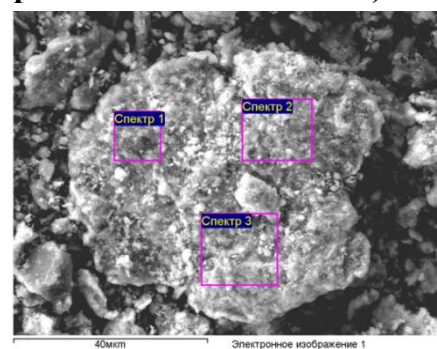
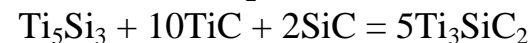
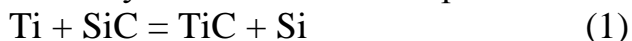
б



в

Рисунок 4 - Рентгенограммы порошкового материала $3\text{Ti} + 1,25\text{SiC} + 0,75\text{C}$ после МА: а) 1,5 ч, $\nu=320 \text{ мин}^{-1}$; б) 3 ч, $\nu=240 \text{ мин}^{-1}$; в) 3 ч, $\nu=320 \text{ мин}^{-1}$ (ось ординат – интенсивность)

На основании полнопрофильного анализа соотношения интенсивностей рефлексов титана и карбида кремния, глубины проникновения рентгеновского излучения и энергодисперсионного анализа установлен механизм синтеза: на ранних стадиях МА смеси частицы пористого порошка титана покрываются слоем частиц карбида кремния, затем частицы титана агломерируются, уплотняются, частицы SiC внедряются внутрь агломератов из титана и происходит образование композиционных частиц (рис. 5). Механизм включает следующие химические реакции:



№	Содерж. 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 5 – СЭМ-изображение и элементный состав композиционных частиц $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+0,75\text{C}$ (МА 3 ч, $\nu=320 \text{ мин}^{-1}$)

Полученные результаты коррелируют с данными других исследователей. Состав конгломератов частиц соответствует заданному. Образование карбосилицида титана начинается при энергонасыщенности 555 кДж/кг в интервале 2-3 часов МА. После превышения оптимальных значений продолжительности и энергонасыщенности МА содержание Ti_3SiC_2 начинает снижаться, а доля TiC расти. Слишком интенсивный подвод энергии в совокупности с теплом экзотермических реакций 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.

Введение в порошковый состав ультрадисперсных порошков оксидов алюминия или циркония в количестве 5 — 10 мас. % существенно не изменяет кинетику

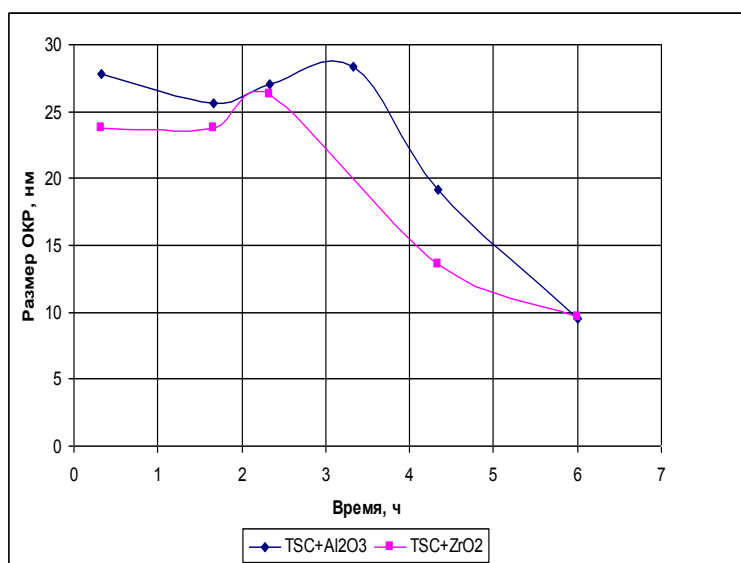


Рисунок 6 - Изменение размеров ОКР при механоактивации шихты $Ti+1,25SiC+C+ Al_2O_3/ ZrO_2$

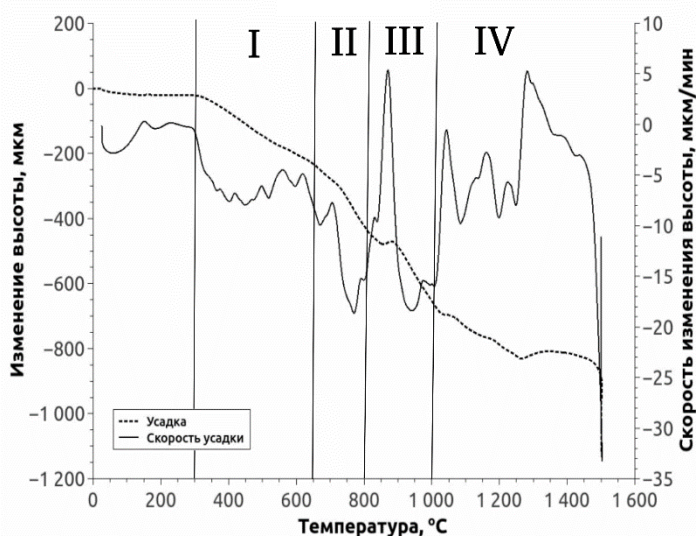


Рисунок 7 – Зависимость усадки и скорости усадки от температуры при спекании смеси T17SC

измельчения шихты, однако препятствует ее конгломерированию (оксид циркония в большей степени, чем оксид алюминия) и измельчает ОКР, рис. 6. Механизм образования композиционных частиц при МА такой же, как и в композициях без оксидов.

В пятой главе представлены результаты исследования влияния условий синтеза и консолидации на фазовый состав, структуру и свойства композиционного материала на основе карбосилицида титана.

Исследование кинетики консолидации при спекании в сопоставлении с фазовым составом позволило идентифицировать процессы, протекающие при реакционном спекании МА шихты $Ti-SiC-C$, рис. 7,8, табл. 1. Скорость усадки достигает существенных значений 0,225 %/мин при 775 и 950 °C и максимальна (0,425 %/мин) при 1500 °C. 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, рис. 7.

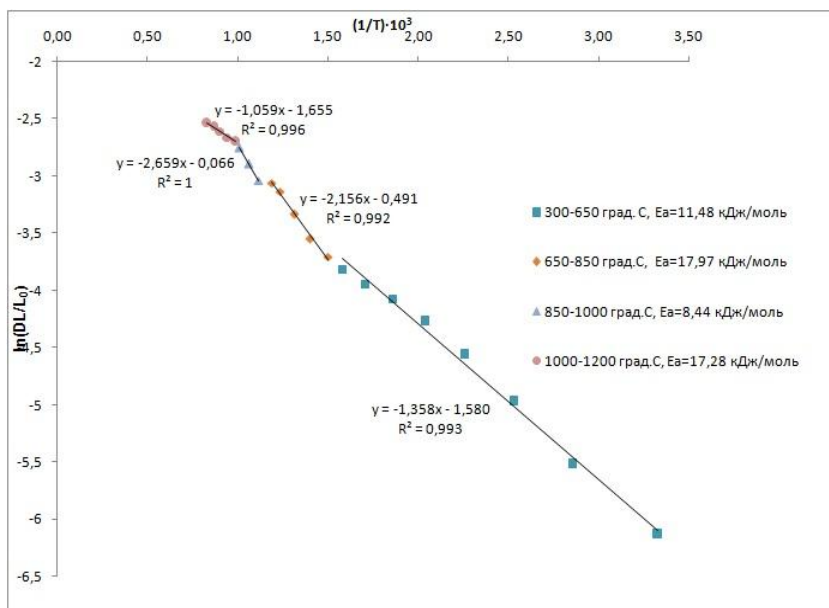


Рисунок 8 – Зависимость по Аррениусу $\ln(DL/L_0) = f(1/T)$ для усадки смеси T17SC

Таблица 2 – Фазовый состав смеси T17SC в зависимости от температуры спекания

T, °C	Ti	6H-SiC	TiC	Ti ₅ Si ₃	Ti ₃ SiC ₂
1050	+	+	+	+	-
1150	-	+	+	+	-
1250	-	+	+	+	+
1350	-	-	+	-	+
1450	-	-	+	-	+

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, связанные с диффузионным образованием соединений титана, кремния и углерода.

Таким образом, на первой стадии при температуре более 750 °C происходит диффузия атомов Si и C из карбида кремния и элементарного углерода в титановые частицы. Активные диффузионные процессы отражаются на значительном изменении скорости усадки с 0,225 до 0,063 мкм/мин в интервале 750-850 °C. Выше температуры 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 скорости усадки замедляются и осциллируют в диапазоне 0-0,113 %/мин, что связано с формированием Ti₅Si₃ и TiC на поверхностях титановых частиц. И, наконец, за счет взаимодействия Ti₅Si₃ с TiC при температуре выше 1300 °C формируется карбосилицид титана Ti₃SiC₂. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными в работе ¹.

