

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

На правах рукописи

Давыдов Денис Михайлович

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ МАХ-ФАЗ Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 ПРИ ГОРЕНИИ НА
ВОЗДУХЕ И В ПЕСКЕ**

1.3.17. Химическая физика, горение и
взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель,
доктор физико-
математических наук,
профессор Амосов А.П.

Самара – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1 Литературный обзор.....	13
1.1 МАХ-фазы. Кристаллическая структура, физико-механические свойства и области применения.....	13
1.2 Кристаллическая структура, физико-механические свойства МАХ - фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2	17
1.3 Методы получения МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2	20
1.4 Метод СВС для получения МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 . Области их применения.....	25
1.5 Метод СВС для получения пористых композиционных материалов.....	30
1.6 Пористые биосовместимые СВС-материалы в медицине.....	34
2 Материалы, оборудование и методы исследования.....	39
2.1 Исходные порошковые компоненты.	39
2.2 Приготовление шихтовых заготовок.....	43
2.3 Оборудование для проведения процесса СВС в различных средах.....	45
2.4 Методики исследования состава, структуры и свойств.....	49
2.5 Методика определения биосовместимости синтезированных пористых образцов	57
3 СВС МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , состав и структура продукта.....	62
3.1 Синтез пористой МАХ-фазы Ti_3SiC_2 методом СВС.....	62
3.2 Влияние варьирования исходных порошков титана и углерода на фазовый состав, структуру и свойства пористой МАХ-фазы Ti_3SiC_2	68
3.3 Влияние избытка кремния в шихте на фазовый состав продукта СВС.....	77
3.4 Получение МАХ-фазы Ti_3SiC_2 методом СВС в системе Ti-Si- $TiSi_2$ -C.....	80
3.5 Влияние давления прессования шихтовых заготовок на макроструктуру пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2	83
3.6 Влияние состава газовой атмосферы на образование поверхностных пленок при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе пористой МАХ-фазы Ti_3SiC_2	87

4 СВС МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , состав и структура продукта.....	97
4.1 Синтез пористой МАХ-фазы Ti_3AlC_2 методом СВС.....	97
4.2 Влияние варьирования исходных порошков титана и углерода на фазовый состав, структуру и свойства пористой МАХ-фазы Ti_3AlC_2	102
4.3 Влияние избытка алюминия в шихте на фазовый состав продукта СВС..	112
4.4 Получение МАХ-фазы Ti_3AlC_2 методом СВС в системе Ti-Al-TiAl-C...	115
4.5 Влияние давления прессования шихтовых заготовок на макроструктуру пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2	118
4.6 Влияние состава газовой атмосферы на образование поверхностных пленок при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе пористой МАХ-фазы Ti_3AlC_2	122
5 Свойства синтезированных пористых МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2	131
5.1 Физико-механические свойства.....	131
5.2 Коррозионные свойства.....	137
5.3 Биосовместимость.....	138
5.4 Применение синтезированных пористых керамических каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 для получения керамико-металлических композиционных материалов (керметов).....	144
Заключение.....	151
Список использованных источников.....	153
Приложения.....	169

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

МАХ-фазы – вид тройных карбидных или нитридных соединений с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где $n = 1, 2$ или 3 , M - переходный металл, A - элемент А-подгруппы таблицы Менделеева, X – углерод или азот. Исследования МАХ-фаз начались в 90-х годах прошлого века. К настоящему времени в мире получено более 150 различных МАХ-фаз. Среди них МАХ-фазы карбоалюминида титана Ti_3AlC_2 и карбосилицида титана Ti_3SiC_2 являются наиболее распространенными и привлекательными из-за их уникальных свойств. Стойкость к окислению, высокие тепло- и электропроводность, стойкость к термоударам, пластичность при высоких температурах, жаростойкость, низкие показатели плотности и обрабатываемость механическими способами показали, что эти материалы обладают уникальным сочетанием керамических и металлических свойств. Было протестировано множество применений МАХ-фаз, например, для замены графита при высокой температуре, в качестве нагревательных элементов, высокотемпературных фольгированных подшипников, сопел газовых горелок, инструментов для сухого сверления бетона, устройств зажигания и электрических контактов, в качестве мишеней для магнетронного и ионно-плазменного напыления, электродов для электроискрового легирования, наплавки и сварки и т. д. Однако, несмотря на положительные результаты этих применений, МАХ-фазы до сих пор не нашли промышленного использования, кроме МАХ-фазы Cr_2AlC , которая используется в качестве токосъемника для электропоездов в Китае, так как нет подходящих методов производства МАХ-фаз высокой чистоты в больших количествах с приемлемой стоимостью. Несмотря на то, что МАХ-фазы занимают по свойствам промежуточное положение между керамикой и металлами, их относят к новой керамике (a new class of ceramic materials), называя «пластичной» керамикой (“ductile” ceramic materials), замечательной керамикой (remarkable ceramics) и керамикой из МАХ-фаз (МАХ-phase ceramics).

Разработке пористых керамических материалов уделяется большое внимание, так как они находят широкое применение во многих отраслях промышленности и в медицине как в качестве готовых изделий (фильтры, носители катализаторов, тепловые трубы, элементы теплозащиты, экраны электромагнитных излучений, биоимпланты и т. д.), так и в виде компонентов композиционных материалов или заготовок для дальнейших технологических операций. Пористые материалы могут иметь природное происхождение (пумциты, туфы, цеолиты и др.), а могут создаваться искусственно, например, из МАХ-фаз. Наиболее популярные методы получения пористых МАХ-фаз основаны на применении порошковых растворимых или газифицирующихся добавок, например, NaCl или сахара, которые после спекания с порошком МАХ-фазы промываются, либо удаляются пиролизом, оставляя на своем месте поры. Также известен метод пропитки пористых полимерных пен суспензией из частиц МАХ-фазы, после которой полимерная пена выжигается, оставляя пористую заготовку из МАХ-фазы (Replica method). Также известен метод гелевого литья (Gel casting), при котором частицы МАХ-фазы замешиваются в пенообразующий агент (гель), который продувкой воздуха вспенивается и затем застывает, а после выжигания геля, остается пористая МАХ-фаза. В последнее время набирают популярность методы аддитивного производства для изготовления пористых изделий из керамики, в том числе МАХ-фаз. Как правило, порошки МАХ-фазы замешиваются с порошком полимера или специальным гелем, которые послойно выкладываются 3D-принтером на подложку, формируя деталь нужной геометрии. На последнем этапе деталь спекается, а вспомогательный компонент удаляется пиролизом.

Перечисленные существующие методы получения пористых МАХ-фаз отличаются многоступенчатостью процесса изготовления, высокой энергоемкостью производства, а также необходимостью использования сложного технологического оборудования и специальных химических агентов.

В конце 60-х годов XX века А.Г. Мержановым, В.М. Шкиро и И.П.Боровинской в Институте химической физики АН СССР был предложен принципиально новый метод синтеза тугоплавких соединений, основанный на реакциях

высокоэкзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов (соединений) в режиме горения, названный впоследствии «самораспространяющийся высокотемпературный синтез» (СВС). Метод СВС позволяет из исходных химических компонентов синтезировать керамические соединения (карбиды, бориды, нитриды, МАХ-фазы и др.) в наиболее простом и экономичном режиме и, одновременно, получать керамику в форме пористых заготовок с высокой долей открытых пор. В большинстве случаев пористые СВС-материалы из МАХ-фаз, получают сжиганием смесей исходных реагентов (шихт) в реакторах с защитной атмосферой или вакуумом, что усложняет и удорожает процесс получения этих пористых СВС-изделий и ограничивает их габариты.

В связи с этим актуальной задачей является разработка способа получения пористых каркасов МАХ-фаз карбосилицида титана и карбоалюминида титана методом СВС в простейших условиях безреакторного горения на открытом воздухе и на воздухе в песчаной засыпке с контролируемыми параметрами макроструктуры, фазового состава и физических свойств, обеспечивающими различные последующие применения синтезированных пористых каркасов этих МАХ-фаз.

Цель работы

Целью настоящей работы является установление особенностей и закономерностей синтеза пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 методом СВС в простейших условиях безреакторного горения на открытом воздухе и на воздухе в песчаной засыпке.

Для достижения поставленной цели в работе должны быть решены следующие задачи:

1. Экспериментальное получение пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 из соответствующих стехиометрических смесей элементных порошковых реагентов методом СВС в режиме горения в простейших условиях безреакторного горения на открытом воздухе и в засыпке из песка.

2. Исследование влияния добавления избыточного количества легкоплавкого компонента шихты, использования различных марок исходных порошков, замены элементных порошков на соединения в исходной шихте, различного давления формования заготовок на фазовый состав, макро- и микроструктуру и свойства пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в режиме горения в засыпке из песка.

3. Установление оптимальных составов исходных компонентов шихты для получения методом СВС в режиме горения в засыпке из песка однородной бездефектной макроструктуры и высоких прочностных характеристик пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 .

4. Влияние состава газовой атмосферы на образование поверхностных пленок, их фазовый состав, толщину и распределение по пористому каркасу при получении пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 методом СВС в режиме горения в различных условиях: на открытом воздухе, на воздухе в засыпке из песка, в атмосфере газообразного азота или аргона, в вакууме.

5. Определение физико-механических свойств пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка.

6. Экспериментальное исследование коррозионной стойкости пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка.

7. Исследование биосовместимости с клетками костного мозга пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , полученного методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка, для использования в качестве биоимплантов.

8. Исследование сочетания процесса СВС на открытом воздухе пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла для получения керамико-металлических композиционных материалов (керметов).

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 138 использованных источников. Всего 172 страницы, в том числе 80 рисунков и 9 таблиц.

Научная новизна

1. Впервые получены пористые каркасы МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 методом СВС в простейших условиях в режиме горения на воздухе в засыпке из песка без использования реактора и другого дорогостоящего оборудования.

2. Впервые экспериментально исследовано влияние добавления избыточного количества легкоплавкого компонента шихты, использование различных марок исходных порошков, замены элементных порошков на соединения в исходной шихте, различного давления формования заготовок на фазовый состав, структуру и свойства пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка.

3. Впервые экспериментально установлены оптимальные составы исходных компонентов шихты для получения равномерной бездефектной макроструктуры и высоких прочностных характеристик пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка.

4. Впервые исследовано влияние состава газовой атмосферы на образование поверхностных пленок, их фазовый состав, толщину и распределение по пористым каркасам МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в режиме горения в различных условиях: на открытом воздухе, на воздухе в засыпке из песка, в атмосфере газообразного азота или аргона, в вакууме.

5. Определены физико-механические и коррозионные свойства пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка.

6. Впервые исследована биосовместимость с клетками костного мозга с целью использования в качестве биоимпланта пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , полученного в режиме горения методом СВС на воздухе в засыпке из песка.

Практическая значимость

1. Получены пористые керамические каркасы МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 методом СВС в простейших условиях безреакторного горения на воздухе в засыпке из песка с равномерной бездефектной макроструктурой, открытой пористостью и высокими прочностными характеристиками.

2. Определен оптимальный состав исходных компонентов шихты для образования равномерной бездефектной макроструктуры, достаточных прочностных характеристик пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка, а также высокого содержания МАХ-фаз по отношению к побочным продуктам реакции – крупнодисперсная марка порошка титана ТПП-7, графит марки С-2.

3. Определен оптимальный режим формования заготовок перед СВС МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 на воздухе в засыпке из песка для образования равномерной бездефектной макроструктуры пористых каркасов – 22,5 МПа.

4. Установлено, что внешние поверхности пористых СВС-каркасов Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , синтезированных на открытом воздухе, покрыты пленкой, состоящей из оксидов и нитридов титана Ti и легкоплавкого элемента шихты (Si или Al), толщиной около 100 мкм. При этом, в центральных слоях образцов пористых каркасов МАХ-фаз карбосилицида титана и карбоалюминид титана на поверхностях открытых пор были обнаружены пленки, преимущественно нитрида титана TiN, толщиной, не превышающей 20 мкм. На поверхностях образцов пористых каркасов Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС на воздухе в засыпке из песка, толщина оксидо-нитридных пленок значительно меньше, чем при сжигании на открытом воздухе, и составляет около 20 мкм. При синтезе пористых каркасов МАХ-фаз в атмосфере азота на стенках пор наблюдается пленка нитрида титана толщиной около 20 мкм, а также скопление частиц нитрида титана в поровом пространстве. На поверхностях пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в атмосфере аргона или вакууме, оксидных пленок не наблюдается.

5. Определены физико-механические свойства пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка.

6. Достаточная прочность в 104 МПа и биосовместимость с клетками костного мозга пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , полученного в режиме горения методом СВС на воздухе в засыпке из песка, позволяет использовать его в качестве биоимпланта.

7. Показана применимость синтезированных пористых керамических каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 в сочетании с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла для получения керамико-металлических композиционных материалов (керметов).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния состава исходной шихты на формирование равномерной бездефектной макроструктуры, высоких прочностных характеристик и высокого содержания МАХ-фаз по отношению к побочным продуктам реакции при получении пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 методом СВС в простейших условиях безреакторного горения на воздухе в засыпке из песка.

2. Результаты исследования физико-механических и коррозионных свойств пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка.

3. Результаты исследования влияния состава газовой атмосферы на образование поверхностных пленок, их фазовый состав, толщину и распределение по сечению пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в режиме горения на открытом воздухе, на воздухе в засыпке из песка, в атмосфере газообразного азота или аргона, в вакууме.

4. Результаты исследований на биосовместимость с клетками костного мозга пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , полученного в простейших условиях безреакторного горения методом СВС на воздухе в засыпке из песка.

5. Результаты исследований применимости синтезированных пористых керамических каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 в сочетании с

самопроизвольной инфильтрацией расплавом металла для получения керамико-металлических композиционных материалов (керметов).

Апробация работы.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на Международном научно-техническом форуме, посвященном 100-летию ОАО «КУЗНЕЦОВ» и 70-летию СГАУ (г. Самара, 2012); XVIII Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (г. Самара, 2012); Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука Технологии Инновации.» Часть 4 (г. Новосибирск, 2012); Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука Технологии Инновации.» Часть 7 (г. Новосибирск, 2012); Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат-2012» (г. Москва, 2012); Конференции «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее» (г. Киев, 2014); X Международная школа, посвященная 10-летию лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» (г. Тольятти, 2021); Международная конференция «Физика и технологии перспективных материалов» (г. Уфа, 2021); Международной школы-конференции «Перспективные высокоэнтропийные материалы» (г. Черноголовка, 2022), XXI Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Высокие технологии в машиностроении» (г. Самара, 2024), 3-я Международная конференция по физике и химии горения и процессов в экстремальных условиях ComPhysChem'24 (2024).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 24 публикациях, из них 6 статей опубликованы в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 6 статей - в журналах, включенных в библиографическую базу данных цитирования Web of Science и Scopus.

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных методов научного исследования, многократным повторением экспериментов, обработкой их результатов и соответствием результатов других авторов. В работе использовано поверенное и современное научно-аналитическое оборудование, прошедшее аттестацию с использованием эталонных образцов.

Личный вклад.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных источников, экспериментальных данных по процессам горения порошков металлов, выборе методик эксперимента, участии в проведении экспериментов, обработке результатов исследований. Автором проведены исследования, демонстрирующие преимущества предложенной методики в сравнении с существующими аналогами. Постановка задач, положений и обсуждение результатов научных исследований выполнены самим автором или при его непосредственном участии. Подготовка основных статей проводилась при непосредственном участии автора, и сделаны доклады на научных конференциях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (тема № АААА-А12-2110800012-0).

Автор настоящей диссертационной работы выражает особую благодарность за помощь в планировании исследований и научное руководство заведующему кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» СамГТУ, доктору физико-математических наук, профессору **Александру Петровичу Амосову**; а также кандидату технических наук, доценту **Евгению Ивановичу Латухину** за помощь в проведении исследований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 МАХ-фазы. Кристаллическая структура, физико-механические свойства и области применения

МАХ-фазой называется тройное соединение, отвечающее формуле $M_{n+1}AX_n$ с гексагональной плотно упакованной кристаллической решеткой, где М – переходный металл, А – элемент А-подгруппы периодической системы элементов Менделеева, Х – углерод или азот, при этом $n=1, 2$ или 3 (рис. 1.1) [1, 2].

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

I A												VIII A		IX A											
1												10		11											
1,00794	1											10,811	12,0107	14,0067	15,9994	18,9984	20,1797								
1	Н											5	В	7	Н	8	О	9	Ф	10	Ne				
ВОДОРОД												БОР		УГЛЕРОД		АЗОТ		КИСЛОРОД		ФТОР	НЕОН				
6,941	3	4	9,01218											26,9815	28,0855	30,9738	32,065	35,453	39,948						
3	Li	4	Be											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar
ЛИТИЙ		БЕРИЛЛИЙ												АЛЮМИНИЙ		КРЕМНИЙ		ФОСФОР		СЕРА		ХЛОР		АРГОН	
22,9898	11	12	24,3050											69,723	72,64	74,9216	78,96	79,904	83,798						
11	Na	12	Mg											31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
НАТРИЙ		МАГНИЙ												ГАЛЛИЙ		ГЕРМАНИЙ		МЫШЬЯК		СЕЛЕН		БРОМ		КРИПТОН	
39,0983	19	20	40,078	44,9559	47,867	50,9415	51,9961	54,9380	55,845	58,9332	58,6934	63,546	65,38	69,723	72,64	74,9216	78,96	79,904	83,798						
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn		
КАЛИЙ		КАЛЬЦИЙ		СКАНДИЙ		ТИТАН		ВАНАДИЙ		ХРОМ		МАРГАНЕЦ		ЖЕЛЕЗО		КОБАЛЬТ		НИКЕЛЬ		МЕДЬ		ЦИНК			
85,4678	37	38	87,62	88,9058	91,224	92,9064	95,96	[98]	101,07	102,905	106,42	107,868	112,411	114,818	118,710	121,760	127,60	126,904	131,293						
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd		
РУБИДИЙ		СТРОНЦИЙ		ИТТРИЙ		ЦИРКОНИЙ		НИОБИЙ		МОЛИБДЕН		ТЕХНЕЦИЙ		РУТЕНИЙ		РОДИЙ		ПАЛЛАДИЙ		СЕРЕБРО		КАДМИЙ			
132,905	55	56	137,327	138,906	178,49	180,948	183,84	186,207	190,23	192,217	195,084	196,967	200,59	204,383	207,2	208,980	[209]	[210]	[222]						
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg		
ЦЕЗИЙ		БАРИЙ		ЛАНТАН		ГАФНИЙ		ТАНТАЛ		ВОЛЬФРАМ		РЕНИЙ		ОСМИЙ		ИРДИЙ		ПЛАТИНА		ЗОЛОТО		РУТУТЬ			
[223]	[226]	[227]	[267]	[270]	[271]	[274]	[277]	[278]	[281]	[281]	[285]	[286]	[289]	[289]	[293]	[294]	[294]	[294]							
87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn		
ФРАНЦИЙ		РАДИЙ		АКТИНИЙ		РЕЗЕРКОРИЙ		ДУБИНИЙ		СГОРГИЙ		БОРИЙ		ХАССИЙ		МЕЙТТЕРИЙ		ДЯМШТАДИЙ		РЕНТЕНИЙ		КОПЕРНИЦИЙ			
140,116	58	59	140,908	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm		
ЦЕРИЙ		ПРАЗЕОДИЙ		НЕОДИМ		ПРОМЕТИЙ		САМАРИЙ		ЕВРОПИЙ		ГАДОЛИНИЙ		ТЕРБИЙ		ДИСПРОЗИЙ		ГОЛЬМИЙ		ЭРБИЙ		ТУЛИЙ			
232,038	90	91	231,036	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md		
ТОРИЙ		ПРОТАКТИНИЙ		УРАН		НЕПТУНИЙ		ПУТОНИЙ		АМЕРИЦИЙ		КЮРИЙ		БЕРКЛИЙ		КАЛИФОРНИЙ		ЭЙНШТЕЙН		ФЕРМИЙ		МЕНДЕЛЕВИЙ			
260,11	102	103	260,11	104	Lr	105	No	106	Lr	107	Lr	108	Lr	109	Lr	110	Lr	111	Lr	112	Lr	113	Lr		
ЛОРЕНЦИЙ		НОБЕЛИЙ		ЛОРЕНЦИЙ		ЛОРЕНЦИЙ		ЛОРЕНЦИЙ		ЛОРЕНЦИЙ		ЛОРЕНЦИЙ		ЛОРЕНЦИЙ		ЛОРЕНЦИЙ		ЛОРЕНЦИЙ		ЛОРЕНЦИЙ		ЛОРЕНЦИЙ			

Рисунок 1.1 - Периодическая таблица элементов, образующих МАХ-фазы [2]

МАХ-фазы классифицируют в соответствии со значениями их числа n : «211» для M_2AX ($n = 1$), «312» для M_3AX_2 ($n = 2$) и «413» для M_4AX_3 ($n = 3$) [2].

На рисунке 1.2 представлена модель кристаллической структуры МАХ-фаз карбидов (нитридов) 211, 312 и 413 [3].

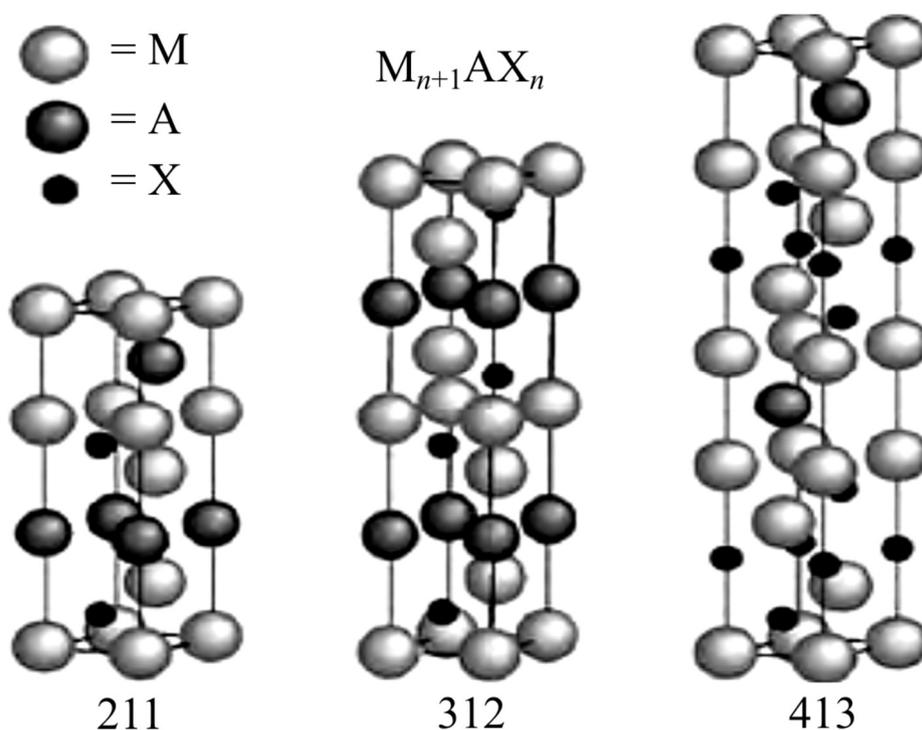


Рисунок 1.2 - Кристаллическая структура МАХ-фаз карбидов (нитридов) с переходными металлами (М) со слоями из элементов А [3]

Первые упоминания о синтезе МАХ-фаз в виде пленок, осажденных из газовой фазы (CVD), были опубликованы Гансом Новотным и Вольфгангом Джейчко в Вене (Австрия) в 1963 году [4,5]. Несмотря на это открытие, исследования МАХ-фаз активно начались только в 90-х годах прошлого века. Работа, опубликованная в 1996 году Михаэлем Барзоумом с его коллегами «Синтез и характеристика удивительной керамики: Ti_3SiC_2 » снова привлекла внимание к семейству МАХ-фаз во всем мире. В этой публикации был получен практически однофазный компактный образец МАХ-фазы Ti_3SiC_2 из порошков TiH_2 , SiC и графита методом горячего прессования при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов [6]. Уже в следующем 1997 году Романом Пампухом и Джерси Лисом была получена МАХ-фаза Ti_3SiC_2 методом СВС в вакууме [7]. На сегодняшний день в мире было получено более 150 различных МАХ-фаз [8].

В МАХ-фазах сочетаются свойства металлов и керамики. Как металлы, они электро- и теплопроводны, легко обрабатываются резанием при комнатной

температуре, противостоят распространению трещин, не чувствительны к термическому удару, пластичны при высоких температурах. Как керамика, они имеют низкую плотность, обладают высокими значениями характеристик упругости, характеризуются высокой жаростойкостью и жаропрочностью [1, 2]. Плотность МАХ-фаз обычно колеблется между 4 и 6 г/см³, хотя некоторые МАХ-фазы, такие как Ta₂GaC и Hf₂TiC имеют более высокие значения плотности - 13,05 г/см³ и 13,65 г/см³ соответственно. Тем не менее, большинство МАХ-фаз, к примеру, Ti₃SiC₂, Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ и Cr₂AlC имеют относительно низкую плотность, 4,52 г/см³, 4,11 г/см³, 4,51 г/см³ и 5,23 г/см³ соответственно. Такие значения плотности сопоставимы с большинством современных конструкционных керамик, таких как Al₂O₃ (4,0 г/см³), SiC (3,2 г/см³), Si₃N₄ (3,2 г/см³), ZrB₂ (6,0 г/см³) и значительно ниже, чем у высокотемпературных суперсплавов на никелевой основе, таких как EMP102 (9,2 г/см³), Inconel 738 (8,1 г/см³), RENE N5 (8,6 г/см³) или RENE N6 (9,0 г/см³). Этот фактор является определяющим в таких областях, как транспорт, в частности, для самолетов и космических аппаратов [8]. МАХ-фазы имеют высокий модуль Юнга со значениями около 300 ГПа, но одновременно относительно пластичны с твердостью от 3 до 7 ГПа. Также МАХ-фазы обладают нелинейным упругим поведением, что является необычным свойством для твердых соединений. Например, поликристаллическая МАХ-фаза Ti₃SiC₂, циклически нагруженная сжатием до 1 ГПа при комнатной температуре, полностью восстанавливается после снятия нагрузки [9]. Вязкость разрушения K_{1c} является одним из свойств, которое привлекло наибольший интерес к МАХ-фазам благодаря вполне привлекательным значениям, которые колеблются от 5 до 8 МПа·м^{1/2}, хотя есть исключения с более высокими значениями. К примеру, максимальными значениями K_{1c} обладает МАХ-фаза Nb₄AlC₃, которые достигают 17,9 и 11,5 МПа·м^{1/2}, при нагрузке, которая прикладывалась перпендикулярно или параллельно основным плоскостям соответственно [10]. МАХ-фазы обладают свойством перехода хрупкости в пластичность при повышенной температуре (около 1000 °С-1100 °С), в зависимости от состава и микроструктуры. При температурах ниже критических МАХ-фазы обладают хрупкими свойствами, как

керамика, а выше критических хрупкие свойства переходят в пластичные, с разрушением при деформации до 25% при низких скоростях деформации [11,12]. Разрушение в основном вызывается накоплением дефектов в виде кавитаций, пор, микротрещин и расслоений. Кроме того, МАХ-фазы не подвержены тепловому удару, при котором остаточная прочность закаленных образцов постепенно снижается без какого-либо катастрофического разрушения. При повышенных температурах (около 2300 °С) МАХ-фазы распадаются на карбиды и оксиды легкоплавкого элемента А [1]. К примеру, при окислении МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в печи при повышенных температурах на поверхностях образцов образовывается слой, состоящий в основном из оксида алюминия Al_2O_3 с небольшим количеством оксида титана TiO_2 , который создает защитный барьер от дальнейшей диффузии кислорода внутрь, тем самым замедляя процессы окисления [13-15]. Как правило, среднее значение коэффициента теплового расширения МАХ-фаз колеблется между $8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ и $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, как у традиционных керамических материалов [1]. Трибологические свойства чистых МАХ-фаз зависят от многих параметров: микроструктуры, условий испытания и контртела. Керамические примеси (например, карбид титана, оксид алюминия и прочие) повышают износостойкость за счет более высокой твердости по сравнению с твердостью МАХ-фаз [16, 17]. МАХ-фазы обладают высокой электропроводимостью. В МАХ-фазах удельное электрическое сопротивление линейно увеличивается с температурой. В большинстве случаев значение удельного электрического сопротивления МАХ-фаз при комнатной температуре колеблется от 0,02 до 2,00 мкОм·м, что позволяет использовать их в электронике или в качестве электронагревательных элементов [18]. МАХ-фазы являются хорошими теплопроводниками с коэффициентом теплопроводности λ от 12 до 60 Вт $m^{-1}K^{-1}$, сравнимым с коэффициентом теплопроводности сталей (например, у стали X18H9T $\lambda = 14$ Вт $m^{-1}K^{-1}$, а у стали Ст20 $\lambda = 55$ Вт $m^{-1}K^{-1}$) [1, 18]. В отличие от керамических материалов МАХ-фазы значительно легче подвергаются механической и электроэрозионной обработке благодаря низкой твердости, стойкости к повреждениям и стойкости к термическим ударам [19, 20]. Многие МАХ-фазы, в том числе Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 ,

обладают хорошей стойкостью к радиоактивному облучению при комнатных и повышенных температурах и могут быть использованы в качестве оболочек ядерных реакторов [21-23].

MAX-фазы могут стать основой новых пористых керамических материалов, достаточно вязких и стойких к механическим и тепловым ударам, и вывести применение керамических материалов на новый уровень. Однако, несмотря на привлекательность свойств, кроме MAX-фазы Cr_2AlC , которая используется в качестве токоъемника для электропоездов в Китае, MAX-фазы до сих пор не нашли промышленного применения, так как нет подходящих методов производства MAX-фаз высокой чистоты в больших количествах с приемлемой стоимостью [8]. Было предложено и протестировано множество применений MAX-фаз, таких как замена графита при высокой температуре, нагревательные элементы, высокотемпературные подшипники, сопла для газовых горелок, инструменты для сухого сверления бетона, устройства зажигания и электрические контакты [1], но они еще не коммерциализированы. Отсутствие конечных продуктов может быть объяснено тремя основными причинами:

- 1) сложность синтеза этого большого семейства материалов, приводящего к высокой их стоимости,
- 2) длительное время на лицензирование MAX-фаз в стратегических областях, таких как ядерная или авиационная,
- 3) отсутствие высокочистых коммерческих порошков [8].

1.2 Кристаллическая структура, физико-механические свойства MAX фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2

MAX-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 и карбоалюминид титана Ti_3AlC_2 имеют слоистую гексагональную кристаллическую структуру, характерную для всех MAX-фаз [1, 2]. Она представляет собой чередование карбидных пластин, соединённых атомными элементами А (кремния или алюминия). Анализ строения слоистых гексагональных кристаллических решеток тройных титановых

соединений Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 выявил особенности, которые способны оказывать влияние на механические свойства МАХ-фаз, такие как повышенные значения отношения осей c/a : для Ti_3SiC_2 оно составляет 5,76, для Ti_3AlC_2 — 6,04. Это приводит к тому, что в этих материалах дислокации способны перемещаться только в базисных плоскостях даже при высоких температурах; материалы имеют сильно выраженную анизотропию механических характеристик и повышенную чувствительность к скорости нагружения. Наличие “металлического” типа связи между атомами обуславливает возможность образования и перемещения дислокаций в МАХ-фазах даже при комнатной температуре, то есть контролирует их характеристики пластичности. В наибольшей мере она проявляется в Ti_3AlC_2 . Наноламинаты могут также иметь ионный и ковалентный типы сил связи между атомами [24].

На рисунке 1.3 представлены диаграммы состояний системы Ti-Si-C (а) и Ti-Al-C (б) при 1300 °С [25, 26]. Из диаграмм состояний следует, что при образовании МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 могут образовываться побочные фазы, такие как карбид титана (TiC), карбид кремния (SiC), карбид алюминия (Al_4C_3), силициды в системе Ti-Si ($TiSi$, $TiSi_2$, Ti_5Si_4), интерметаллиды в системе Ti-Al ($TiAl$, $TiAl_2$, $TiAl_3$, Ti_3Al , Ti_5Al_{11}).

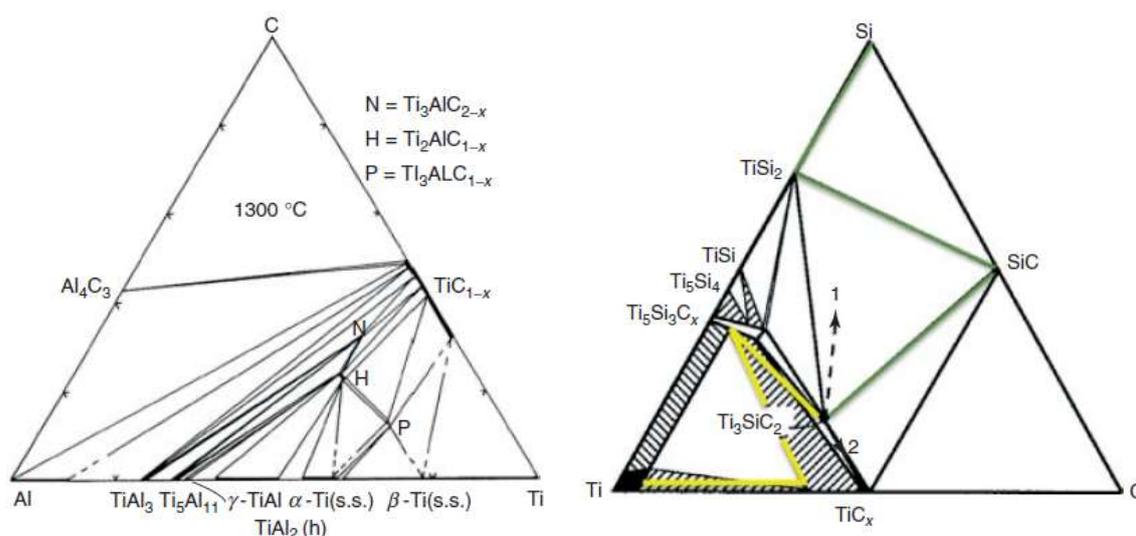


Рисунок 1.3 – Тройные диаграммы состояний системы Ti-Si-C (а) и Ti-Al-C (б) [25, 26]

Анализ диаграмм состояния соответствующих двойных и тройных систем [25, 26] показал, что состав соединения определяет температуру начала его распада, происходящего по перитектической реакции, которая контролируется температурой плавления элемента А. Например, для МАХ-фазы Ti_3SiC_2 распад начинается при 2300 °С [27], а у МАХ-фазы Ti_3AlC_2 – 2100 °С [28].

Физико-механические свойства МАХ-фаз в разных литературных источниках, в основном, представлены для уплотненных образцов, полученных методами синтеза под давлением. Основные физико-механические свойства МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физико-механические свойства МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2

Свойства	Ti_3SiC_2	Ti_3AlC_2
Параметры кристаллической решетки, (Å) [1]	a =3,06 c=17,67	a=3,07 c=18,578
Плотность, г/см ³	4,52 [7]	4,25 [29]
Твердость по Виккерсу, ГПа	3,5-4,0 [7]	3,5-4,0 [29]
Модель Юнга, ГПа	339 [30]	297[29]
Модуль сдвига, ГПа	139 [30]	124[29]
Коэффициент Пуассона	0,20 [30]	0,20 [29]
Прочность при 3-х точечном изгибе, МПа	390-410 [31]	170-340 [29]
Прочность на сжатие, МПа	580-1050[31]	560-760 [29]
Электрическое сопротивление, мкОм·м	0,227 [32]	0,39[32]
Температура Дебая, К	715 [1]	764[29]
Теплопроводность, Вт/м·К (при 300 К)	34 [32]	40 [32]
Коэффициент теплового расширения, 10 ⁻⁶ ·К ⁻¹	9,1 [32]	9,0 [32]
Коэффициент трещиностойкости K_{Ic} ,	4,5-7,2 [1]	4,6-7,8 [1]
Температура плавления (распада), °С	2300°С [27]	2100°С [28]

Высокий разброс значений показателей физико-механических свойств вызван анизотропией МАХ-фаз и зависимостью от размеров и ориентации пластин МАХ-фазы в образцах. К примеру, предельная прочность на сжатие МАХ-фаз сильно зависит от размера зерна и подчиняется эффекту Холла-Петча [33]: прочность на сжатие увеличивается с уменьшением размера зерна. По литературным данным наиболее высокими физико-механическими свойствами обладают МАХ-фазы с мелкозернистой структурой [1]. Важным значением для физико-механических свойств является наличие примесных фаз, таких как карбид титана. Некоторые из этих фаз, к примеру, могут повысить предел прочности на сжатие.

1.3 Методы получения МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2

В настоящее время МАХ-фазы остаются актуальной темой для исследований из-за их уникальных свойств и возможных областей применения [8]. С развитием технологий в мире нарастает количество методов и подходов к синтезу МАХ – фаз, начиная от традиционного печного метода и заканчивая аддитивными методами печати готового изделия из порошков. При этом ученые пытаются добиться высокой чистоты продукта, который может содержать до 100% МАХ-фазы в составе по отношению к доле примесных фаз.

Наиболее популярные методы получения пористых МАХ-фаз основаны на применении порошковых растворимых или газифицирующихся добавок, например, NaCl или сахара, которые после спекания промываются, либо удаляются пиролизом, оставляя на своем месте поры [34-36]. Также известен метод пропитки пористых полимерных пен суспензией из частиц МАХ-фазы, после которой полимерная пена выжигается, оставляя пористую заготовку из МАХ-фазы (англ. Replica method) [37, 38]. Метод гелевого литья (англ. Gel casting), при котором частицы МАХ-фазы замешиваются в пенообразующий агент (гель), который продувкой воздуха вспенивается и затем застывает, а после выжигания геля, остается пористая МАХ-фаза [39]. В последнее время набирают популярность методы аддитивного производства для изготовления пористых изделий из

керамики, в том числе МАХ-фаз [40, 41]. Как правило, порошки МАХ-фазы замешиваются с порошком полимера или специальным гелем, которые послойно выкладываются 3D-принтером на подложку, формируя пористую деталь нужной геометрии. На последнем этапе деталь спекается, а вспомогательный компонент удаляется пиролизом.

Основные методы получения МАХ-фаз карбосилицида титана Ti_3SiC_2 и карбоалюминиды титана Ti_3AlC_2 представлены ниже:

- 1) спеканием в печи (RS) в вакууме или атмосфере аргона [42-51],
- 2) горячим прессованием (HP) и горячим изостатическим прессованием (HIP) [6, 52-57],
- 3) искровым плазменным спеканием (SPS) [58-63]
- 4) механосинтезом в шаровой планетарной мельнице (MAS; MASHS) [64-67]
- 5) магнетронным распылением (покрытие PVD) [5, 68-69],
- 6) самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (SHS) [7, 70-85].

Продукты синтеза можно разделить на пористые, компактные и покрытия.

Традиционным широко распространенным методом получения композиционных материалов является спекание порошковых композиций в печи при температурах 1100-1500 °С и различных временных выдержках. Можно выделить несколько из множества научных публикаций, в которых используют этот метод.