Горячее прессование МА композиции позволяет получить плотный материал

¹ Morphological evolution during reaction sintering of Ti, SiC and C powder blend /Hashimoto H., Sun Z.M., Tada S. //Journal of Alloys and Compounds. Volume 441, Issues 1–2, 30 August 2007, Pages 174-180

(пористость менее 2 %), содержащий до 90% фазы Ti_3SiC_2 , остальное — карбид титана.

Материал, не подвергавшийся МА, начинает уплотняться непосредственно после начала нагрева до прекращения нагрева (рис. 9, а), зависимость плотности от температуры имеет линейный вид и описывается уравнением:

$$\rho = 1,993 + 1,666 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (6).$$

Средняя скорость уплотнения составила 0,0044 %/мин. Кинетика уплотнения МА шихты и смеси порошков значительно отличаются (рис. 9, б). Материал после обработки в планетарной мельнице имеет значительно меньшую пластичность за счёт большого количества структурных дефектов, поэтому уплотнение начинается после температуры рекристаллизации (900 °C) и продолжается вплоть до температуры изотермической выдержки.

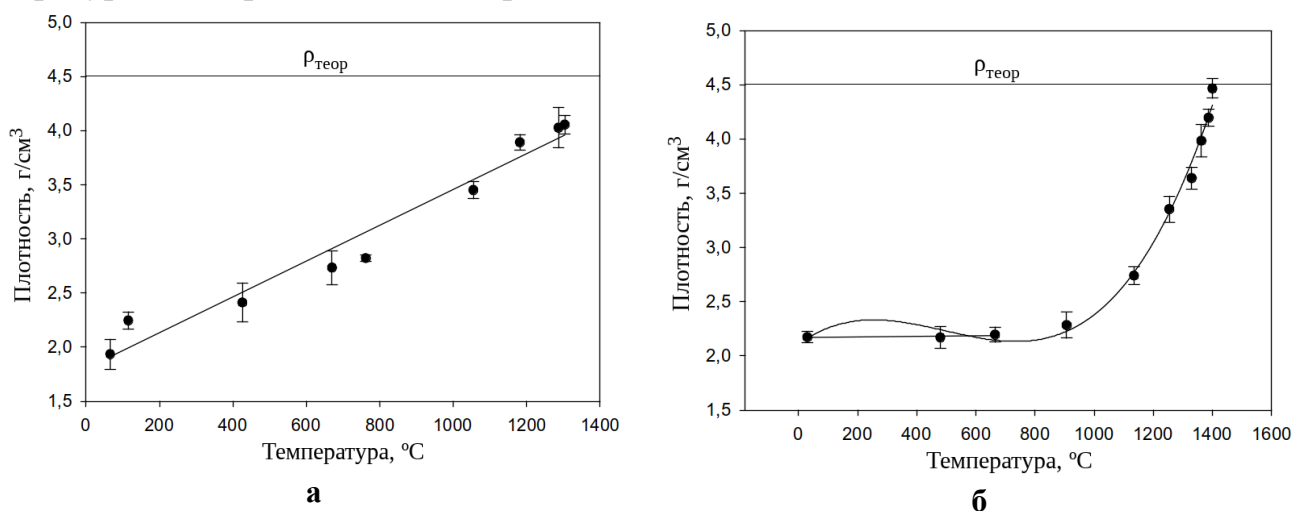


Рисунок 9 - Зависимость плотности образца на основе смеси $3Ti+1,25SiC+0,75C$ от температуры при ГП: а) смесь без МА; б) МА 3 ч, $v=240 \text{ мин}^{-1}$

Зависимость изменения плотности ρ от температуры T образца из МА шихты может быть описана с помощью двух функций: до 700 °C

$$\rho = 1,67 + 1,29 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (7),$$

выше 700 °C график принимает вид кубического многочлена

$$\rho = 2,12 + 0,002 \cdot T - 5,29 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,56 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \quad (8).$$

Плотность материала на основе МА композиции выше, чем у материала на основе смеси на 10 %. Кроме того, за счёт повышения гомогенности состава МА-композиции, увеличивается количество карбосилицида титана на 15 %. При горячем прессовании (1400 °C, 1 ч) МА-композиции $3Ti-1,25 SiC-2C$ формируется плотная структура, содержащая около 90 % карбосилицида титана и карбид титана - остальное. Средний размер зерна матрицы карбосилицида титана составляет 5,5 мкм, размер зёрен карбида титана — 2,8 мкм. Материал имеет твёрдость по Виккерсу 5-7 ГПа, относительный износ $9 \cdot 10^{-10}$.

Зависимость плотности ρ композиционного материала на основе карбосилицида титана от температуры T , при которой проводилось горячее прессование, может быть аппроксимирована следующей функцией с достоверностью $R^2 = 0.98$:

$$\rho = -3,07 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,089 \cdot T - 60,15 \quad (9).$$

С увеличением температуры плотность материала увеличивается и приближа-

ется к теоретической. Однако повышение температуры снижает содержание карбосилицида титана, поэтому необходимо использовать такую температуру, при которой будет достигнуто оптимальное сочетание между составом и плотностью.

Микроструктура максимально плотного материала показана на рис. 10. Она состоит из матрицы из карбосилицида титана с размером зерна 2-5 мкм и включений карбида титана с размером 1 — 2 мкм.

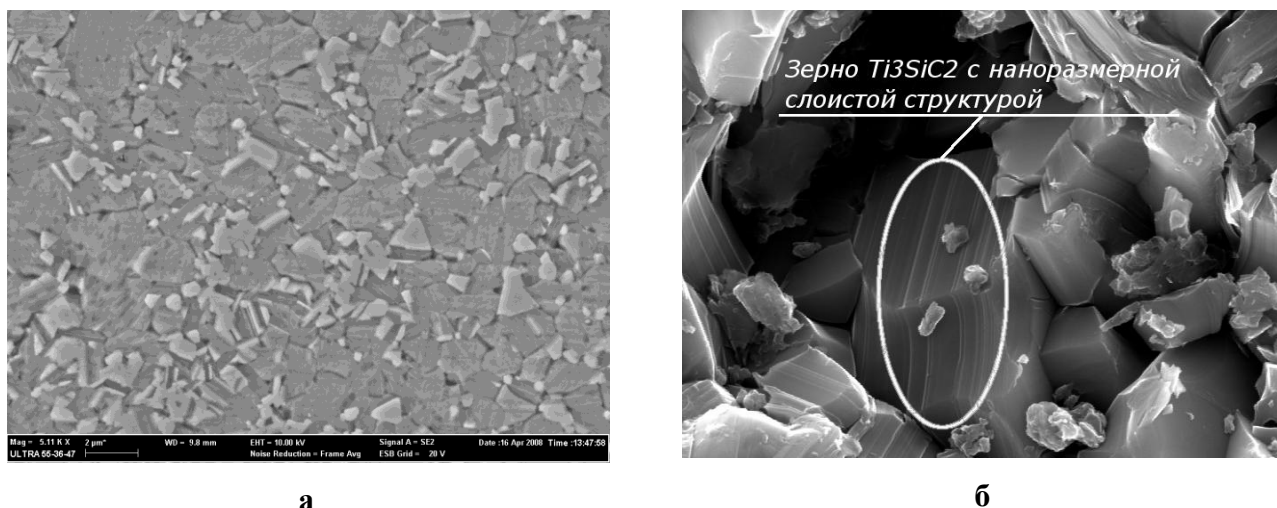


Рисунок 10 – Изображение от СЭМ структуры ГП материала на основе карбосилицида титана: а - шлиф; б - излом

Исследование синтеза и консолидации при ИПС

Усадка МА композиции при ИПС растёт вплоть до окончания изотермической выдержки. На графике усадки (рис. 11) имеется ряд участков изменения скорости усадки, соответствующих следующим процессам. На начальном этапе спекания (до 400 °С) происходит релаксация механических напряжений в процессе рекристаллизации дефектной кристаллической структуры, в результате чего увеличивается скорость массопереноса и происходит рост скорости усадки. Максимальное увеличение скорости усадки происходит в интервале температур 700-900 °С за счёт протекания лавинообразной экзотермической реакции взаимодействия титана и карбида кремния.

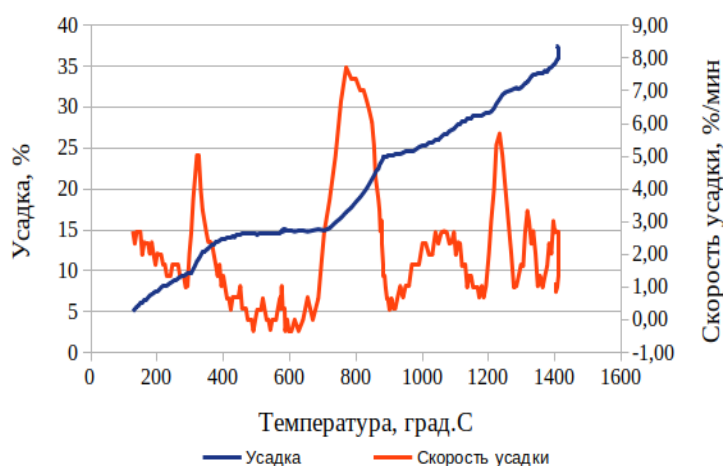


Рисунок 11 – Кинетика усадки при ИПС материала Ti – 1,25 SiC – C

Следующие экстремумы (1050 и 1400 °С) соответствуют синтезу карбида и карбосилицида титана.

Пористость понижается как при увеличении температуры, так и времени выдержки, рис. 12, а. Однако при повышении температуры выше 1300 °С пористость увеличивается незначительно при всех длительностях выдержки. Увеличение выдержки снижает пористость до 2 %. На фазовый состав влияют и температура, и длительность

ИПС, рис. 12, б. С увеличением температуры ИПС 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 °C связано с разложением карбосилицида титана из-за повышенных температур на контактных участках частиц с образованием карбида титана и силицидов по границам зерен (рис. 13, а). Таким образом, максимальное содержание фазы Ti_3SiC_2 формируется в материале, полученном при температуре 1300 °C и выдержке 25 мин. Этот же режим позволяет получить минимальную пористость материала, что положительно сказывается на механических характеристиках. Микроструктура образца 1300 °C/5 мин (рис. 13) представлена зёрнами карбосилицида титана ламеллярного строения с размером 1 – 10 мкм, зёрнами карбида титана размером от 0,5 до 10 мкм. На изломе материала видно слоистое строение зерен карбосилицида титана (рис. 13, б). Микроструктура достаточно неоднородная, встречаются области с равномерным распределением карбосилицида, а также с преимущественным содержанием одной из фаз.

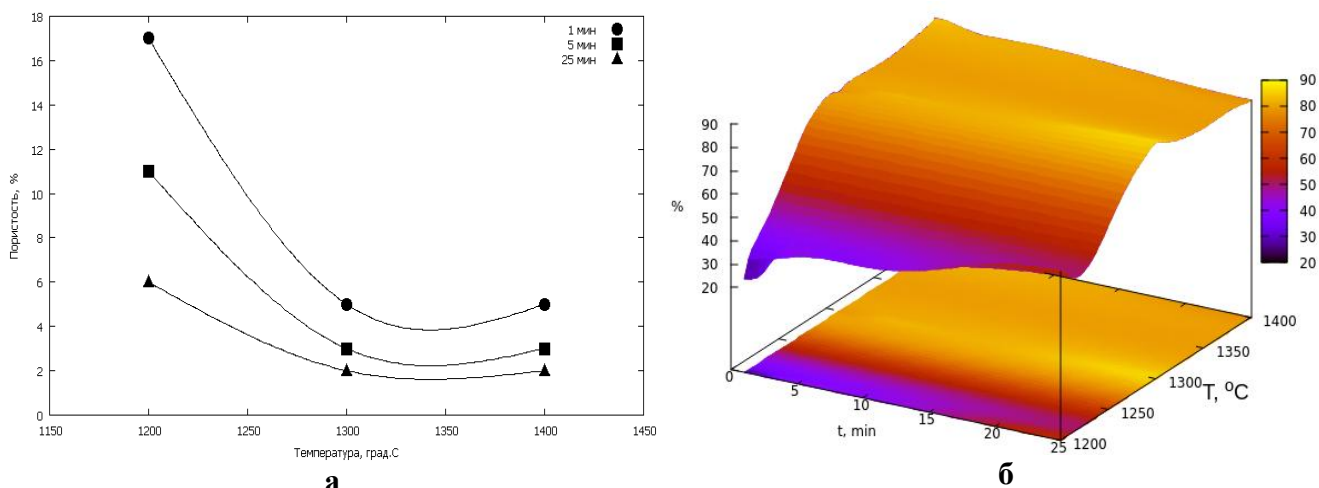


Рисунок 12 - Влияние параметров температуры и времени выдержки при ИПС на пористость (а) и фазовый состав (б) материала

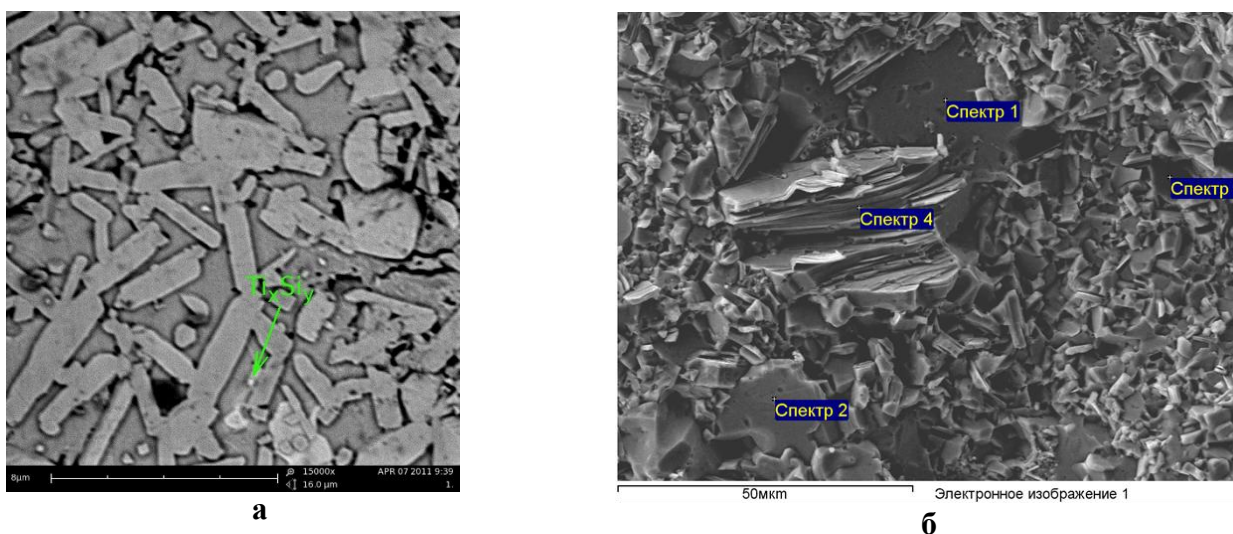


Рисунок 13 - СЭМ изображение поверхности материала, спеченного ИПС при 1300 °C: а – шлиф, 5 мин; б - область слоистых зёрен, 25 мин

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. Регулирование параметров ИПС позволяет получать композиционный материал с заданным структурно-фазовым составом.

Сравнение экспериментальных данных о фазовом составе с результатами теоретического моделирования показало, что при температуре 1200 °С все образцы отклоняются по фазовому составу от расчётных результатов, рис. 14, а (на рисунках состав «TiC-SiC – ИПС – 5 мин» содержит 80 % TiC и 20 % SiC, составы других материалов $3Ti + 1,25SiC + 0,75C$). 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 (рис. 14, б) фазовый состав приближается к точке равновесия тройной системы. С увеличением температуры спекания увеличивается и продолжительность нахождения