В работе [42] авторы использовали спекание в печи в вакууме при 1300 °С для получения пористых композитов на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , легированной алюминием Al, и показали, что структурой пор можно управлять путём изменения размеров частиц титана. В работе [43] получили пористые образцы спеканием в вакууме при температуре 1300 °С, используя в исходной шихте порошок МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и кристаллы соли NaCl в качестве порообразователя. В работах [44, 45] авторы синтезировали пористый каркас МАХ-фазы Ti_3SiC_2 методом спекания в печи в вакууме при 1350 °С в течение 3 часов, используя в качестве исходных компонентов гидрид титана TiH_2 взамен чистого порошка титана. В работе [46] для синтеза пористых образцов МАХ-фазы Ti_3SiC_2 использовали спекание в вакуумной

печи при 1500 °С в течение 2 часов и использовали соль NaCl в исходной шихте в качестве порообразователя. В работе [47] авторы использовали спекание в печи в вакууме без приложения давления в течение 2 часов и исследовали влияние фракционного состава исходных порошков Ti (14 мкм), Si (10 мкм), графита двух фракций (58 и 31 мкм), SiC (21 мкм), TiC (20 мкм), а также молярных соотношений и условия термообработки на количественный фазовый состав. Было показано, что использование графита крупной зернистости приводит к увеличению количества МАХ-фазы Ti_3SiC_2 по отношению к побочным фазам в продукте. Авторы работы [48] использовали помимо элементных порошков титана Ti и графита С в качестве одного из исходных компонентов шихты порошок карбида кремния SiC. Пористый каркас МАХ-фазы Ti_3SiC_2 синтезировали в печи в атмосфере аргона в течение 4 часов при 1600 °С. В работе [49] методом спекания в вакуумной печи была получена МАХ-фаза Ti_3SiC_2 , а затем изготовлены электроды Ti_3SiC_2 – Cu искровым плазменным методом. В работе [50] МАХ-фаза Ti_3AlC_2 высокой чистоты была получена в результате спекания шихты из смеси порошков 2TiC-Ti-Al в печи при 1300 - 1400 °С в атмосфере аргона при выдержке 15-30 минут. В работе [51] порошок МАХ-фазы Ti_3AlC_2 был синтезирован в печи в атмосфере аргона при температурах 1300-1500 °С и выдержке 30 мин, а затем спрессован в брикеты горячим прессованием.

Также популярным методом синтеза МАХ-фаз является горячее прессование (а также горячее изостатическое прессование) порошковых композиций

Для получения чистого компактного образца МАХ-фазы карбосилицида титана авторы работы [52] использовали горячее изостатическое прессование в течение 1 часа шихты 3Ti-Si-2C-0,1Al-0,1NaCl в кварцевой трубке в вакууме при температуре 1350 °С. В шихте использовали чистые порошки титана Ti (48 мкм), кремния Si (75 мкм), графита С (20 мкм), алюминия Al (75 мкм) и NaCl (48 мкм). Компактный образец чистой МАХ-фазы Ti_3AlC_2 был получен методом горячего прессования из элементных порошков Ti, Al и графита при давлении 25МПа и температуре 1200-1500 °С и выдержке 5-20 минут [53]. В работе [54] горячим изостатическим прессованием из смеси порошков титана, графита и карбида кремния были

получены образцы МАХ-фазы Ti_3SiC_2 с крупнозернистой микроструктурой при выдержке 6 часов и температуре 1600 °С и образцы МАХ-фазы Ti_3SiC_2 с мелкозернистой структурой при выдержке 4 часа и температуре 1450 °С. При этом изостатическое давление на образцы было одинаково в обоих случаях и составляло 40 МПа. Результаты механических испытаний показали преимущество мелкозернистой структуры МАХ-фазы карбосилицида титана перед крупнозернистой. МАХ-фаза Ti_3AlC_2 была синтезирована методом горячего прессования при температурах 1200-1500 °С с различным временем выдержки в работах [55-57].

Также часто многие ученые используют метод **искрового плазменного спекания** порошков для синтеза МАХ-фаз карбосилицида и карбоалюминид титана.

Авторы работы [58] используют метод искрового плазменного спекания шихты под давлением в вакууме в течение 20 мин с использованием чистых порошков Ti (48 мкм), Si (48 мкм), графита C (25 мкм) и Mo для получения слоистого компактного композита Mo/ Ti_3SiC_2 . В работе [59] представлены исследования влияния содержания наноразмерного карбида титана на плотность, фазовые превращения, микроструктуру, твердость и износостойкость композита Ti_3SiC_2/TiC , полученного плазменно-искровым спеканием. Содержание наночастиц TiC варьировалось в диапазоне 0–4 мас. %. Показано, что композиты с добавлением наноразмерного TiC в количестве 1 мас. % обладают более высокой износостойкостью по сравнению с материалами, не содержащими нано-TiC или с их содержанием более 1 мас. %. В работе [60] авторы использовали метод искрового плазменного спекания в вакууме при 1400°С в течение 20 минут для синтеза компактных образцов МАХ-фазы карбосилицида титана, используя в исходной шихте Ti-Si-TiC порошок Ti (150 мкм), Si (10 мкм) и TiC (2-5 мкм). Был показан двухстадийный механизм образования МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , при котором промежуточный жидкий расплав Ti-Si значительно способствует реакции образования МАХ-фазы за счет погружения непрореагировавших частиц порошка в жидкую фазу под приложенным давлением. В работе [61] была синтезирована

MAX-фаза Ti_3AlC_2 высокой чистоты методом искрового плазменного спекания из порошков TiH_2-Al-C при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке 60 мин, а в работе [62] были использованы элементные порошки Ti , Al и C для синтеза MAX-фазы карбоалюминиды титана высокой чистоты.

Также авторы нередко используют **механическую активацию** порошков в шаровых планетарных мельницах для увеличения свободной энергии порошков и уменьшению температуры синтеза при получении MAX-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 . Например, в работе [63] для синтеза MAX-фазы Ti_3AlC_2 высокой чистоты методом искрового плазменного спекания исходные порошки Ti , Al и C были активированы в планетарной шаровой мельнице. А в работе [64] авторы использовали активацию порошков в планетарной шаровой мельнице для получения порошка MAX-фазы карбосилицида титана в системе $3Ti+SiC+C$. В исходной шихте использовали порошки титана (150 мкм), карбида кремния SiC (100 мкм) и графита (100 мкм). При измельчении шихты через 107 минут наблюдалась самопроизвольная реакция СВС внутри барабана шаровой мельницы. Также было установлено, что при повышении времени измельчения происходит активация шихты и уменьшается температура зажигания при СВС в вакууме. В работе [65] представлены результаты исследований композиционных порошков состава $Ti-C-SiC-Al_2O_3$, полученных механосинтезом в планетарной мельнице, используемых в дальнейшем, для синтеза MAX-фазы Ti_3SiC_2 . Показано, что при механоактивации в течение первого часа формируются композитные частицы чешуйчатой формы, представляющие собой титановую матрицу с внедренными частицами SiC и Al_2O_3 . Наблюдается постепенное снижение соотношения SiC/Ti по мере измельчения и образования композитных частиц, что объясняется значительным различием (в ~ 7 раз) глубины проникновения $Cu\ K\alpha$ -излучения в Ti и SiC . Авторы работы [66] отметили, что механоактивация исходной шихты $Ti-Si-C$ отрицательно влияет на фазовый состав, микроструктуру и свойства полученного продукта на основе MAX-фазы Ti_3SiC_2 методом СВС в 1 атмосфере инертного газа аргона. Количество MAX-фазы в полученном продукте при использовании механоактивации шихты уменьшается с 90 % масс. до 27,8 % масс. по отношению к другим фазам. В работе [67] авторы

также использовали активацию исходных порошков Ti, Al и графита для получения МАХ-фазы Ti_3AlC_2 методом СВС.

Известен способ нанесения **покрытий** методом импульсного магнетронного распыления в вакууме [68]. Авторы нанесли покрытие на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 на подложку из нержавеющей стали и показали, что оно обладает хорошими антикоррозионными характеристиками и контактным сопротивлением при моделируемом протонном обмене среды мембранных топливных элементов. В работе [69] автор синтезировал тонкопленочное покрытие методом СВС для использования в качестве нагревательного элемента. Для этого автор в качестве электропроводящего наполнителя добавил порошок МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в порошковую систему PbO_2 -В. Образующееся в результате реакции бор-свинцовое стекло выполняет роль связующего электропроводящего покрытия.

Среди методов получения МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 выделяется основанный на горении метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который обладает рядом значительных преимуществ, таких как: низкое энергопотребление, отсутствие необходимости в дорогостоящем оборудовании и длительном внешнем нагреве, высокая производительность, высокая чистота и экологичность продуктов синтеза.

1.4 Метод СВС для получения МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 . Области их применения.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) твердых химических соединений – новый технологический процесс получения материалов, основанный на проведении экзотермической химической реакции взаимодействия исходных реагентов в форме горения. Для организации процесса горения твердые реагенты практически всегда приходится использовать в виде порошков [70-72].

Развитие работ в этом направлении связано с открытием советских ученых академика А.Г. Мержанова и профессоров И.П. Боровинской и В.М. Шкиро «Явления твердого пламени». Данный процесс зарегистрирован как научное

открытие в 1967 году за № 287 под названием «Явление волновой локализации твердофазных автотормозящихся реакций».

Общеизвестны преимущества метода СВС перед методом порошковой металлургии синтеза при длительном нагреве при высоких температурах в печи: низкое энергопотребление (синтез происходит за счет высокоэкзотермической реакции порошковых компонентов), нет необходимости в дорогостоящем оборудовании и длительном внешнем нагреве (для СВС используют простые малогабаритные реакторы), высокая производительность (процесс синтеза занимает от нескольких секунд до нескольких минут), высокая чистота и экологичность продуктов синтеза (за счет высоких температур вредные примеси разлагаются и испаряются из продукта) и другие. Недостатком метода является необходимость высокой экзотермичности порошковой шихты, высокая стоимость порошков металлов, использование специальных реакторов и защитных атмосфер [70-72].

Метод СВС основан на самораспространяющейся реакции, которая распространяется в исходной шихте (волна горения), или происходит одновременно по всему объему (термический взрыв). В волне горения протекают различные химические, физические и физико-химические процессы, обеспечивающие в своей совокупности необходимое тепловыделение. Распространение зоны химических реакций называют волной горения. Фронт - это условная поверхность, разделяющая зоны прогрева и реакции (передний край высокотемпературной зоны волны). Прохождение волны горения является основной стадией СВС. Популярна формула: СВС = горение + структурообразование.

В настоящее время насчитывается более 100 разновидностей технологии СВС, с использованием которых синтезируются тысячи различных веществ, порошковых и литых материалов, создаются покрытия, функционально-градиентные материалы, катализаторы, электроды, лигатуры, керамические фильтры и многое другое. Сейчас технология СВС широко используется в самых разных областях: в

машиностроении, металлургии, энергетике, электротехнике и электронике, химической промышленности, медицине и прочих.

Метод СВС перспективен и для получения МАХ-фаз, при этом основной недостаток метода заключается в высоком содержании в синтезированных МАХ-фазах побочных фаз и примесей (карбидов, интерметаллидов, остатков непрореагировавших реагентов) [8]. С учетом этого несомненный интерес представляет дальнейшее развитие и усовершенствование метода СВС для коммерциализации МАХ-фаз, в том числе Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , и новых керамических и композиционных материалов и изделий на их основе.

В работе [73] авторы синтезировали компактные образцы МАХ-фазы Ti_3SiC_2 методом СВС-компактирования в вакуумной печи при 1340 °С, используя в качестве исходных компонентов не порошки, а тонкие фольги титана с толщиной 55 и 100 мкм, полимерные пленки (ПВА) наполненные 70% масс частицами SiC (20 мкм) с 3.5% масс частицами активированного угля (90 мкм). Пористые образцы МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в работе [74] были получены методом СВС в среде аргона с использованием исходных порошков системы 3Ti-Si-2C разных фракций (38, 45 и 48 мкм). Было показано, что эти образцы состоят из МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и примесных фаз TiC и $TiSi_x$. На основе результатов исследования с использованием метода гашения фронта горения предложен стадийный механизм образования МАХ-фазы Ti_3SiC_2 из промежуточных фаз: твердой фазы TiC и жидкой фазы Ti-Si. Пористые образцы МАХ-фазы Ti_3SiC_2 были получены в работе [75] методом СВС в аргоне. Авторы использовали чистые порошки титана марки ТПП-8 (~ 160 мкм), кремний марки КР-1 (~ 20 мкм) и сажу марки ПМ75 (~ 0,033 мкм). При синтезе использовался стехиометрический состав шихты 3Ti+Si+2C с избытком кремния для увеличения количества МАХ-фазы в конечном продукте. Продукт синтеза состоит из МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , фазы карбида титана TiC и небольшого количества фазы $TiSi_2$. Было показано, что операция термообработки (отжиг, спекание дробленого порошка продукта) способна повысить количество МАХ-фазы до 98%. Фазообразование в системе Ti-Al-C при СВС исследовано в работе [76] методом времяразрешающей рентгеновской дифракции. Показано, что для порошковых

смесей Ti–Al–C составов, близких к составу МАХ-фаз, формирование материала при горении на воздухе в условиях медленного теплоотвода происходит стадийно. На первом этапе доминирующей является реакция образования карбида титана, обеспечивающая основное тепловыделение и распространение фронта горения. В результате формируются кристаллы TiC, окруженные расплавом Ti–Al. За фронтом горения происходит растворение карбида титана в окружающем расплаве с последующей кристаллизацией тройного соединения Ti₂AlC. В работе [77] методом свободного СВС-сжатия получено слоистое керамическое покрытие на основе МАХ-фазы Ti₃AlC₂ на подложке из титана. Подтверждена возможность образования компактного градиентного композиционного материала за десятки секунд в одну технологическую стадию при относительно низких давлениях (50 МПа). Показано, что, изменяя время задержки перед приложением давления прессования, можно регулировать структуру и механические свойства получаемого материала. В работе [78] установлена возможность использования свободного СВС-сжатия в качестве нового способа получения слоистых композиционных материалов (СКМ) на основе МАХ-фаз Ti₃AlC₂ и Ti₂AlC на титановой подложке (BT1-0, BT6). Выявлено, что при горении и высокотемпературном сдвиговом деформировании, путем изменения состава шихты и условий синтеза возможно получать СКМ с МАХ-фазами с заданными стехиометрией Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ и размером зерна, дополнительно *in situ* упрочненные карбидными и интерметаллидными частицами. Впервые показано, что переходная зона между металлокерамическими слоями на основе TiB/Ti и МАХ-фаз (Ti₂AlC и Ti₃AlC₂) и титановой подложкой формируется за счет диффузии и конвективного перемешивания продуктов синтеза. Граница раздела между металлокерамическим материалом и титаном имеет волнообразную структуру и регулируется технологическими параметрами свободного СВС-сжатия. В работах [79, 80] исследованы структура и эксплуатационные свойства длинномерных электродных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti–Al–C, полученных методом СВС-экструзии. Показано, что, изменяя соотношение исходных компонентов смеси и варьируя технологические параметры процесса СВС-экструзии, можно получить

материалы на основе МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC как без карбидных составляющих, так и с интерметаллидными или карбидными включениями. Методом СВС-экструзии получены стержни на основе МАХ-фазы диаметром до 10 мм, длиной до 350 мм и пористостью 2–16%. Авторы работы [81] использовали синтез горением порошковой смеси в вакууме, а в работе [82] – в инертном газе аргоне, элементных порошков Ti , Al и C для получения порошка МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . В работе [83] соединение реакционноспособных слоев $Ti-Al$ и $Ti-C$ было успешно достигнуто методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Были получены композиты $TiAl-TiC$. При взаимопроникновении двух реакционноспособных смесей на границе раздела образовались тройные соединения Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , которые, как было установлено, повышают прочность сварных швов. Для получения пористого каркаса МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 авторы работы [84] использовали порошки Ti и C разных марок и показали влияние размера частиц порошков на макро- и микроструктуру, и фазовый состав. В работе [85] был применен метод СВС-компактирования для получения беспористой МАХ-фазы Ti_3SiC_2 .

На сегодняшний день МАХ-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 и карбоалюминид титана Ti_3AlC_2 , полученные методом СВС, представляют интерес для использования в качестве фильтров, носителей катализаторов, электроконтактных материалов, абразивных материалов, токосъемников, износостойких материалов, биосовместимых костных имплантатов, в качестве пористой керамической заготовки (каркаса) для получения керамико-металлических материалов (керметов) путем инфильтрации каркаса расплавом металла. Также МАХ-фазы рассматриваются как перспективная замена графита в электроконтактах при высокой температуре, в качестве нагревательных элементов, для деталей высокотемпературных подшипников, сопел газовых горелок, инструментов для обработки бетона, медицинских биоимплантов, для производства керметов и других целях [1, 8, 70-72, 86-94].

Основные проблемы получения МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 методом СВС связаны с фазовой неоднородностью продукта синтеза и наличием примесных фаз

карбида титана TiC и силицидов титана $TiSi_2$, Ti_5Si_3 в МАХ-фаз Ti_3SiC_2 (а в случае с Ti_3AlC_2 -интерметаллидов титана $TiAl$, Ti_3Al , $TiAl_3$). Фазовая неоднородность получаемых материалов связана с многостадийностью синтеза, когда на промежуточных стадиях образуются термодинамически устойчивые соединения. Методом СВС в ходе реакции МАХ-фаза образуется в несколько стадий. Первая стадия – образование твердых частиц карбидов и жидкой фазы интерметаллидов или силицидов. Вторая стадия – взаимодействие интерметаллидов с карбидом и образование наноструктурных пластин МАХ-фазы [74, 76, 95, 96]. Для этой химической реакции требуется определенное количество времени выдержки при высокой температуре. Высокая скорость остывания продукта негативно отражается на количестве МАХ-фазы в продукте. Скорость реакции и остывание конечного продукта зависит от экзотермичности исходной смеси и условий синтеза. Также следует учитывать, что при высоких температурах СВС часть легкоплавкого компонента испаряется. Вследствие этого нарушается стехиометрия исходной шихты и количество МАХ-фазы в конечном продукте уменьшается. Учитывая вышесказанное, можно заключить что, при нарушении идеальных условий синтеза в конечном продукте количество МАХ-фазы уменьшается и остаются непрореагировавшие фазы карбидов и интерметаллидов.

1.5 Метод СВС для получения пористых композиционных материалов

Сравнение формы и размеров исходных шихтовых образцов и конечных образцов, полученных методом СВС в стационарном режиме, показывает три типа ситуаций [72]:

1-й тип – форма и размеры образцов изменяются незначительно. Это обычная ситуация для СВС. Она наблюдается для перемешанных систем $Me + C$, $Me + B$, $Me + Si$ при повышенных давлениях инертного газа, а также для гибридных систем $Me + N_2$ и $Me + H_2$.

2-й тип – форма образцов сохраняется, но сильно изменяются их размеры. Наиболее распространенный случай – удлинение цилиндрического образца при

сохранении его диаметра. Наблюдается для систем, в которых при горении образуется промежуточный, газовыделяющий расплав.

3-й тип – и форма, и размеры изменяются при горении. Обычно такие ситуации наблюдаются при горении свободно расположенных образцов, образующих расплавленные продукты, что приводит к потере формы.

Первые опыты, проведенные в ИСМАН по получению пористых изделий заданной формы (цилиндров, трубок, дисков, параллелепипедов и т.д.) из тугоплавких соединений (TiC , TiB_2 , $MoSi_2$, MoV , TaC), показали, что технология СВС-спекания должна быть вакуумной [72]. Сформованная шихтовая заготовка должна сначала подвергаться термовакуумной обработке, а затем сжигаться в вакууме. Поэтому основными технологическими параметрами здесь являются: состав и пористость (плотность) исходной шихты, температура и длительность вакуумного отжига, величина вакуума, температура поджига. Эти параметры выбираются из следующих условий. Интенсивность примесного газовыделения в волне горения должна быть настолько малой, чтобы образцы не разрушались во время горения. С другой стороны, интенсивность газовыделения должна быть достаточной, чтобы под действием выделяющихся газов формировались открытые поры.

Важной общей особенностью пористых СВС-материалов является то, что их прочность обычно в 1,5-3,0 раза выше, чем у спеченных материалов при той же пористости. Объясняется это тем, что высокие температуры СВС-процессов и низкое содержание примесей на границах зерен (из-за самоочистки) приводят к образованию сильных связей между зёрнами, к их "сварке" с образованием каркаса [72].

В национальном исследовательском ядерном университете “Московский инженерно-физический институт” и Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН, Черноголовка) СВС - спеканием были получены фильтры с градиентной пористой структурой консолидацией порошков карбида титана прессованием и последующей термообработкой [97]. Создание градиентной структуры позволяет

повысить эффективность высокотемпературной очистки агрессивных сред от субмикронных дисперсных загрязнений по сравнению с изотропным высокопористым материалом. Преимуществом таких фильтров помимо возможности регенерирования путем термообработки, промывки кислотами либо другими растворителями, служит возможность регенерирования с помощью обратного тока жидкости или газа [97].

В ИСМАН с применением метода СВС были получены нанопористые керамические мембраны из смеси порошков, мас. %: 40Ti + 60Al в одну стадию с образованием $TiAl_3$ [98]. Изготовленные таким образом мембраны из керамических материалов с градиентной нанопористой структурой могут использоваться в качестве фильтр-элементов для малых установок, позволяющих производить тонкую очистку воды от бактерий, вирусов и растворенного органического углерода, а также для тонкой очистки воздуха и технологических газов от дисперсных микропримесей и радиоактивных аэрозолей. Разработанные мембранные СВС-фильтры также могут быть востребованы в установках, работающих в агрессивных средах и/или при высоких температурах (до 1000 °C) [98].

Самораспространяющимся высокотемпературным синтезом в системе Ni–Al–Ti–B в режиме горения из спрессованной методом последовательного порционного уплотнения порошковой системы «бор–титан–крупные гранулы плакированного никелем алюминия» был получен в одну технологическую стадию композиционный материал с керамическим и интерметаллидным каркасами и развитой пористой структурой [99]. Полученный материал имеет композиционное строение по типу взаимопроникающих каркасов – керамического (TiB_2) и алюминидного ($NiAl$, Ni_3Al). Диборидную матрицу образуют хаотично ориентированные гексагональные мелкие кристаллы, размер которых в поперечнике составляет преимущественно 0,2–1,0 мкм. На границах с макропорами кристаллические зерна диборида увеличиваются в размере до 2–6 мкм в поперечнике и 0,5–2,0 мкм по толщине, приобретая более выраженную пластинчатую форму. Основной размер интерметаллидных прослоек,

заполняющих поры между кристаллическими зернами диборида, составляет $\sim 0,2 \div 1,0$ мкм [99].

В Томске разработана технология прямого синтеза тонкослойных газопроницаемых интерметаллидных пластин в порошковых Ni-Al системах, которая заключается в проведении двухстадийной обработки плоской порошковой заготовки толщиной 0,4-4,0 мм, пористостью 30-40%, полученной посредством прессования шихты на основе порошков металлов с размером менее 10 мкм. Созданная технология прямого синтеза крупнопористых Ni-Al изделий позволила разработать новый тип радиационных горелок цилиндрической формы [100].

Перейдем теперь к невакуумным технологиям СВС-спекания пористых материалов на открытом воздухе.

В Томском научном центре СО РАН и Алтайском государственном техническом университете (АлтГТУ) разработаны невакуумные технологии получения крупногабаритных СВС-фильтров на основе керамических и интерметаллидных соединений [72, 101, 102]. Длина таких фильтров в виде трубы может достигать 2 метров, диаметр – 300 мм, а толщина стенок – 7 мм (возможен синтез фильтров и другой формы). Размер пор составляет 3-1000 мкм, открытая пористость – от 20 до 70%. Здесь СВС-процесс осуществляется в относительно простом оборудовании: не в специально оборудованных реакторах, а в обычной оснастке при свободно засыпанной или виброуплотненной шихте без использования прессового оборудования, что практически снимает ограничения по размерам изделий. Например, при синтезе изделий на основе интерметаллидов Ni_3Al и NiAl в качестве исходных компонентов используются порошки никеля (77%), алюминия (18%) и добавок (5%). Эти порошки дозируются по весу и смешиваются. Смесь загружается в форму и уплотняется. Отформованная шихтовая заготовка нагревается до определенной температуры и поджигается. Синтезированное пористое изделие выпрессовывается из формы и подвергается механической обработке для доведения до требуемых размеров (если это необходимо) [101].

Интересно отметить, что в АлтГТУ разработана невакуумная технология СВС-спекания пористых материалов на открытом воздухе с использованием

промышленных порошковых отходов и недефицитных оксидов в качестве основных материалов с незначительным добавлением стандартных металлических порошков. Основным компонентом является окалина горячейковки легированной стали Fe_3O_4 , используется также оксид хрома (IV) CrO_2 (отход производства магнитной ленты) и оксид хрома (III) Cr_2O_3 (отход производства синтетического каучука). В состав шихты входили порошки окалины легированной стали, концентрат ильменита, оксиды алюминия или хрома, основу материала образовывал костяк из металлокерамики (Al_2O_3) и восстановленного железа, а также добавок оксидов металлов. Полученный материал предназначен для каталитической очистки отработавших газов дизелей, в частности от закиси азота, оксида углерода и сажи [102].

1.6 Пористые биосовместимые СВС-материалы в медицине

Все новые и находящиеся в стадии разработки биоматериалы должны удовлетворять строгим и весомым критериям, описанным в стандартизационных правилах, перед прохождением соответствующей клинической апробации. В практике наиболее быстрый и показательный способ оценки токсичности исследуемого материала – метод оценки клеточной токсичности *in vitro*. Материалы, имеющие высокий риск токсичности, выбраковываются уже на этой стадии. Следующее тестирование материалы проходят в стадиях предклинического и клинического тестирования перед окончательным использованием в медицинской практике. Небиосовместимость материалов приводит к существенным изменениям и повреждениям различных систем организма, свидетельствуя о медицинской несостоятельности материала и конструкции [103].

Наиболее распространенными материалами на сегодняшний день для изготовления стоматологических и ортопедических имплантов в медицине являются материалы на основе титана: титановый сплав Ti-6Al-4V и никелид титана TiNi [104, 105].

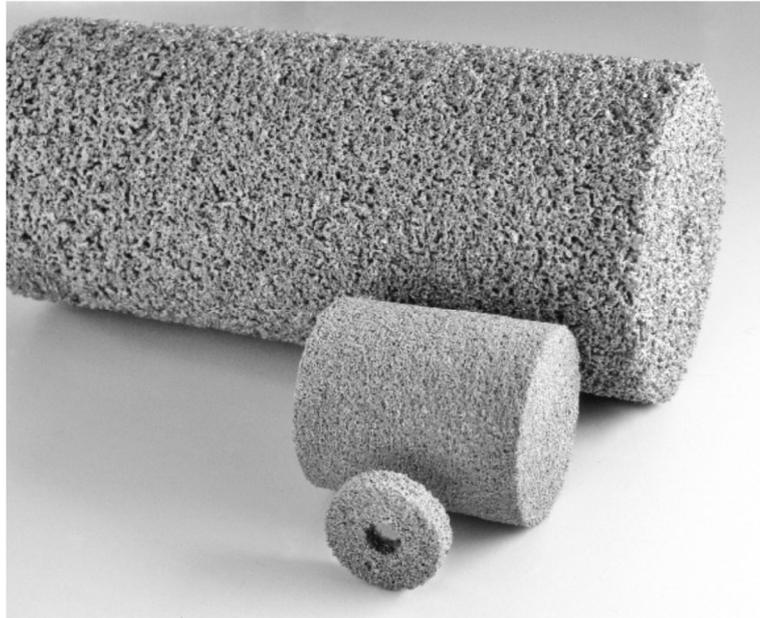


Рисунок 1.4 - Общий вид пористого никелида титана, полученного методом СВС [105]

Методом СВС (при начальной температуре 300–500°C) получали пористый никелид титана с однородной пористой структурой (рисунок 1.4), пористостью 50 - 80% [105]. Пористый никелид титана имеет морфологию, типичную для высокопористых материалов, полученных с участием жидкой фазы. Металлическая матрица содержит "бесконечный" поровый кластер с относительно гладкой поверхностью, который занимает примерно 50 - 80% общего объема материала. Кроме того, имеется до 5% закрытых и тупиковых пор в стенках матрицы.

Также для изготовления медицинских конструкций в травматологии и ортопедии могут использовать пористые тантал, ниобий, Co-Cr-Mo сплавы, керамика и другие материалы. Высокая биосовместимость титана и титановых сплавов стимулировала интерес к изучению биологических свойств металлоподобных тугоплавких соединений титана – карбидов, силицидов, боридов и интерметаллидов [106]. Закрепление и рост костных тканей при наличии пор происходит интенсивнее, чем на беспористых имплантатах. Костные ткани заполняют поровое пространство, удерживаясь в нем преимущественно за счет

переплетения и заклинивания в гофрированных порах. При наличии шероховатой и микропористой поверхности пор ткани образуют с ней тесную связь.

Для использования материала в травматологии и ортопедии в качестве замены костных тканей помимо биосовместимости также важны прочностные характеристики при нагрузке – сжатии или растяжении. Механические характеристики различных костей представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Механические характеристики разных костей [107]

Механические характеристики разных костей

Ткань	Направление нагрузки	Модуль упругости, (ГПа)	Прочность на растяжение, (МПа)	Прочность на сжатие, (МПа)
Бедро	Продольное	17,2	121	167
Большеберцовая кость	Продольное	18,1	140	159
Малоберцовая кость	Продольное	18,6	146	129
Плечевая кость	Продольное	17,2	130	132
Лучевая кость	Продольное	18,6	149	114
Локтевая кость	Продольное	18	148	117
Шейные позвонки	Продольное	0,23	3,1	10
Поясничные позвонки	Продольное	0,16	3,7	5
Губчатая кость	Продольное	0,09	1,2	1,9
Кости черепа	Тангенциальное	-	25	-
Кости черепа	Радиальное	-	-	97

Наиболее широко применяются в медицине пористые порошковые материалы, полученные методом спекания и СВС [108]. К пористым неметаллическим материалам относится прежде всего керамика. Потенциальное преимущество имплантатов из пористых керамик состоит в их химической инертности, совмещенной с механической стабильностью высоко извилистой поверхности раздела, которая растет, когда кость врастает в поры керамики. Однако из-за низких прочностных свойств керамики ее использование ограничено. Когда размер пор керамики превышает 100 мкм, кость будет расти через взаимосвязанные поровые каналы вблизи поверхности. В этом случае такой имплантат служит структурным мостиком или каркасом для формирования кости [108].

Для пористых материалов медицинского назначения первостепенное значение имеют биохимическая совместимость с тканями организма. Биосовместимость определяется, в первую очередь, фазовым составом материала [108]. Высокую прочность и биосовместимость показали изготовленные методом СВС пористые композиционные материалы из нестехиометрического карбида титана $TiC_{0,62}$ и стехиометрического никелида титана $TiNi$, а также из титана Ti с моноборидом титана TiB [86, 109-111]. С целью улучшения врастания костных тканей в пористые сплавы, а также для более раннего формирования костной ткани в пористых металлических имплантатах, поверхность этих сплавов покрывают биологически активными керамическими материалами, чаще всего для такого покрытия используют гидроксиапатит [108]. Также ведутся активные исследования, направленные на искусственное модифицирование поверхности имплантатов, к примеру, за счет создания оксидных пленок. Оксидные пленки на поверхности порового пространства имплантата влияют положительно на закрепление костных тканей и клеток на поверхности материала. Так, например, в работе [112] авторы предложили новый метод нанесения оксидированной пленки на поверхности образца. Исследования показали хорошую степень связываемости костной ткани с оксидированными имплантатами. В работе [113] методом микродугового оксидирования и осаждения нанотрубок на поверхности титанового сплава VT1-0 создали центры остеосинтеза живых клеток. Также ведутся другие разработки модифицирования поверхности имплантатов. В работе [114] были исследованы биологические свойства титанового сплава $Ti-6Al-4V$ с поверхностью, легированной химическим соединением $Ti-Si$. Показано, что данный материал характеризуется более быстрым ростом клеток на поверхности, по сравнению с титановым сплавом $Ti-6Al-4V$ без легированной поверхности.

Пористые порошковые материалы, применяемые в медицине в качестве имплантов, характеризуются разнообразием свойств: они могут быть прочны и устойчивы против коррозии, работать в широком диапазоне температур, легко подвергаться механической обработке и сварке, обладать высокой тепло- и электропроводностью, стимулировать регенерацию тканей [108]. Поэтому

научный и практический интерес представляют материал на основе МАХ-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 [46]. МАХ – фаза Ti_3SiC_2 сочетает в себе свойства металла и керамики и обладает всеми необходимыми свойствами для успешного применения в медицине: высокой прочностью, низкой плотностью, высокая устойчивость к коррозии, легко обрабатывается резанием при комнатной температуре и прочими. Все известные исследования направлены на использование карбосилицида титана в тех или иных областях техники. Фактов использования этого нового материала в медицине и, в частности, при изготовлении имплантатов не установлено. При этом все компоненты этого материала (титан, кремний и углерод), их соединения между собой (карбид и силицид титана) и с газами воздуха являются биосовместимыми. Это важно с учётом образования Ti_3SiC_2 через промежуточные соединения компонентов TiC $Ti-Si$ [74, 95].

2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

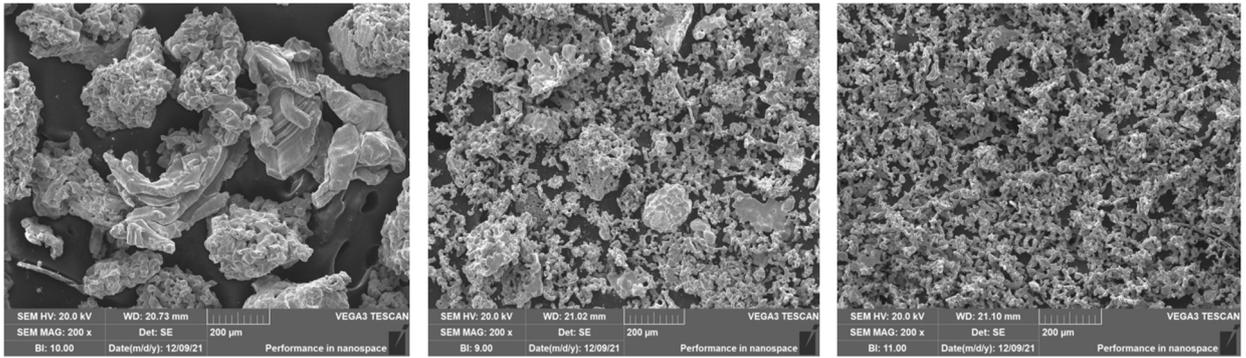
2.1 Исходные порошковые компоненты

В самораспространяющемся высокотемпературном синтезе используются экзотермические смеси порошковых компонентов в спрессованном или насыпном состояниях. Для изготовления шихтовых заготовок применялись порошки, указанные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики основных используемых марок порошков

Марка порошка	Средний размер частиц, мкм	Чистота, %	Нормативный документ
Титан ТПП-7	300	98,0	ТУ1791-449-05785388-2010
Титан ПТС-1	100	98,9	ТУ 14-22-57-92
Титан ПТМ-1	40	99,5	ТУ 14-22-57-92
Кремний Кр0	15	98,8	ГОСТ 2169-69
Алюминий ПА-4	100	98,0	ГОСТ 6058-73
Графит литейный ГЛС-1	60	87,0	ГОСТ Р 52729–2007
Графит коллоидный С-2	15	98,5	ТУ 113-08-48-63–90
Термическая сажа Т 900	0,15	99,8	ГОСТ 7885-86
Печная сажа П 701	0,07	99,7	ГОСТ 7885-86
Песок речной строительный	330	-	ГОСТ 8736-2014

Входной контроль дисперсности порошков осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega3. На рисунках ниже представлены фотографии порошков с этого растрового электронного микроскопа.



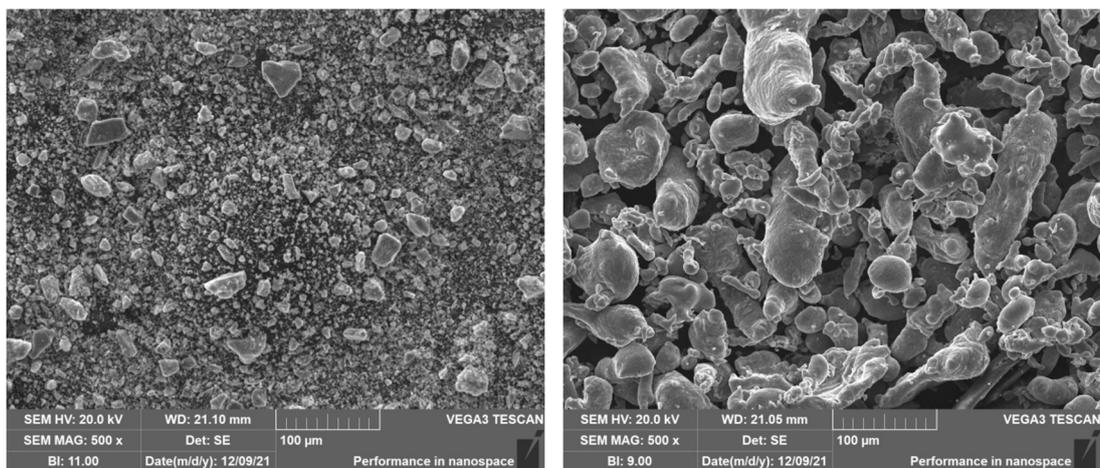
Ti (ТПП-7)

Ti (ПТС-1)

Ti (ПТМ-1)

Рисунок 2.1 – Порошки титана разных марок с увеличением x200

Титановый порошок марки ТПП-7 (средний размер ~ 300 мкм) изготавливается методом механического измельчения (размола) титановой губки и имеет чешуеобразную форму частиц. Более химически чистые **титановые порошки марок ПТС-1** (~ 100 мкм) и **ПТМ-1** (~ 40 мкм) изготавливают путем восстановления двуокиси титана (TiO_2) гидридом кальция (CaH_2) в гидрид титана (TiH_2) и разложением последнего на H_2 и Ti (дегидрирование) и имеют неправильную форму зерен и развитую поверхностную структуру. Плотность титана составляет $4,51 \text{ г/см}^3$, температура плавления – 1671 °С, температура кипения – 3260 °С.



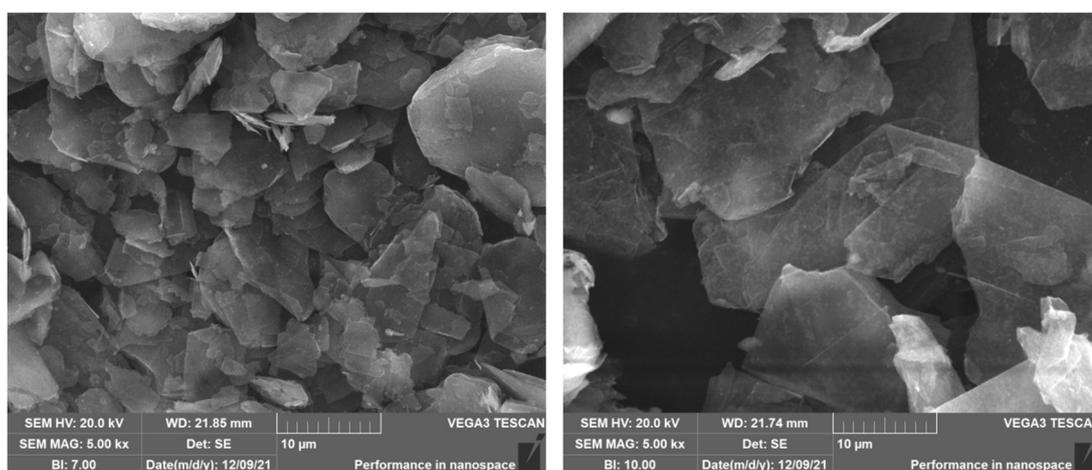
Si (KP0)

Al (ПА-4)

Рисунок 2.2 – Порошки кремния и алюминия x500

Кремниевый порошок марки Кр0 изготавливается восстановительной плавкой кварцита в дуговых электропечах. Плотность кремния составляет $2,33 \text{ г/см}^3$, температура плавления кремния – $1415 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения кремния – $3249 \text{ }^\circ\text{C}$.

Алюминиевый порошок марки ПА-4 изготавливают из первичного алюминия или его отходов методом пульверизации - чушки или лом алюминия плавят, а затем распыляют под давлением. Полученную массу сепарируют на разные марки по размеру фракции: ПА-0, ПА-1, ПА-2, ПА-3 и ПА-4. Плотность алюминия — $2,71 \text{ г/см}^3$. Температура плавления – $658 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура кипения — $2518 \text{ }^\circ\text{C}$.



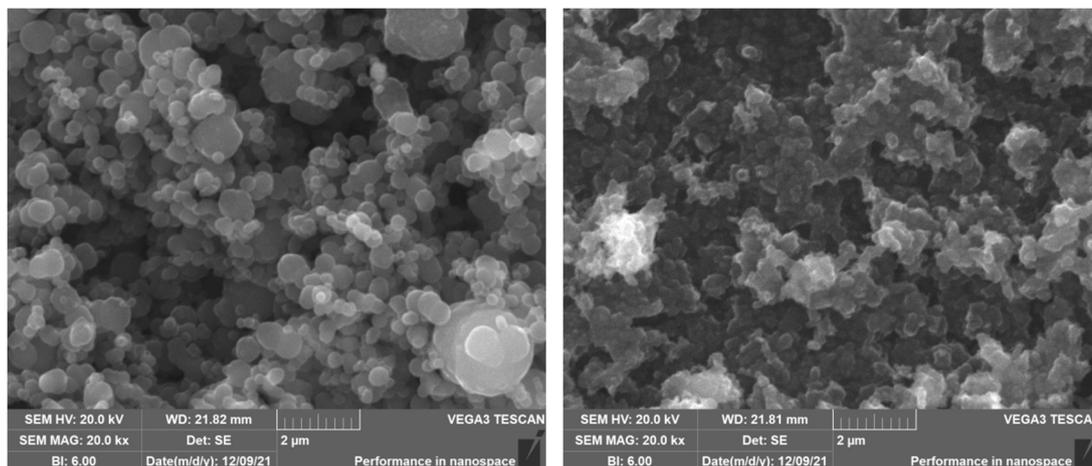
Графит (С-2)

Графит (ГЛС-1)

Рисунок 2.3 – Порошки графита с увеличением $\times 5000$

Графит – это минерал из класса самородных элементов, одна из аллотропных модификаций углерода. Графит состоит из слабо связанных слоев чешуйчатых кристаллов и легко расслаивается при трении, поэтому его часто вводят в состав композитов в качестве сухой смазки, позволяющей понизить коэффициент трения без нарушения сплошности материала. **Графит смазочный С-2** (~15 мкм) получают из природных графитовых руд путём многостадийной высокотемпературной очистки от природных примесей (слюды, окислов, минералов, адсорбированных газов) и хлорирования оставшихся примесей. Полученный «чистый» графит измельчают до заданного размера частиц. **Графит литейный скрытокристаллический ГЛС-1** (~50 мкм) получают посредством

измельчения и обогащения графитовой руды. Он представляет собой полиморфную разновидность графита природного происхождения, имеющую разупорядоченную кристаллическую структуру. Плотность графита составляет 2,23 г/см³. Температура плавления – 3890 °С, кипение начинается при 4200 °С.



Сажа (Т900)

Сажа (П701)

Рисунок 2.4 – Порошки сажи с увеличением x20000

Сажа – аморфный углерод. **Термический технический углерод (сажа) Т 900** (~10 мкм) получается при термическом разложении углеводородов без доступа воздуха в специальных генераторах. **Печной технический углерод (сажа) П 701** (~0,07 мкм) получают при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов, находящихся в промышленных, природных газах, жидких нефтепродуктах, каменном угле или их смеси в факеле, создаваемом специальным устройством в печах. Технический углерод в виде аэрозоля выносится из реактора и охлаждается водой. Структура частиц сажи отличается от частиц графита тем, что параллельные слои в ней смещены относительно друг друга не регулярно, а хаотически и образуют рыхлые агломераты размером 0,2-0,8 мкм. Плотность сажи составляет 0,30-0,60 г/см³ (при нормальных условиях). Плотность сажи может изменяться в зависимости от условий окружающей среды (температуры и давления).

Песок речной строительный - природный неорганический сыпучий материал с крупностью зерен до 500 мкм, образовавшийся в результате естественного разрушения скальных горных пород и получаемый при разработке гравийно-песчаных, гравийно-песчаных и песчаных месторождений. Средний размер частиц песка составляет 330 мкм.

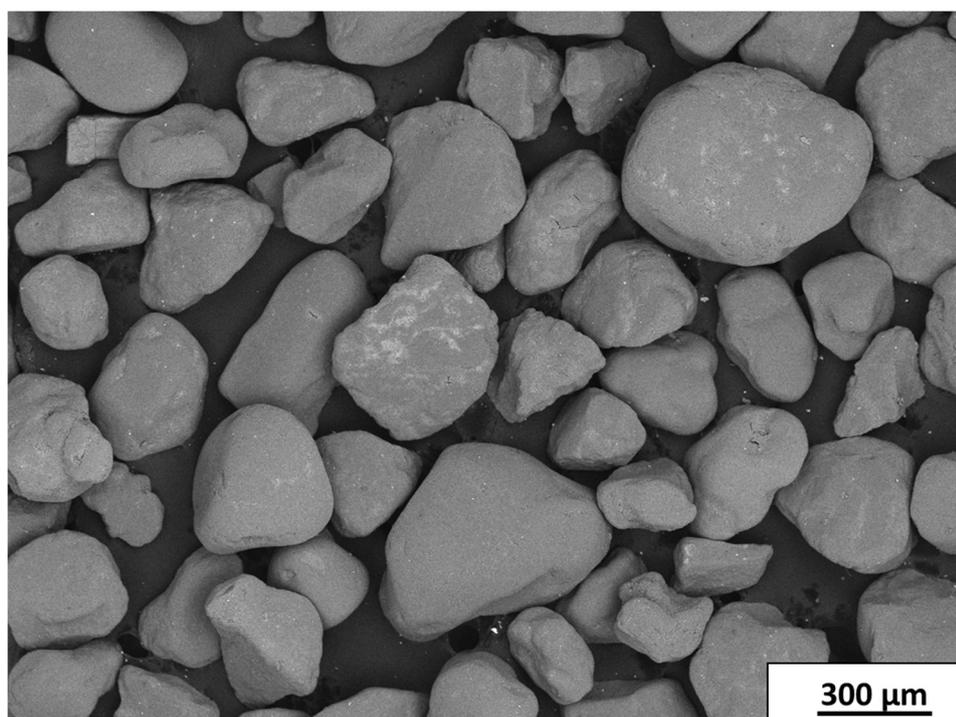


Рисунок 2.5 – Песок речной строительный с увеличением $\times 100$

2.2 Приготовление шихтовых заготовок

Исходные шихты приготовлены смешиванием вручную в керамической ступке не менее 5 минут до получения визуально однородной массы. При приготовлении шихты шаровые мельницы не использовались. Смешивание вручную минимизирует процессы измельчения исходных порошков и процессы активирования шихты (механоактивации), которые должны быть исключены для получения некорректного результата при проведении дальнейших исследований. Из полученной шихты в пресс-форме односторонним прессованием при

необходимом давлении подготавливали цилиндрические заготовки диаметром 23 мм и высотой 10-15 мм массой 10 граммов.

Основные стехиометрические химические уравнения для СВС пористых каркасов МАХ-фаз в соответствии с их составом представлены ниже:



С учетом молярного веса каждого химического реагента и количества молей рассчитали массовые доли компонентов шихты.

$$\text{Ti}_3\text{SiC}_2: 3 \cdot 48 + 1 \cdot 28 + 2 \cdot 12 = 196 \text{ г},$$

$$\text{Ti}_3\text{AlC}_2: 3 \cdot 48 + 1 \cdot 27 + 2 \cdot 12 = 195 \text{ г}.$$

Исходные порошки взвешивали на лабораторных весах ВК 600 с точностью 0,01 грамма.



Рисунок 2.6 – Лабораторные весы ВК 600

Прессование заготовок для СВС пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 осуществляли с помощью гидравлического пресса модели К-44-III и цилиндрической пресс-формы с внутренним диаметром 23 мм, представленной на рисунке 2.7. При прессовании заготовок пластификаторов не применяли.



Рисунок 2.7 – Цилиндрическая пресс-форма с внутренним диаметром 23 мм и гидравлический пресс модели К-44-III

Давление прессования контролировали по манометру, встроенному в гидравлический пресс. В связи с учетом диаметров пуансона гидравлического пресса и пуансона пресс-формы сделали пересчет истинного давления формования заготовки по формуле (2.1).

$$P_{уд} = (D_{пуан}^2 * P_{ман}) / d_{пф}^2 \text{ [кгс/см}^2\text{]} \quad (2.1)$$

где $D_{пуан}$ – диаметр пуансона гидравлического пресса [см],

$P_{ман}$ – показание манометра при прессовке брикета [кгс/см²],

$d_{пф}$ – диаметр пуансона пресс - формы [см].

Известно, что диаметр пуансона пресса равен 11 см, диаметр пуансона пресс-формы равен 2,3 см. После подстановки констант формула (2.1) имеет вид:

$$P_{уд} = 22,87 * P_{ман} \text{ [кгс/см}^2\text{]} = 2,24 * P_{ман} \text{ [МПа]} \quad (2.2)$$

2.3 Оборудование для проведения процесса СВС в различных средах

Для синтеза пористых МАХ-фаз карбосилицида и карбоалюминиды титана методом СВС на открытом воздухе и на воздухе в засыпке из песка используется

технологически простое приспособление, представляющее из себя металлическую емкость, наполненную речным песком с подводом электрической спирали к шихтовому образцу для инициирования реакции (рис. 2.8). Песок служит теплоизоляционной подложкой при горении образца на открытом воздухе (рис.2.8а), а также, при сжигании образца на воздухе в засыпке из песка (рис.2.8б) слоем около 1-2 см, она предохраняет горящую заготовку от непосредственного контакта с атмосферным воздухом, в то же время, позволяя газам, выделяющимся при горении заготовки, фильтроваться через засыпку в окружающий воздух.

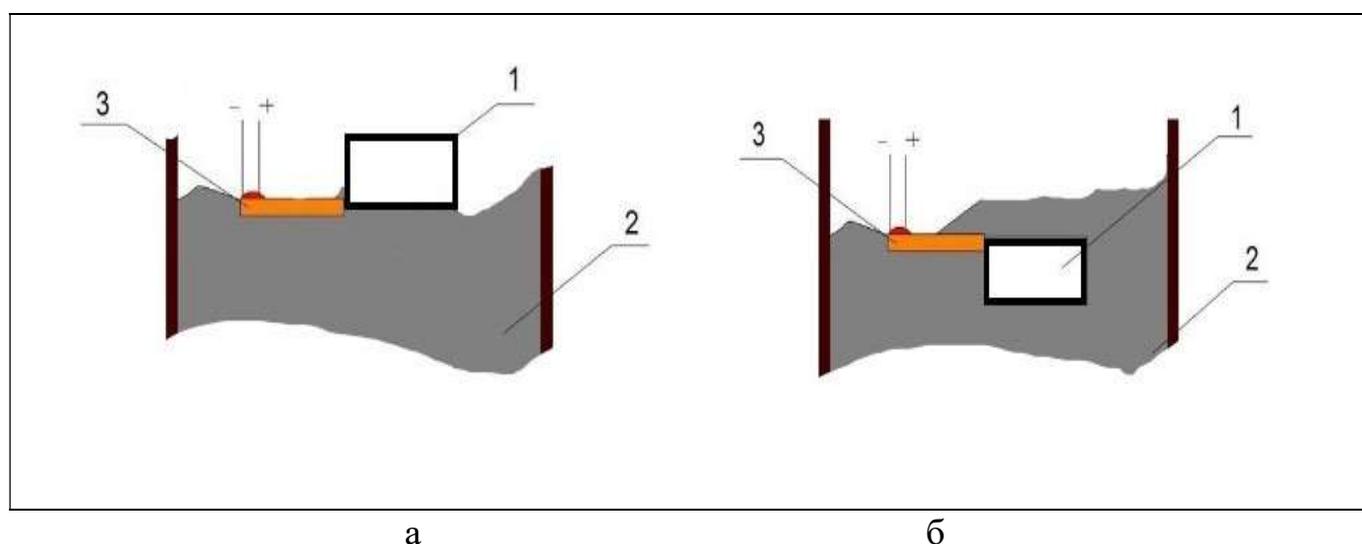


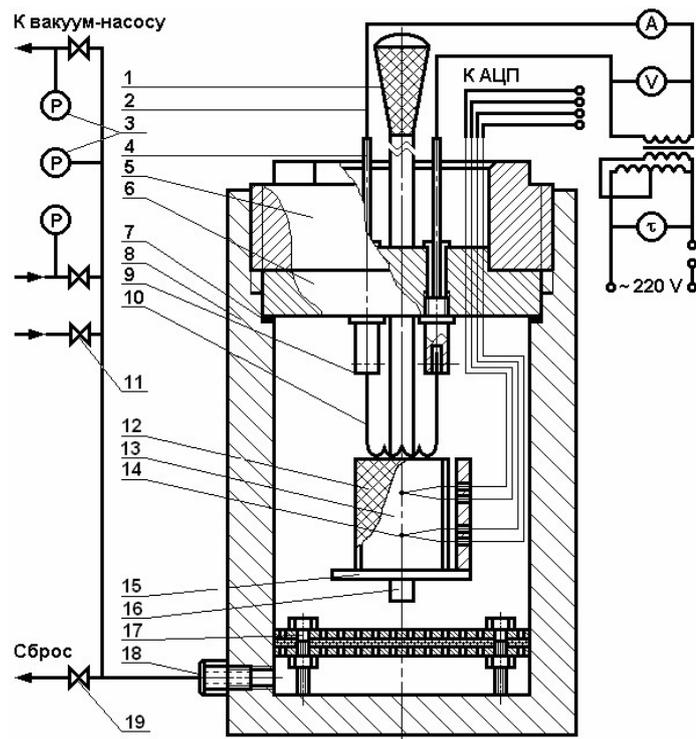
Рисунок 2.8 – Схема СВС при горении на открытом воздухе (а) и на воздухе в засыпке из песка (б). 1 – заготовка, 2 – песок, 3 – термитная и зажигательная смеси

Раскаленная нихромовая спираль зажигает смесь магниевого термита $4\text{Mg} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ и запальной смеси, состоящей из того же состава шихтовой заготовки, но в насыпном виде, которая и зажигает с края шихтовую спрессованную заготовку. На рисунке 2.9 показан внешний вид остывающего образца после СВС в оболочке из налипшего раскаленного песка. По красноватому свечению оболочки песка можно сказать об экстремально высокой температуре образца. Оболочка из песка служит защитой от воздействия атмосферного воздуха при остывании.



Рисунок 2.9 – Внешний вид образца при остывании после СВС на воздухе в песке

Исследование процесса синтеза МАХ-фаз карбосилицида и карбоалюминида титана с использованием различных газовых атмосфер или в вакууме в режиме СВС, измерение линейных скоростей и максимальных температур горения проводились в лабораторном реакторе СВС постоянного давления с рабочим объемом 4,5 литра (Рисунок 2.10) [73].



1 - ручка; 2 - система воспламенения; 3 - приборы контроля (манометр, вакуумметр); 4 - электроконтакт; 5 - опорная гайка; 6 - грибовый затвор; 7 - уплотнительное резиновое кольцо; 8 - корпус; 9 - держатель спирали; 10 - иницирующая вольфрамовая спираль; 11 - вентиль М-14; 12 - фильтрующая сборка; 13 - образец исходной смеси; 14 - вольфрам-рениевая термопара; 15 - подвижная предметная полочка; 16 - направляющая стойка; 17 - фильтрующая сборка; 18 - штуцер М-24 (для ввода и сброса газа); 19 - вентиль М-24.

Рисунок 2.10 – СВС-реактор постоянного давления объемом 4,5 литра [73]

Внутренний диаметр рабочего пространства реактора составляет 0,15 м, высота — 0,25 м. Образцы исходной смеси диаметром 23 мм помещались в реактор на предметный подвижный столик.



Рисунок 2.11 – Внешний вид раскаленного образца после СВС в реакторе

На рисунке 2.11 показан типичный внешний вид образца после СВС в реакторе при остывании на воздухе. Отчетливо виден ярко-красный спектр свечения образца, характерный при нагреве до высоких температур. Сверху видны два контакта вольфрамовой спирали, которая подведена к верхней кромке образца для поджига. Для измерения температуры и скорости горения к образцу подводились ВР5/ВР20 термопары. Сигнал от термопар записывали на персональный компьютер с использованием аналого-цифрового преобразователя. Инициирование реакции смеси производилась запальной смесью, подведенной к вольфрамовой спирали. Реактор заполняли азотом, аргоном или создавался вакуум до необходимого значения рабочего давления и производился синтез. После непродолжительной выдержки в течение 10-15 минут остывший образец извлекался из реактора.

В настоящей работе использовалась вольфрамовая W (ГОСТ 18903-73) или нихромовая Ni-Cr проволока (ГОСТ 8803-89) диаметром 0,80 мм для инициирования реакции горения и вольфрам-рениевая проволока типа ВР 5/20 ((А)-I. ЯеО.021.142.ТУ) диаметром 0,20 мм для изготовления термопар.

Для исследований влияния различных атмосфер при СВС в режиме горения использовали азот газообразный технический (ГОСТ 9293-74), аргон газообразный высокой чистоты (ГОСТ 10157-79) и вакуумный насос.

2.4 Методики исследования состава, структуры и свойств

Металлографический и химический анализ

Для приготовления шлифов использовалась шлифовально-полировальный станок ПОЛИЛАБ П12МА с приставкой для работы в автоматическом режиме. Металлографический анализ полученных образцов производили на растровом электронном микроскопе Tescan Vega3. Метод исследования на растровом электронном микроскопе заключается в сканировании поверхности образца сфокусированным пучком электронов с одновременной регистрацией возбужденного излучения. Для получения фотографии поверхности используют низкоэнергетические вторичные электроны, излучаемые материалом. С помощью

растрового электронного микроскопа Tescan Vega3 были исследованы морфология поверхности и микроструктура образцов.

Элементный химический состав синтезируемых образцов определяли микрорентгеноспектральным методом на растровом электронном микроскопе Tescan Vega3 с помощью приставки X-act. Метод основан на возбуждении электронным зондом микроскопа характеристического рентгеновского излучения исследуемого образца. По спектру характеристического рентгеновского излучения определялись атомные номера химических элементов, а по интенсивности спектральных линий определяли концентрацию. При выборе ускоряющего напряжения руководствуются необходимостью получения приемлемой интенсивности вторичного рентгеновского излучения и возбуждением K-, L- и M-серий элементов, входящих в состав исследуемого образца. Интенсивность вторичного рентгеновского излучения определяется путем измерения скорости счета импульсов с детектора. Также при увеличении ускоряющего напряжения возрастает глубина возбуждения вторичного излучения в образце. Этот эффект необходимо учитывать при анализе образцов, состоящих из тонких слоев, разнородных по составу. При анализе образцов, имеющих в своем составе легкие элементы (например, C, O, N), предпочтительно применение ускоряющего напряжения не более 20 кВ.

Исследование фазового состава

Рентгеновская дифракция является универсальным методом анализа, предоставляющим информацию о фазовом составе различных материалов. Каждое кристаллическое вещество характеризуется определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Геометрия кристаллической решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний. Идентификация различных фаз в смеси кристаллических веществ проводится на основе создаваемой ими дифракционной картины. С помощью рентгенофазового анализа можно определить состав неметаллических включений в металлах (оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов), наличие легирующих элементов в многофазных сплавах.

Съемка рентгеновских спектров проводилась на дифрактометре марки ARL X'trA Thermo Scientific с использованием рентгеновского Cu-излучения, при непрерывном сканировании в интервале углов 2θ от 30 до 80 град со скоростью 2 град/мин. Полученные спектры обрабатывались с помощью специального пакета прикладных программ.

Качественный фазовый анализ осуществлялся сравнением набора экспериментальных межплоскостных расстояний d/n и относительных интенсивностей с эталонными штрих-рентгенограммами базы данных. Качественный фазовый анализ позволяет разделять и идентифицировать отдельные фазы гетерогенной системы.

Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционных отражений от содержания фазы в исследуемом многофазном поликристаллическом образце. Количественный рентгенофазовый анализ осуществлялся методом корундовых чисел RIR.

Исследование физико-механических свойств

Как известно, керамические образцы из-за своей хрупкости испытываются на прочность не при растяжении, а при сжатии.

Испытания на прочность при одноосном сжатии производились по ГОСТ Р 57606 – 2017 (ИСО 20504:2006) на универсальной испытательной машине INSTRON 5988 при шаговой скорости пуансона 3 мм/мин. Результаты испытания автоматически выводились на персональном компьютере.

Микротвердость образцов определялась на микротвердомере ПМТ-3 с четырехгранной пирамидой Виккерса с квадратным основанием с нагрузкой 0,2-2 Н. Значения микротвердости HV определялось по ГОСТ 9450-76.

Плотность образца, (q), г/см³, вычисляли по формуле:

$$q = \frac{m}{V} \quad (2.3)$$

где m – масса образца, кг; V – объем образца, см³.

Методы измерений пористости можно разделить по трем категориям: методы измерения общей (гидростатическое взвешивание (ГСВ), по фотографии с электронного микроскопа (РЭМ)), открытой (оценка степени водопоглощения) и закрытой пористости (разница между общей и открытой пористостью).

Определение общей пористости методом гидростатического взвешивания (ГСВ) в воде в соответствии с ГОСТ 18898-89 и ГОСТ 25281-82. Для предотвращения попадания воды в поры и трещины образец покрыли пленкой парафина, погрузив его в раствор парафина. После этого образец поочередно взвешивают на воздухе и в дистиллированной воде, используя взвешивающее устройство согласно чертежу 1 из ГОСТ 18898-89. Далее определили пористость по формулам (2.4) - (2.6)

Объем образца (V), см^3 , при использовании для взвешивания устройства, вычисляют по формуле:

$$V = \frac{M_a - M_b}{q_b} \quad (2.4)$$

M_a - масса образца с закрытыми порами и удерживающего устройства, взвешенных на воздухе, Г;

M_b - масса образца с закрытыми порами и удерживающего устройства, взвешенных в воде, Г;

q_b - плотность воды, соответствующей температуре взвешивания, $\text{г}/\text{см}^3$;

Плотность образца (изделия), (q), $\text{г}/\text{см}^3$, вычисляют по формуле (2.5):

$$q = \frac{m}{V} \quad (2.5)$$

m - начальная масса образца для испытания, г; V - объем образца, см^3 .

Общую пористость образца (Π) вычисляют в процентах до первого десятичного знака по формуле:

$$\Pi = \left(1 - \frac{q}{q_T}\right) 100 \quad (2.6)$$

где ρ - плотность образца, вычисленная по формуле (2.5), г/см³;
 ρ_T - теоретическая плотность компактного материала заданного состава, г/см³.

Формулы расчета общей пористости в ГОСТ 18898-89 и ГОСТ 25281-82 учитывают только однофазные системы с известными плотностями из справочных данных.

Для многофазных систем необходимо рассчитать теоретическую плотность, используя количественный рентгенофазовый анализ и теоретические плотности веществ, из которых состоит каркас. По результатам количественного рентгенофазового анализа нужно определить массовую долю n (безразмерную) одной из фаз, остальное $(1 - n)$ будет массовая доля второй фазы. Теоретическая, максимально возможная плотность каркаса, состоящего из двух фазовых составляющих, рассчитывается по формуле (2.7):

$$\rho_T = \rho_1 \rho_2 / ((n \rho_1 + (1 - n) \rho_2), \quad (2.7)$$

где ρ_1 и ρ_2 – справочные плотности веществ, входящих в состав каркаса, г/см³,
 n – количественное содержание фазы в продукте согласно рентгенофазовому анализу.

Метод расчетного определения общей пористости с помощью программного обеспечения ImageJ.

Для расчета пористости с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) и программы ImageJ исследуемый образец распиливался пополам. После этого одну половину образца разогревали на электрической плитке. На разогретую плоскость сечения образца наносили клей или парафин. Клей заполнял поры на исследуемой поверхности. После остывания образца излишки клея с плоскости механически удаляют на мелкозернистой наждачной бумаге. После шлифовки образца клей оставался только в порах. С помощью растрового электронного микроскопа (SEM) получали электронное изображение на детекторе обратно – отраженных электронов (BSE). При этом изображения получали со световым контрастом - темных областей пор, заполненных клеем и светлого каркаса (рисунок 2.12А).

Для наиболее точного результата берётся среднее значение пористости, используя не менее 5 фотографий разных участков сечения образца при одинаковом увеличении. Для расчета пористости использовали программный комплекс ImageJ, который предназначен для обработки изображений. Программа создана на языке Java сотрудниками National Institutes of Health (НИН, США) и распространяется без лицензионных ограничений как общественное достояние. Для расчета пористости с помощью программного пакета на изображении выделяются темные области пор (рисунок 2.12Б). Затем рассчитывается суммарное процентное соотношение темных областей и светлых зон каркаса (рисунок 2.12В).

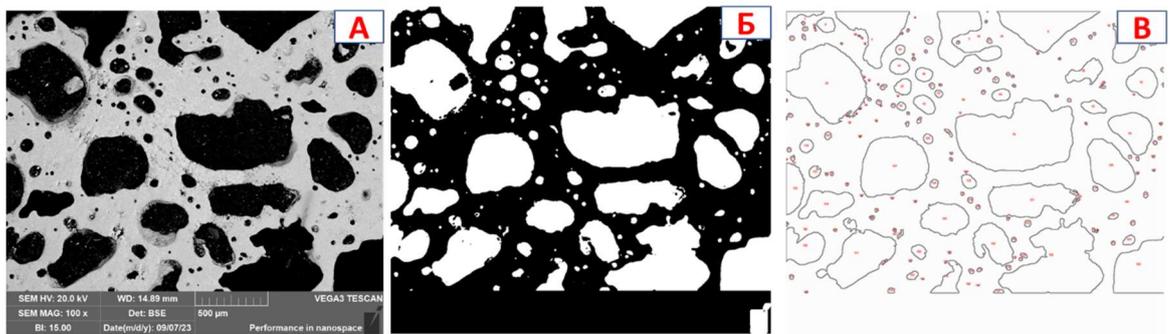


Рисунок 2.12 – Пример расчета общей пористости по фотографии с применением растрового электронного микроскопа и программного комплекса ImageJ

Открытая пористость каркаса определялась путем оценки степени водопоглощения. Пропитка водой пористого образца проводилась путем его нагрева до 250 °С с последующим погружением в дистиллированную воду комнатной температуры. Благодаря градиенту температур и термокапиллярному эффекту, вода интенсивно проникала в капиллярно-пористую структуру образца, заполняя весь объем открытых пор. С помощью весов вычисляли привес воды с точностью до 0,01 г. Расчет пористости проводился по формулам (2.8) - (2.10) и в соответствии с указанным ниже алгоритмом действий:

1. Вычисляется объем пористого сухого образца по формуле (2.8):

$$V_1 = \frac{\pi d^2}{4} h \quad (2.8)$$

где V_1 – объём образца, см³; d – диаметр образца, см; h – высота образца, см.

2. Взвешиваем сухой образец и получаем массу m_1 .
3. Нагреваем образец до 250 °С с последующим погружением в дистиллированную воду комнатной температуры.
4. Без резких движений и как можно быстрее переносим образец с водой в порах на весы. Взвешиваем и получаем массу образца с заполненными порами водой m_2 .
5. Повторяем операции 3 и 4 как минимум три раза до получения схожих результатов массы.
6. Рассчитываем объём воды в порах V_B после погружения в воду по формуле (2.9):

$$V_B = \frac{m_2 - m_1}{q_B} \quad (2.9)$$

где V_B - объём воды в порах, см³; m_1 – масса сухого образца, г; m_2 – масса пропитанного образца, г; q_B – плотность дистиллированной воды, г/см³.

7. Рассчитываем открытую пористость в объёмных процентах по формуле (2.10):

$$П = \frac{V_B}{V_1} 100\% \quad (2.10)$$

где V_B - объём воды в порах, см³; V_1 – объём образца, см³.

Закрытая пористость каркаса определялась разницей общей и открытой пористости.

Метод определения коррозионной стойкости к CO₂-коррозии

Определение стойкости образцов пористых каркасов МАХ – фаз Ti₃SiC₂ и Ti₃AlC₂ к общей коррозии проводилось, руководствуясь ГОСТ Р 9.908 – 85 и осуществлялось в испытательной среде, содержащей CO₂. Данный метод заключается в выдержке образцов без нагрузки в течении 240±1 часов в модельной среде содержащей 3% NaCl + 0,02% NaHCO₃ в дистиллированной воде с массовой концентрацией углекислого газа (CO₂) 0,20-0,35 г/л. Температура испытаний составляла 20±1 °С. Концентрация CO₂ в конце испытаний составила 0,26 г/л, уровень рН раствора при завершении испытаний – 5,6.

На рисунке 2.13 представлено схематичное изображение эксперимента.

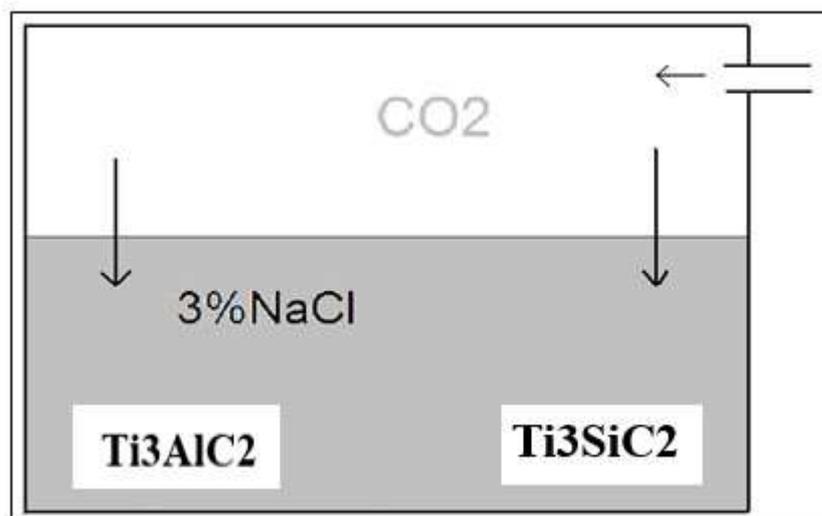


Рисунок 2.13 – Схема испытания на коррозионную стойкость

Весовой метод является одним из методов оценки коррозионной стойкости материалов и позволяет быстро оценить устойчивость материалов в тех или иных коррозионных условиях. Метод основан на определении изменения массы образцов с точно известной площадью поверхности в результате нахождения их в тех или иных условиях в течение определенного времени. В зависимости от характера среды и природы материала, в результате коррозионных испытаний масса образца может как уменьшаться, так и увеличиваться. Уменьшение массы связано с тем, что продукты коррозии растворяются в коррозионной среде и переходят в раствор.

По завершению лабораторных испытаний образцы извлекались из коррозионной среды, промывались и очищались от продуктов коррозии в соответствии с ГОСТ 9.907, после чего взвешивались на аналитических весах с точностью 0,0001г. Скорость равномерной коррозии определялась по изменению массы образцов.

Емкости и другая испытательная аппаратура должны быть стойкими к воздействию коррозионной среды и не влиять на результаты испытаний. Испытание может проводиться в любом приемлемом герметичном сосуде, выдерживающем избыточное давление до 0,2 МПа. Испытательная емкость должна

быть оборудована штуцерами для ввода и вывода газа, герметичным вводом для комбинированного электрода рН-метра и карманами для термометра и датчика температуры. Термостатирование ёмкости осуществляется терморегулятором, обеспечивающим поддержание заданной температуры в диапазоне 20-100 °С с погрешностью не более 5%. Давление в емкости измеряется манометром с пределом измерения 0—4 кгс/см², класс точности 1.5. Для испытаний рекомендуется использовать образцы со следующими размерами: длина 40 мм, ширина 10 мм и высота 4 мм. Допускается использование образцов с другими размерами. Замер геометрических размеров образцов производится штангенциркулем с точностью 0,1 мм. По результатам замеров вычисляется площадь каждого образца в м². Взвешивание обезжиренных и высушенных образцов производится на аналитических весах с точностью 0,0001г.

2.5 Методика определения биосовместимости синтезированных пористых образцов

Определение биосовместимости синтезированных пористых образцов МАХ-фазы Ti₃SiC₂ проводилось в ГУЗСО «Клинический центр клеточных технологий» ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет» с использованием мезинхимальных стромальных клеток костного мозга в условиях *in vitro* по методике, изложенной в работах [86, 109]. Получение первичного материала проводилось с соблюдением всех международных и Российских этических требований и после одобрения Комитета по биоэтике при СамГМУ [86].

Для исследования на биосовместимость к мезинхимальным стромальным клеткам костного мозга образцы были отмыты путем пятикратного погружения в 50 мл стерильного фосфатно-солевого буфера (Sigma), высушены, закрыты в пакеты для автоклавирования, простерилизованы в автоклаве при температуре 121°С и давлении 2,1 атм. в течение 20 мин. Клеточный материал (рисунок 2.14) был получен из банка клеток ГУЗСО «Клинический центр клеточных технологий».



Рисунок 2.14 – Клеточный материал

Пролиферативная активность оценивалась методом прямого контакта по ГОСТ Р ИСО10993.5–99. Клетки костного мозга культивировали в стандартных условиях в инкубаторе SANYOMCO-20AV в режиме 37°C при постоянной влажности и 5% CO₂ в культуральных флаконах (NUNC) площадью 175 кв. см [86, 109].

Тестирование проводилось в культуральных 24 луночных планшетах (NUNC) на ростовой среде αMEM (Sigma) с 10% фетальной бычьей сывороткой (HyClone) и 2-аланин-глутамине (Invitrogen) (рисунок 2.15).

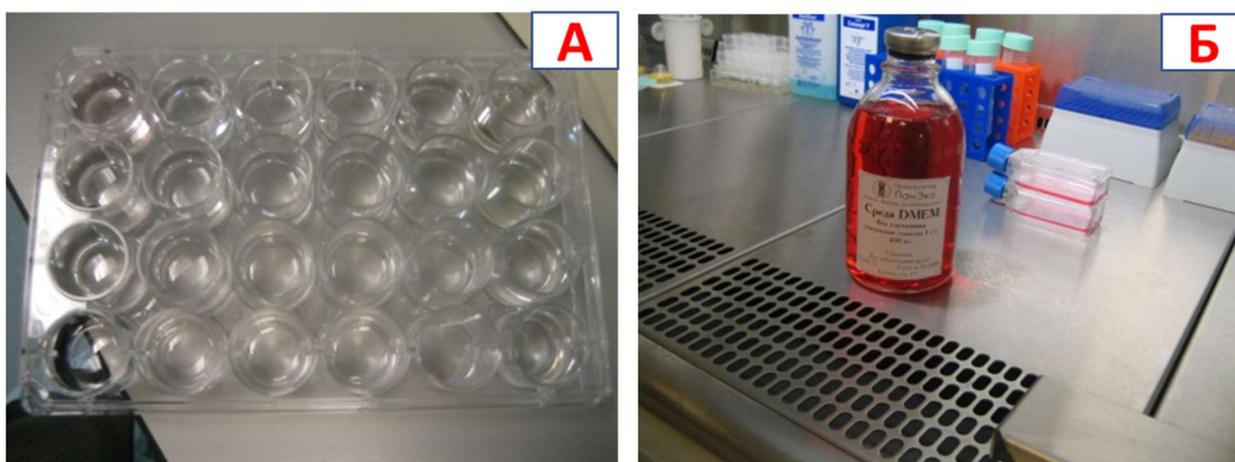


Рисунок 2.15 - 24 луночные планшеты (NUNC) и среда αMEM (Sigma)

Опыт осуществляли методами прямого контакта тестируемых образцов и эксплантатов - мезинхимальными стромальными клетками костного мозга.

Образцы материалов помещали на монослой через 24 часа после посева, после чего продолжали культивирование в течение 7 суток.



Рисунок 2.16 - Автоматизированный анализатор Vi-Cell XR

Подсчет клеток и анализ их жизнеспособности проводился на автоматизированном анализаторе Vi-Cell XR (рисунок 2.16).

Ежедневно производили визуальную оценку и фотографирование культуры с помощью инвертированного микроскопа проходящего света с системой видеонаблюдения «Carl ZEISS Observer. A1» (рисунок 2.17). Морфометрия проводилась с помощью программного комплекса AxioVision 6.3: оценивали структурные особенности клеток и монослоя в целом, считали количество клеток в культуре с помощью окулярной сетки Автандилова, затем вычисляли плотность монослоя на единицу площади (мм^2) [109].



Рисунок 2.17 - Инвертированный микроскоп проходящего света с системой видеонаблюдения «Carl ZEISS Observer. A1»

Все работы проводились в ламинарном боксе «Thermo HERA safe» (рисунок 2.18).



Рисунок 2.18 - Ламинарный бокс «Thermo HERA safe»

Наличие клеток на материале и характер их роста изучались на растровом электронном микроскопе. Отмывали фрагменты в PBS (фосфатно – сульфатном буфере), затем в течение 10 минут фиксировали в 2,5% растворе глутарового альдегида и проводили обезвоживание в растворе пропанола. Для исследования на электронном микроскопе образцы напыляли токопроводящим покрытием (углеродом или золотом).