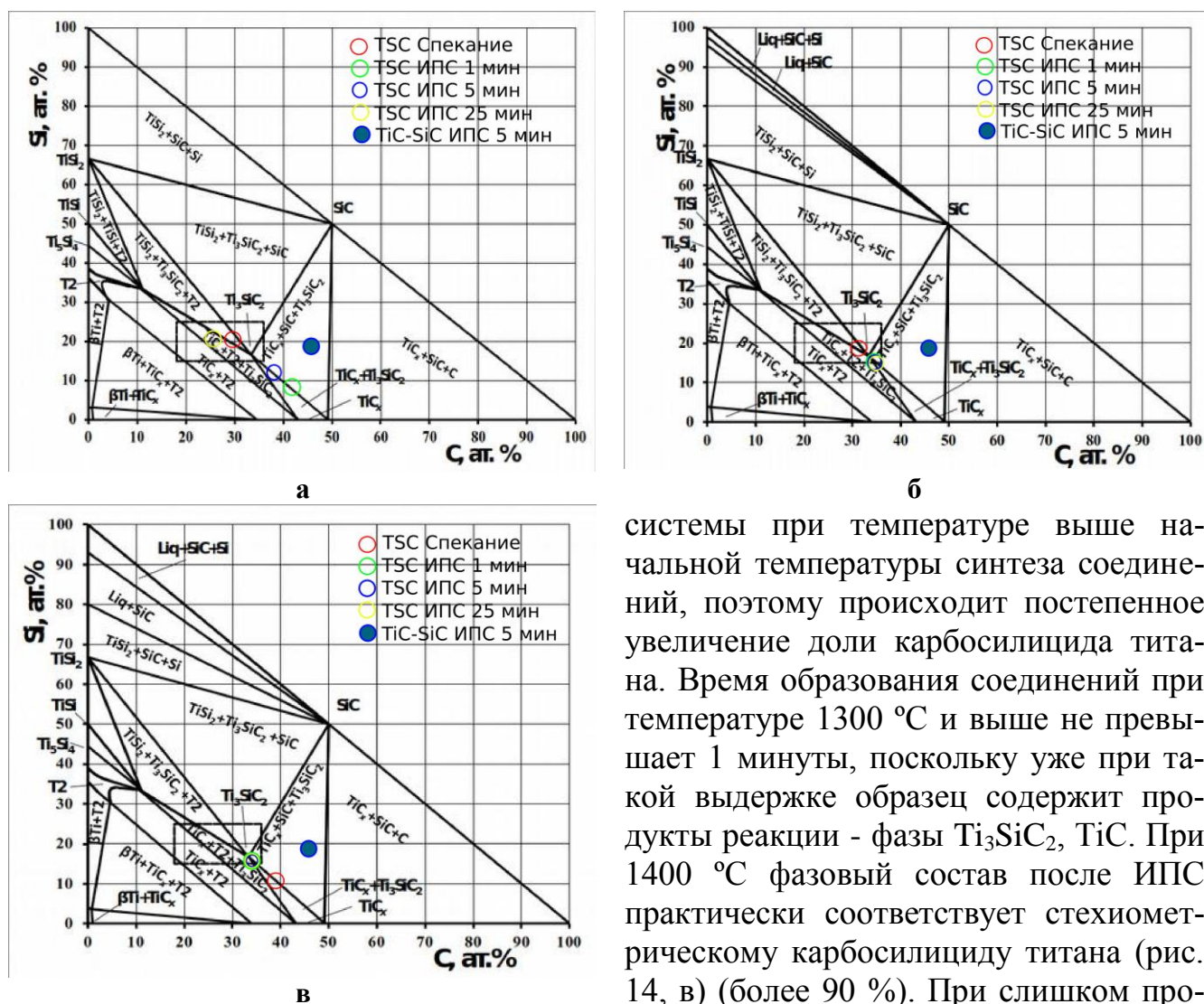


Рисунок 14 - Сравнение экспериментально-го фазового состава с численным моделированием при температуре 1200 °С (а), 1300 °С (б) и 1400 °С (в)

системы при температуре выше начальной температуры синтеза соединений, поэтому происходит постепенное увеличение доли карбосилицида титана. 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 1400 °С фазовый состав после ИПС практически соответствует стехиометрическому карбосилициду титана (рис. 14, в) (более 90 %). При слишком продолжительной выдержке начинается распад карбосилицида титана на карбид титана, карбид кремния и силициды титана.

При спекании в вакууме без приложения давления содержание карбида титана выше, что объясняется медленным нагревом и длительной выдержкой. Превышение оптимальных значений температуры и времени изотермической выдержки увеличивают общее время нахождения при высокой температуре и разложение карбосилицида титана. Исследования показали также, что 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 (рис. 15, точки вне линий тренда соответствуют смесям, не подвергнутым МА).

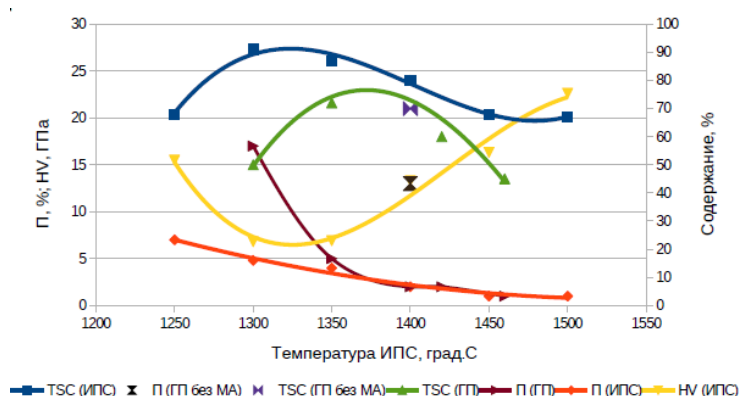


Рисунок 15 - Сравнение свойств материалов после ГП и ИПС (точки на линиях тренда – МА смеси, вне линий – без МА)

Связь структуры с физико-механическими свойствами керамического материала на основе соединений титана, кремния и углерода

Состав и свойства полученных материалов можно с хорошей достоверностью описать аппроксимирующими квадратными и кубическими уравнениями, рис. 15. При ГП содержание Ti_3SiC_2 аппроксимируется следующей функцией (достоверность 0,89):

$$C = 25174,541 + 48,688 \cdot T - 0,031 \cdot T^2 + 6,31 \cdot T^3, \quad (10)$$

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

$$P = 1941,902 + 2,718 \cdot T - 9,516 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (11)$$

где C – содержание фазы Ti_3SiC_2 , %, P – пористость материала, %, T – температура консолидации.

Зависимость твёрдости HV от температуры T ИПС (достоверность 0,97) аппроксимируется функцией:

$$HV = 11963,212 - 25,418 \cdot T + 0,018 \cdot T^2 - 4,198 \cdot T^3 \quad (12)$$

Содержание C фазы Ti_3SiC_2 от температуры T аппроксимируется функцией (достоверность 0,98):

$$C = -37099,397 + 80,073 \cdot T - 0,057 \cdot T^2 - 1,363 \cdot T^3 \quad (13)$$

Пористость P аппроксимируется функцией (достоверность 0,98):

$$P = 174,614 - 0,225 \cdot T + 7,286 \cdot T^2 \quad (14)$$

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

$$HV = -6325,34 + 184,83 \cdot C + 295,13 \cdot P - 1,43 \cdot C^2 - 57,48 \cdot P^2 + 2,42 \cdot C \cdot P \quad (15)$$

Поскольку на твёрдость материала влияет как состав, так и пористость, можно найти двухфакторное уравнение зависимости твёрдости от этих параметров:

$$HV = -6325,34 + 184,83 \cdot C + 295,13 \cdot P - 1,43 \cdot C^2 - 57,48 \cdot P^2 + 2,42 \cdot C \cdot P, \quad (16)$$

где C – содержание фазы Ti_3SiC_2 , %, P – пористость материала, %.

При сравнении зависимостей пористости и фазового состава материалов, полученных ГП и ИПС (рис. 15), можно отметить, что метод ИПС позволяет полу-

чить те же значения пористости и фазового состава при меньшей температуре, чем ГП. Это можно объяснить прямым нагревом уплотняемого материала при помощи импульсного постоянного тока и возникновением искровых разрядов между частицами, за счёт повышения локальной температуры в контактных участках частиц на 50-100 градусов по сравнению с макроскопической температурой.

Твёрдость при индентировании пирамидой Виккерса материала, содержащего 50 % карбосилицида титана, составила $8,9 \pm 0,5$ ГПа. Анализ твёрдости по Виккерсу при различных нагрузках показал, что с увеличением нагрузки наблюдается уменьшение значений HV (рис. 16).