3 СВС МАХ-ФАЗЫ Ti_3SiC_2 , СОСТАВ И СТРУКТУРА ПРОДУКТА

3.1 Синтез пористой МАХ-фазы Ti_3SiC_2 методом СВС

Исходная шихта в стехиометрическом соотношении $3Ti+Si+2C$ в расчете на получение карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , смешивалась вручную в керамической ступке до достижения однородной массы в течение 2-5 минут, для исключения возможного размола и механоактивации исходных компонентов шихты. Однородность смешивания исходной шихты контролировалась визуально. Из полученной смеси односторонним прессованием в цилиндрической пресс – форме с давлением 22,5 МПа получали цилиндрические заготовки диаметром 23 мм и высотой 10 мм, массой 10 граммов. Реакцию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза исходной заготовки простейшим способом на открытом воздухе и на воздухе в засыпке из речного песка инициировали с помощью зажигания шихтовой заготовки электрической нихромовой Ni-Cr или вольфрамовой W спиралью (схема СВС на открытом воздухе и на воздухе в засыпке из песка представлена на рисунке 2.8).

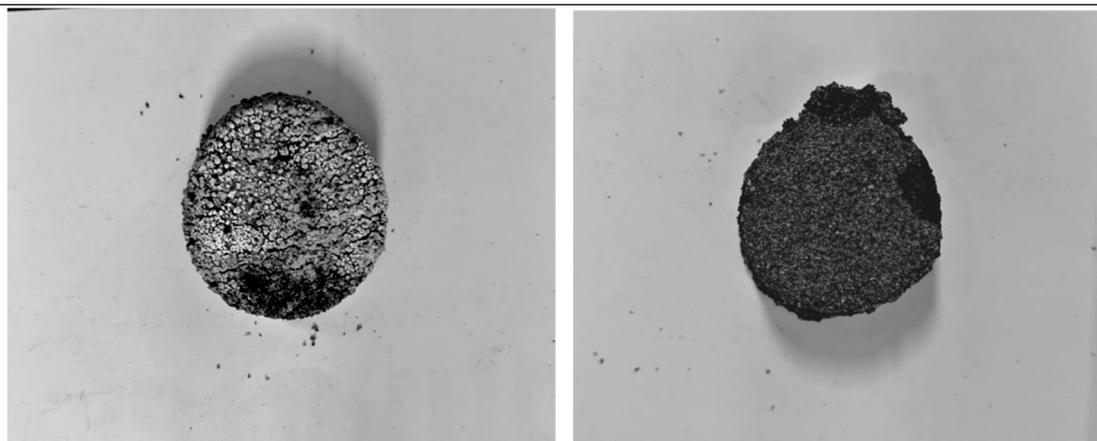


Рисунок 3.1 – Внешний вид образцов Ti_3SiC_2 , синтезированных методом СВС в режиме горения на открытом воздухе (слева) и на воздухе в засыпке из песка (справа)

На рисунке 3.1 показан внешний вид образцов после СВС на открытом воздухе (слева) и на воздухе в засыпке из речного песка (справа) без механического удаления продуктов горения с наружных поверхностей. На поверхностях образца, синтезированного на открытом воздухе отчетливо виден слой оксидов и нитридов, имеющих характерные белый и зеленый цвета. Образец справа, который был синтезирован на воздухе в песке, находится в хрупкой стекловидной оболочке из закристаллизовавшегося песка, которая служила защитой от влияния атмосферных газов и окисления. Оболочка из песка легко разрушается в руках и удаляется после СВС.

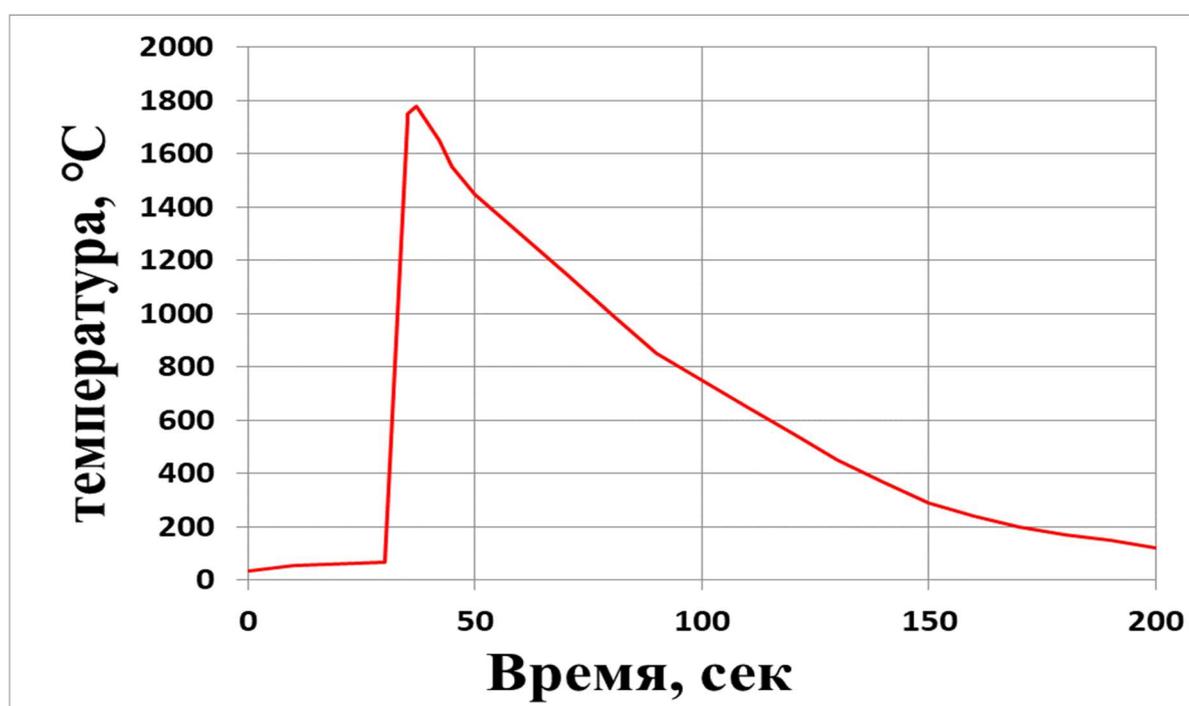


Рисунок 3.2 – Термограмма процесса горения на открытом воздухе при синтезе пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2

Максимальная измеренная температура СВС МАХ – фазы карбосилицида титана при горении на открытом воздухе составила 1780 °C. При этом расчетная адиабатическая температура образования карбида титана, промежуточной фазы образования МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , практически равна 3000 °C (3290 К) [70, 95]. Значительно более низкая экспериментально измеренная температура СВС

пористой МАХ-фазы Ti_3SiC_2 соответствует значениям максимальной температуры при СВС МАХ-фазы Ti_3SiC_2 согласно данным других авторов [7, 75] и обусловлена особенностями процесса формирования МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , в котором образование фазы карбида титана является только первой стадией формирования МАХ-фазы и выделенная при этом теплота сразу же расходуется для подогрева других компонентов шихты – титана и кремния с образованием расплава Ti-Si. В работе [7] была определена экспериментальная максимальная температура горения шихты $3Ti+Si+2C$ методом СВС в вакууме, которая составляла от $1800^{\circ}C$ до $2000^{\circ}C$. Содержание МАХ-фазы в пористом продукте составляло от 35% до 55% в зависимости от добавленного избытка кремния в исходную шихту. В работе [75] была экспериментально определена максимальная температура СВС в режиме послойного горения шихты с избытком кремния $3Ti+1,15Si+2C$ в атмосфере аргона, которая составляла около $2100^{\circ}C$. При этом, в результате СВС был получен пористый продукт с 80 % МАХ – фазы Ti_3SiC_2 в составе.

Дальнейшие исследования проводились на образцах, полученных методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из речного песка, который служил для защиты от окисления атмосферными газами.

На рисунке 3.3 показана типичная макроструктура сечения по центру пористого каркаса МАХ-фазы карбосилицида титана, полученного методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка.

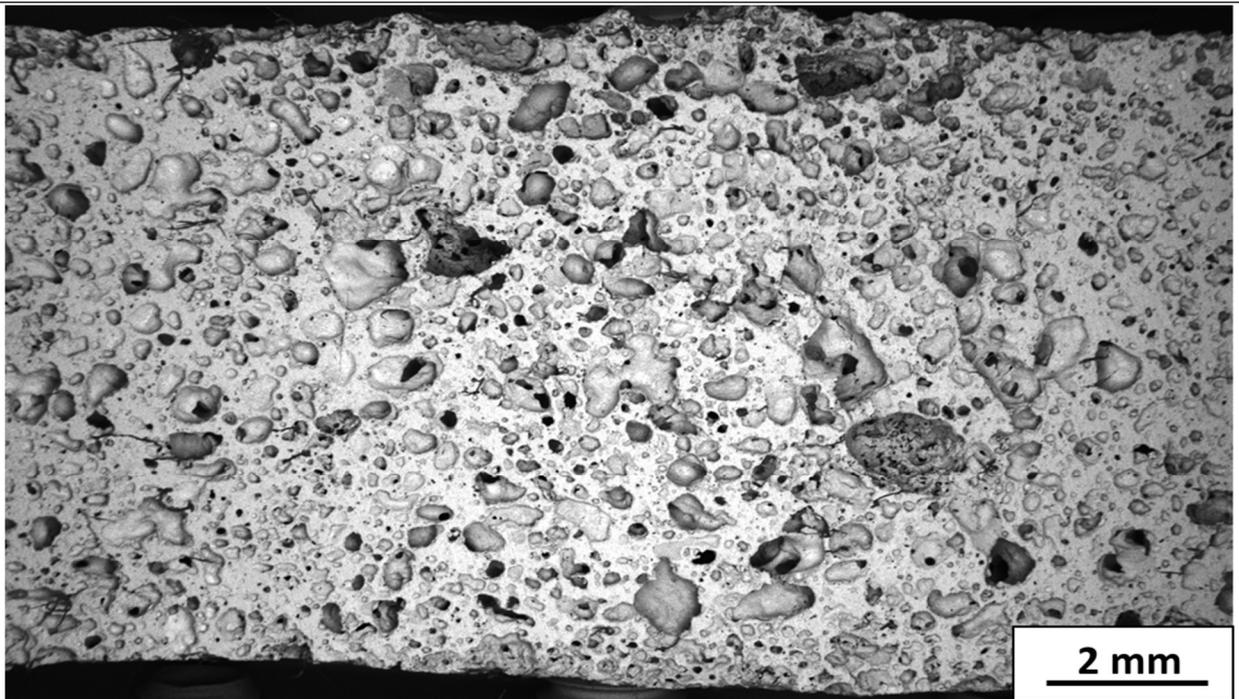


Рисунок 3.3 – Макроструктура пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , полученного методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка

Макроструктура синтезированного образца представляет собой пористый каркас с наличием открытых и закрытых пор. Средняя общая пористость колеблется в пределах 50-60 % по объему. Открытые поры занимают около 40% от общей площади порового пространства. Средний размер пор колеблется от 5 до 350 мкм. Фронт горения при синтезе материала распространяется от точки инициирования реакции. Максимальный размер пор (до 4 мм) наблюдался в поперечных направлениях относительно распространения волны горения. Минимальный размер пор (менее 10 мкм) наблюдался в пластинах с высокой плотностью.

Для определения фазового состава полученных образцов применяли рентгенофазовый анализ. Этот метод использует дифракцию рентгеновских лучей на кристаллической решетке материала. Результат исследований фазового состава образца, полученного методом СВС на воздухе в засыпке из песка, представлен на рисунке 3.4.

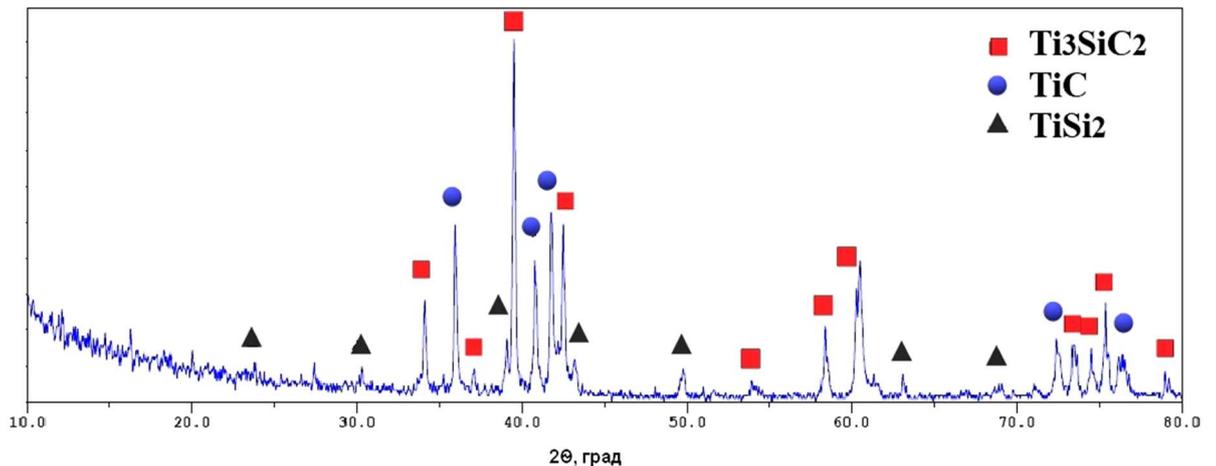


Рисунок 3.4 - Дифрактограмма пористого каркаса МАХ-фазы карбосилицида титана, полученного методом СВС на воздухе в засыпке из песка

Из дифрактограммы следует, что полученный материал состоит из фаз карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , карбида титана TiC и силицида титана $TiSi_2$. Количественный рентгенофазовый анализ методом корундовых чисел RIR показал, что содержание МАХ - фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 в образце составляет около 60 масс. %, карбида титана 38 масс. % и силицида титана $TiSi_2$ около 2 масс.%. Данные рентгенофазового анализа не противоречат результатам термодинамического моделирования [115, 116], а именно, что основными побочными фазами при синтезе карбосилицида титана являются: карбид титана TiC и силициды титана ($TiSi$, $TiSi_2$).

Микроструктура пористого образца МАХ-фазы карбосилицида титана, полученного методом СВС на воздухе в засыпке из песка, исследовалась на изломах и микрошлифах с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 с приставкой микрорентгеноспектрального локального элементного анализа (рис. 3.5). На рисунке 3.5 (слева) отчетливо видны кристаллы МАХ-фазы карбосилицида титана, которые представляют собой вытянутые пластинки длиной 10 – 50 мкм, расположенные в хаотичных направлениях, и кристаллы карбида титана ромбической формы с размером частиц около 1-5 мкм. Слоистая структура пластин МАХ-фазы карбосилицида титана соответствует характерному виду кристаллов МАХ-фаз, известному из литературных источников [1, 18]. На

рисунке 3.5 (справа) представлены блоки пластин МАХ-фазы карбосилицида титана при увеличении $\times 50000$. Поперечные размеры блоков пластин МАХ-фазы находятся в интервале от 0,1 до 2 мкм. На изломе также видно наноламинатное строение МАХ-фазы карбосилицида титана.

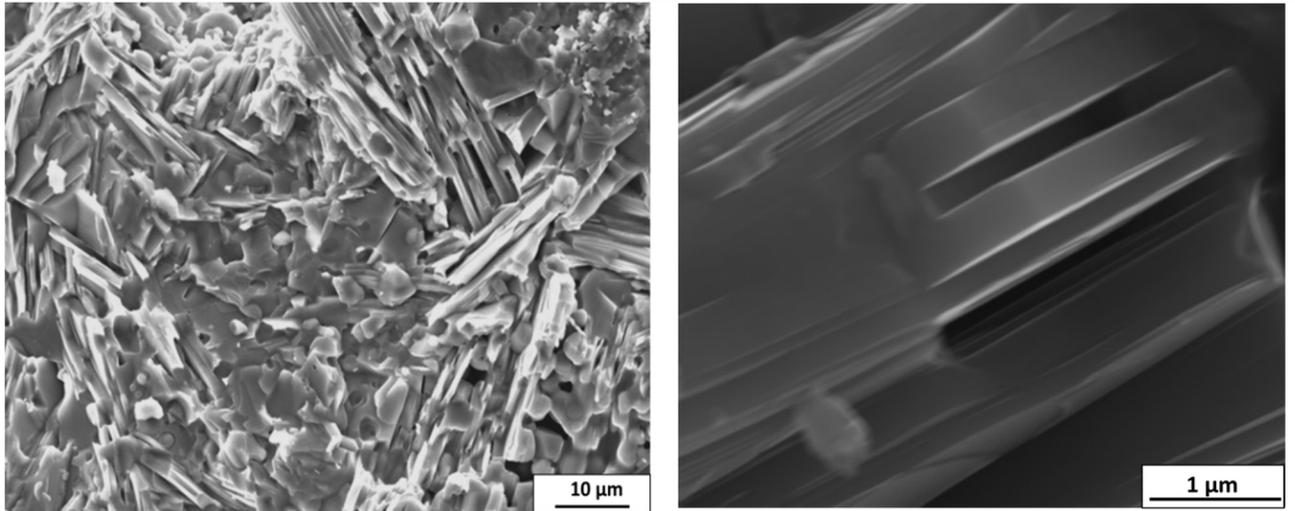


Рисунок 3.5 – Микроструктура излома пористого каркаса Ti_3SiC_2 , синтезированного на воздухе в засыпке из песка, с увеличением $\times 1500$ и $\times 50000$

На рисунке 3.6 представлена фотографии микрошлифа пористого каркаса на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 полученного методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка. Микроструктура была проанализирована с помощью микрорентгеноспектрального анализа и представляет собой чередование пластин МАХ-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 и карбида титана TiC в связке силицида титана ($TiSi$; $TiSi_2$). На рисунке 3.6 видно, что пластины МАХ-фазы карбосилицида титана расположены блоками и имеют хаотично направленный порядок роста. Также на рисунке видно, что силицид титана с двумя атомами кремния $TiSi_2$ находится преимущественно между пластинами МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и по массовому количеству значительно превосходит фазу силицида титана с одним атомом в составе $TiSi$, поэтому на рентгенограмме (рисунк 3.4) была обнаружена только фаза $TiSi_2$. Частицы карбида титана имеют кубическую характерную для карбидов структуру и расположены хаотично в связке из силицидов титана $TiSi$ и $TiSi_2$. Такой

фазовый состав согласуется с полученными ранее данными рентгенофазового анализа.

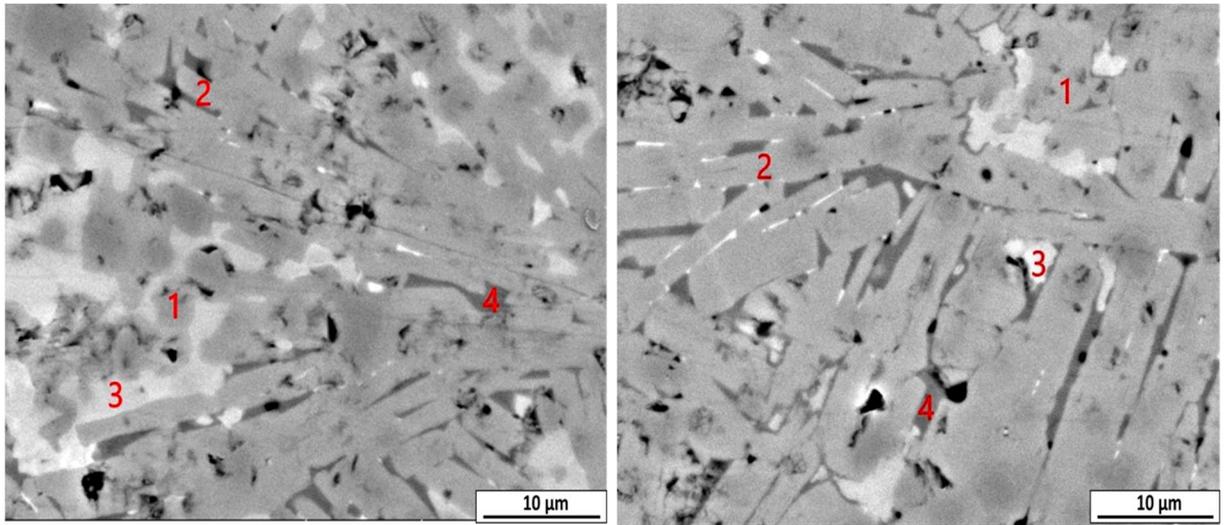


Рисунок 3.6 – Микрошлиф образца Ti_3SiC_2 с увеличением $\times 5000$
(1- TiC; 2 - Ti_3SiC_2 ; 3 – TiSi; 4 – $TiSi_2$)

Как известно [74, 95, 96], МАХ-фаза карбосилицида титана Ti_3SiC_2 в процессе СВС образуется в несколько стадий. Первая стадия – образование твердых частиц карбида титана TiC и жидкого расплава силицидов титана системы Ti-Si. Вторая стадия – взаимодействие расплава Ti-Si с карбидом титана и образование наноструктурных слоистых пластин МАХ-фазы. Для завершения этого сложного многостадийного процесса требуется определенное время выдержки при высокой температуре. Время выдержки определяется скоростями процесса СВС и остывания продукта, которые зависят от экзотермичности исходной смеси и условий теплообмена при синтезе. Краевые участки образца охлаждаются быстрее, поэтому в центре образца содержание МАХ-фазы карбосилицида титана по отношению к побочным продуктам (TiC, $TiSi_2$, TiSi) всегда будет выше. Учитывая вышесказанное, можно заключить что, при нарушении оптимальных условий синтеза, в конечном продукте количество МАХ-фазы Ti_3SiC_2 будет уменьшаться, а остающихся промежуточных фаз карбида титана и силицидов титана - увеличиваться.

3.2 Влияние варьирования исходных порошков титана и углерода на фазовый состав, структуру и свойства пористой МАХ-фазы Ti_3SiC_2

Пористый каркас МАХ-фазы карбосилицида титана, полученный методом СВС, представляет интерес для использования в качестве фильтров, носителей катализаторов, биосовместимых костных имплантатов, в качестве пористой керамической заготовки (каркаса) для получения керамико-металлических материалов (керметов) путем инфильтрации каркаса расплавом металла и других целях [87, 89, 90]. Для увеличения возможности использования пористого Ti_3SiC_2 необходимо добиться однородной бездефектной пористой макроструктуры его СВС-каркаса с высокими физико-механическими свойствами.

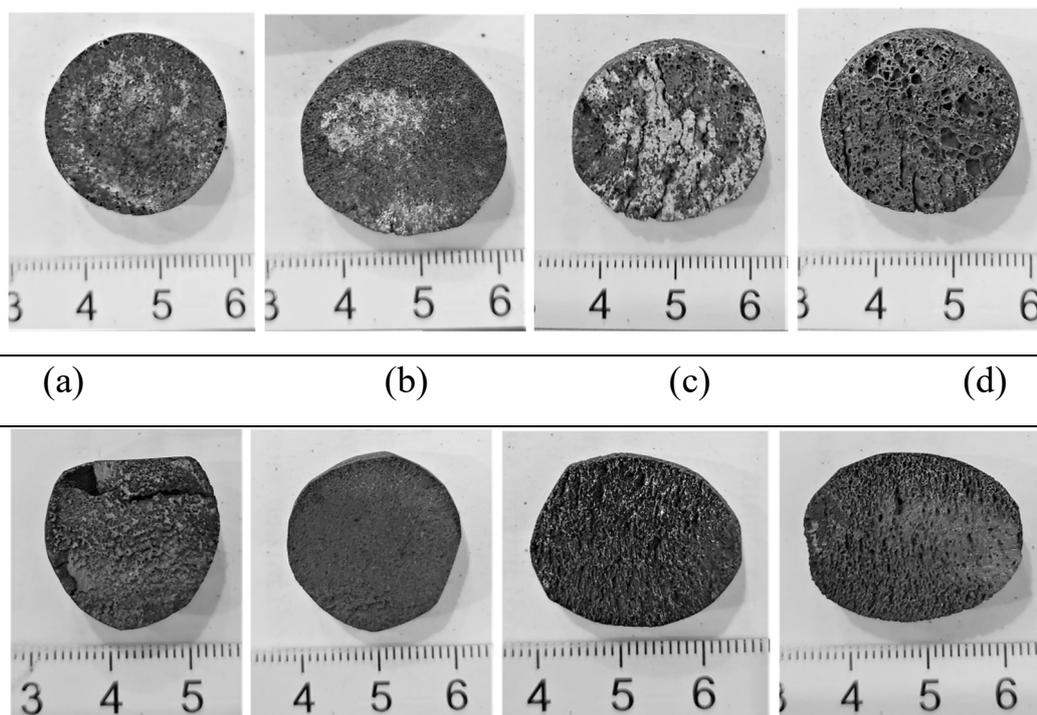
В работах [42, 47, 74] были показано влияние некоторых фракций исходных порошков титана и углерода на свойства МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . В работе [42] авторы использовали спекание в печи в вакууме при 1300 °С для получения пористых композитов на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , легированной алюминием Al, и показали, что структурой пор можно управлять путём изменения размеров частиц титана. В работе [47] авторы синтезировали пористый композиционный материал с высоким содержанием МАХ-фазы Ti_3SiC_2 по отношению к побочным фазам TiC и $TiSi_x$ используя метод спекания в печи в атмосфере аргона при температуре 1200 °С. В исходную порошковую шихту 3Ti-1.2Si-2C добавляли флюс в виде кристаллов NaCl в различных концентрациях в целях как поробразования при его последующем удалении растворением, так снижения температуры синтеза для увеличения количества целевой МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . При синтезе использовали исходные порошки титана Ti (48-75 мкм), кремния Si (75 мкм), углерода C (75 мкм) и кристаллы NaCl. Пористые образцы МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в работе [74] были получены методом СВС в среде аргона с использованием исходных порошков системы 3Ti-Si-2C разных фракций (38, 45 и 48 мкм). В результате были получены образцы, состоящие из МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и примесных фаз TiC и $TiSi_x$. Было показано, что размеры зерен исходных порошков влияют на кинетику синтеза и количество целевой МАХ-фазы в продукте.

В большинстве работ исследователей при синтезе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 используются порошки титана и углерода средних и малых размеров из-за их высокой химической активности, благодаря которой значительно легче происходит зажигание шихты. В самом начале развития технологии СВС для получения пористых изделий из карбида титана была рекомендована вакуумная технология сжигания смесей порошков титана и углерода с малым размером частиц (< 40 мкм) [72]. Необходимость предварительной термовакуумной обработки исходной смеси порошков и последующее сжигание в вакууме или аргоне усложняют СВС-технология получения пористых изделий [72, 117]. Однако использование мелких фракций порошков титана и углерода для получения пористого каркаса TiC в наиболее простом и дешевом варианте проведения СВС на открытом воздухе не привело к успеху, так как образуются расслаивающиеся с макродефектами образцы пористого карбида титана [118]. Наименее дефектные и однородные по структуре образцы мелкопористого TiC были синтезированы при горении на воздухе из смеси крупных порошков титана ТПП-7 и такой углеродной формы как графит марок ГЛС-1 или С-2.

В данном разделе представлены результаты исследования влияния на фазообразование, микро- и макроструктуру пористого каркаса на основе МАХ-фазы карбосилицида титана, полученного в результате проведения СВС на воздухе в засыпке из речного песка при использовании в исходной шихте разных наиболее распространенных марок порошков титана (ТПП-7, ПТС-1, ПТМ-1), углерода (С-2, ГЛС-1, Т 900, П 701) и порошка кремния ($Kr0$). Образцы были получены методом СВС на воздухе в засыпке из песка по методике, описанной в разделе 3.1. Масса исходной шихты на один образец составляла 10 граммов, давление формования заготовки одноосным сжатием в цилиндрической пресс – форме диаметром 23 мм составляла 22,5 МПа. При проведении эксперимента использовались следующие элементные порошки (здесь и далее используются массовые %): титановый порошок марки ТПП-7 с крупным размером частиц (~ 300 мкм, чистота 98%), титановый порошок со средним размером частиц марки ПТС-1 (~ 100 мкм, чистота 98,9%), титановый порошок с малым размером частиц марки ПТМ-1 (~ 40 мкм,

чистота 99,5%), графит литейный с крупным размером частиц марки ГЛС-1 (~60 мкм, чистота 87%, зольность не более 13%, влага не более 2%), графит коллоидный со средним размером частиц марки С-2 (~15 мкм, чистота 98,5%, зольность не более 1,5%, влага не более 0,5%), термическая сажа Т 900 (~0,15 мкм, средний размер агломератов 10 мкм, чистота 99,8%), активная печная сажа П 701 (~0,07 мкм, средний размер агломератов 1 мкм, чистота 99,7%) и порошок кремния Кр0 (~15 мкм, чистота 98,8%). В каждой системе (шихте) последовательно заменяли одну марку порошка титана Ti или углерода С на другую. Порошок кремния применяли одной марки – Кр0. Так как максимальная температура синтеза МАХ-фазы карбосилицида титана из стехиометрической шихты $3\text{Ti}+\text{Si}+2\text{C}$, определенная в настоящей работе, составляет 1780 °С, что значительно выше температуры плавления кремния 1414 °С, в связи с чем размер частиц порошка кремния не должен играть заметной роли, поэтому применяли порошок кремния одной марки Кр0.

На рис. 3.7 представлены макрофотографии пористых СВС-каркасов системы $3\text{Ti}-\text{Si}-2\text{C}$, полученных с использованием разных марок порошков титана и углерода, и одной марки порошка кремния.



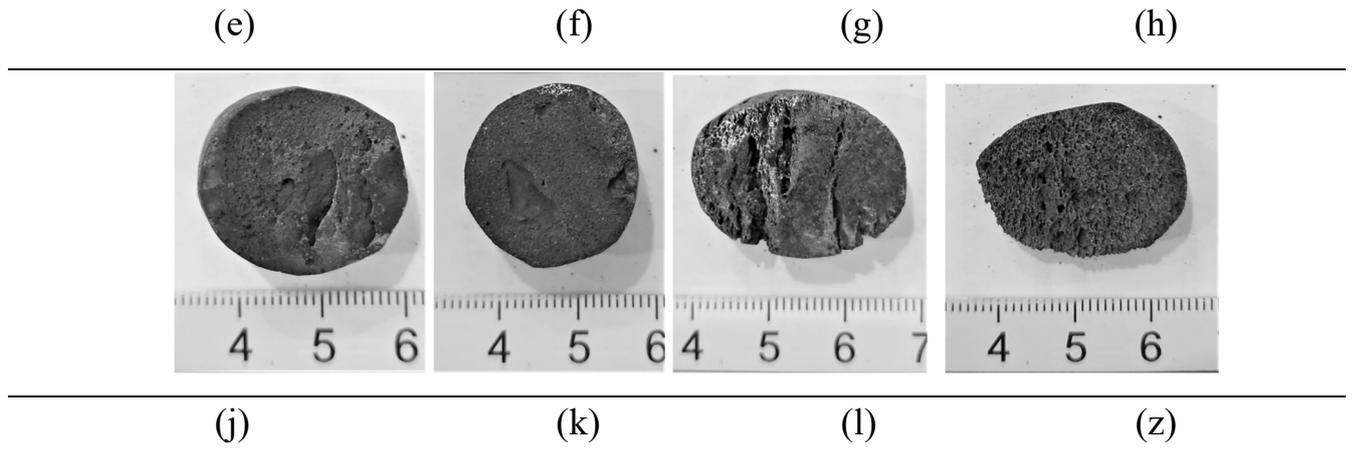


Рисунок 3.7 - Образцы после СВС в системе $Ti(x)-Si(Kp_0)-C(y)$,
 где x (a,b,c,d – ТПП-7; e,f,g,h – ПТС-1; j,k,l,z – ПТМ-1),
 y (a,e,j- С-2; b,f,k – ГЛС-1; c,g,h – Т 900; d,h,z – П 701)

На рисунке 3.7 (a-d) видно, что образцы, синтезированные на крупном титане ТПП-7 из разных порошков углерода, имеют визуальные макроструктурные отличия. На рисунке 3.7 (a;b) образцы, синтезированные с использованием крупного порошка титана марки ТПП-7 и графитовых порошков марок С-2 и ГЛС-1, лучше сохранили цилиндрическую форму исходной прессованной шихтовой заготовки, равномерную мелкопористую макроструктуру без макродефектов (раковин, трещин, расслоений). Напротив, на рисунке 3.6 (c;d) образцы, синтезированные с использованием крупного порошка титана марки ТПП-7 и мелких порошков сажи марок Т 900 и П 701 немного увеличились в размерах от исходных, имеют небольшие расслоения и неоднородную по объему пористость. Мелкодисперсные округлые частицы порошков сажи имеют более высокую химическую активность и большую поверхность с адсорбированными газами по сравнению с крупными чешуйчатыми частицами графитов марки С-2 и ГЛС-1, ускоряя тем самым процесс СВС и «раздувая» образец от активно выходящих газов. Это оказывает негативное влияние на формирование макроструктуры пористых СВС-каркасов МАХ-фазы карбосилицида титана. Различная химическая активность графита и сажи, а также различные размеры их исходных частиц

существенно влияют на протекание физико-химического процесса горения, обуславливая различную структуру конечного продукта.

На рисунок 3.7 (e-h) представлены СВС-каркасы МАХ-фазы карбосилицида титана с применением среднего порошка титана марки ПТС-1 и разных марок порошков углерода. Все образцы немного увеличились в размере по сравнению с исходными прессованными заготовками. Образец с использованием более мелкодисперсной активной сажи марки П 701 увеличился в направлении волны горения немного больше остальных образцов. Это связано с более высокой активностью порошка титана ПТС-1 по сравнению с крупным порошком титана марки ТПП-7. СВС-каркас с применением порошка титана ПТС-1 и порошка графита С-2 имеет макродефекты – трещины по краям образца и расслоения. Образец с использованием порошка графита марки ГЛС-1 имеет мелкопористую макроструктуру без видимых дефектов. Образцы с использованием мелкодисперсной сажи марок Т 900 и П 701 имеют видимые расслоения, равномерно распределенные вдоль волны горения.

На рис. 3.7 (j-z) видно, что все образцы, полученные с использованием наиболее мелкого порошка титана ПТМ-1, имеют явные макроструктурные дефекты в виде крупных пор, расслоений, распределенных неравномерно по объему образца. Образцы с применением порошков графитов С-2 и ГЛС-1 лучше сохранили форму исходных прессованных заготовок, в отличие от образцов, синтезированных с использованием сажи марок Т 900 и П 701, которые увеличились в направлении волны горения. Такие результаты можно объяснить высокой реакционной активностью исходной порошковой СВС-системы за счет применения наиболее мелкого порошка титана, который, к тому же, имеет наибольшую удельную поверхность, позволяющую удерживать значительное количество адсорбированных примесей, способных вызывать сильное газовыделение в процессе синтеза.

С помощью растрового электронного микроскопа была исследована микроструктура пористых СВС-продуктов. Типичная микроструктура для системы Ti (ТПП-7) - Si (Кр0) - C (С-2) представлена на рисунке 3.8.

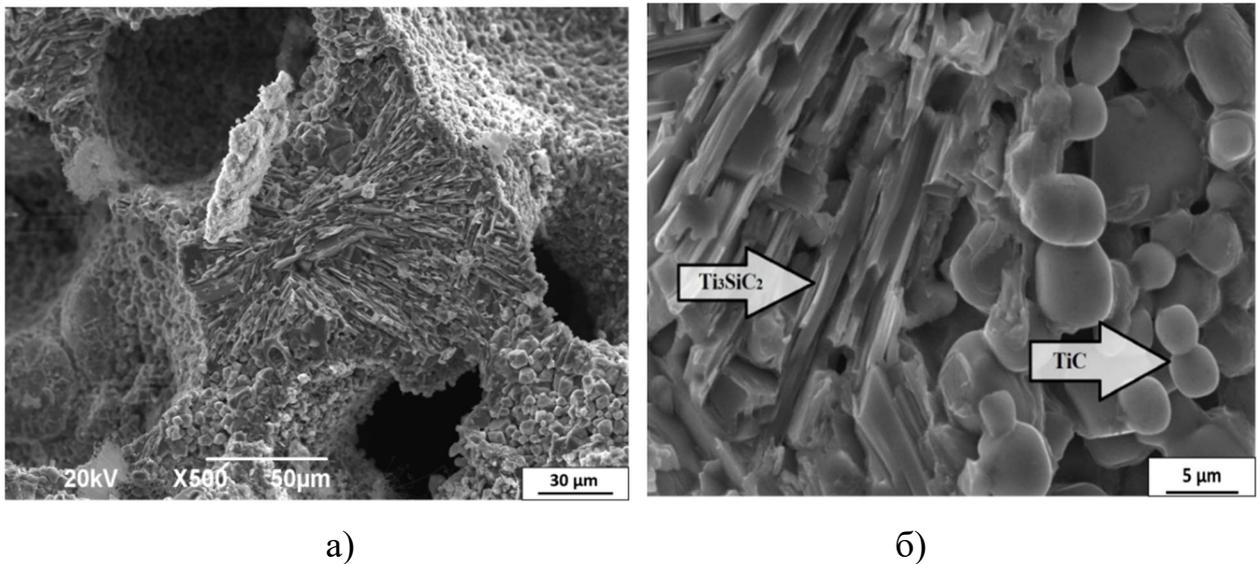


Рисунок 3.8 - Микроструктура СВС-каркаса системы $Ti(Ti_{3P-7})-Si(Kp0)-C(C-2)$
 (а – излом увеличение $\times 500$, б – частицы карбида титана TiC и блоки пластин Ti_3SiC_2 увеличение $\times 5000$)

Для микроструктуры пористого каркаса карбосилицида титана характерными являются закрытая и открытая пористость, округлые частицы карбида титана TiC и блоки пластинчатого карбосилицида титана Ti_3SiC_2 . На рисунке 3.8а представлен хрупкий излом пористого образца, характерный для карбидов. Также на поверхностях порового пространства наблюдаются оксидно-нитридные пленки размерами около 2 мкм, которые описаны и исследованы ниже в настоящей работе. Как видно на рисунке 3.8б, средний размер частиц карбида титана составляет 5-10 мкм, а размер блоков из пластин МАХ-фазы карбосилицида титана составляет около 1-20 мкм. Для идентификации фаз карбида титана и МАХ-фазы карбосилицида титана на фотографии были определены энергодисперсионные спектры в интересующих точках с помощью приставки X-act к растровому электронному микроскопу. В результате анализа спектров были идентифицированы пластины МАХ-фазы карбосилицида титана, окруженные частицами карбида титана. Основные физико-механические свойства СВС-каркасов МАХ-фазы карбосилицида титана, такие как плотность, прочность на сжатие и общая пористость представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Свойства пористых СВС – каркасов МАХ-фазы Ti_3SiC_2

Система исходных порошковых реагентов	Плотность, г/см ³	Прочность на сжатие, МПа	Общая пористость, %
ТПП-7-Кр0-С-2	2,41	104	49
ТПП-7- Кр0-ГЛС-1	2,12	47	57
ТПП-7- Кр0-Т 900	2,20	45	54
ТПП-7- Кр0-П 701	2,12	39	55
ПТС-1- Кр0-С-2	2,21	28	54
ПТС-1- Кр0-ГЛС-1	1,76	22	64
ПТС-1- Кр0-Т 900	2,36	12	52
ПТС-1- Кр0-П 701	2,40	18	51
ПТМ-1- Кр0-С-2	2,02	15	57
ПТМ-1- Кр0-ГЛС-1	1,78	29	62
ПТМ-1- Кр0-Т 900	2,36	30	51
ПТМ-1- Кр0-П 701	1,63	8	66

Из таблицы 3.1 видно, что наибольшая плотность СВС-образцов достигнута с применением крупного порошка титана ТПП-7 – от 2,12 до 2,41 г/см³ и разных видов углерода. Наименьшая плотность получена на образцах, синтезированных с использованием графита ГЛС-1 – от 1,76 до 2,12 г/см³ со средним и мелким порошком титана, а также порошка сажи П 701 и мелкого порошка титана ПТМ-1 – 1,63 г/см³. СВС - каркас, полученный с использованием крупного порошка титана ТПП-7 и порошка графита С-2, обладает самыми высокими показателями плотности и прочности на сжатие – 2,41 г/см³ и 104 МПа соответственно. Самыми низкими показателями плотности и прочности на сжатие обладает образец с использованием мелких порошков титана ПТМ-1 и сажи П 701 – 1,63 г/см³ и 8 МПа соответственно. При этом видно, что наибольшей пористостью обладают образцы

с использованием порошка графита ГЛС-1. Это связано с высокой загрязненностью примесями порошка графита ГЛС-1, что повлияло на количество газовых выбросов при СВС. Таким образом, установлено, что размеры частиц и примеси в различных марках порошков титана и углерода влияют на плотность, пористость и прочность образцов СВС-каркасов Ti_3SiC_2 .