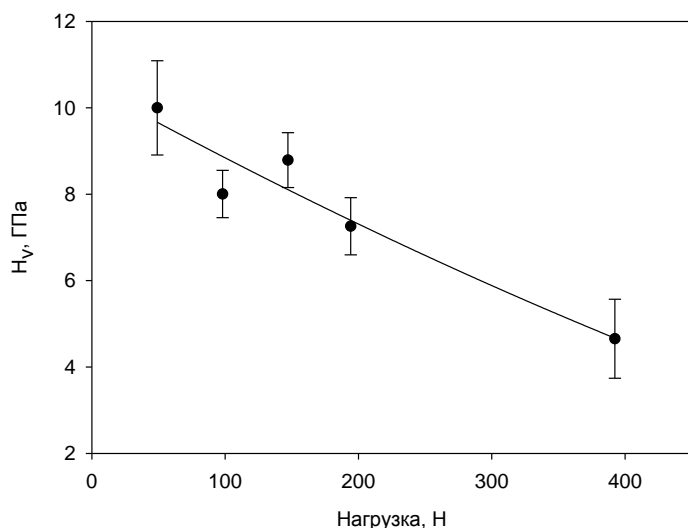


Рисунок 16 - Зависимость твёрдости КМ от нагрузки

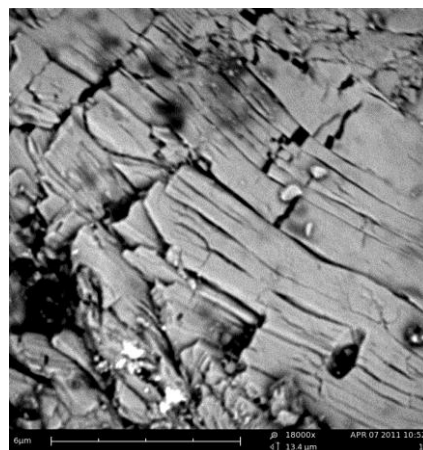


Рисунок 17 - Расщепление зёрен карбосилицида титана в области локальной деформации (x 18000)

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. В областях, подвергшихся воздействию индентора, наблюдаются расщепившиеся и деформированные зёрна карбосилицида титана (рис. 17), образование трещин из углов отпечатка длиной порядка размера диагонали, а также характерное поднятие краёв отпечатка в результате расщепления зёрен карбосилицида титана. Заметно квазипластичное поведение зёрен – изгибание пакета за счёт образовавшихся микротрещин без сплошного разрушения зерна. Полученные значения твёрдости согласуются с литературными данными и являются средними значениями твёрдости для анизотропного поликристаллического материала с произвольной ориентацией зёрен.

В шестой главе показано влияние модифицирующих нанодисперсных добавок карбида титана, карбида кремния и оксида алюминия на формирование структуры и свойства керамических материалов системы Ti-Si-C при спекании.

Реакционное спекание порошковых композиций с добавкой Al_2O_3

Для анализа влияния оксида алюминия на процессы консолидации при спекании изучена кинетика спекания порошковых композиций А0 - А10 (рис. 18).

Введение в шихту 1 - 10 % мас. $\alpha-Al_2O_3$ с эквивалентным диаметром ок. 20 нм несколько увеличивает температуру начала усадки и снижает усадку при спекании. При температуре 880 °С происходит фазовый переход $\alpha-Ti$ в $\beta-Ti$, далее при

температуре 1050-1170 °С формируется карбид титана из титана и углерода, при 1300 °С формируется карбосилицид титана. Усадка снижается при увеличении количества оксида алюминия. Компенсация усадки вызвана образованием оксидов титана с увеличением объема фаз. Экстремум при 1420 °С связан с активизацией образования промежуточных фаз ($TiSi_2$, Ti_5Si_3) в присутствии алюминия.

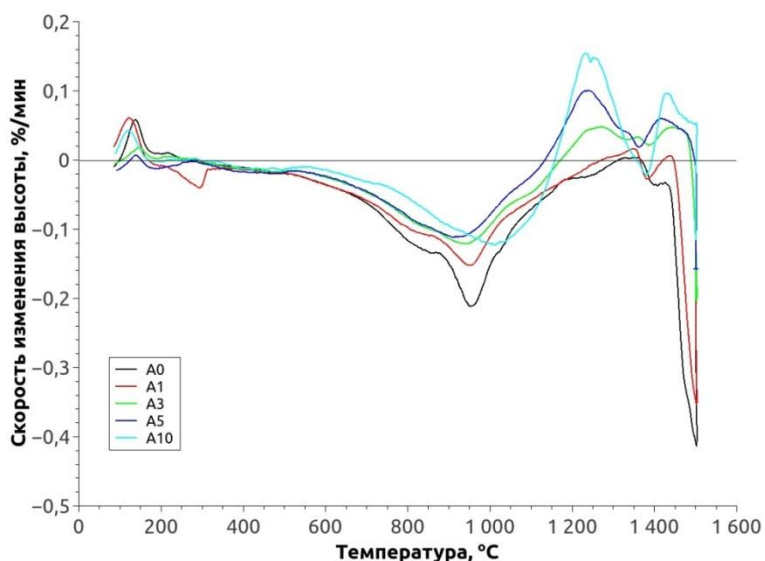


Рисунок 18 – Зависимость усадки от температуры при спекании образцов на основе смесей A0 и A10 (число в маркировке – содержание Al_2O_3 , мас. %)

интенсификации синтеза карбосилицида титана.

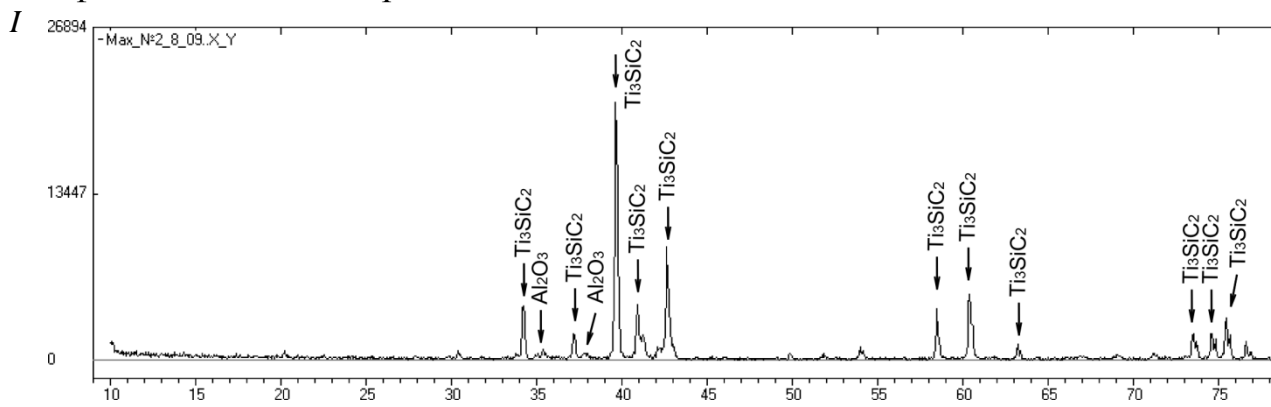


Рисунок 19 – Рентгенограмма KM с 3 % Al_2O_3 после спекания в вакууме при 1400 °C, 5 ч

Влияние Al_2O_3 на фазовый состав системы «Ti-Si-C» при ИПС

Исследование влияния добавки оксида алюминия показывает, что при ИПС он, также как при реакционном спекании, снижает усадку материала и значительно повышает пористость при температурах спекания до 1350 °C. Окончательная усадка при температуре спекания 1350 °C происходит через 5-6 мин после начала выдержки, и вызвана появлением жидкой фазы, интенсифицирующей усадку. РФА свидетельствует, что при температуре 1300-1400 °C происходит образование преимущественной доли карбида титана, что соответствует диаграмме фазовых равновесий. При 1400 °C пористость материала с 10 % Al_2O_3 соответствует пористости материала без добавки (пористость менее 1 %). Материал, полученный при оптимальных параметрах ИПС, имеет пористость 1 — 2 % в зависимости от со-

держания Al_2O_3 .

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, и оксида алюминия в виде округлых включений субмикронного размера. Добавление Al_2O_3 в количестве до 3 % подавляет образование силицидов титана. Избыток оксида алюминия приводит к увеличению температуры за счет экзотермических реакций и формированию силицидов титана вместо карбосилицида. На начальных этапах спекания поры 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.

Механические свойства зависят от количества добавленного в состав оксида алюминия и соответствующего фазового состава материала (рис. 20). Введение 3 мас. % Al_2O_3 повышает прочность при изгибе на 15 % (207 ± 11 МПа), дальнейшее увеличение содержания Al_2O_3 снижает прочность до уровня материала без добавки оксида алюминия. Прочность при сжатии максимальна 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 увеличение пористости при добавлении Al_2O_3 в композиционный материал на основе карбосилицида титана, происходит повышение его прочности, что вызвано увеличением прочности межзёренных связей и процесс сфероидизации пор за счет жидкофазного спекания при ИПС. 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 А10, в котором образуется большее количество соединений Ti-Al-O, с относительно низкой твёрдостью. Трещиностойкость КМ повышается при увеличении содержания оксида алюминия за счет дисперсного упрочнения матрицы.