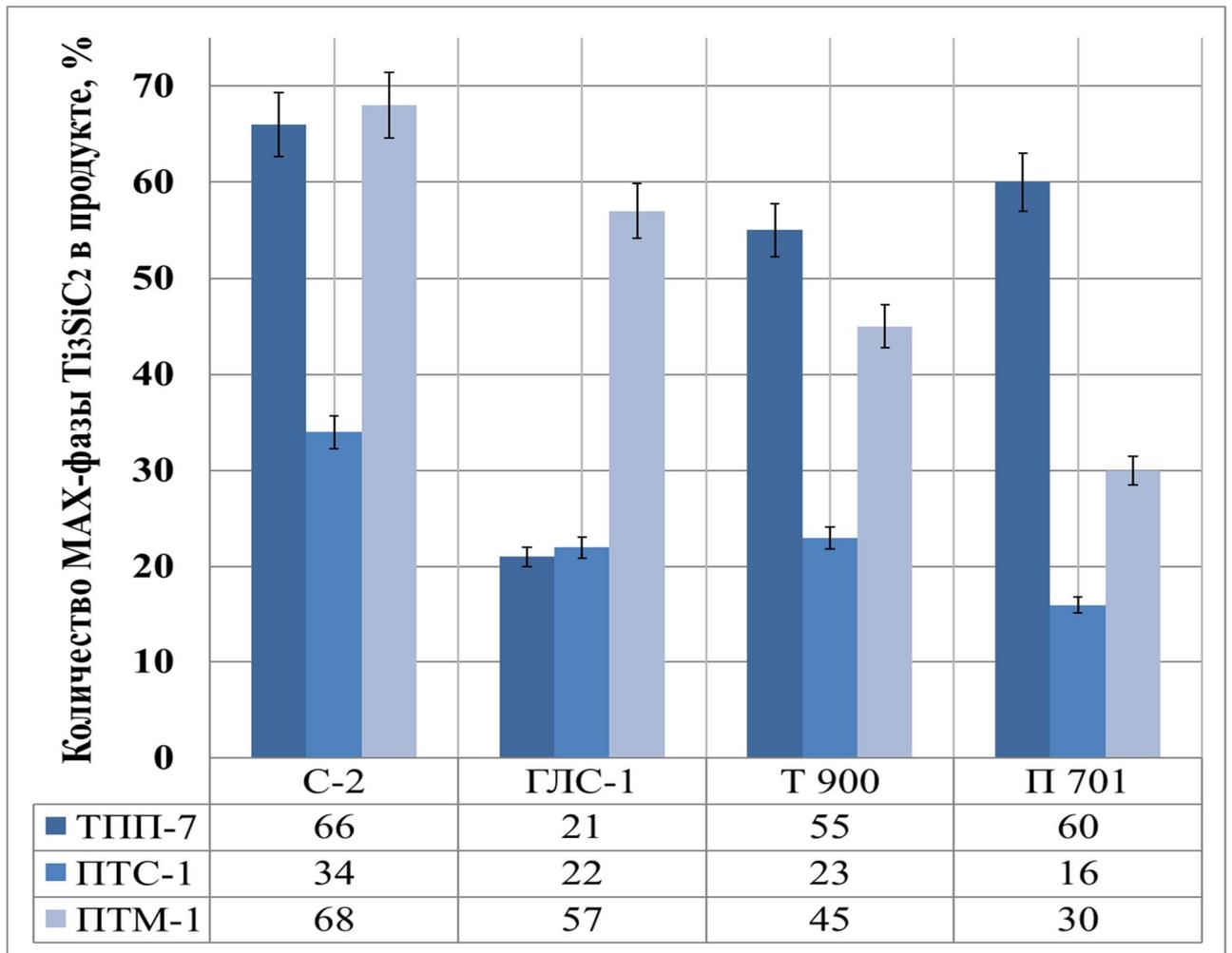


Рисунок 3.9 - Количественный РФА содержания МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в образцах СВС-каркасов для различных форм углерода и марок порошка титана

Для определения фазового состава полученных образцов использовался рентгенофазовый анализ. Качественный рентгенофазовый анализ показал наличие во всех полученных образцах МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и фазы карбида титана TiC . Для оценки соотношения содержания МАХ-фазы и карбида титана в синтезируемых

образцах использовали количественный рентгенофазовый анализ с применением метода корундовых чисел, результаты которого представлены на рисунке 3.9.

На диаграмме 3.9 видно, что наиболее стабильно высокое содержание целевого соединения МАХ-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 по сравнению с карбидом титана TiC наблюдается при использовании в качестве исходных реагентов порошка графита С-2. Максимальное количество МАХ-фазы карбосилицида титана было получено с использованием графита С-2 и порошка титана марки ПТМ-1 (составляет 68 масс.%), а также порошка графита С-2 и порошка крупного титана ТПП-7 (составляет 66 масс.%). Наименьшие значения по количеству МАХ-фазы в продукте показали образцы, синтезированные с использованием порошка марки ПТС-1 – количество МАХ-фазы от 34 масс.% и ниже.

3.3 Влияние избытка кремния в шихте на фазовый состав продукта СВС

Как известно [74, 95], МАХ-фаза карбосилицида титана Ti_3SiC_2 методом СВС образуется в несколько стадий. Первая стадия – образование твердых частиц карбида титана TiC и жидкого расплава системы $Ti-Si$. Вторая стадия – взаимодействие расплава $Ti-Si$ с карбидом титана и образование наноструктурных слоистых пластин МАХ-фазы. При получении МАХ-фазы карбосилицида титана методом СВС в режиме горения из-за очень высокой температуры реакции образования промежуточной фазы карбида титана TiC (около 3000 °С) часть порошкового кремния расплавляется и начинает испаряться ($T_{пл}=1415^{\circ}C$ [119]), тем самым нарушая стехиометрический состав шихты и уменьшая количество МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в полученном продукте. Авторы многих работ [47, 75, 120, 121] отметили положительную динамику увеличения количества МАХ-фазы карбосилицида титана по отношению к побочным фазам при добавлении избыточного кремния в стехиометрический состав шихты в расчете на получение МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . Однако авторы этих работ использовали дорогостоящие печи, длительные выдержки при высоких температурах и защитные атмосферы для синтеза МАХ-фазы карбосилицида титана.

Для увеличения количества МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и уменьшения примесей – TiC и $TiSi_2$ при синтезе в режиме горения на воздухе в засыпке из речного песка было проведено исследование влияния добавления избытка легкоплавкого кремния по сравнению со стехиометрическим соотношением в шихте. Для эксперимента были приготовлены исходные составы системы $3Ti+xSi+2C$, где x (моль) – 1; 1,15; 1,25; 1,5; 1,75 и 2. Учитывая выводы исследования влияния исходных марок порошков в разделе 3.2 настоящей работы, в качестве исходных марок порошков были выбраны крупная фракция титана ТПП-7, а в качестве углерода – графит марки С-2. Образцы были получены методом СВС на воздухе в засыпке из песка по методике, описанной в разделе 3.1. Из полученных составов в цилиндрической пресс – форме с давлением 22,5 МПа спрессовали заготовки диаметром 23 мм и массой 10 граммов. Образцы были синтезированы методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка. Для исследования качественного и количественного фазового состава полученных образцов использовался метод рентгенофазового анализа и метод корундовых чисел.

На рисунке 3.10 представлены результаты количественного рентгенофазового анализа, согласно которым полученные образцы состоят из МАХ-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , карбида титана TiC и силицида титана $TiSi_2$.

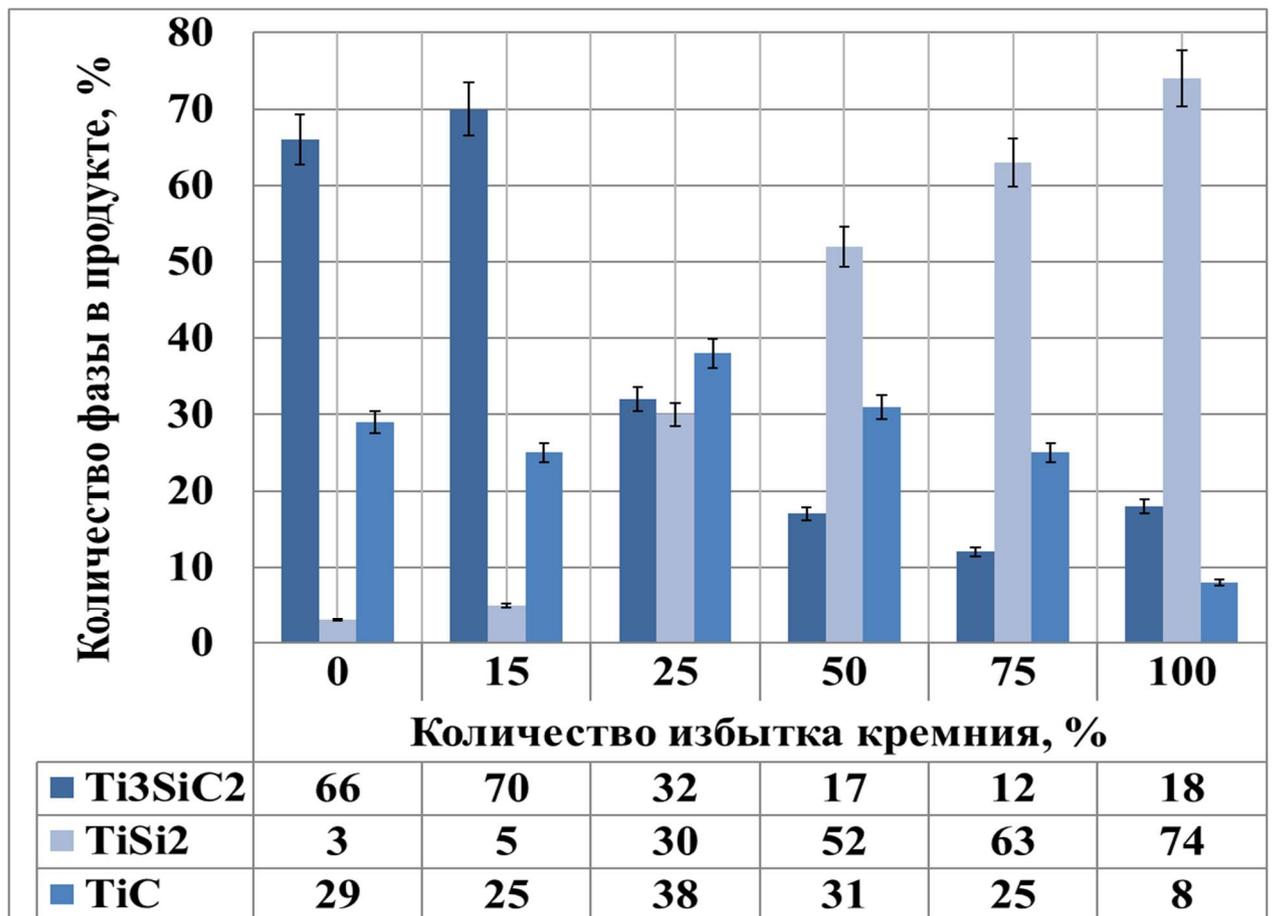


Рисунок 3.10 – Количественный фазовый состав синтезированного продукта при различном избытке кремния в шихте, масс.%

При увеличении избытка кремния в исходной шихте до 15 масс.% достигается максимальное содержание 70 масс.% МАХ-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , на 4 масс.% уменьшается фаза карбида титана TiC и на 2 масс.% увеличивается количество дисилицида титана $TiSi_2$. При дальнейшем увеличении избытка кремния содержание МАХ-фазы существенно уменьшается, а при избытке кремния 50 масс.% и больше преобладающим становится содержание фазы дисилицида титана в пористом каркасе.

Для идентификации фаз был проведен микроструктурный и микрорентгеноспектральный анализ (EDS) с помощью растрового электронного микроскопа. На рисунке 3.11 показана микроструктура карбосилицида титана, синтезированного с избытком кремния в шихте 15 масс.% и 100 масс.%.

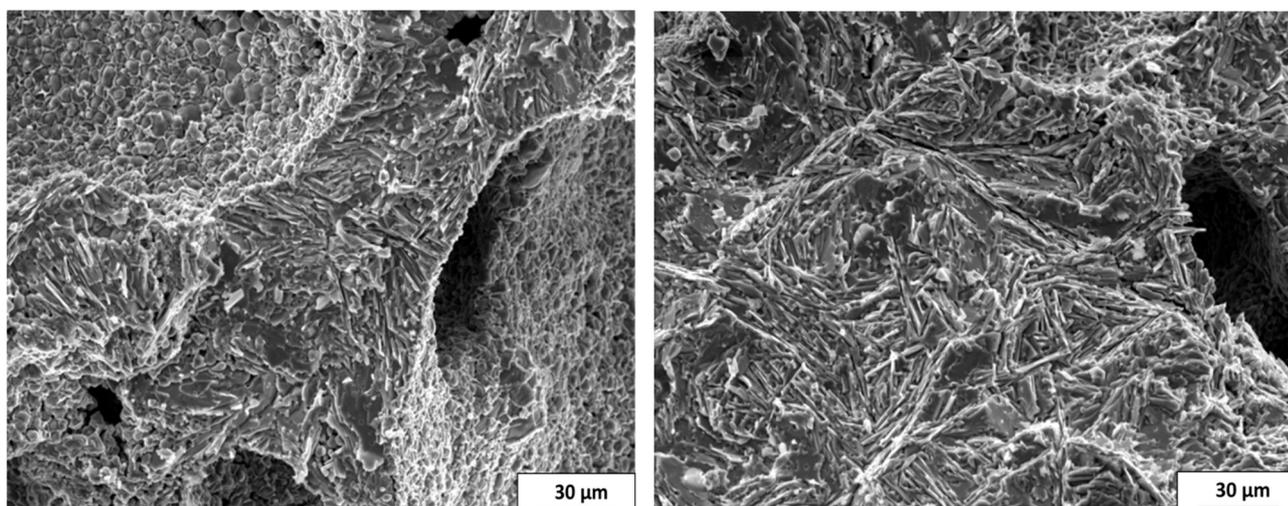


Рисунок 3.11 – Микроструктура Ti_3SiC_2 , синтезированного с 15 масс.% избытка Si (слева) и 100 масс.% избытка Si (справа) в шихте

Из рис. 3.11 (справа) видно, что равноосные зерна карбида титана практически отсутствуют при 100 масс.% избытка кремния, отчетливо видны пластины карбосилицида титана в окружении преобладающей по массе фазы силицида титана.

Исходя из полученных результатов, можно сказать, что оптимальный состав исходной шихты должен содержать избыток кремния 15 масс.% для получения СВС - композита с максимальным количеством карбосилицида титана 70 масс.%. Добавление избытка кремния 25 масс.% и больше приводит к существенному уменьшению количества МАХ-фазы и увеличению количества силицида титана.

3.4 Получение МАХ-фазы Ti_3SiC_2 методом СВС в системе Ti-Si- $TiSi_2$ -C

Во многих работах [12, 19, 120, 122] синтез МАХ-фазы карбосилицида титана проводят с участием не элементных порошковых составляющих шихты, а химических соединений для уменьшения потерь легкоплавкого компонента шихты кремния ($T_{пл}=1415^{\circ}C$), который, как было сказано ранее, испаряется при экстремально высоких температурах синтеза, тем самым нарушая стехиометрию исходной шихты и уменьшая выходное количество МАХ-фазы в составе продукта.

Однако, авторы перечисленных выше работ проводят синтез с использованием дорогостоящего оборудования, долговременной выдержки в печах и защитных атмосферах, что значительно затрудняет и удорожает процесс получения МАХ-фазы карбосилицида титана.

Для увеличения выходного количества МАХ-фазы в пористом каркасе было проведено исследование по замене элементного легкоплавкого кремния на соединение дисилицид титана (TiSi_2) с более высокой температурой плавления $1540\text{ }^\circ\text{C}$. Были выбраны системы с частичной или полной заменой элементного кремния в системе 3Ti-Si-2C на соединение TiSi_2 . Ниже представлены уравнения систем с заменой 25, 50 и 100 масс.% (полной заменой) элементного кремния Si на TiSi_2 и соответствующим уменьшением количества элементного титана в шихте:

Замена 25 масс.% Si на TiSi_2 : $2,8\text{Ti}+0,75\text{Si}+0,125\text{TiSi}_2+2\text{C} = \text{Ti}_3\text{SiC}_2$,

Замена 50 масс.% Si на TiSi_2 : $2,75\text{Ti}+0,5\text{Si}+0,25\text{TiSi}_2+2\text{C} = \text{Ti}_3\text{SiC}_2$,

Замена 100 масс.% Si на TiSi_2 : $2,5\text{Ti}+0,5\text{TiSi}_2+2\text{C} = \text{Ti}_3\text{SiC}_2$.

Дисилицид титана TiSi_2 был получен в режиме СВС на воздухе в засыпке из песка с последующим измельчением в шаровой мельнице. Полученный порошок TiSi_2 исследовался на рентгеновском дифрактометре. Рентгенофазовый анализ установил наличие фазы силицида титана TiSi_2 (рисунок 3.12) в полученном порошке без-примесей (оксидов или нитридов).

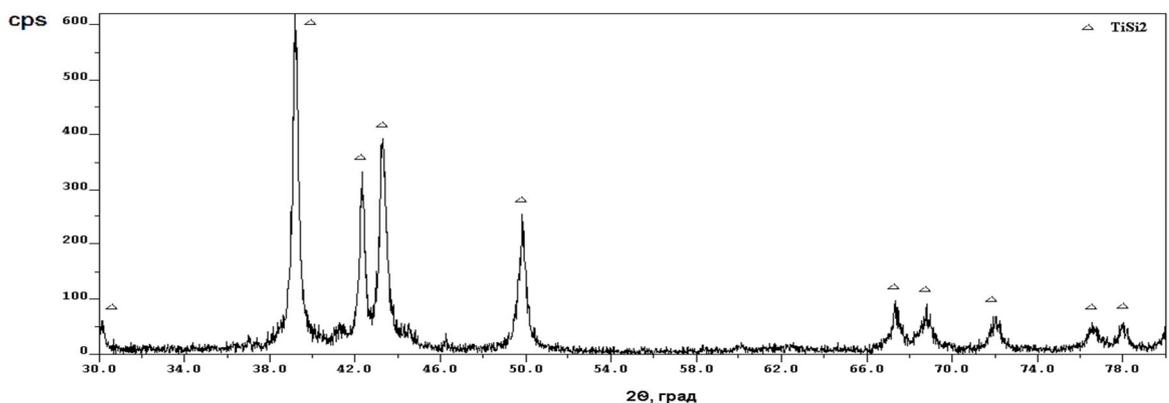


Рисунок 3.12 – Дифрактограмма синтезированного порошка TiSi_2

Для синтеза МАХ-фазы Ti_3SiC_2 исходные компоненты шихты с заменой элементного кремния Si и Ti на $TiSi_2$ в соответствии с вышеприведенными уравнениями смешивались в керамической ступе. Затем были спрессованы образцы диаметром 23 мм и массой 10 граммов в цилиндрической пресс-форме с давлением 22,5 МПа. СВС реакция проводилась на воздухе в засыпке из песка по схеме, представленной в главе 3.1 «Синтез пористого карбосилицида титана в режиме СВС». СВС проходил неинтенсивно по сравнению с горением без замены кремния в исходной шихте.

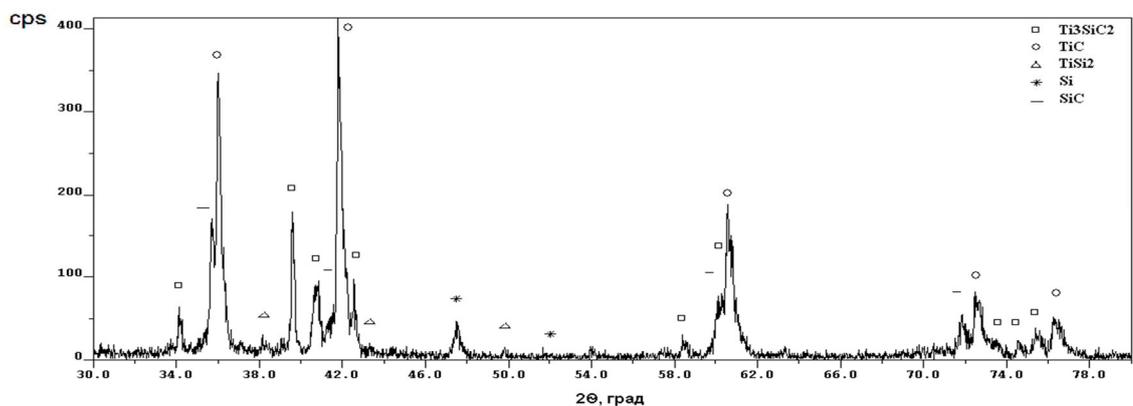


Рисунок 3.13 - Результат рентгенофазового анализа полученного композита с заменой исходных порошков кремния (25 масс.%) и титана на порошок $TiSi_2$

Фазовый состав образца карбосилицида титана, полученного методом СВС в режиме горения с использованием порошка силицида титана $TiSi_2$, представлен на рисунке 3.13. На рисунке 3.13 видно, что замена приводит к появлению в продукте синтеза новой побочной фазы – карбида кремния SiC, которую не наблюдали при синтезе с участием элементных порошков Ti, Si и C. Количественный РФА показывает, что при этом содержание МАХ-фазы в продукте уменьшается до 56 масс. % при замене 25 масс. % кремния на силицид титана (рис. 3.14). А при полной замене (100 масс.%) кремния на силицид титана $TiSi_2$ в исходной шихте содержание МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в продукте уменьшается еще больше до 20 масс. %. Для сравнения отметим, что при СВС образцов из элементных порошков Ti, Si и C

в стехиометрическом соотношении максимальное количество МАХ-фазы составляет 66 масс. % (рис. 3.9).

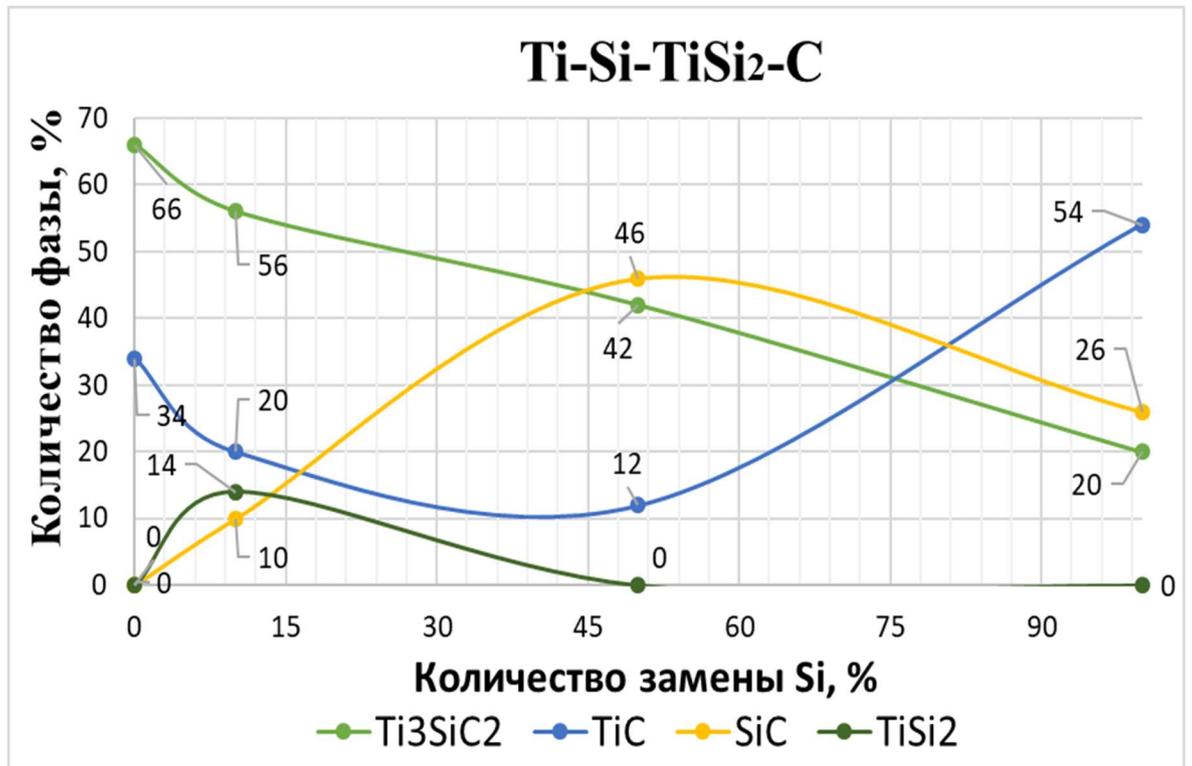


Рисунок 3.14 – Фазовый состав продукта СВС при замене Si и Ti на TiSi₂

3.5 Влияние давления прессования шихтовых заготовок на макроструктуру пористого каркаса МАХ-фазы Ti₃SiC₂

Характерной особенностью синтеза МАХ-фазы при горении шихтовой заготовки является пористость синтезированного образца МАХ-фазы: сеть каналов пор по объему образца, как открытых, так и закрытых, которые образуют пористый каркас. Поры образуются в результате неконтролируемого активного газовыделения при горении. При малом давлении прессования шихтовой заготовки частицы порошков шихты сильно удалены друг от друга, что может повлиять негативно на однородность структуры пористого каркаса и нарушить исходную геометрию заготовки. Наоборот, слишком компактное расположение частиц исходных порошков может дать негативный эффект в виде задержки

выделяющихся газов при горении и образовании крупных пор или расслоений. Поэтому, для синтеза наиболее равномерной бездефектной структуры по объему пористого каркаса МАХ-фазы карбосилицида титана в режиме горения на воздухе в засыпке из речного песка особенно важно правильно выбрать давление прессования (формования) шихтовых заготовок перед синтезом.

В эксперименте были выбраны крупный порошок титана марки ТПП-7, графит марки С-2 и кремний марки КР0, рекомендованные в разделе 3.2 настоящей диссертации для получения наиболее однородного по макроструктуре пористого каркаса методом СВС на воздухе в засыпке из речного песка. Масса исходных заготовок составляла 10 граммов. Формование заготовок осуществлялось в пресс-форме с диаметром пуансона 23 мм с помощью гидравлического пресса с манометром давления в прессе. Для исследования были выбраны следующие значения давления формования заготовок: без формования (в насыпном виде в стаканчике диаметром 23 мм из бумаги) и в прессованном виде с давлением по манометру пресса – 0,5; 1; 1,5 и 2 МПа. При значениях давления манометра более 2 МПа заготовку было трудно извлечь из пресс-формы без значительных усилий и, как следствие, частичного её разрушения. После пересчета по формуле (2.2) истинные давления формования заготовок в пресс-форме составляли: 0 (насыпная плотность); 11,2; 22,5; 33,6 и 44,8 МПа. После формования каждая заготовка была извлечена из пресс-формы и помещена в приспособление для СВС на воздухе в засыпке из песка. Реакция СВС была инициирована Ni-Cr электрической спиралью, подведенной к запальной смеси (рисунок 2.8б). После инициирования реакции образец присыпался песком для создания барьера от доступа атмосферного воздуха. После синтеза и остывания образцов они были разрезаны по центру для оценки структуры по сечениям. После проведения синтеза общая пористость определялась с помощью программного комплекса ImageJ по фотографиям сечений по центру полученных образцов в соответствии с методикой, описанной в главе 2.

На рисунке 3.15 и 3.16 представлены фотографии сечений пористых каркасов МАХ-фазы карбосилицида титана, полученных методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из речного песка.

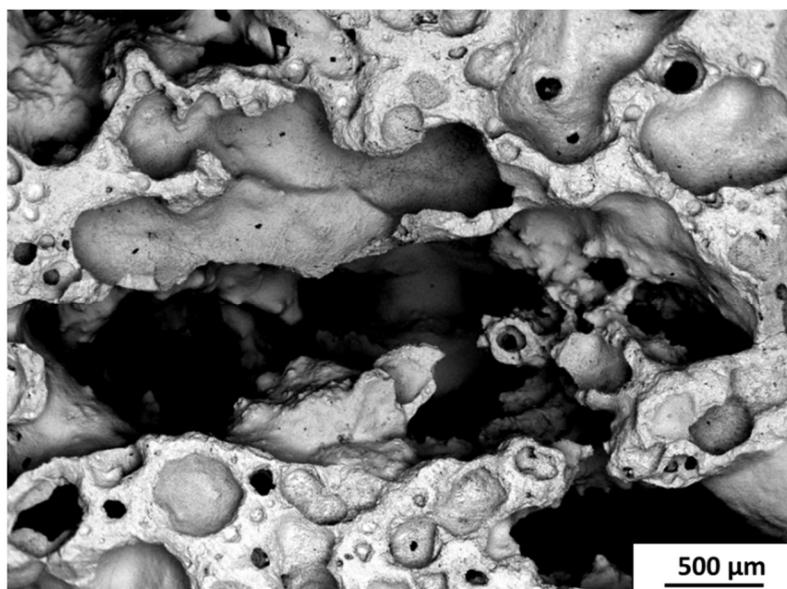
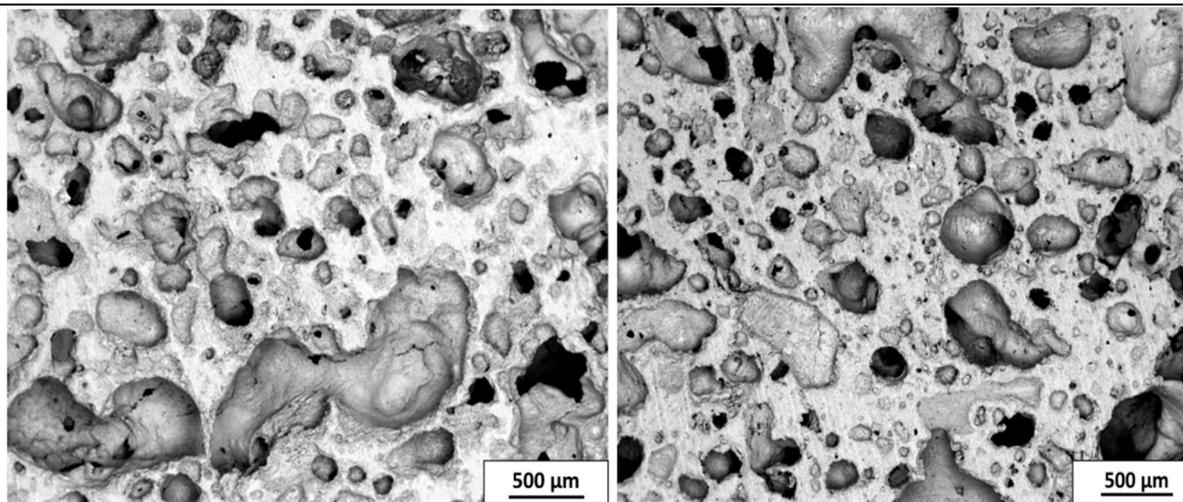


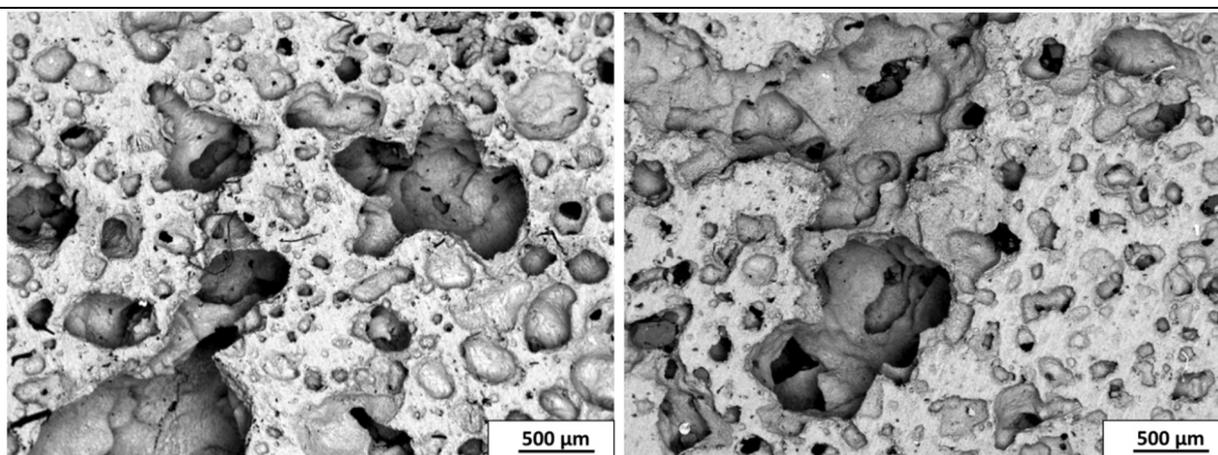
Рисунок 3.15 – Фотография сечения пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 после СВС из шихтовой заготовки в насыпном виде

Как видно на рисунке 3.15 макроструктура МАХ-фазы Ti_3SiC_2 после синтеза из заготовки без формования представляет собой пористый каркас с неоднородной пористостью и наличием крупных пор размерами 1-2 мм. Такая неоднородность связана с малой плотностью частиц порошков. Газы, которые образуются при сгорании порошков и их примесей, свободно выходят в атмосферу, образуя бесформенную пористую массу с большим количеством крупных пор. Общая пористость составляет около 70 %, образец увеличивается в геометрических размерах в 1,5-2 раза.



а)

б)



в)

г)

Рисунок 3.16 – Фотография сечения пористого каркаса Ti_3SiC_2 при различных давлениях прессования заготовки, МПа: а – 11,2; б – 22,5; в – 33,6; г – 44,8.

Из рисунка 3.16 видно, что при давлении формования заготовок 11,2 МПа и 22,5 МПа макроструктура более однородна без внутренних дефектов и крупных вытянутых пор, в отличие от образцов, которые были спрессованы с давлениями 33,6 МПа, 44,8 МПа и без прессования. При этом распределение пор на образце с давлением прессования 22,5 МПа более равномерное по сравнению с образцом, полученным с давлением 11,2 МПа. На образце с давлением прессования 33,6 МПа (рисунок 3.16в) в центре сечения наблюдаются неоднородности макроструктуры с крупными вытянутыми порами размерами 1-2 мм. На образце с давлением

прессования 44,8 МПа (рисунок 3.16г) также наблюдаются крупные поры с размерами около 2 мм диаметром. Такая неоднородность связана с активным выходом газов при горении шихты. При увеличении давления прессования частицы порошков шихты уплотняются сильнее, тем самым затрудняя выход газам, образующимся при горении. В центре образца создается максимальное уплотнение частиц порошков шихты, поэтому на сечении по центру образцов мы наблюдаем крупные поры и несплошности, образовавшиеся при горении.

Наиболее однородный и бездефектный по макроструктуре пористый каркас Ti_3SiC_2 синтезирован из заготовки, отформованной с давлением прессования 22,5 МПа, общая пористость этого каркаса наименьшая и составляет 49 % (рис. 3.17).

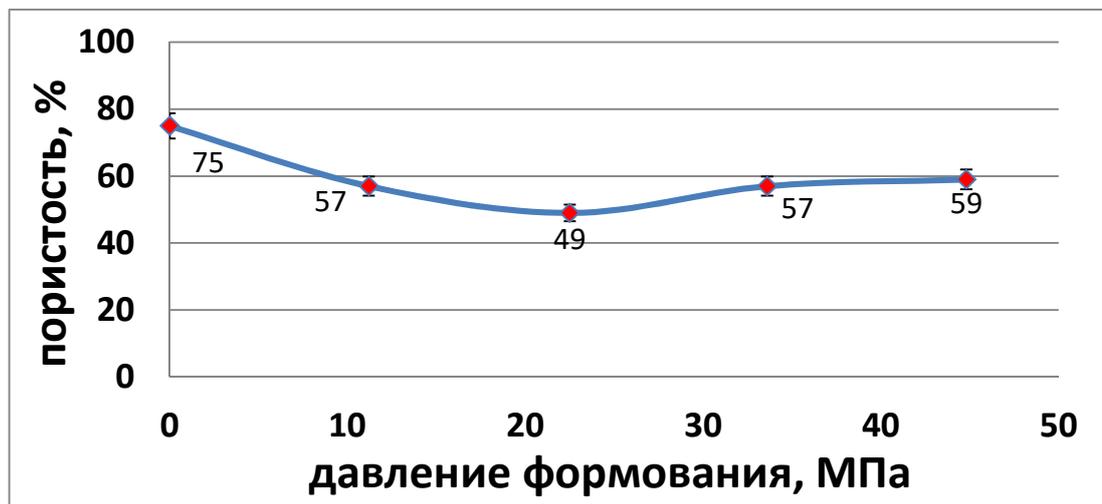


Рисунок 3.17 – Зависимость пористости каркасов МАХ-фазы Ti_3SiC_2 от давления прессования шихтовой заготовки

Наибольшая общая пористость наблюдается у образца, синтезированного из шихтовой заготовки насыпной плотности. Это связано с малым контактом частиц в исходной заготовке с наибольшей пористостью, сближению которых в процессе горения препятствует свободная фильтрация выделяющихся газов.

С учетом результатов проведенного исследования для получения однородного бездефектного по макроструктуре пористого каркаса МАХ – фазы карбосилицида титана рекомендуется использовать давление формования шихтовых заготовок в пресс-форме 22,5 МПа.

3.6 Влияние состава газовой атмосферы на образование поверхностных пленок при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе пористой МАХ-фазы Ti_3SiC_2

В основном пористые каркасы МАХ-фаз карбосилицида титана получают методом СВС в защитной атмосфере аргона или вакууме [74, 75]. Для создания защитных атмосфер или вакуума требуются специальные реакторы и приспособления, которые усложняют и удорожают процесс синтеза, ограничивая габариты синтезируемых пористых материалов. Поэтому развитие новых экономичных методов СВС для получения пористых МАХ-фаз без использования закрытых реакторов является актуальной задачей.

В данном разделе рассмотрены особенности получения пористых каркасов из МАХ-фазы карбосилицида титана методом СВС в наиболее простом варианте – при сжигании на открытом воздухе или на воздухе в засыпке из песка. Также рассмотрено влияние газообразного азота (~ 2 МПа), инертного газа аргона (~ 2 МПа) и вакуумирование до 10^{-2} МПа на образование поверхностных пленок на пористом каркасе МАХ-фазы карбосилицида титана при синтезе горением. При проведении исследований была использована исходная шихта в стехиометрическом соотношении $3Ti+Si+2C$ в расчете на получение карбосилицида титана Ti_3SiC_2 . Из полученной смеси односторонним прессованием в пресс – форме с давлением 22,5 МПа получали цилиндрические заготовки диаметром 23 мм и высотой 10 мм, массой 10 граммов.

Особенностью СВС на открытом воздухе или на воздухе в засыпке из речного песка является наличие на поверхностях образцов и на стенках порового пространства оксидно-нитридных пленок [123, 124]. Для исследования химического состава и морфологии пленок с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 были изготовлены изломы и микрошлифы по центральному сечению пористых каркасов. Для идентификации фаз использовался локальный микрорентгеноспектральный анализ, который был проведен с помощью

приставки к микроскопу Tescan Vega 3. На рисунке 3.18 представлены изображение микроструктуры по сечению пористого каркаса Ti_3SiC_2 синтезированного на открытом воздухе и на воздухе в засыпке из песка.

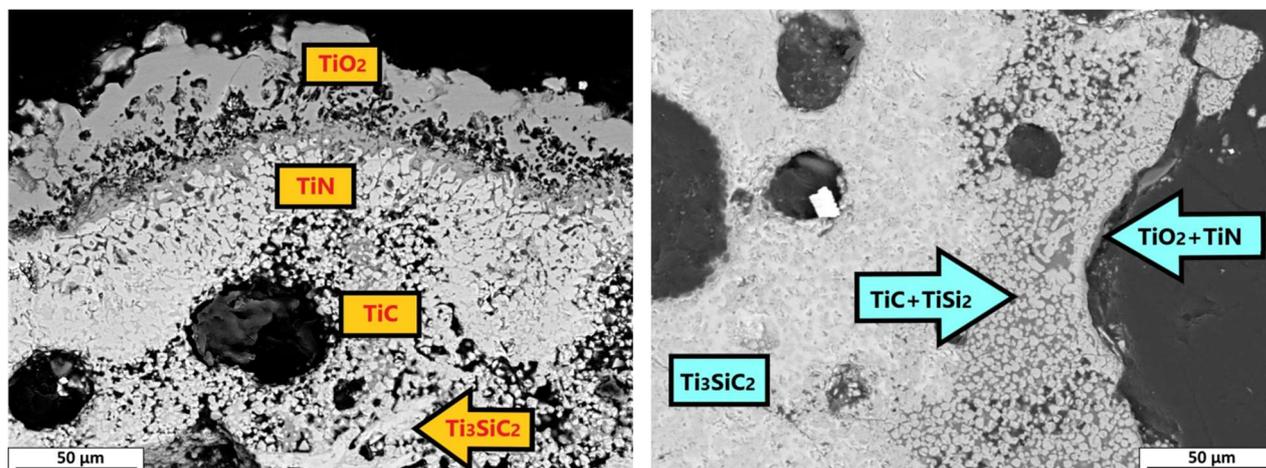


Рис. 3.18 Микроструктура по сечению в поверхностных слоях пористого каркаса Ti_3SiC_2 , синтезированного на открытом воздухе (слева) и на воздухе в засыпке из песка (справа) с увеличением $\times 1000$ крат

Как видно на рисунке 3.18 (слева), на поверхности образца СВС – карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , синтезированного на открытом воздухе, присутствует оксидно-нитридная пленка, состоящая из нескольких слоёв. Верхний слой толщиной около 50 мкм состоит из оксида титана. Под верхним слоем оксида титана расположен слой нитрида титана толщиной около 30 мкм. Под слоями поверхностных пленок оксида и нитрида титана образуется обедненная кремнием зона, состоящая преимущественно из зерен карбида титана со следами силицида титана. Толщина этой зоны может колебаться от 50 мкм до 100 мкм. Отсутствие МАХ-фазы в этой зоне может быть связано как с частичным испарением кремния, так и быстрым остыванием околоповерхностных слоев, при котором МАХ-фаза не успевает образоваться [95]. Далее микроструктура представляет собой типичную для СВС-каркаса Ti_3SiC_2 смесь пластин карбосилицида титана и карбида титана в связке силицида титана.

На рисунке 3.18 (справа) представлена микроструктура пленок на поверхности образца СВС – карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , синтезированного на воздухе в засыпке из песка. Верхний слой пленки толщиной около 10 мкм состоит из смеси оксидов и нитридов титана в равных пропорциях. Под оксидно-нитридной пленкой образовалась зона толщиной около 30 мкм, которая состоит из частиц карбида титана TiC , связанных между собой силицидом титана $TiSi_2$. Эта зона присутствует в основном на краевых участках образца, где происходит быстрая отдача тепла, например, на поверхности образца или возле крупных пор. Под верхним слоем оксидно-нитридных пленок и зоной, обедненной МАХ-фазы микроструктура представляет собой типичную для СВС-каркаса Ti_3SiC_2 смесь пластин карбосилицида титана и карбида титана в связке силицида титана, которая была описана выше.

В закрытых порах оксидно-нитридные пленки отсутствуют, так как не было доступа к атмосферным газам.

Морфология поверхности порового пространства карбосилицида титана, синтезированного в лабораторном СВС-реакторе в атмосфере азота с давлением 2 МПа, показана на рисунке 3.19. Здесь на поверхности пленки нитрида титана «В» появились конгломераты частиц «А». Элементный состав пленки и конгломератов на ее поверхности анализировался с помощью микрорентгеноспектрального анализатора EDS. Согласно данным энергодисперсионного анализа (рисунок 3.20), частицы, входящие в конгломераты, содержат в больших количествах титан и азот, то есть являются частицами нитрида титана.

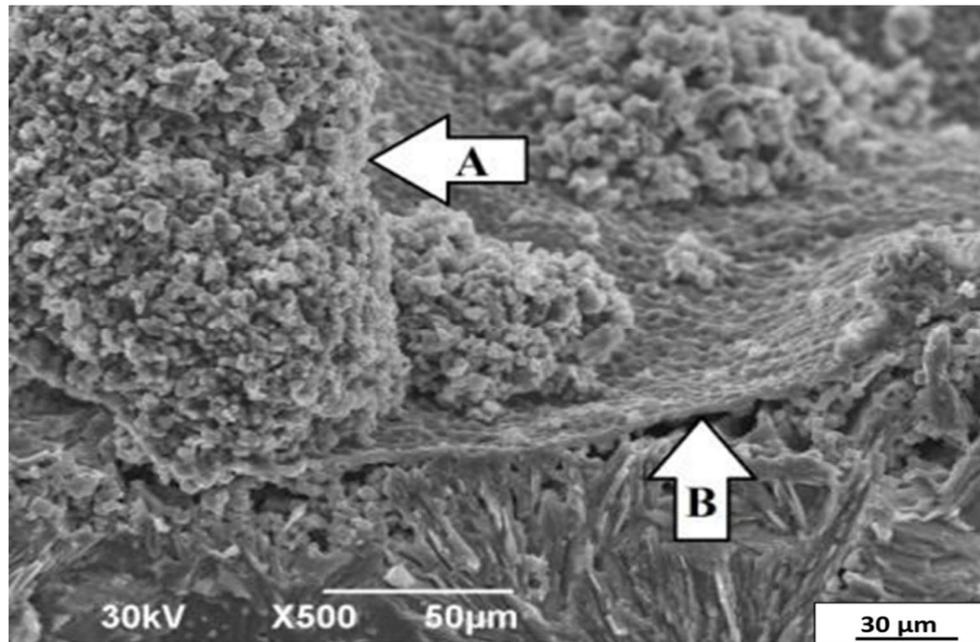


Рисунок 3.19 – Микроструктура поверхности Ti_3SiC_2 , синтезированного в атмосфере азота.

А - скопление частиц на поверхности пленки; В - поверхностная пленка.

На рисунке 3.20 представлены результаты энергодисперсионного анализа состава поверхности пленок на стенках образца Ti_3SiC_2 при СВС на воздухе в засыпке из песка и в газообразном азоте при давлении 20 МПа.

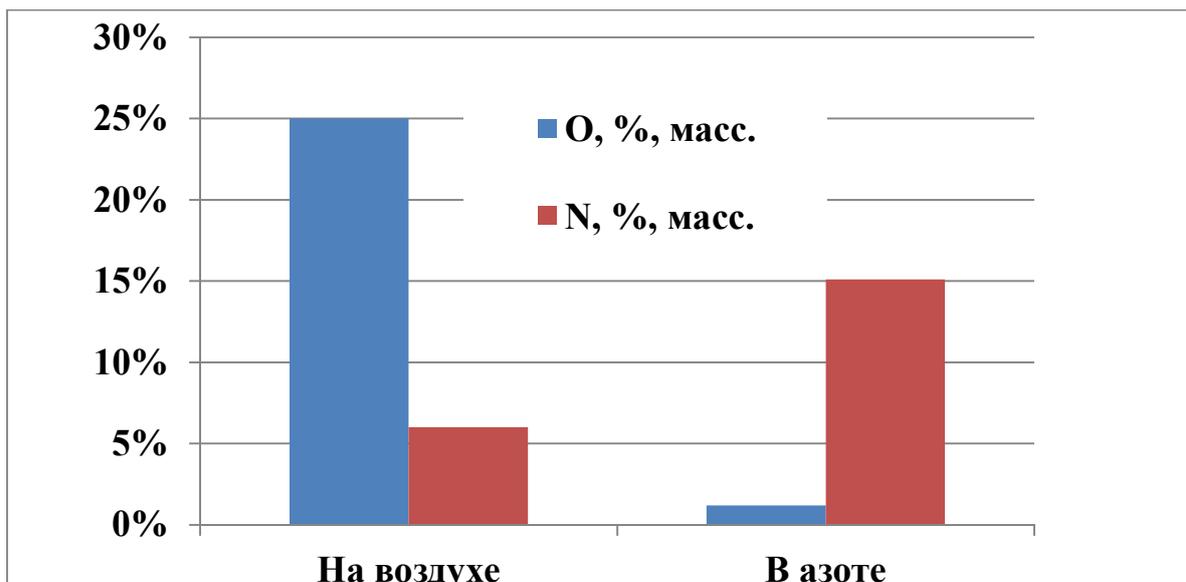


Рисунок 3.20 – Состав поверхностных пленок при СВС Ti_3SiC_2 на воздухе в засыпке из песка и в газообразном азоте

Наглядно видно преобладание количества азота (15 масс.%) по сравнению с кислородом (2 масс.%) в составе поверхностной пленки при СВС Ti_3SiC_2 в атмосфере газообразного азота. При синтезе на воздухе поверхностная пленка содержит в составе около 25 масс.% кислорода и всего 6 масс.% азота.

Следующие партии образцов были синтезированы в инертной атмосфере аргона с давлением 2 МПа и в вакууме с остаточным давлением 10^{-2} МПа, чтобы исключить воздействие атмосферного воздуха на поверхностные процессы при синтезе. Результаты исследования показали, что в атмосфере инертного газа аргона и в вакууме на поверхности порового пространства отсутствуют какие-либо пленки или образования. Это видно на рисунках 3.21 и 3.22, на которых представлены изломы образцов, синтезированных в режиме СВС соответственно в атмосфере аргона и в вакууме. На изломах видны только зерна карбида титана и силицида титана в окружении пластин МАХ-фазы карбосилицида титана.

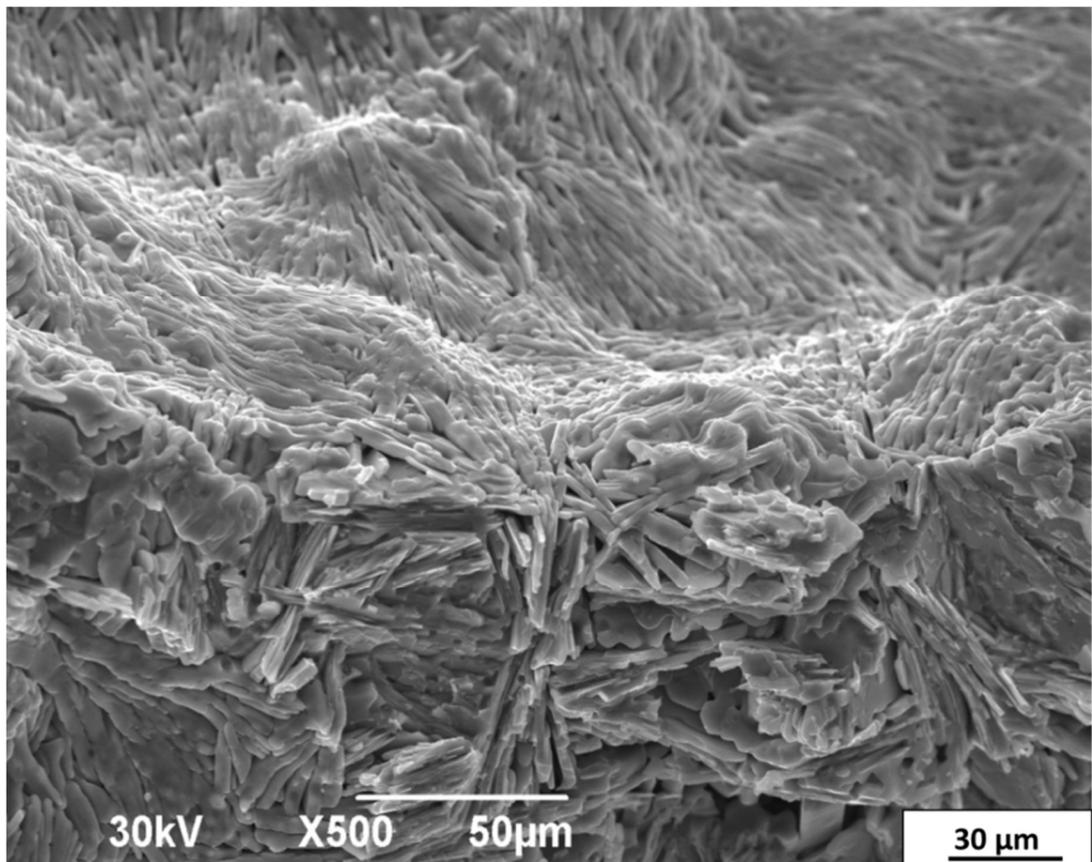


Рисунок 3.21 – Микроструктура поверхности образца Ti_3SiC_2 , синтезированного в атмосфере аргона с давлением 2 МПа

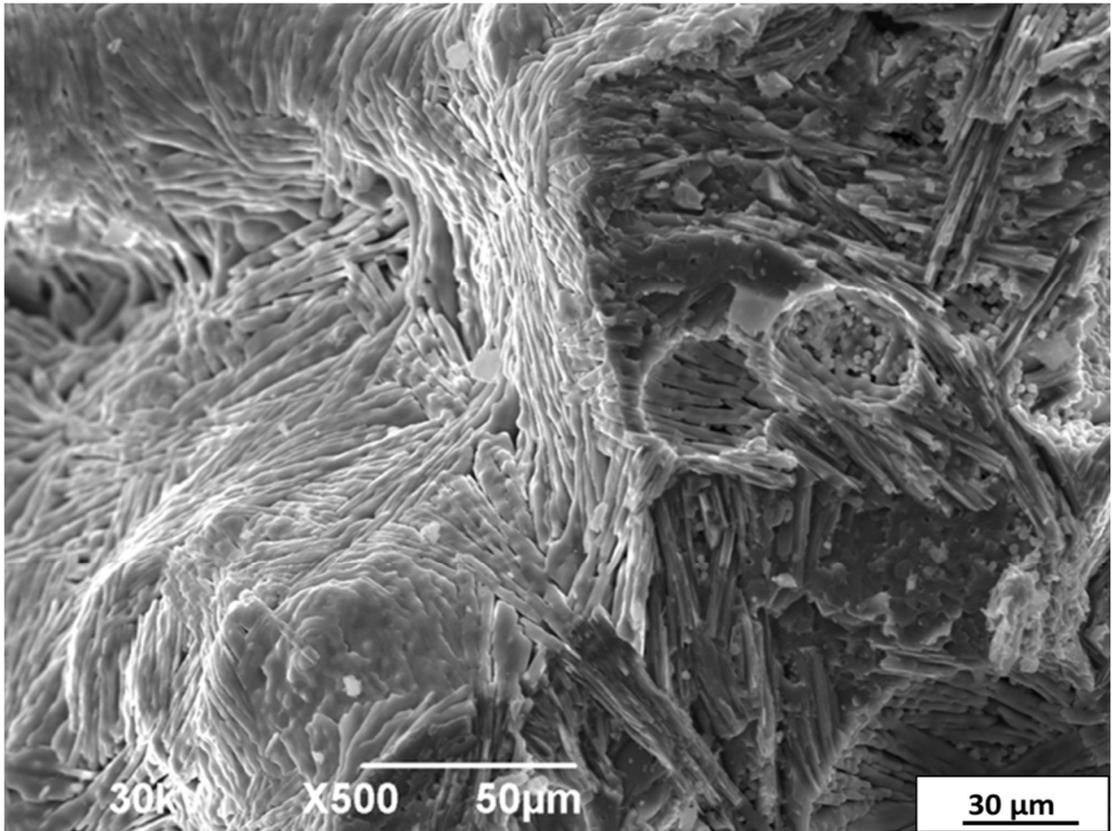


Рисунок 3.22 – Микроструктура поверхности образца Ti_3SiC_2 , синтезированного в вакууме с давлением 10^{-2} МПа

Выводы по главе 3

1. Исследовано формирование пористого образца MAX – фазы Ti_3SiC_2 методом СВС при сжигании на открытом воздухе и на воздухе в засыпке из песка порошковой заготовки массой 10 граммов из шихты стехиометрического состава $3Ti+Si+2C$, спрессованной давлением 22,5 МПа в цилиндрической пресс – форме диаметром 23 мм. Максимальная измеренная температура процесса СВС при горении на открытом воздухе составила 1780 °С. Макроструктура синтезированного образца представляет собой пористый каркас с наличием открытых и закрытых пор. Средняя общая пористость колеблется в пределах 50-60 % по объему. Открытые поры занимают около 40% от общей площади порового пространства. Средний размер пор колеблется от 5 до 350 мкм. Полученный материал состоит из MAX-фазы Ti_3SiC_2 в количестве около 60 масс.%, фазы карбида титана TiC в количестве около 38 масс.% и фазы силицида титана $TiSi_2$ в

количестве 2 масс.%. Микроструктура представляет собой чередование пластин МАХ-фазы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 и карбида титана TiC в связке силицида титана ($TiSi$; $TiSi_2$).

2. Размер частиц исходных порошков титана и углерода, а также форма порошкового углерода (графит, сажа) существенно влияют на макроструктуру пористых СВС-каркасов МАХ-фазы Ti_3SiC_2 , полученных при сжигании смесей исходных порошков на воздухе в песчаной засыпке. На плотность и пористость СВС образцов, полученных из системы $Ti-Si-C$, наибольшее влияние оказывает форма углеродного порошка. СВС - каркас, полученный с использованием крупного порошка титана марки ТПП-7 и порошка графита марки С-2, обладает самыми высокими из полученных показателями плотности и прочности на сжатие – 2,41 г/см³ и 104 МПа соответственно. Такие высокие значения плотности и прочности по сравнению с другими образцами могут быть связаны с отсутствием макроструктурных дефектов каркаса вследствие более стабильной и низкой скорости синтеза по сравнению с более мелкими фракциями исходных порошков, а также с высоким содержанием МАХ-фазы карбосилицида титана – 66 масс.% по сравнению с карбидом титана – 34 масс.%. При использовании порошков титана крупной фракции (ТПП-7) и титана мелкой фракции (ПТМ-1) совместно с порошками графита (С-2) в исходной шихте самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) были получены наибольшие показатели по количеству МАХ-фазы – 66 масс.% и 68 масс.% соответственно.

Таким образом, для получения простым методом СВС на воздухе в засыпке из песка наиболее стабильной бездефектной макроструктуры пористого каркаса с наиболее высокими показателями содержания МАХ-фазы карбосилицида титана, прочности на сжатие, плотности и пористости, рекомендуется использовать в исходной шихте марку порошка титана ТПП-7 и порошка графита С-2.

3. При исследовании влияния добавления избытка кремния в исходную шихту $3Ti+xSi+2C$, где x (моль) – 1; 1,15; 1,25; 1,5; 1,75 и 2, при сжигании методом СВС на воздухе в засыпке из песка установлено, что оптимальный состав шихты должен содержать избыток кремния 15 масс.% для получения СВС - композита с

максимальным количеством МАХ - фазы карбосилицида титана - 70 масс.% по сравнению с другими фазовыми составляющими (TiC , $TiSi_2$). Добавление избытка кремния 25 масс.% и больше приводит к существенному уменьшению количества МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и увеличению количества силицида титана $TiSi_2$.

4. Установлено, что замена элементных порошков титана и кремния на порошок силицида титана $TiSi_2$ в исходной шихте $3Ti+Si+2C$ при сжигании методом СВС на воздухе в засыпке из песка приводит к появлению в продукте новой побочной фазы – карбида кремния SiC , которую не наблюдали при синтезе с участием элементных порошков Ti , Si и C . Количественный РФА показывает, что при этом содержание МАХ-фазы в продукте уменьшается до 56 масс. % при замене 25 масс. % кремния на силицид титана. А при полной замене (100 масс.%) кремния на силицид титана $TiSi_2$ в исходной шихте содержание МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в продукте уменьшается еще больше до 20 масс. %.

5. Исследование влияния давления прессования шихтовой заготовки показало, что наиболее однородный и бездефектный по макроструктуре пористый каркас Ti_3SiC_2 получается методом СВС на воздухе в засыпке из песка из заготовки, сформованной давлением прессования 22,5 МПа в цилиндрической пресс – форме диаметром 23 мм. Общая пористость этого каркаса составляет 49 %. При этом распределение пор на образце с давлением прессования 22,5 МПа более равномерное по сравнению с образцом, полученным с давлением 11,2 МПа, а на образцах, полученных при давлениях 33,6 МПа и 44,8 МПа, после синтеза наблюдаются неоднородности макроструктуры с крупными вытянутыми порами размерами 1-2 мм.

6. Установлено, что тонкие пленки на поверхностях порового пространства синтезированных образцов представляют собой оксиды и нитриды титана, образованные при остывании образца на открытом воздухе или на воздухе в засыпке из песка. Показано, что пористые СВС-каркасы Ti_3SiC_2 , синтезированные на открытом воздухе, покрыты пленкой, состоящей из оксидов и нитридов толщиной около 100 мкм. При этом, в центральных слоях образцов пористых каркасов МАХ-фаз карбосилицида титана на поверхностях открытых пор были

обнаружены пленки, преимущественно нитрида титана, толщиной, не превышающей 20 мкм. А в закрытых порах пленки отсутствовали в связи с тем, что к ним не было доступа атмосферных газов при остывании образцов. Наглядно показано, что на поверхности образца, полученном методом СВС на воздухе в засыпке из песка, толщина оксидно-нитридных пленок значительно меньше, чем при сжигании на воздухе, и составляет около 20 мкм.

На наружных поверхностях образцов непосредственно под оксидно-нитридными пленками был зафиксирован слой толщиной 30-50 мкм, обедненный МАХ-фазой, состоящий из фазы карбида титана в окружении силицида титана. Этот слой, вероятно, образовался из-за быстрой отдачи тепла на краевых участках образцов и удаления легкоплавкой составляющей шихты – кремния. Толщина этого слоя на образцах, полученных методом СВС на открытом воздухе, составляет около 50 мкм, а на воздухе в защитной оболочке из песка – около 30 мкм. В центральных областях образцов такой слой не наблюдался.

Поверхностные оксидно-нитридные пленки могут быть легко удалены с помощью абразивной обработки поверхностей образцов, если эта операция технологически необходима. Также известны положительные стороны наличия оксидно-нитридных пленок в поровом пространстве каркасов, полученных методом СВС на открытом воздухе или на воздухе в засыпке из песка, такие как торможение дальнейшего окисления продукта при высоких температурах [1, 76] или улучшение биосовместимости с клетками костного мозга для использования в качестве биоимплантов [86, 113].

При сжигании образцов в атмосфере газообразного азота с давлением газа 2 МПа, на наружных поверхностях образцов наблюдалась пленка нитрида титана толщиной около 15 мкм с образованными на ней конгломератами частиц нитрида титана размерами около 100 мкм. При сжигании образцов в инертном газе аргоне с давлением 2 МПа оксидно-нитридных пленок на поверхностях не наблюдалось. При сжигании в вакууме с атмосферным давлением 10-2МПа также не наблюдалось оксидно-нитридных пленок на поверхностях образцов.

Таким образом, изменяя состав газовой атмосферы при получении пористого Ti_3SiC_2 методом СВС, можно управлять возможностью образования, толщиной и составом пленки на наружных поверхностях и поровом пространстве синтезируемого пористого материала.

4 СВС МАХ-ФАЗЫ Ti_3AlC_2 , СОСТАВ И СТРУКТУРА ПРОДУКТА

4.1 Синтез пористой МАХ-фазы Ti_3AlC_2 методом СВС

Исходная шихта в стехиометрическом соотношении $3Ti+Al+2C$ в расчете на получение карбоалюминиды титана Ti_3AlC_2 , смешивалась вручную в керамической ступке до достижения визуально однородной массы в течение 2-5 минут. Из полученной смеси массой 10 граммов прессованием с давлением 22,5 МПа в цилиндрической пресс – форме получали цилиндрические заготовки диаметром 23 мм и высотой 10 мм. Закономерности синтеза горением МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и термодинамическое моделирование этого процесса на основе первых принципов было рассмотрено в работе [125]. В настоящей работе экспериментально исследовались закономерности СВС пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Реакцию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза инициировали с помощью зажигания шихтовой заготовки электрической Ni-Cr или W спиралью на открытом воздухе и на воздухе в засыпке из песка (схема представлена на рисунке 2.8). На рисунке 4.1 показан внешний вид образцов после СВС на открытом воздухе (слева) и на воздухе в засыпке из речного песка (справа) без механической обработки поверхностей для удаления продуктов горения. На поверхностях образца, синтезированного на открытом воздухе, отчетливо виден слой оксидов и нитридов, имеющих характерные белый и зеленый цвета. Образец справа, который был синтезирован на воздухе в засыпке из песка, находится в хрупкой оболочке из спекшегося песка, которая служила защитным барьером от влияния атмосферных газов и окисления, а также выполняла теплоизоляционные свойства (снижала скорость остывания образца).

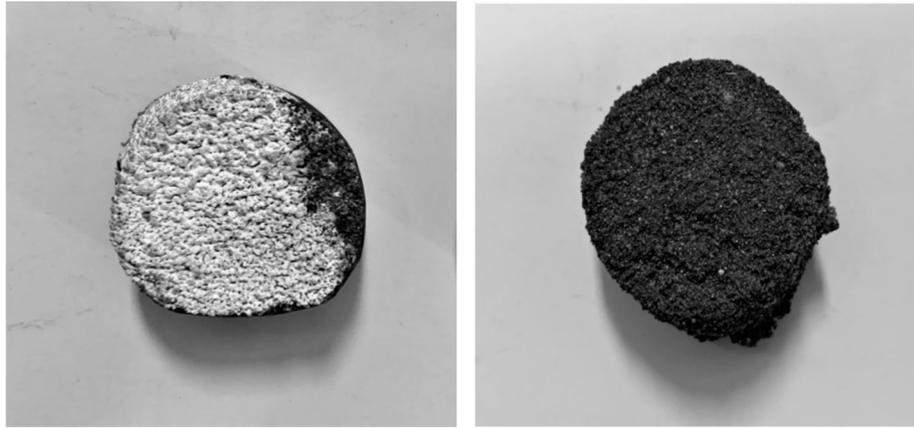


Рисунок 4.1 – Внешний вид образцов Ti_3AlC_2 , синтезированных методом СВС на открытом воздухе (слева) и на воздухе в засыпке из песка (справа)

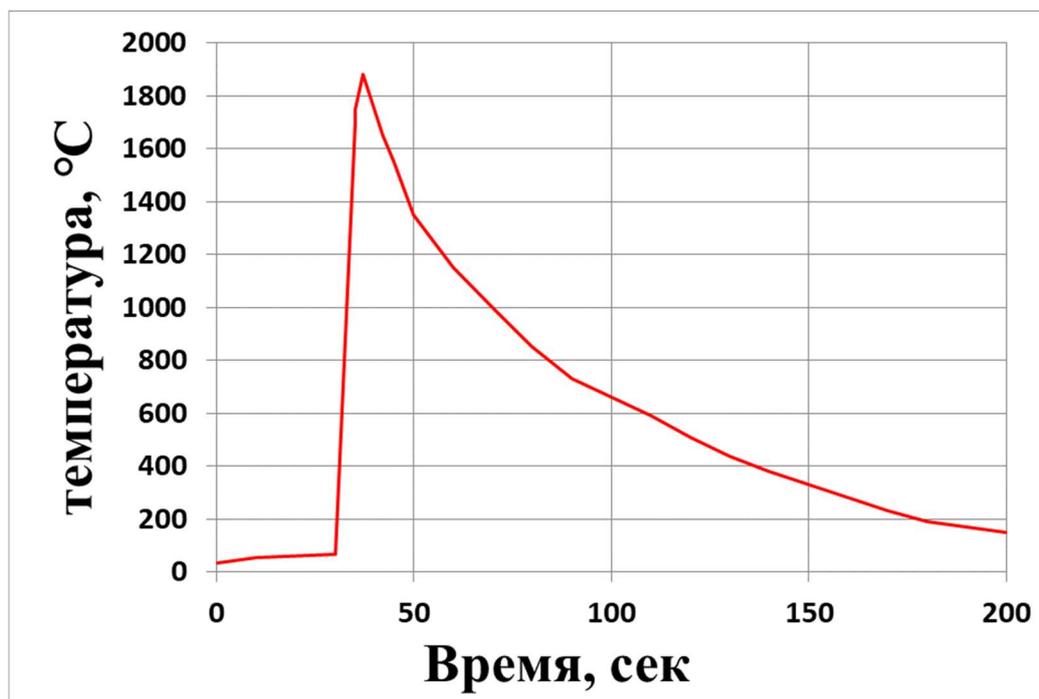


Рисунок 4.2 – Термограмма процесса горения на открытом воздухе при синтезе пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2

Максимальная измеренная температура СВС МАХ – фазы карбоалюминид титана составила 1880 °C. Однако, как уже отмечалось, расчетная адиабатическая температура синтеза промежуточной фазы образования МАХ-фазы - карбида титана TiC практически равна 3000 °C [70]. Значительно более низкая экспериментально измеренная температура СВС пористой МАХ-фазы Ti_3AlC_2

соответствует значениям максимальной температуры при СВС МАХ-фазы Ti_3AlC_2 согласно данным других авторов [67, 81] и обусловлена особенностями процесса формирования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , в котором образование фазы карбида титана является только первой стадией формирования МАХ-фазы, а выделенная при этом теплота распределяется между другими компонентами шихты – титаном и алюминием. К примеру, в работе [67] при получении МАХ-фазы Ti_3AlC_2 методом СВС в вакууме предварительно механоактивированной в планетарной мельнице исходной шихты $3Ti+Al+2C$ максимальная экспериментально измеренная температура горения составила $1673^{\circ}C$. При этом содержание МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в полученном продукте составило около 60%, по сравнению к побочной фазе TiC . В работе [81] максимальная измеренная экспериментальная температура МАХ – фазы Ti_3AlC_2 полученной методом СВС в вакууме составляла около $1800^{\circ}C$.

Для уменьшения воздействия атмосферных газов на окисление образцов при горении и остывании продукта горения, дальнейшие исследования проводились методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из речного песка.

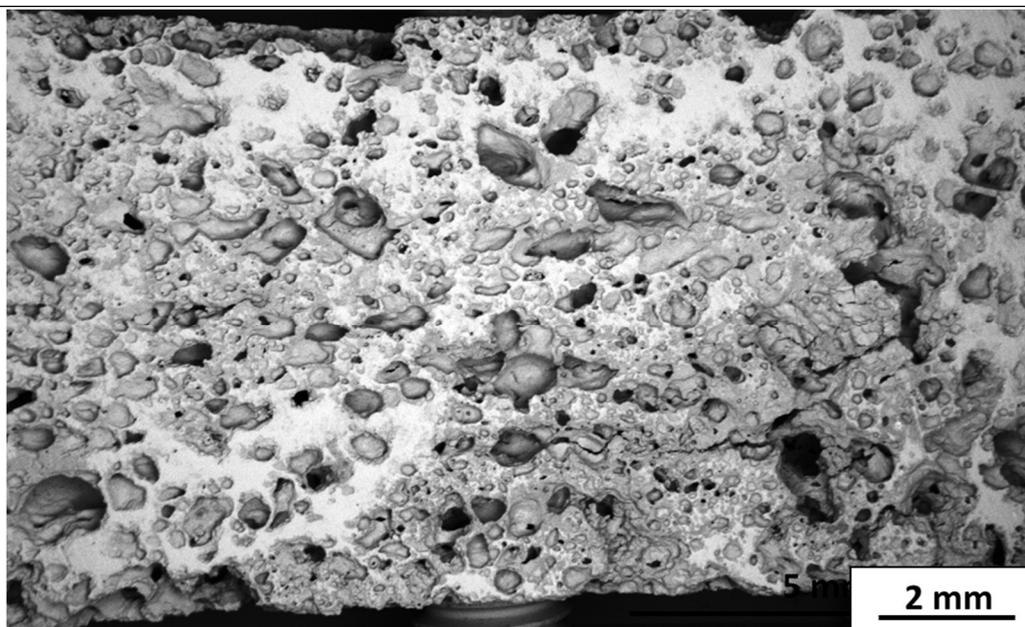


Рисунок 4.3 – Макроструктура пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , полученного методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка

Типичная макроструктура образца МАХ-фазы Ti_3AlC_2 полученного методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка, показана на рисунке 4.3 и представляет собой пористый каркас с открытыми и закрытыми порами с общей пористостью 50-65%. Открытые поры занимают около 45% от общей пористости. Средний размер пор колеблется от 20 до 350 мкм.

Для определения фазового состава полученных образцов применяли рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рисунке 4.4.

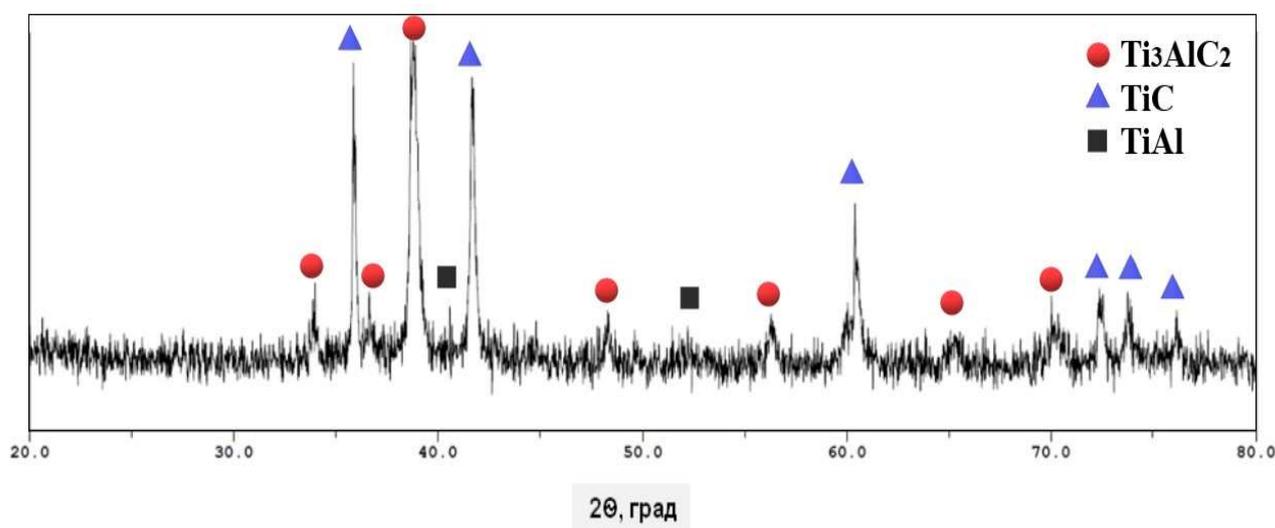


Рисунок 4.4 – Дифрактограмма пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , полученного методом СВС на воздухе в засыпке из песка

Из дифрактограммы следует, что синтезированный материал состоит из МАХ-фазы карбоалюминид титана Ti_3AlC_2 , карбида титана TiC и интерметаллидной фазы алюминид титана $TiAl$. Количественный рентгенофазовый анализ пористого карбоалюминид титана показал, что содержание МАХ - фазы составляет около 52 масс.%, карбида титана 46 масс. % и примеси фазы алюминид титана $TiAl$ - 2 масс.%. Эти значения могут колебаться в зависимости от условий синтеза и исходной шихты, но, как показали эксперименты, карбоалюминид титана синтезируется в малых количествах.

Микроструктура СВС - карбоалюминида титана исследовалась на изломах и микрошлифах с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 с приставкой микрорентгеноспектрального локального элементного анализа.

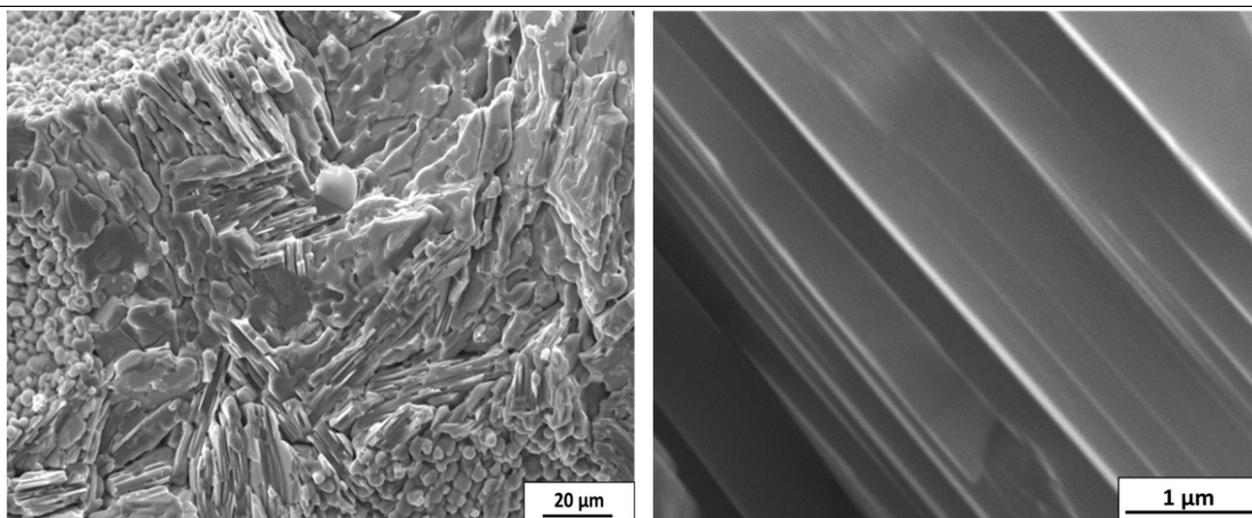


Рисунок 4.5 – Микроструктура излома синтезированного образца Ti_3AlC_2 с увеличением $\times 1500$ и $\times 50000$

На рисунке 4.5 видно наноламинатное строение карбоалюминида титана Ti_3AlC_2 , характерное для всех МАХ-фаз [1], в виде блоков пластин, размеры которых находятся в интервале от 0,1 до 2 мкм.