Влияние оксидов алюминия на фазообразование при ГП

Исследования кинетики уплотнения при горячем прессовании 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 °С) и протекает с возрастающей скоростью до наступления высокотемпературной выдержки. Добавление оксида алюминия в количестве 3 % - 7 % не оказывает существенного влияния на относительную плотность материала, при температуре 1400 °С и давлении прессования 15 МПа она составляет 96 %. Абсолютная плотность композиционного материала снижается в соответствии с увеличением объёмной доли менее плотной оксидной керамики. Оксид алюминия значительно повышает содержание карбосилицида титана в образцах после ГП. Так, в шихте $3 Ti + 1,25SiC + 0,75 C$ без добавки оксида алюминия содержание фазы Ti_3SiC_2 составляет 50 %, а при введении 5 % оксида алюминия достигает 90 %.

Триботехнические свойства КМ

Для определения эффективности замены карбида кремния композиционным

материалом на основе карбосилицида титана в подшипниках проводили сравнительные испытания вышеуказанных материалов в паре с текстолитом и карбидом кремния. У горячепрессованного КМ на основе карбосилицида титана был значительно меньший износ (рисунок 21) и более низкий коэффициент трения. На поверхности колодки из композиционного материала (КМ) на основе Ti_3SiC_2 наблюдается зона приработки к ответному телу, тогда как на поверхности карбида кремния такие зоны отсутствуют (рис. 22).

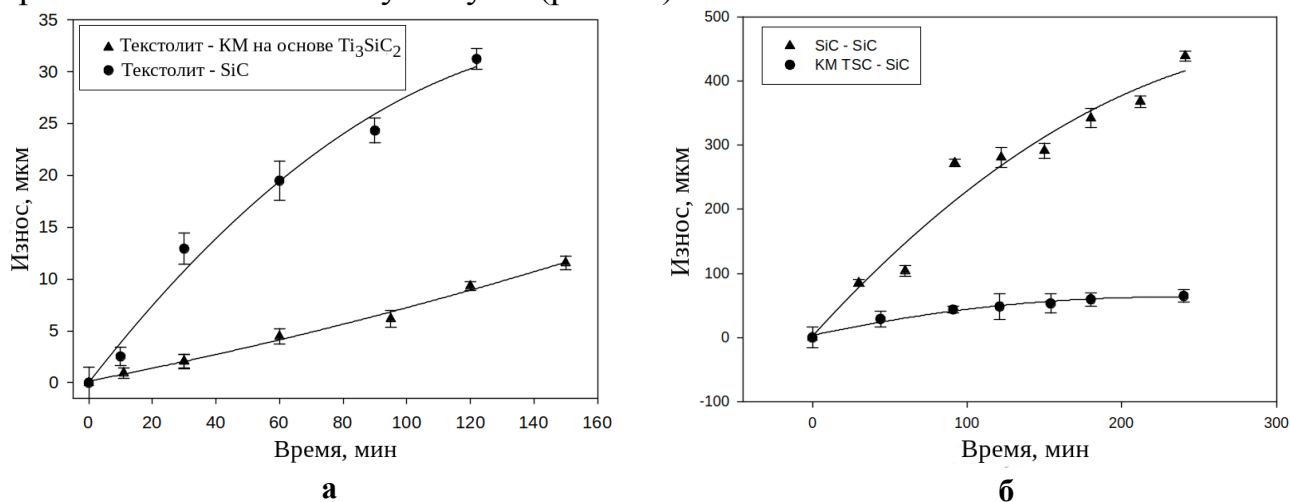


Рисунок 21 - Сравнительные испытания износостойкости карбида кремния и КМ на основе Ti_3SiC_2 после ГП по текстолиту (а) и карбиду кремния (б)

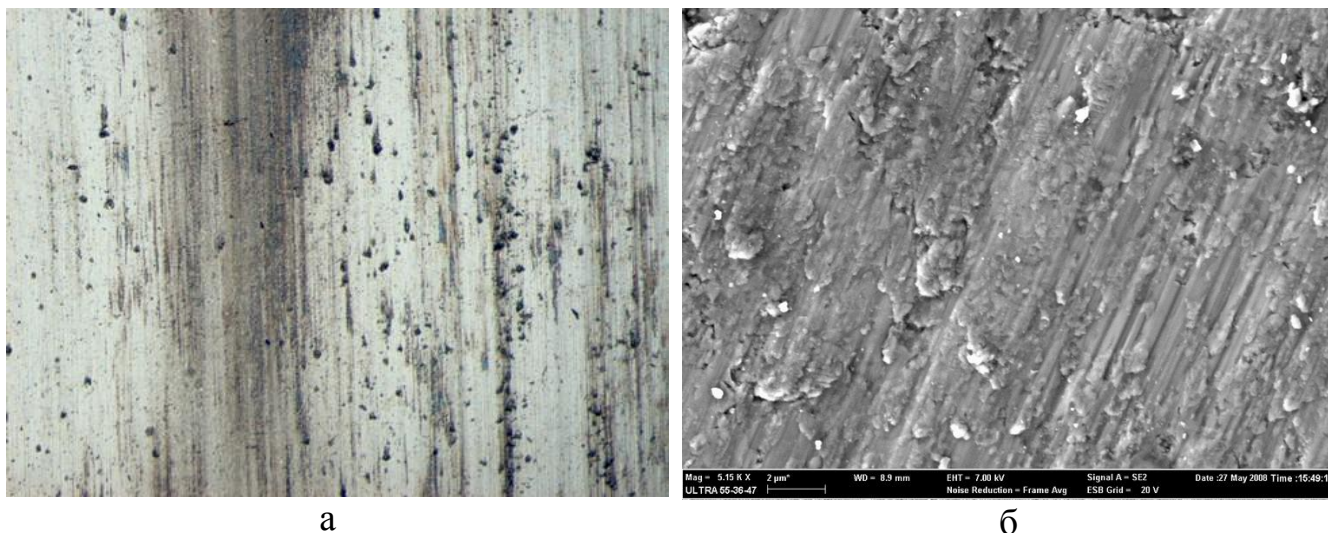


Рисунок 22 - Поверхность трения КМ на основе Ti_3SiC_2 (ГП) после трения по SiC: а - оптическая микроскопия; б - СЭМ

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 микро-растрескивания без образования критических трещин, приводящих к разрушению материала. 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 показывали превосходство износостойкости КМ на основе карбосилицида титана против карбида кремния в 5-7 раз.

Исследование жаростойкости керамических материалов

Окисление на воздухе горячепрессованного карбосилицида титана, полученного механоактивацией, и реакционным спеканием, начинается с температуры 1045 °С, скорость роста оксидной пленки материалов до 1130 °С подчиняется линейному закону и составляет $4,9 \cdot 10^{-4} \pm 1,2 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, при более высокой температуре у ГП материала скорость коррозии сохраняется, у реакционно-спекенного материала закон меняется на параболический со скоростью коррозии в 2 раза выше по причине более высокой пористости материала.

Исследования окисления образцов материала, изготовленного ИПС, при 1100 и 1200 °С показали, что первые три часа окисления наблюдается линейная зависимость, затем параболическая $y=0.02x^{0.2}$.

Окисление происходит в соответствии с реакцией

$$\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + 1.5\text{TiC} + 9\text{O}_2 = 4.5\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + 3.5\text{CO}_2$$

По мере роста количества оксидных фаз титана и кремния происходит замедление доставки кислорода к границе раздела и изменение закона и скорости окисления. У более пористого реакционно-спекенного материала скорость реакции окисления не снижается.

В седьмой главе представлены результаты исследования консолидации диоксидов титана и циркония. Искровое плазменное спекание нанодисперсного порошка диоксида титана при 1300 °С приводит к формированию образца с пористостью около 20 %, слоистой структуры, с зёрнами в виде ламелей, рис. 23. Таким образом, слоистое строение зерен соединений титана свойственно не только карбосилициду, но и диоксиду титана. Низкотемпературная форма анатаза переходит в рутил, однако КР-спектр этой формы существенно отличается от спектра рутила. По-видимому, при спекании материала в восстановительной среде произошло образование различных оксидных фаз титана, нестехиометрических по содержанию кислорода. ИПС снижает пористость нанокристаллического диоксида титана до уровня менее 1 %, тогда как при спекании на воздухе без приложения давления она составляет 17 %.