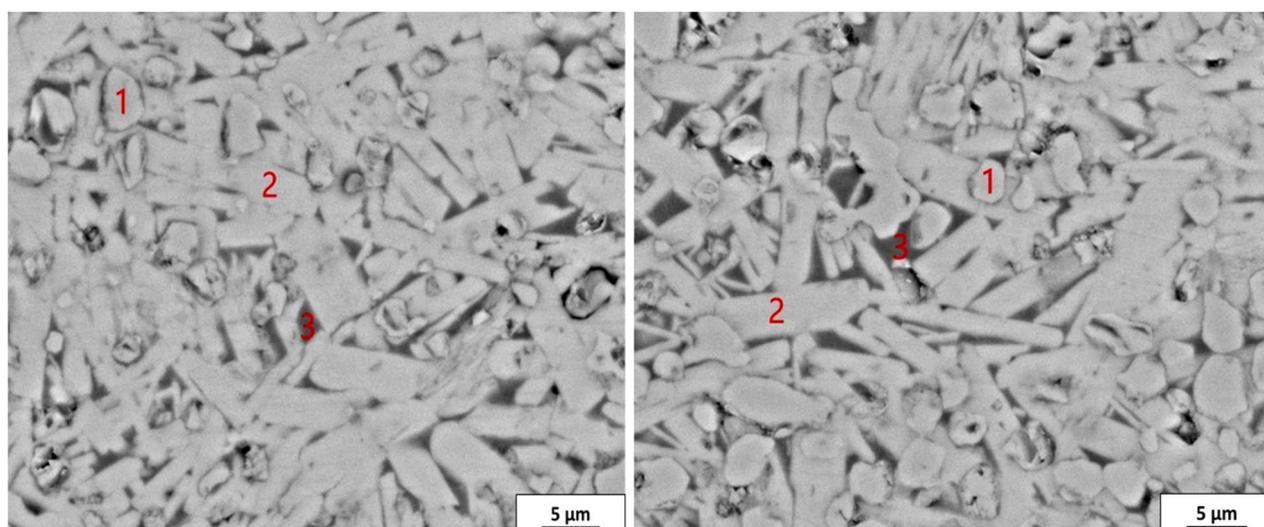


Рисунок 4.6 – Микрошлиф синтезированного образца Ti_3AlC_2 с увеличением $\times 5000$ (1 - TiC ; 2 - Ti_3AlC_2 ; 3 – $TiAl$)

На рисунке 4.6 представлена типичная микроструктура Ti_3AlC_2 полученного методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из речного песка. Микроструктура была проанализирована на микрошлифе с помощью микрорентгеноспектрального анализа и представляет собой чередование блоков пластин МАХ-фазы карбоалюминиды титана Ti_3AlC_2 и равноосных частиц карбида титана TiC в связке интерметаллида алюминиды титана $TiAl$.

МАХ-фаза карбоалюминиды титана Ti_3AlC_2 методом СВС образуется в несколько стадий [1, 96]. Первая стадия – образование твердых частиц карбида титана и жидкой фазы алюминиды титана. Вторая стадия – растворение карбида титана в алюминиде титана с образованием наноструктурных пластин МАХ-фазы. Для этого стадийного процесса требуется определенное время выдержки при высокой температуре. Время выдержка определяется скоростями химической реакции, растворения и остывания конечного продукта, которые зависят от экзотермичности исходной смеси и условий теплообмена при синтезе. Краевые участки образца охлаждаются быстрее, поэтому в центре образца содержание МАХ-фазы карбоалюминиды титана Ti_3AlC_2 по отношению к побочным продуктам всегда будет выше. Также следует учитывать, что при высоких температурах СВС часть легкоплавкого алюминия испаряется. Вследствие этого нарушается стехиометрия исходной шихты и количество МАХ-фазы в конечном продукте будет уменьшаться. Учитывая вышесказанное, можно ожидать, что при нарушении оптимальных условий синтеза в конечном продукте количество МАХ-фазы будет уменьшаться, а содержание промежуточных фаз карбида титана и алюминиды титана будет увеличиваться.

4.2 Влияние варьирования исходных порошков титана и углерода на фазовый состав, структуру и свойства пористой МАХ-фазы Ti_3AlC_2

Практически во всех исследованиях по применению СВС для получения МАХ-фаз традиционно использовались порошки титана со средним размером частиц

марки ПТС и такой углеродной формы как технический углерод (сажа), которые в самом начале развития технологии СВС были рекомендованы для получения порошка карбида титана, самого чистого по содержанию примеси кислорода [72]. Однако использование этих порошков для СВС пористого каркаса TiC при горении на воздухе без приложения избыточного давления не привело к успеху, так как образовывались покоробленные, расслаивающиеся образцы пористого TiC [126]. Наименее дефектные и однородные по структуре образцы мелкопористого TiC были синтезированы из смеси крупного порошка титана ТПП-7 и такой углеродной формы как графит марок ГЛС или С-2. В работе [127] было проведено сравнительное исследование влияния двух видов исходных порошков углерода (сажи марки П 701 и графита марки С-2) в сочетании с крупным порошком титана (ТПП-7) на фазовый состав пористого продукта Ti_3AlC_2 , также полученного при горении на воздухе без приложения избыточного давления, с целью пропитки его расплавом алюминия. Было установлено, что применение порошка графита С-2 повышает содержание МАХ-фазы в пористом каркасе Ti_3AlC_2 по сравнению с применением сажи и обеспечивает его самопроизвольную пропитку расплавом алюминия непосредственно после синтеза.

В данном разделе представлено исследование влияния наиболее распространенных марок порошков титана и углерода, при их использовании в исходной шихте $3Ti+Al+2C$, на фазообразование, микро- и макроструктуру материалов, полученных в результате реакции СВС на воздухе в засыпке из песка, для определения марок порошков, наиболее подходящих для получения пористых каркасов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с однородной мелкопористой структурой в отсутствие таких дефектов как крупные поры, расслоения и трещины, а также с сохранением формы шихтовых брикетов. Масса исходной шихты на один образец составляла 10 граммов, давление формования заготовки одноосным сжатием в цилиндрической пресс – форме диаметром 23 мм составляла 22,5МПа.

На рисунке 4.7 (а-d) представлены типичные макрофотографии СВС-образцов, полученных с использованием крупного титанового порошка ТПП-7 и разных марок углерода.

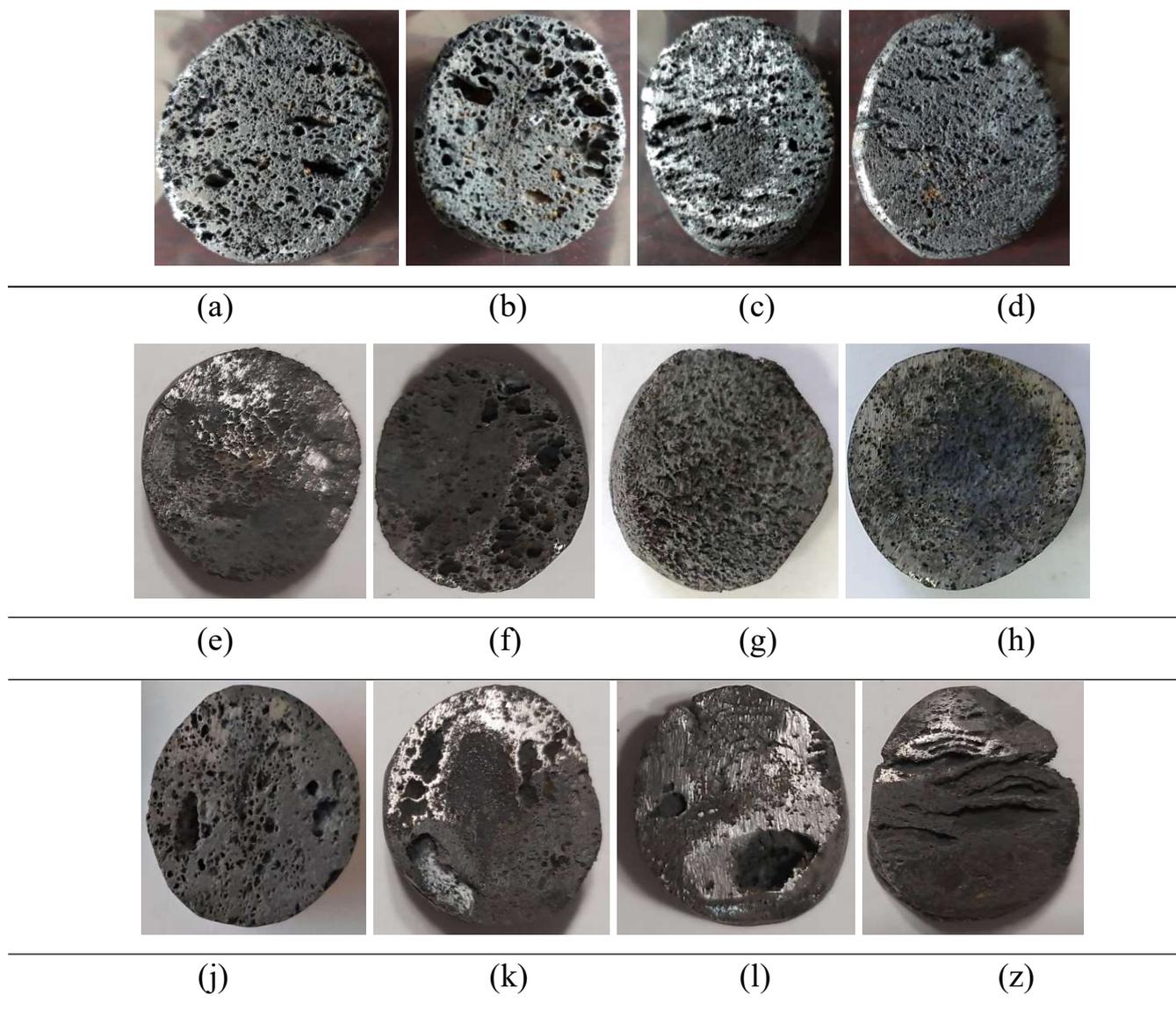


Рисунок 4.7 - Образцы после СВС в системе $Ti(x)-Al(ПА-4)-C(y)$,
 где x (a,b,c,d – ТПП-7; e,f,g,h – ПТС-1; j,k,l,z – ПТМ-1),
 y (a,e,j- C-2; b,f,k – ГЛС-1; c,g,h– Т 900; d,h,z – П 701)

Видно, что образцы, синтезированные на крупном титане ТПП-7 и из разных порошков углерода, имеют визуальные макроструктурные отличия. На рисунке 4.7 (a; b) брикеты, полученные с помощью менее активных и крупных графитовых порошковых реагентов углерода марок С-2 и ГЛС-1, лучше сохранили цилиндрическую форму исходной прессованной шихтовой заготовки. Образцы немного увеличились в размерах по направлению волны горения. Чем крупнее частицы исходного углерода, тем больше размер пор после синтеза.

Однако данные образцы имеют систематические крупные поры, размерами до 3-5 мм, которые можно рассматривать как дефекты структуры. Напротив, на рисунке 4.7 (с; d) образцы с использованием сажи практически не имеют крупных пор, а образец, полученный из сажи П701 на рисунке 4.7 (d), имеет наиболее равномерную мелкопористую структуру. Очевидно, что различная химическая активность графита и сажи, а также различные размеры их исходных частиц существенно влияют на физико-химические процесс горения, обуславливая различную структуру конечного продукта.

На рисунке 4.7 (e-h) представлены типичные макрофотографии СВС-образцов системы с титановым порошком среднего размера ПТС-1. Видно, что образцы, синтезированные с применением среднего порошка титана ПТС-1, имеют меньше различий в макроструктуре. Если макроструктура и форма СВС образцов, полученных на графите С-2, сажах Т 900 и П 701 приблизительно одинаковая, то образец на графите ГЛС-1 отличается удлиненной формой и наличием крупных пор.

На рисунке 4.7 (j-z) представлены типичные макрофотографии СВС-образцов системы с мелким титановым порошком ПТМ-1. Видно, что все образцы, полученные с использованием наиболее мелкого порошка титана ПТМ-1, имеют явные макроструктурные дефекты в виде крупных пор, распределенных неравномерно по объему образца. А образец, полученный из сажи П701, имеет даже расслоения в виде параллельных трещин различной ширины, что вызвало значительное удлинение образца в направлении, перпендикулярном к данным трещинам. Такие результаты можно объяснить высокой реакционной активностью исходной порошковой СВС-системы за счет применения наиболее мелкого порошка титана, который к тому же имеет наибольшую удельную поверхность, позволяющую удерживать значительное количество адсорбированных примесей, способных вызывать сильное газовыделение в процессе синтеза.

Типичная микроструктура для системы Ti(ТПП-7) - Al(ПА-4) - C(С-2) представлена на рисунке 4.8.

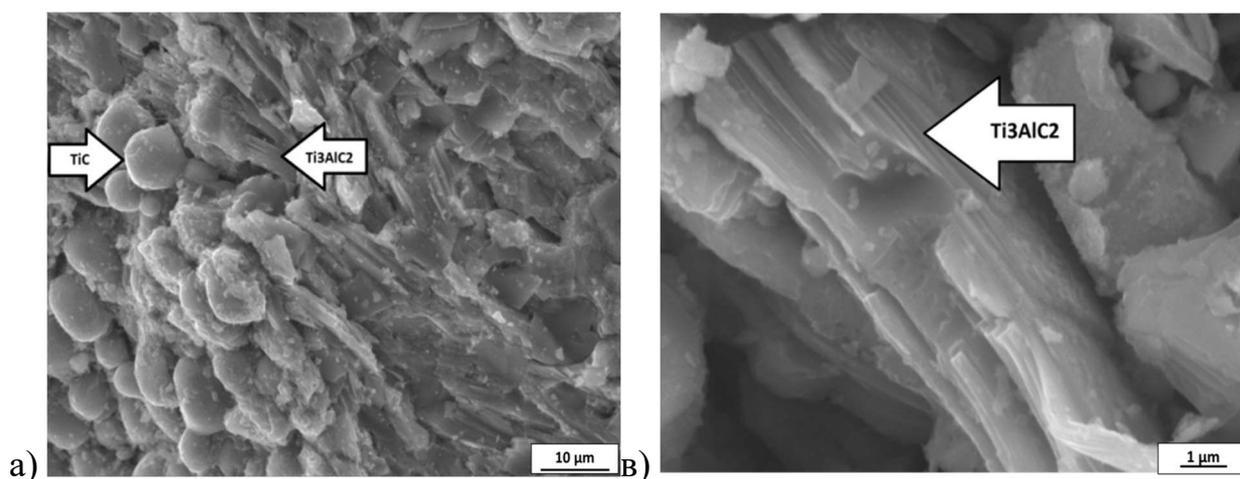
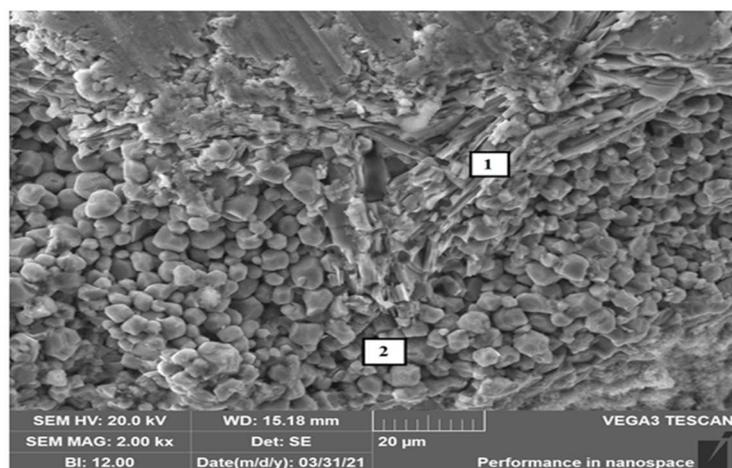


Рисунок 4.8 Микроструктура СВС-продукта системы
Ti (ТПП-7)-Al (ПА-4)- С (С-2)

(а – частицы карбида титана TiC и блоки пластин Ti_3AlC_2 ,
в – блоки пластин Ti_3AlC_2)

Характерными признаками этой микроструктуры являются закрытая и открытая пористость, округлые частицы карбида титана TiC и блоки пластинчатого карбоалюминиды титана Ti_3AlC_2 . Как видно из рисунка 4.8, средний размер частиц карбида титана составляет 5-7 мкм, а размер блоков из пластин МАХ-фазы карбоалюминиды титана составляет около 1-10 мкм.

Для идентификации фаз карбида титана и МАХ-фазы карбоалюминиды титана на микроструктуре было проведено определение энергодисперсионных спектров в интересующих точках с помощью приставки X-act к растровому электронному микроскопу. На рисунке 4.9 показаны области, на которых была проведена идентификация фаз. Области были выбраны по характерным морфологическим признакам фаз – пластины МАХ-фазы карбоалюминиды титана Ti_3AlC_2 в точке 1 и округлые частицы карбида титана в точке 2. Согласно результатам определения энергодисперсионных спектров (рисунок 4.9), по элементному составу можно идентифицировать в точке 1 - МАХ-фазу Ti_3AlC_2 , а в точке 2 – фазу карбида титана TiC .



Точка 1	Тип линии	%
C	К серия	12.41
Al	К серия	12.91
Ti	К серия	74.68
Точка 2		
C	К серия	14.77
Al	К серия	0.73
Ti	К серия	84.51

Рисунок 4.9 - Микроструктура СВС-продукта системы Ti (ТПП-7)-Al (ПА-4)-C (С-2) с точками определения энергодисперсионных спектров

Такие результаты энергодисперсионного анализа подтверждаются рентгенофазовым анализом, а именно – наличием в полученных продуктах данных фаз (будет показано ниже).

Плотность, прочность на одноосное сжатие и общая пористость синтезированных пористых образцов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Характеристики пористых каркасов, синтезированных из порошков титана и углерода различных марок

Система исходных порошковых реагентов	Плотность, г/см ³	Прочность на сжатие, МПа	Общая пористость, %
ТПП-7-ПА-4-С-2	2,01	46	59
ТПП-7-ПА-4-ГЛС-1	1,77	44	63
ТПП-7-ПА-4-Т 900	2,51	56	51

ТПП-7-ПА-4-П 701	2,24	60	55
ПТС-1-ПА-4-С-2	2,09	55	50
ПТС-1-ПА-4-ГЛС-1	1,85	53	55
ПТС-1-ПА-4-Т 900	2,85	49	48
ПТС-1-ПА-4-П 701	2,79	54	50
ПТМ-1-ПА-4-С-2	2,15	50	52
ПТМ-1-ПА-4-ГЛС-1	2,04	45	56
ПТМ-1-ПА-4-Т 900	2,50	44	55
ПТМ-1-ПА-4-П 701	2,39	39	52

Из таблицы 4.1 видно, что на плотность, а, следовательно, и на пористость (отношение объема пор к объему образца) наибольшее влияние оказывает вид порошкового углерода. Наибольшая плотность СВС-образцов достигнута с применением порошков сажи Т 900 (2,50-2,85 г/см³) и сажи П 701 (2,24-2,79 г/см³). При этом большей плотностью обладали образцы, полученные с менее активной сажей Т 900. Наименьшая плотность и наибольшая пористость получена на образцах, синтезированных с использованием графитовых порошков С-2 и ГЛС-1 – от 2,01 до 2,15 г/см³ и от 1,77 до 2,04 г/см³ соответственно. При этом использование более чистого графита С-2 с разными порошками титана дало большую плотность при наименьшем разбросе ее значений, что привело к большей прочности пористых образцов и стабильности результатов, чем в случае использования менее чистого ГЛС-1. (Аналогичный вывод был получен ранее и при СВС пористого TiC с использованием графита марок С-2 и ГЛС-1 [126].) Наименьшая прочность на сжатие и плотность, а также, соответственно, наибольшая пористость образцов была достигнута при использовании менее чистого графита ГЛС-1 с большим примесным газовыделением. Размеры порошков титана меньше влияют на плотность СВС образцов, однако отчетливо видно, что с уменьшением размера частиц титана плотность СВС-заготовок растет. Соответственно, наибольшая пористость достигается с применением крупного

титана ТПП-7. Наибольшей прочностью на сжатие обладает образец, синтезированный с использованием крупной марки титана ТПП-7 и сажи марок П 701 и Т 900. Максимальное значение прочности на сжатие составляет 60 МПа.

Для определения фазового состава полученных образцов использовался рентгенофазовый анализ.

Качественный рентгенофазовый анализ показал наличие во всех полученных образцах МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и фазы карбида титана TiC . Для оценки соотношения содержания МАХ-фазы и карбида титана в синтезируемых образцах использовали количественный рентгенофазовый анализ методом корундовых чисел, результаты которого представлены рисунке 4.10.

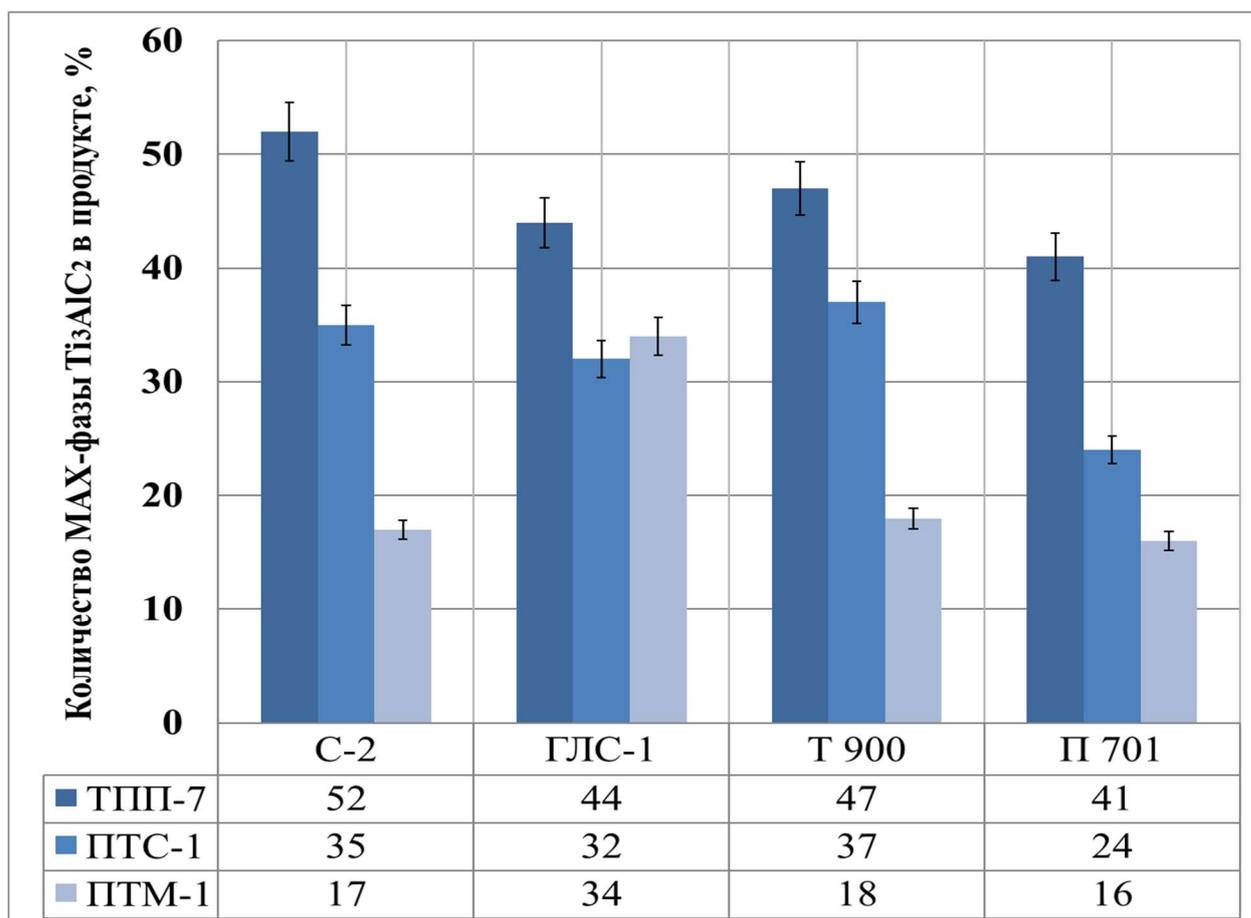


Рисунок 4.10 - Количественный РФА содержания МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в образцах, синтезированных из различных форм углерода и марок порошка титана

Из рисунка 4.10 видно, что наибольшее содержание целевого соединения Ti_3AlC_2 наблюдается при использовании в качестве реагентов порошка титана ТПП-7, а также графита С-2 и сажи Т 900: до 52 и 47 масс.% соответственно. При использовании порошков титана ПТС-1 и ПТМ-1 увеличивается содержание побочных продуктов - фазы карбида титана и силицида титана.

Все образцы, полученные методом СВС на воздухе в засыпке из песка с использованием графита ГЛС-1, отличаются удлиненной формой и наличием крупных пор. Такие результаты можно объяснить таким важным фактором, влияющим на структуру продукта горения, как большая загрязненность исходного порошка графита ГЛС-1 при чистоте 87% примесями и адсорбированной влагой (до 2%) на поверхности исходных частиц, которые в процессе высокотемпературного синтеза покидают реакционную систему в виде примесного газовыделения. Такое интенсивное газовыделение создает сеть открытых каналов и пор в горячем СВС образце, которые после остывания формируют структуру порового объема продукта горения. Горение проходило неинтенсивно в системе с крупным графитом С-2 и ГЛС-1 с отчетливо просматриваемой волной горения в течение 3-5 секунд. Горение в системе с сажей Т 900 и П 701 проходило более интенсивно за менее длительное время с активным газовыделением. Интенсивность горения связана с дисперсностью углеродных форм и строением их частиц – графиты ГЛС-1 и С-2 представляют собой химически малоактивные чешуйчатые кристаллы размером 15-60 мкм в отличие от рыхлых агломератов размером 1-10 мкм активных наноразмерных (70-150 нм) частиц сажи Т 900 и П 701.

Образцы, полученные с помощью крупнодисперсного порошка титана ТПП-7, графита С-2, ГЛС-1 и сажи Т 900 имеют равномерную макроструктуру с наличием крупных пор, в отличие от равномерной по объему мелкопористой макроструктуры образца с использованием порошка П 701. Образцы, полученные с помощью порошка титана ПТС-1 средней дисперсности и порошков графита С-2, сажи П 701 и Т 900, имеют мелкопористую макроструктуру с отсутствием крупных дефектов, в отличие от образца с использованием порошка графита ГЛС-1. Все образцы,

полученные с помощью наиболее мелкого и наиболее активного порошка титана ПТМ-1, независимо от используемой формы углерода, имеют явные макроструктурные дефекты в виде искажения геометрии образца, наличие крупных пор и расслоений, которые распределены неравномерно по объему образца, и этот порошок титана не рекомендуется для синтеза пористых СВС-материалов при горении на открытом воздухе.

Таким образом, наиболее однородная пористость и сохранение исходной геометрической формы образцов достигается с применением титана ТПП-7 и ПТС-1. При этом обнаружено, что графитовые порошки С-2 и ГЛС способствуют сохранению исходной геометрической формы в большей степени, в то время как сажи Т 900 и П 701 обеспечивают более равномерную пористость образцов. Такие результаты открывают возможность более точного регулирования конечных параметров макроструктуры СВС-образцов путем использования в исходной СВС-шихте вместо порошка углерода одной определенной марки смеси углеродных порошков разных марок, аналогично заменяя одну марку порошкового титана на смесь титанов разных марок, для обеспечения наиболее оптимальных свойств и параметров пористых СВС-материалов. Наибольшая пористость показана на графитах С-2 и ГЛС-1, при этом более чистый графит С-2 демонстрирует более стабильные данные по пористости при использовании разных титановых порошков и его можно рекомендовать для получения более пористых образцов МАХ-фазы. Для менее пористых образцов с меньшими порами можно рекомендовать применение технического углерода марки Т 900. С уменьшением размера частиц титана от ТПП-7 до ПТМ-1 плотность СВС-продукта незначительно возрастает. По данным рентгенофазового анализа, при использовании порошков титана крупной фракции (ТПП-7) совместно с порошками графита (С-2) и сажи (Т 900) в исходной шихте самораспространяющимся высокотемпературным синтезом были достигнуты наибольшие показатели по количеству МАХ-фазы– 52% и 47%, соответственно. При этом инициирование реакции было возможно только при дополнительном использовании запальной смеси, а горение проходило в неинтенсивном режиме с отчетливо просматриваемой волной горения.

При увеличении объема исходной заготовки центр образца после синтеза остывал медленнее, чем края. Выдержка при высокой температуре положительно влияет на фазообразование Ti_3AlC_2 , поэтому при исследовании образца по сечению с помощью растрового электронного микроскопа в центральной части образца наблюдается значительно большее количество блоков пластин МАХ-фазы, чем с краев, что подтверждается результатами количественного РФА. Из центра и края образца были вырезаны пробы для рентгенофазового анализа. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили высокое содержание МАХ-фазы в центре образца - 62% МАХ-фазы, в отличие от края - 46% МАХ-фазы.

4.3 Влияние избытка алюминия в шихте на фазовый состав продукта СВС

С учетом очень высокой температуры реакции образования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 методом СВС на открытом воздухе (температура образования промежуточной фазы карбида титана TiC составляет около $3000^\circ C$), существует высокая вероятность частичного испарения легкоплавкого элемента шихты - алюминия ($T_{пл} = 660^\circ C$ [119]) из реакционной смеси, что может приводить к изменению стехиометрического состава реагентов и, как следствие, количество алюминия будет недостаточно для полного формирования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . В связи с этим, чтобы компенсировать испарение алюминия, многие авторы добавляют избыточное его количество в исходную шихту $3Ti-xAl-2C$, где x – избыток алюминия. В работах [62, 128 - 130] отметили положительное влияние на добавление избытка порошка легкоплавкого алюминия в исходную шихту перед синтезом. А в работе [131] для увеличения количества МАХ-фазы Ti_3AlC_2 методом гелевого литья без внешнего давления в печи при $1550^\circ C$ использовали атмосферу, обогащенную парами кипящего алюминия при синтезе.

В настоящей работе была исследована возможность повышения количества МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в пористом каркасе в сравнении с побочными продуктами синтеза (TiC , $TiAl$) при получении методом СВС в режиме горения на воздухе в

засыпке из речного песка с помощью добавления избыточного количества порошка алюминия в шихту для компенсации потенциальных его потерь при испарении. Учитывая результаты исследования в разделе 4.2 по получению методом СВС на воздухе в засыпке из песка наиболее однородного по макроструктуре пористого каркаса, а также наиболее высокого количества МАХ-фазы карбоалюминиды титана по отношению к побочным фазам, для эксперимента с добавлением избытка алюминия в шихту были выбраны системы с крупной фракцией порошка титана ТПП-7, а в качестве углерода – графит марки С-2. Для эксперимента были приготовлены исходные шихты системы $3\text{Ti}+x\text{Al}+2\text{C}$, где x (моль) – 1; 1,15; 1,25; 1,5; 1,75 и 2. Из полученных составов одноосным сжатием в цилиндрической пресс-форме с давлением 22,5 МПа сформовали заготовки диаметром 23 мм и массой 10 граммов. Образцы были синтезированы методом СВС на воздухе в засыпке из речного песка. Для исследования количественного фазового состава полученных образцов использовался метод рентгенофазового анализа. Результаты количественного РФА образцов, синтезированных с избытком алюминия в шихте, представлены на рисунке 4.11.

Результаты количественного рентгенофазового анализа полученных образцов показали, что при добавлении избытка порошка алюминия в исходную шихту в количестве 15 масс.% количество МАХ-фазы карбоалюминиды титана в полученном продукте увеличивается до максимального значения 57 масс.% при малом содержании 3 масс.% интерметаллида TiAl . При дальнейшем повышении избытка алюминия до 100 масс.% содержание МАХ-фазы снижается до 42 масс.%, а содержание фазы TiAl увеличивается до 15 масс.%. При любом содержании избытка алюминия количество фазы карбида титана сильно не изменяется и колеблется в пределах от 40 до 46 масс.%.

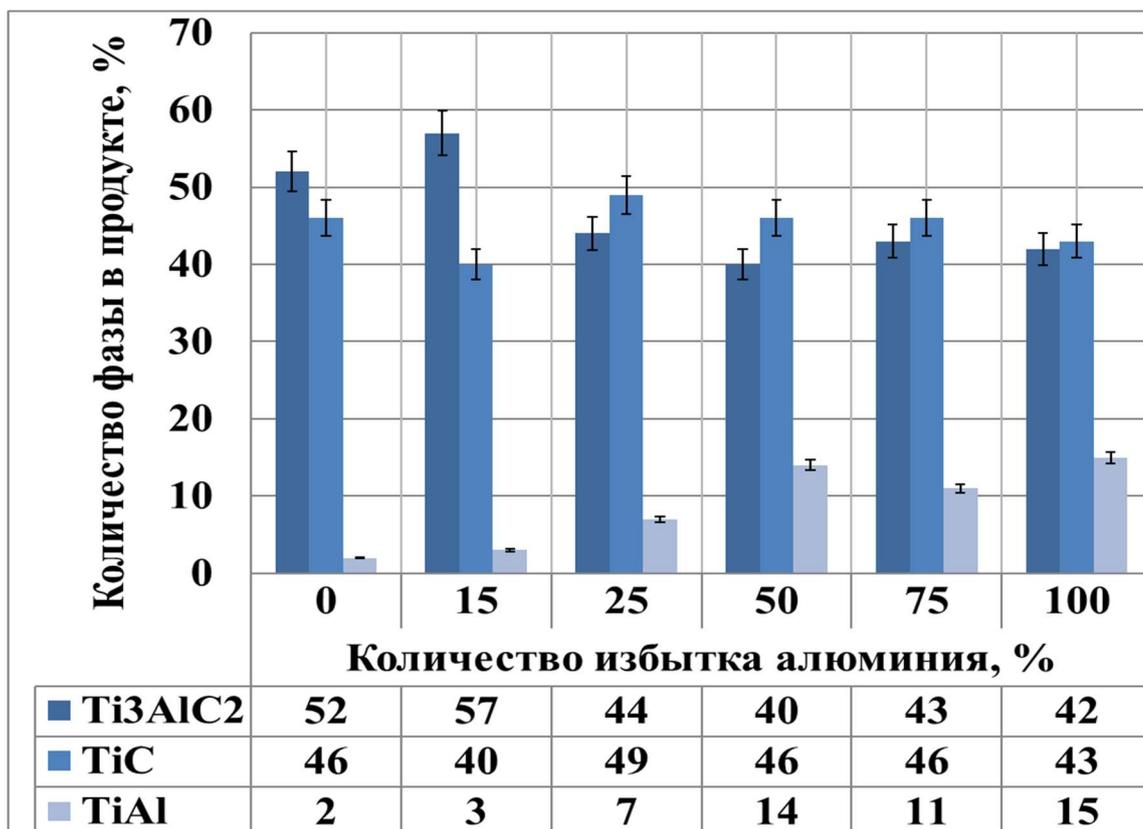


Рисунок 4.11 – Количественный фазовый состав образцов, синтезированных с избытком Al в шихте

Для идентификации фаз в микроструктуре был проведен микроструктурный и энергодисперсионный анализ (EDS) с помощью растрового электронного микроскопа.

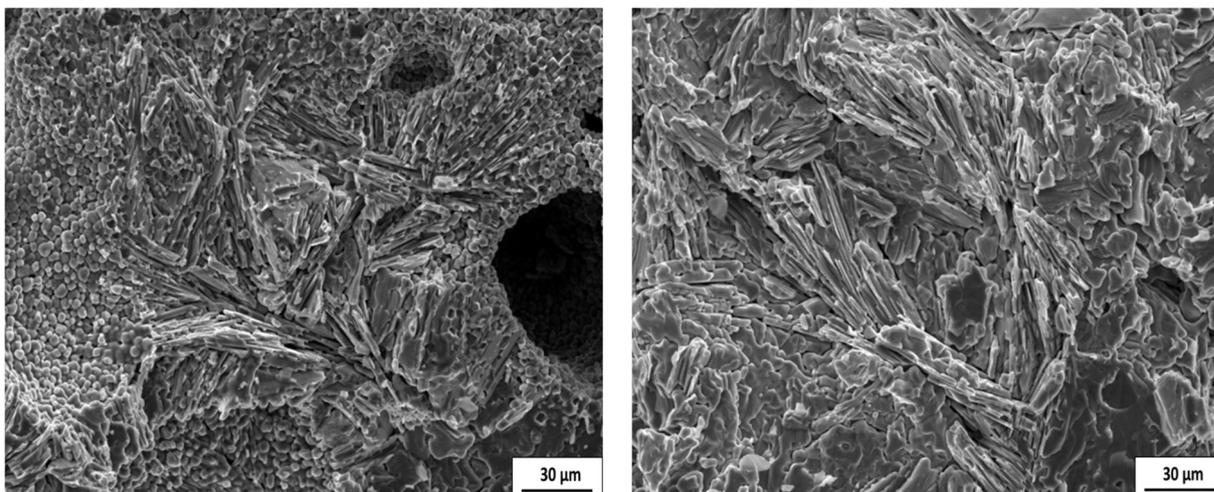


Рисунок 4.12 – Микроструктура образцов, синтезированных с 15 масс.% избытка Al (слева) и 100 масс.% избытка Al (справа) в шихте

На рисунке 4.12 (слева) микроструктура пористого каркаса Ti_3AlC_2 , полученного методом СВС на воздухе в засыпке из песка с избытком Al в 15 масс.%, представляет собой пластины МАХ-фазы карбоалюминиды титана, окруженные равноосными частицами фазы карбида титана TiC в связке фазы интерметаллида TiAl. Как видно на рисунке 4.12 (справа), при использовании избытка Al в 100 масс.% продукт СВС представляет собой смесь пластин МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , которые преобладающим образом окружены фазой интерметаллида TiAl, с вкраплениями мелких частиц фазы карбида титана TiC.

Из этих результатов следует, что для повышения количественного содержания МАХ-фазы карбоалюминиды титана в продукте СВС можно рекомендовать добавление избыточного количества порошка алюминия в количестве 15 масс.% в исходную шихту перед синтезом горением на воздухе в засыпке из песка.