На рис. 24 приведено СЭМ-изображение излома образца из нанодисперсного

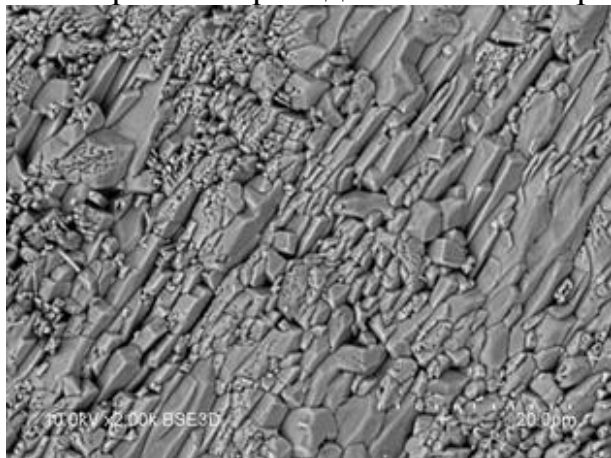


Рисунок 23 – СЭМ-изображения микрошлифа диоксида титана, спекенного методом ИПС при 1300 °С

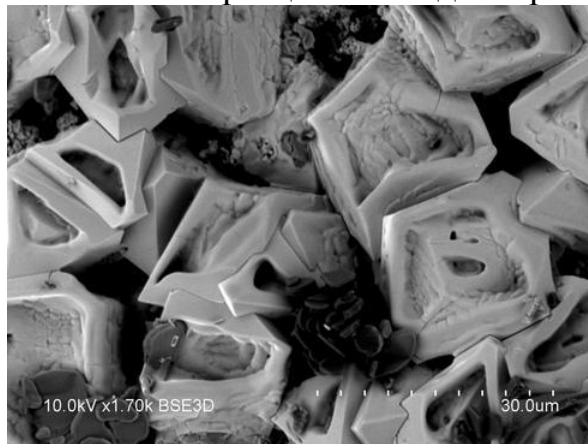


Рисунок 24 - СЭМ-изображения изломов поверхности диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (TOSOH CORPORATION, Япония), спекенного методом ИПС при 1300 °С, 30 МПа, 10 мин

порошка диоксида циркония, полученного распылительной сушкой, после ИПС.

Структура содержит сферические агломераты, состоящие из более мелких деформированных частиц с плотно спеченными оболочками. Частицы внутри оболочек также спечены, но, по-видимому, заполнены воздухом, что и стало причиной низкой усадки. Фазовый состав образцов как после спекания, так и после ИПС представлен тетрагональным ZrO_2 . ИПС нанодисперсного порошка диоксида циркония, полученного золь-гель технологией, при 1220 °С позволило достичь плотности 86 %, а при 1400 °С - 99 %.

Для определения возможности нанесения керамического материала на основе диоксида циркония на жаропрочные сплавы, используемые в авиационной технике, методом ИПС было предложено решение в промежуточный слой между металлической подложкой и керамическим внешним слоем ввести 15-30 % порошка диоксида циркония, полученного золь-гель технологией (составы А15 и А30), для создания плавного изменения температурного коэффициента линейного расширения между слоями. Теплопроводность сформированного на основе диоксида

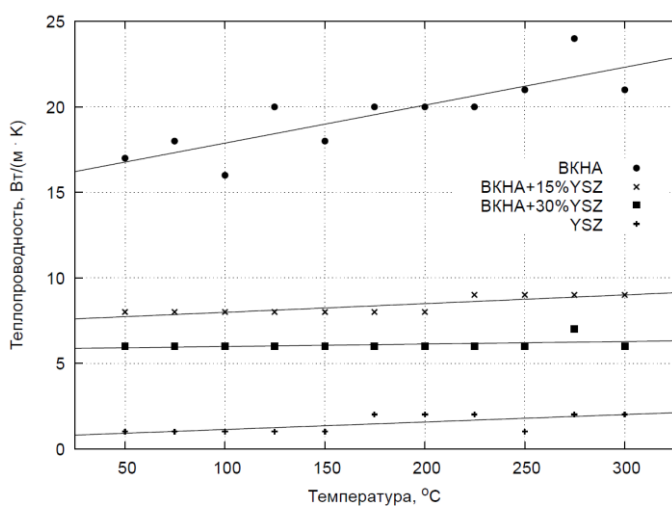
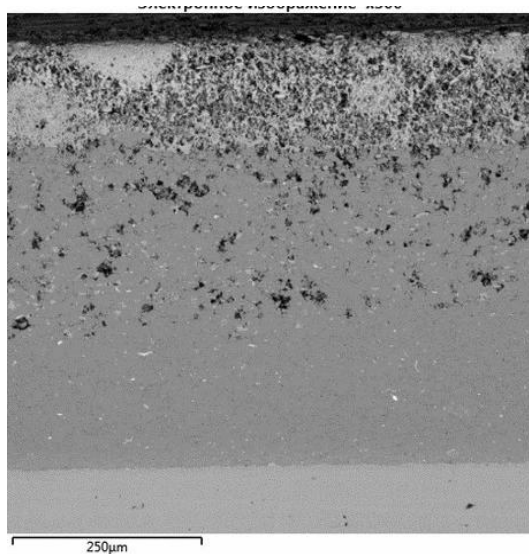
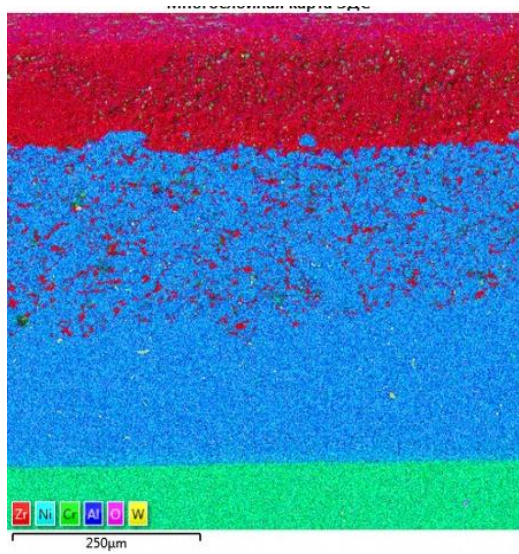


Рисунок 25 – Зависимость теплопроводности от температуры образцов ВКНА, YSZ, А15 и А30

циркония изменяется от 1,9 при 100 °С до 2,4 Вт/(м·К) при 400 °С (рис. 25). Значения теплопроводности образцов А15 и А30 находятся между значениями теплопроводности ВКНА и YSZ. При исследовании в диапазоне температур 200 - 1000 °С у образцов из ВКНА существенных изменений ТКЛР не наблюдается и его величина составляет $(15-16) \cdot 10^{-6} K^{-1}$. ИПС при 1070 °С и давлении 30 МПа позволило получить достаточно плотные образцы, во всех композициях пористость не превышала 2 %.



а



б

Рисунок 26 – СЭМ-изображения шлифов и карты распределения элементов слоистых образцов В15 (а, б)

В архитектуре градиентного материала, содержащего слои Инконель 625 (подложка), слой сплава ВКНА и ВКНА+15(30)% YSZ (промежуточный слой) и внешний слой YSZ (рис. 26) нет четких границ разделов и микротрещин. У образцов А15 и А30 установлено снижение ТКЛР в диапазоне температур 800-1000 °С до $12 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, обусловленное аддитивным вкладом керамики. Достигнутые значения ТКЛР подслоев приближаются к величинам ТКЛР для керамического слоя YSZ, составляющего $(10.5-11.0) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Термоциклические испытания при 1100 °С в течение 100 циклов показали стойкость материала с предложенной архитектурой.

В восьмой главе и Приложениях представлены результаты практического применения проведённых исследований.

Представлена схема разработанной установки ГП.

Разработана эскизная конструкторская документация оснастки для изготовления методом ИПС деталей торцевого уплотнения центробежного насоса системы охлаждения дизельного двигателя. Разработана технология изготовления колец скольжения торцевого уплотнения из керамического материала на основе карбидов титана и кремния. Методом ИПС изготовлена пара скольжения торцевого уплотнения из керамического материала $\text{TiC} - 20\% \text{ SiC} - 3\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ по разработанной технологии и проведены её стендовые испытания, которые показали отсутствие заметного износа пары трения после 500 ч работы в торцевом уплотнении центробежного насоса системы охлаждения ДВС.

Представлены результаты исследования влияния карбосилицида титана на износостойкость электрода-инструмента, изготовленного методом ИПС. Относительный износ электродов «медь-карбосилицид титана» при электроэрозионной прошивке был меньше, чем у чистой меди. Хорошие эксплуатационные свойства обусловлены низкой пористостью, постоянством электросопротивления карбосилицида титана в диапазоне температур при электроэрозионной обработке и структурой, образующей наноразмерные капилляры для удержания расплава меди.

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 , 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: $\frac{1}{2} \text{ Ti}$, $\frac{1}{6} \text{ Si}$ и $\frac{1}{3} \text{ C}$.

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 °C) формируются межчастичные контакты преимущественно за счет массопереноса в режиме пластического течения, термоактивируемые процессы существенно замедлены; в температурных интервалах стадий 2 и 4 (650-850 °C и 1000-1200 °C) со значениями энергий активации 17.97 и 17.28 кДж/моль, соответственно, происходит диффузионное взаимодействие титана, кремния и углерода; на стадии 3 (850-1000 °C) на кинетику усадки сильное влияние оказывает полиморфное превращение кристаллической решётки титана, снижающее расчётную энергию активации. В интервале 1050-1300 °C формируются структуры из Ti_5Si_3 и TiC на поверхностях титановых частиц; при температуре выше 1300 °C 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 °C. Максимальное содержание карбосилицида титана при ГП формируется в интервале температур 1350 – 1400 °C, 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 микротвёрдости материалов от пористости и концентрации карбосилицида титана.

- При исследовании кинетики уплотнения МА композиции при ИПС установлено немонокотное 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 °C; однако повышение температуры выше 1400 °C 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 °C 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 карбида титана и оксида алюминия на повышение доли карбосилицида титана и физико-механические свойства материалов за счет 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 порошка 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 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 оксида 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 зерен.

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 около 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 $T=1070 \text{ °С}$, 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в изданиях ВАК РФ:

1. Каченюк М.Н. Структура и физико-механические характеристики композиционных материалов на основе Ti_3SiC_2 // Конструкции из композиционных материалов. 2006. № 4. С. 89-95.
2. Каченюк М.Н. Получение композиционного материала на основе Ti_3SiC_2 методом механо-синтеза // Вопросы материаловедения. 2008. № 2 (54). С. 210-218.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. Сметкин А.А., Каченюк М.Н., Гилев В.Г. Термодилатометрический анализ механоактивированной порошковой композиции Ti-SiC-C // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2018. Т. 20, № 4. С. 51-56.

11. 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. № 4 (152). С. 17-21.

12. Каченюк М.Н., Гилев В.Г., Сметкин А.А. Исследование влияния механоактивации на смеси для синтеза карбосилицида титана // Новые огнеупоры. 2018. № 5. С. 34-38.

13. Влияние добавок алюминия на содержание и параметры тонкой структуры карбосилицида титана в СВС-порошках / Т.Л. Талако, А.И. Лецко, Ю.А. Реутёнок, А.П. Абрамчук, С.А. Оглезнева, М.Н. Каченюк, А.А. Сметкин // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. № 1. С. 22-29.

14. Каченюк М.Н., Сметкин А.А., Сомов О.В. Получение пар трения торцевых уплотнений из композиционного материала системы TiC-SiC//Тракторы и сельхозмашины. 2019. № 3. С. 64-69.

15. Получение пористого карбосилицида титана и его жаростойкость / А.А. Сметкин, М.Н. Каченюк, В.Г. Гилев, Д.С. Вохмянин // Новые огнеупоры. 2020. № 1. С. 57-62.

16. 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. № 4(160). С.28-31.

17. 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.

18. Ускоренные испытания пар трения торцевых уплотнений из композиционного материала системы TiC-SiC/ О.В. Сомов, М.Н. Каченюк, А.А. Сметкин, С.А. Оглезнева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87, № 1, С. 52-60.

19. 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.

20. Получение и исследование жаростойкости градиентного теплозащитного материала NiAl-ZrO₂ для суперсплавов / С. А. Оглезнева, А. А. Сметкин, М. Н. Каченюк, В. Б. Кульметьева // Новые огнеупоры. 2022. № 10. С. 38-44.

Статьи, опубликованные в изданиях, индексируемых в базе Scopus/ Web of Science:

1. Kachenyuk M.N. Obtaining and investigating wear resistance of a composite material based on titanium carbosilicide // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2011. 52(1). P. 96-100.

2. 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. Т. 56, № 2. P. 168-171.

3. Oglezneva S.A., Kachenyuk M.N., Kulmeteva V.B., Ogleznev N.D. Structure and characteristics of functional powder composite materials obtained by spark plasma sintering // IOP Conference Se-

ries: Materials Science and Engineering. 2017. 218(1). 012014.

4. 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. 53(5). P. 401-406.

5. Experimental investigations and thermodynamic calculations of the structural and phase composition in the Ti–Si–C system / V.V. Popov, I.I. Gorbachev, A.Y. Pasyukov, M.N. Kachenyuk, O.V. Somov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2017. 58(5). P. 552-559.

6. 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. 58(6). P. 649–655.

7. 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. Vol. 49, № 1. P. 99-105.

8. 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. 59(3). P. 257–261.

9. 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. 558(1). 012019.

10. Influence of Aluminum Additives on the Content and Parameters of the Fine Structure of Titanium Silicon Carbide in SHS Powders / T.L. Talako, A.I. Letsko, Y.A. Reutsionak, M.N. Kachenyuk, A.A. Smetkin // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2019. 60(6). P. 704–709.

11. 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. 61(1). P. 55-60.

12. 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. Vol. 61, № 5. P. 587-591.

13. 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. Vol.1037, P. 464-472.

14. 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(9). P. 53-59.

15. Accelerated testing of the friction pairs of mechanical seals made of composite material of the TiC – SiC System / O.V. Somov, M.N. Kachenyuk, A.A. Smetkin, S.A. Oglezneva // Industrial Laboratory. Materials Diagnostics. 2021. 87(1). P. 52-60.

16. 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. 41(5). P. 460-462.

Патенты:

1. Пат. 2372167 Российская Федерация, МПК В22F 3/14, С22С 1/05, С22С 29/00. Способ получения композиционного материала на основе карбосилицида титана / Анциферов В.Н., Сметкин А.А., Каченюк М.Н.; заявитель и патентообладатель Анциферов В.Н., Сметкин А.А., Каченюк М.Н. – 2007141270/02; заявл. 06.11.2007; опубл. 10.11.2009, Бюл. № 31. – 5 с.

2. Пат. 2421534 Российская Федерация, МПК С22С 1/05, С22С 29/18. Композиционный материал на основе карбосилицида титана / Анциферов В.Н., Каченюк М.Н.; заявитель и патентообладатель Анциферов В.Н., Каченюк М.Н. – 2009141667/02; заявл. 10.11.2009; опубл. 20.06.2011, Бюл. № 17. – 6 с.

3. Пат. 2410197 Российская Федерация, МПК В22F 3/14, С22С 1/05, С22С 29/18, В82В 3/00. Способ получения композиционного материала на основе карбосилицида титана / Анциферов В.Н., Каченюк М.Н.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Пермский государственный технический университет».–2009139530/02; заявл. 26.10.2009; опубл. 27.01.2011, Бюл.№ 3. – 6 с.

4. Пат. 2462331 Российская Федерация, МПК В22F 7/02, В32В 5/24, В23К 1/008. Способ по-

лучения композиционного материала на основе карбосилицида титана и титанового пористо-волокнутого компонента / Анциферов В.Н., Каченюк М.Н.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Пермский государственный технический университет». – 2010138057/02; заявл. 15.09.2010; опубл. 27.09.2012, Бюл. № 27. – 5 с.

5. Пат. 2460706 Российская Федерация, МПК С04В 35/565. Способ получения порошковой композиции на основе карбосилицида титана /Анциферов В.Н., Новиков Р.С., Каченюк М.Н.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Пермский государственный технический университет». – 2010129646/03; заявл. 15.07.2010; опубл. 10.09.2012, Бюл. № 25. – 8 с.

6. Пат. 2610380 Российская Федерация, МПК В22F 3/14, С22С 29/00, В82У 30/00, С04В 35/645. Способ получения композиционного материала на основе карбосилицида титана / Анциферов В.Н., Каченюк М.Н., Сомов О.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». – 2015128393; заявл. 13.07.2015; опубл. 09.02.2017, Бюл. № 2. – 6 с.

7. Пат. 2639437 Российская Федерация, МПК F16J 15/34. Способ получения кольца скольжения торцевого уплотнения / Каченюк М.Н., Оглезнева С.А., Сомов О.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». – 2017102874; заявл. 15.06.2016; опубл. 21.12.2017, Бюл. № 36. – 4 с.

8. Пат. 2638866 Российская Федерация, МПК В22F 3/14, В22F 3/105, С22С 29/02, С22С 29/18. Способ получения высокотемпературного порошкового композиционного материала на основе карбидов кремния и титана / Каченюк М.Н., Оглезнева С.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». – 2016123591; заявл. 15.06.2016; опубл. 18.12.2017, Бюл. № 35. – 5 с.

9. Пат. 2766404 Российская Федерация, МПК С23С 24/08, В22F 3/105, В22F 7/00. Многослойное теплозащитное покрытие на деталях из жаропрочных сплавов / Оглезнева С. А., Каченюк М. Н., Кульметьева В. Б., Порозова С. Е., Сметкин А. А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». – 2021123634; заявл. 05.08.2021; опубл. 15.03.2022, Бюл. № 8. – 9 с.