4.4 Получение МАХ-фазы Ti_3AlC_2 методом СВС в системе Ti-Al-TiAl-C

Во многих работах самораспространяющийся высокотемпературный синтез МАХ-фазы Ti_3AlC_2 осуществляют с участием не элементных порошковых составляющих шихты, а химических соединений. Это позволяет уменьшить потерю легкоплавкого алюминия ($T_{пл} = 660^\circ C$ [119]), который испаряется при очень высоких температурах синтеза (измеренная максимальная температура СВС на открытом воздухе составляет $1880^\circ C$), тем самым увеличивая количество целевой МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в составе продукта. Однако, многие авторы проводят синтез с использованием дорогостоящего оборудования, длительной выдержки в печах и защитных атмосферах, что значительно затрудняет и удорожает процесс получения МАХ-фазы карбоалюминиды титана [51, 61, 132, 133]. Поэтому для синтеза МАХ-фазы карбоалюминиды титана целесообразно использовать экономичный метод СВС в режиме горения в простейших условиях на воздухе в засыпке из песка.

Как известно, МАХ-фаза Ti_3AlC_2 образуется в несколько стадий: высокотемпературное образование карбида титана TiC и образование расплава системы $Ti-Al$, затем растворение TiC в расплаве с образованием при остывании пластин МАХ-фаз [1, 96]. При этом, при недостаточной выдержке и высокой скорости остывания полностью этот стадийный процесс не успевает пройти, и в продукте СВС остаются такие промежуточные фазы как карбид титана TiC и алюминид титана $TiAl$.

Для компенсации потерь легкоплавкого алюминия было решено его частично или полностью заменить в исходной шихте на химическое соединение – алюминид титана $TiAl$. Были выбраны системы с частичной или полной заменой элементного алюминия в системе $3Ti-Al-2C$ на соединение $TiAl$. Ниже представлены уравнения системы $Ti-Al-TiAl-C$ с заменой 25, 50 и 100 масс.% (полной заменой) элементного алюминия на $TiAl$ и соответствующим уменьшением количества элементного титана в шихте:

Замена 25 масс.%Al на $TiAl$: $2,75Ti+0,75Al+0,25TiAl+2C = Ti_3AlC_2$,

Замена 50 масс.%Al на $TiAl$: $2,5Ti+0,5Al+0,5TiAl+2C = Ti_3AlC_2$,

Замена 100 масс.%Al на $TiAl$: $2Ti+TiAl+2C = Ti_3AlC_2$.

Интерметаллид $TiAl$ был получен методом СВС в режиме горения в аргоне с последующим измельчением в шаровой мельнице. Полученный порошок интерметаллида $TiAl$ исследовался на рентгеновском дифрактометре. Результат исследования показал высокое содержание фазы алюминида титана без каких-либо примесей (оксидов или нитридов).

Масса исходной шихты на один образец составляла 10 грамм, давление формования заготовки одноосным сжатием в цилиндрической пресс – форме диаметром 23 мм составляла 22,5МПа. Сжигание реакционных смесей реагентов при замене элементного порошка алюминия на интерметаллид $TiAl$ в соответствии с вышеприведенными уравнениями проводилось на воздухе в засыпке из песка по схеме рисунок 2.8. Результаты количественного РФА продукта СВС представлены на рисунке 4.13.

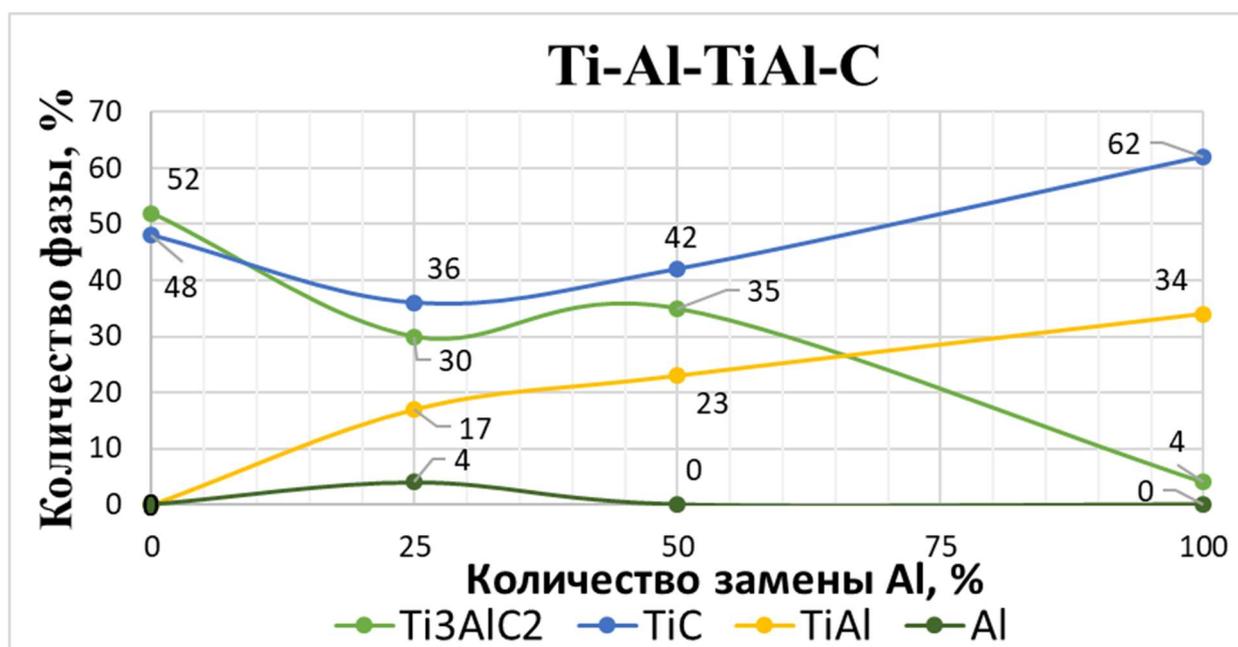


Рисунок 4.13 – Фазовый состав продукта СВС при замене Al в шихте на TiAl

В результате проведенных исследований установлено, что замена порошков титана и алюминия на порошок алюминида титана TiAl в исходной шихте приводит к уменьшению целевой МАХ-фазы Ti₃AlC₂ и увеличению количества фаз карбида титана TiC и алюминида титана TiAl в продукте СВС. При такой замене максимальное количество МАХ-фазы карбоалюминида титана Ti₃AlC₂ в полученных пористых каркасах не превышает 35 масс.%, а при замене на 100 масс.% количество МАХ-фазы снижается до 4 масс.%. Для сравнения, при использовании элементных порошков в исходной шихте после СВС количество МАХ-фазы карбоалюминида титана составляет 52 масс.%, карбида титана 48 масс.% и интерметаллида титана TiAl около 2 масс.%.

Причиной низкого содержания МАХ-фазы может быть снижение максимальной температуры горения при замене в шихте алюминия на интерметаллид TiAl и недостаток времени для более полного образования МАХ-фазы, так как многие авторы отмечают эти факторы как ключевые [1, 51, 61, 132, 133].

4.5 Влияние давления прессования шихтовых заготовок на макроструктуру пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2

Для получения наиболее равномерной бездефектной макроструктуры по объему пористого каркаса МАХ-фазы карбоалюминиды титана методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из речного песка важно правильно выбрать давление прессования (формования) шихтовых заготовок перед синтезом. При неверно выбранном давлении формования во время СВС могут возникнуть дефекты макроструктуры - крупные поры и расслоения по объему образца.

В эксперименте в качестве исходных компонентов шихты были выбраны крупный порошок титана марки ТПП-7, графит марки С-2 и алюминий ПА-4, рекомендованные в разделе 4.2 настоящей диссертации для получения наиболее однородного по макроструктуре пористого каркаса методом СВС на воздухе в засыпке из песка. Формование заготовок осуществлялось с помощью гидравлического пресса с манометром давления в цилиндрической пресс-форме с диаметром пуансона 23 мм. Масса исходной шихты на один образец составляла 10 граммов. Для исследования были выбраны следующие значения давления по манометру пресса: 0 (насыпной плотности в стаканчике диаметром 23 мм из бумаги); 0,5; 1; 1,5 и 2 МПа. При значениях давления по манометру более 2 МПа заготовку было трудно извлечь из пресс-формы без значительных усилий и, как следствие, частичного её разрушения. После пересчета по формуле (2.2) истинные давления формования заготовок в пресс-форме составляли в МПа: 0 (насыпная плотность); 11,2; 22,5; 33,6 и 44,8 МПа. После прессования каждая заготовка была извлечена из пресс-формы и помещена в приспособление для СВС на воздухе в засыпке из песка (рисунок 2.8б). Общая пористость определялась с помощью программного комплекса ImageJ по фотографиям сечений по центру полученных образцов. После синтеза и остывания образцов они были разрезаны по центру сечения для оценки макроструктуры. На рисунках 4.14-4.15 представлены фотографии сечений пористых каркасов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

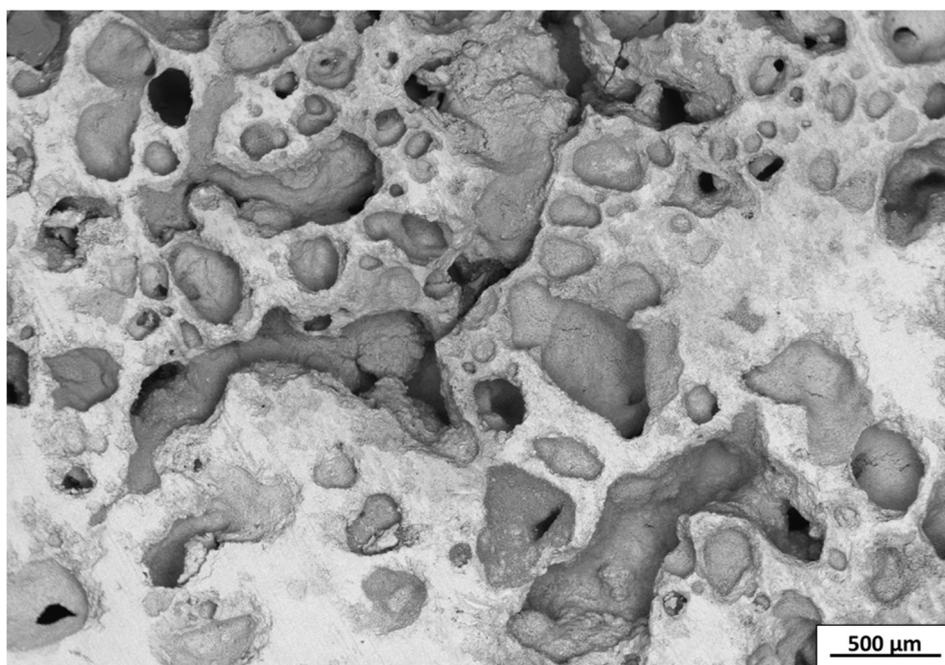
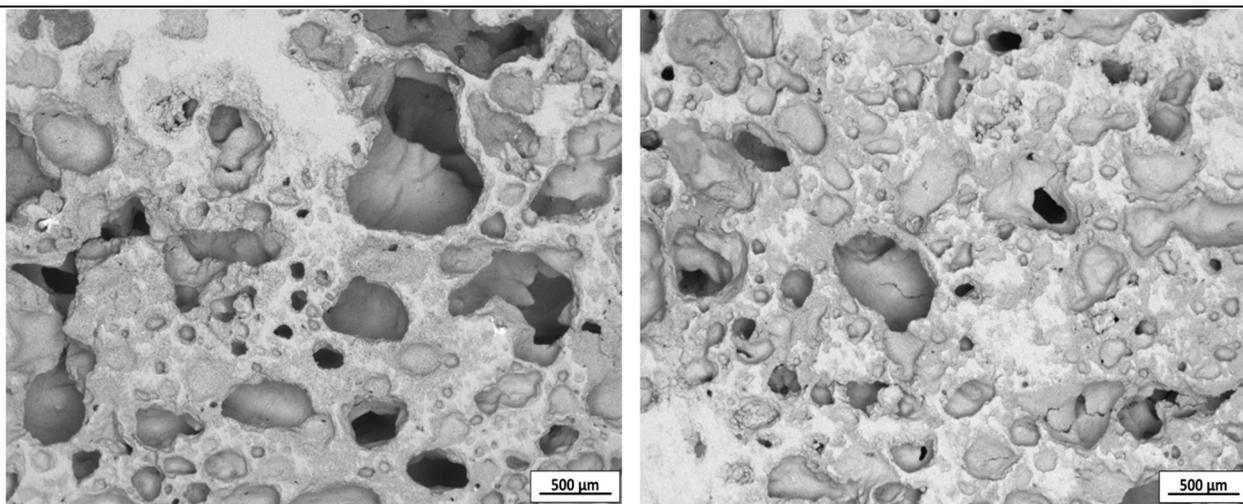


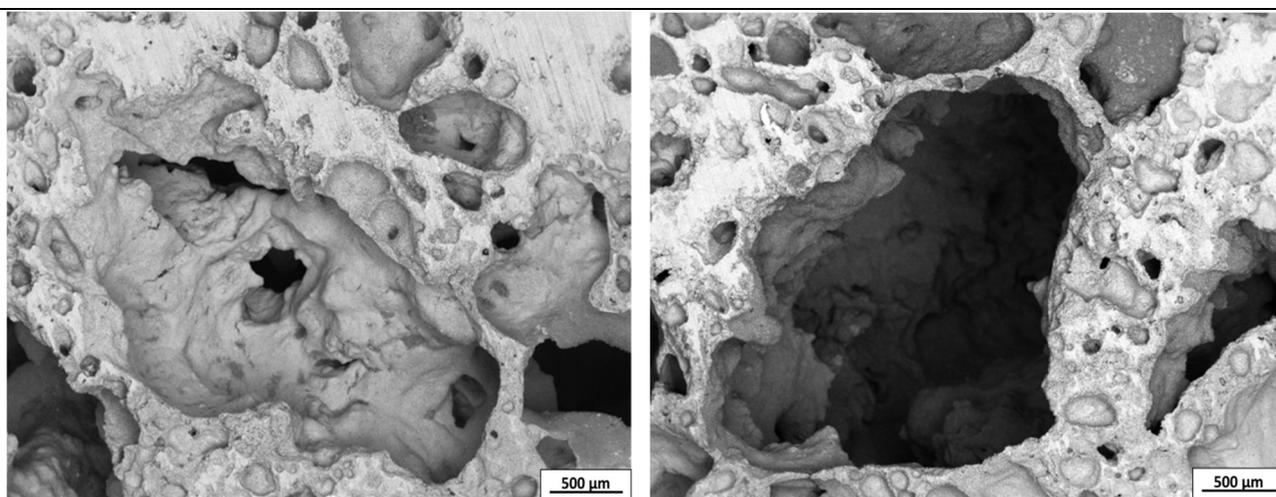
Рисунок 4.14 – Фотография сечения пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 после СВС из шихты с насыпной плотностью

Как видно из рисунка 4.14, макроструктура МАХ-фазы Ti_3AlC_2 после СВС из шихты с насыпной плотностью представляет собой пористый каркас с неоднородной пористостью и наличием крупных вытянутых пор размерами 1-2 мм. Это связано с отсутствием прессования шихты, большой пористостью исходной шихты и малым контактом между частицами порошка шихты. В связи с этим газы, образующиеся при горении, не позволяют частицам продуктов горения сближаться, образуя пористую структуру образца. Общая пористость в этом случае составляет около 67%. Также, при насыпной плотности и отсутствия уплотнения частиц, образец увеличивается в геометрических размерах в 1,5-2 раза от исходного.



а)

б)



в)

г)

Рисунок 4.15 – Фотография сечения пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , синтезированного из шихт при различных давлениях их прессования (а – 11,2 МПа, б – 22,5 МПа, в – 33,6 МПа, г – 44,8 МПа)

Сравнивая фотографии сечений пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 при разных давлениях прессования заготовок, можно утверждать, что при давлении прессования заготовок 11,2 МПа и 22,5 МПа макроструктура более однородна без внутренних дефектов и крупных вытянутых пор, в отличие от образцов, которые были спрессованы с давлениями 33,6 МПа, 44,8 МПа и с насыпной плотностью. На образце с давлением прессования 33,6 МПа (рис.4.14в) в центре сечения наблюдается неоднородность макроструктуры по пористости с крупными вытянутыми порами размерами 2-3 мм. На образце с давлением прессования 44,8

МПа (рисунок 4.14г) наблюдаются крупные поры с размерами около 3мм диаметром. Такая неоднородность связана с активным выходом газов при горении шихты. При увеличении давления прессования частицы порошков шихты уплотняются сильнее, тем самым затрудняя и закупоривая газы, образующиеся при горении. В центре образца создается максимальное уплотнение частиц порошков шихты и максимальное давление газа, поэтому на сечении по центру образцов мы наблюдаем крупные поры и несплошности, образовавшиеся при горении.

Наиболее однородный и бездефектный по макроструктуре образец синтезирован из заготовки, отформованной с давлением 22,5 МПа. Общая пористость каркаса составляет 52%.

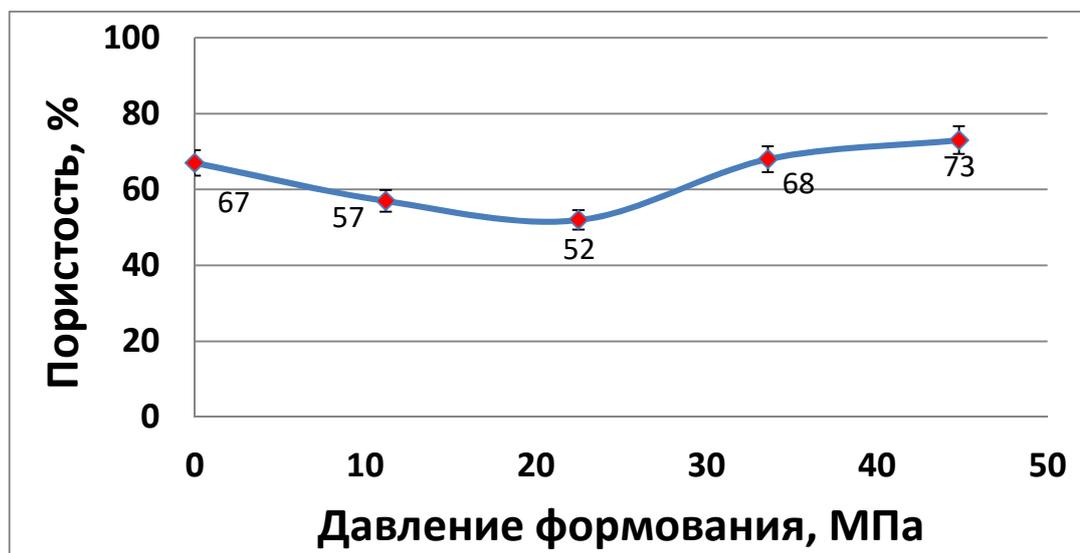


Рисунок 4.16 – Зависимость пористости синтезированных каркасов от давления прессования шихтовых заготовок

На рисунке 4.16 приведена зависимость общей пористости каркасов, полученных методом СВС на воздухе в засыпке из песка, от давления формования заготовок. Видно, что каркас, полученный из заготовки, формованной с давлением 22,5 МПа, обладает самой низкой общей пористостью – 52%. А каркас, сформованный с давлением 44,8 МПа обладает самой высокой пористостью – 73%, связанной с неоднородной макроструктурой и наличием крупных пор.

Как и в случае МАХ – фазы карбосилицида титана, для получения однородного бездефектного по макроструктуре пористого каркаса МАХ – фазы карбоалюминиды титана методом СВС на воздухе в засыпке из песка рекомендуется использовать давление формования шихтовых заготовок в пресс-форме 22,5 МПа.

4.6 Влияние состава газовой атмосферы на образование поверхностных пленок при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе пористой МАХ-фазы Ti_3AlC_2

Исследование влияния газовой атмосферы на структурообразование порового пространства при получении пористых каркасов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 методом СВС необходимо для создания благоприятных условий для последующих применений, в том числе для пропитки металлами при получении керамико-металлических композитов [90, 127] или для улучшения защиты от коррозии. Известны результаты исследования влияния выдержки в печи при температурах от 900°C до 1300°C компактной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , полученной методом горячего прессования, на стойкость к термоударам и окислению при высоких температурах [134]. Стойкость к окислению обуславливается образованием тонкой пленки толщиной 12-15 мкм, состоящей из оксида алюминия Al_2O_3 и оксида титана TiO_2 , тем самым создающей защитный барьер.

При проведении наших эксперимента использовались следующие порошки (здесь и далее используются массовые %): титановый порошок с малым размером частиц марки ПТМ-1 (40 мкм, чистота 99.5%, ТУ 14-22-57-92), активная печная сажа П 701 (0,07 мкм, средний размер агломератов 1 мкм, чистота 99,7%, ГОСТ 7885-86) и алюминий ПА-4 (100 мкм, чистота 98%, ГОСТ 6058-73). Каждая исходная шихта в стехиометрическом соотношении $3Ti+Al+2C$ смешивалась в керамической ступе в течение 5 минут для получения визуально однородной массы. Из полученной шихты в пресс-форме одноосным прессованием при давлении 22,5 МПа подготавливали цилиндрические заготовки диаметром 23 мм.

Масса каждой заготовки составляла 10 граммов. Образцы были синтезированы методом СВС в атмосферах азота (~ 2 МПа), инертного газа аргона (~ 2 МПа), в низком вакууме ($\sim 10^{-2}$ МПа), на открытом воздухе и на воздухе в засыпке из песка. При синтезе образцов в атмосферах азота, аргона и безвоздушной среде вакуума использовали закрытый лабораторный СВС-реактор объемом 4,5 литра с системами подачи и отвода газов и вакуумным насосом. Для исследования внутреннего порового пространства использовались изломы и микрошлифы образцов.

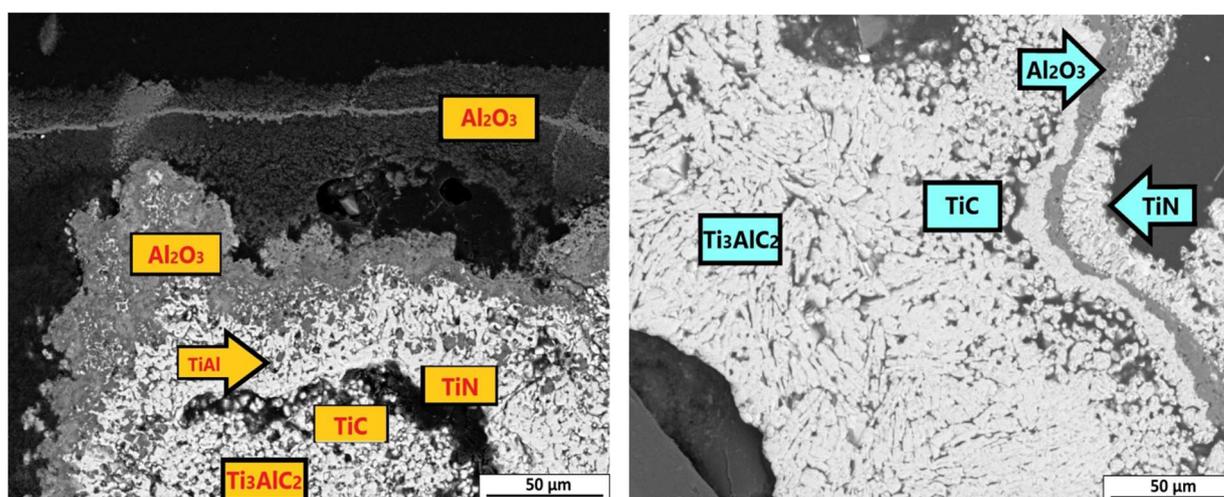


Рисунок 4.17 Микроструктура по сечению в области поверхности образца Ti_3AlC_2 , синтезированного на открытом воздухе (слева) и на воздухе в засыпке из песка (справа) с увеличением $\times 1000$

На рисунке 4.17 представлены микроструктуры по сечению в поверхностных слоях пористого каркаса Ti_3AlC_2 , синтезированного на открытом воздухе (рис.4.16 слева) и на воздухе в засыпке из песка (рис.4.17 справа). Как видно, на образце, синтезированном на открытом воздухе, на поверхности присутствует оксидно-нитридная пленка, состоящая из нескольких слоёв. Верхний слой многослойной пленки толщиной около 50 мкм по данным локального микрорентгеноспектрального анализа состоит из оксида алюминия Al_2O_3 , который образовался в процессе выкипания алюминия из образца при высокой температуре СВС. Слой оксида алюминия представляет собой верхний рыхлый слой и более

плотный слой под ним. Под пленками оксида алюминия образовалась пленка нитрида титана TiN толщиной 30-50 мкм с вкраплениями алюминид титана $TiAl$. Как известно [96], при СВС одной из промежуточных фаз образования МАХ-фазы карбоалюминид титана является алюминид титана $TiAl$. Под оксидно-нитридными пленками образовалась зона толщиной 10 - 20 мкм состоящая из частиц карбида титана TiC , связанных фазой алюминид титана $TiAl$. На рисунке 4.17 наглядно наблюдается процесс ухода алюминия с краевых участков образца к поверхности, где он остается в виде алюминид титана и, при испарении в процессе синтеза, в виде пленки оксида алюминия. Далее микроструктура представляет собой типичную для СВС-каркаса Ti_3AlC_2 микроструктуру, состоящую из пластин МАХ-фазы карбоалюминид титана с частицами карбида титана в связке алюминид титана.

На рисунке 4.17 справа представлена микроструктура пленок на краевой поверхности образца, синтезированного на воздухе в засыпке из песка. Верхний слой пленки толщиной около 10 мкм состоит из нитрида титана TiN с примесью оксида кремния SiO_2 . Под пленкой нитрида титана присутствует пленка из оксида алюминия Al_2O_3 толщиной около 5 мкм. Под пленками нитрида титана и оксида алюминия образуется слой из частиц карбида титана TiC , связанных между собой алюминидом титана $TiAl$. Далее микроструктура представляет собой типичную для СВС-каркаса Ti_3AlC_2 микроструктуру, состоящую из пластин МАХ-фазы карбоалюминид титана с частицами карбида титана в связке алюминид титана.

На поверхностях сквозных пор пористого каркаса МАХ – фазы карбоалюминид титана в центре образцов присутствуют тонкие оксидно-нитридные пленки толщиной 5-10 мкм. Микрорентгеноспектральный анализ пленки показал, что они состоят из нескольких фаз – нитрида титана TiN и, в меньшей степени, оксида титана TiO_2 . В закрытых порах нитридные пленки отсутствуют, так как у них не было доступа к атмосферным газам при остывании образца.

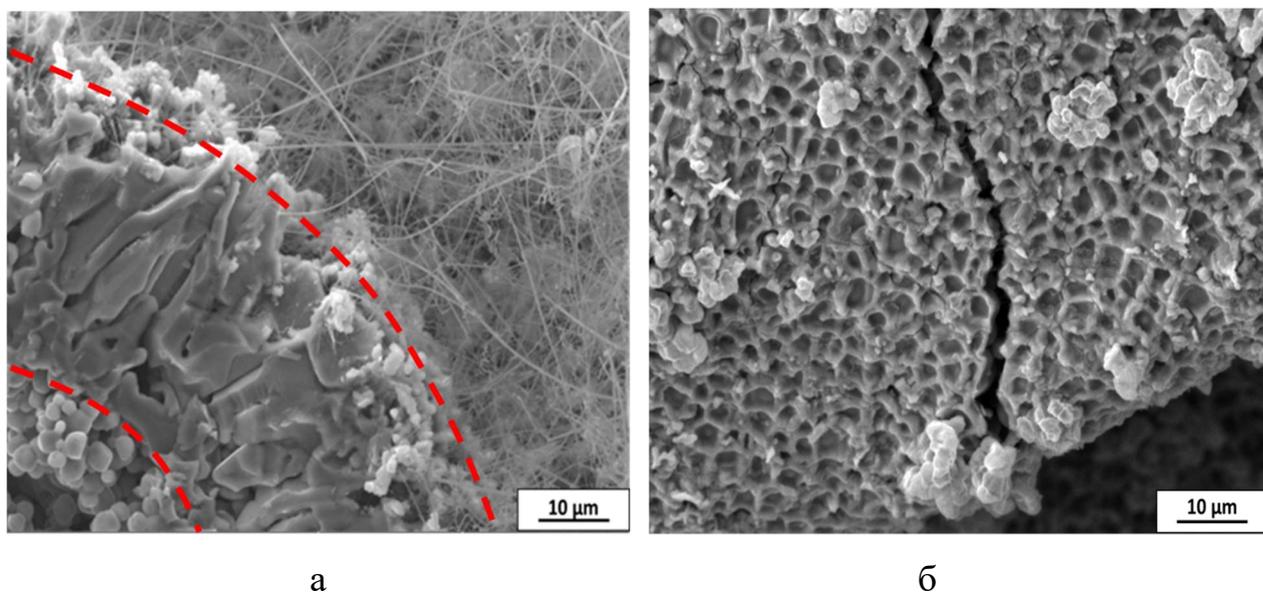


Рисунок 4.18 - Микроструктура образца карбоалюминид титана, синтезированного в атмосфере азота (а – скол каркаса с сечением поверхностной пленки, б – микроструктура поверхности пленки)

Исследования микроструктуры порового пространства полученного каркаса СВС-карбоалюминид титана на изломе показали, что в среде газообразного азота на поверхностях пор образуются тонкие пленки размером около 20-30 мкм. С помощью приставки локального микрорентгеноспектрального анализа X-act была проведена идентификация химического состава пленок. Результат химического анализа показал высокое содержание азота и титана, что означает наличие нитрида титана в составе поверхностных пленок, который образовался при реакции газообразного азота в реакторе и порошка титана.

На рисунке 4.19 показаны результаты энергодисперсионного анализа состава с поверхности пленок при СВС МАХ – фазы карбоалюминид титана на открытом воздухе и в газообразном азоте. Наглядно видно, что поверхностные пленки при синтезе на воздухе содержат больше кислорода (21 масс.%), чем азота (2 масс.%). При этом, при синтезе в газообразном азоте, наоборот, поверхностные пленки в составе содержат большое количество азота (16 масс.%), по сравнению с кислородом (3 масс.%). Таким образом, изменяя состав атмосферы, при котором происходит синтез, можно управлять составом поверхностных пленок.

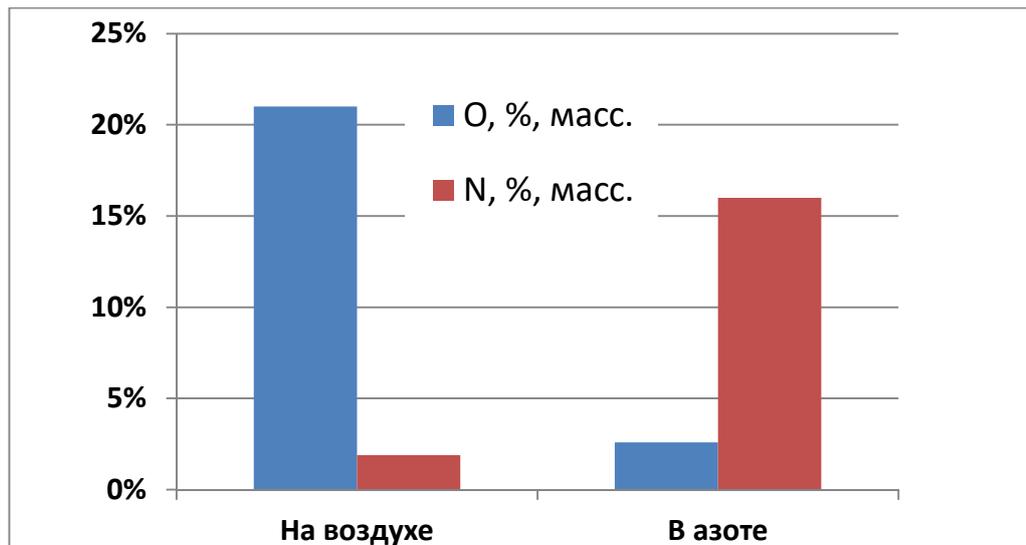
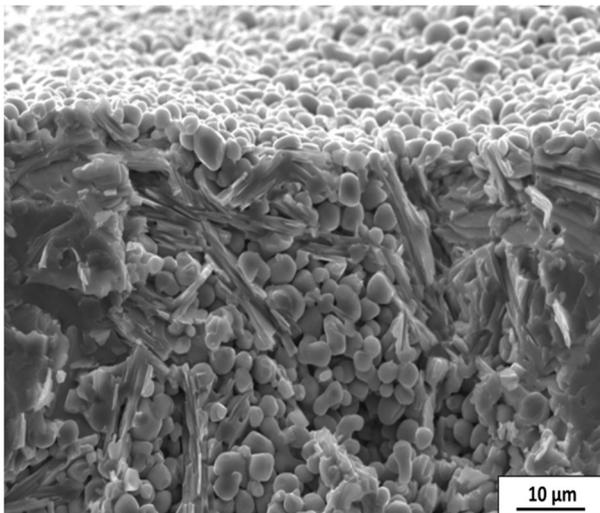
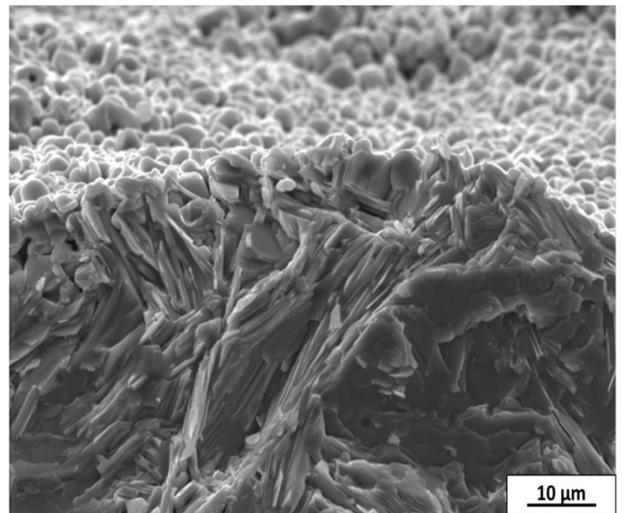


Рисунок 4.19 – Состав поверхностных пленок при СВС МАХ – фазы карбоалюминиды титана на воздухе и в газообразном азоте

При исследованиях микроструктуры порового пространства на изломе полученного каркаса СВС-карбоалюминиды титана в вакууме (рис.4.20 а) и аргоне (рис.4.20 б) поверхностных оксидно-нитридных пленок не наблюдается.



а



б

Рисунок 4.20 – Микроструктура излома образца СВС-карбоалюминиды титана, синтезированного в вакууме (а) и в аргоне (б)

В вакууме отсутствует какая-либо газовая атмосфера, способная вступать в химическую реакцию с компонентами шихты. Но следует принимать во внимание чистоту исходных порошков шихты. При горении порошков, в которых достаточное количество влаги и примесей, могут образовываться оксидные пленки, как правило, в закрытых порах в центре образца, из которых газы не могут улетучиться в атмосферу. В эксперименте использовали просушенные порошки высокой чистоты. Поэтому на поверхностях порового пространства каркаса оксидно-нитридных пленок не наблюдается.

Выводы по главе 4

1. Исследовано формирование пористого СВС-каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в режиме горения на открытом воздухе и на воздухе в засыпке из песка стехиометрической шихты $3Ti+Al+2C$ в расчете на получение карбоалюминид титана Ti_3AlC_2 . Шихтовая заготовка массой 10 граммов, диаметром 23 мм и высотой 10 мм для проведения синтеза была отпрессована в цилиндрической пресс – форме с давлением 22,5 МПа. Максимальная измеренная температура процесса СВС МАХ – фазы карбоалюминид титана составила 1880°C. Макроструктура полученного каркаса представляет собой пористый каркас с открытыми и закрытыми порами с общей пористостью 50-65%. Открытые поры занимают около 45% от общей пористости. Средний размер пор колеблется от 20 до 350 мкм. Количественный рентгенофазовый анализ пористого карбоалюминид титана показал, что содержание МАХ - фазы составляет около 58 масс.%, карбида титана 46 масс. % и примеси фазы алюминид титана $TiAl$ - 2 масс. %. Микроструктура была проанализирована на микрошлифе с помощью микрорентгеноспектрального анализа и представляет собой чередование блоков пластин МАХ-фазы карбоалюминид титана Ti_3AlC_2 и равноосных частиц карбида титана TiC в связке интерметаллида алюминид титана $TiAl$.

2. Размер исходных порошков титана и углерода, а также форма порошкового углерода существенно влияют на макроструктуру пористых СВС-образцов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . На плотность и пористость СВС образцов, полученных из системы

Ti-Al-C, наибольшее влияние оказывает вид углеродного порошка. При использовании порошков титана крупной фракции (ТПП-7) совместно с порошками графита (С-2) и сажи (Т 900) в исходной шихте самораспространяющимся высокотемпературным синтезом были достигнуты наибольшие показатели по количеству МАХ-фазы – 52 масс.% и 47 масс.% соответственно. Наибольшей прочностью на сжатие обладает образец, синтезированный с использованием крупной марки титана ТПП-7 и сажи марок П 701 и Т 900. Максимальное значение прочности на сжатие составляет 60 МПа. Наиболее однородная пористость и сохранение исходной геометрической формы образцов достигается с применением титана ТПП-7 и ПТС-1. При этом обнаружено, что графитовые порошки С-2 и ГЛС способствуют сохранению исходной геометрической формы в большей степени, в то время как сажи Т 900 и П 701 обеспечивают более равномерную пористость образцов.

Образцы, полученные с помощью крупнодисперсного порошка титана ТПП-7, графита С-2, ГЛС-1 и сажи Т 900 имеют равномерную макроструктуру с наличием крупных пор, в отличие от равномерной по объему мелкопористой макроструктуры образца с использованием порошка П 701. Образцы, полученные с помощью порошка титана ПТС-1 средней дисперсности и порошков графита С-2, сажи П 701 и Т 900, имеют мелкопористую макроструктуру с отсутствием крупных дефектов, в отличие от образца с использованием порошка графита ГЛС-1. Все образцы, полученные с помощью наиболее мелкого и наиболее активного порошка титана ПТМ-1, независимо от используемой формы углерода, имеют явные макроструктурные дефекты в виде искажения геометрии образца, наличие крупных пор и расслоений, которые распределены неравномерно по объему образца, и этот порошок титана не рекомендуется для синтеза пористых СВС-материалов при горении на открытом воздухе.

3. Исследование влияния избытка порошка алюминия на фазовый состав СВС-карбоалюминид титана показало, что при избытке в количестве 15 масс.% количество МАХ-фазы карбоалюминид титана в полученном продукте увеличивается до максимального значения 57 масс.% при малом содержании 3

масс.% интерметаллида $TiAl$. При дальнейшем повышении избытка алюминия вплоть до 100 масс.% содержание МАХ-фазы снижается до 42 масс.%, а содержание фазы $TiAl$ увеличивается до 15 масс.%. При любом содержании избытка алюминия количество фазы карбида титана сильно не изменяется и колеблется в пределах от 40 до 46 масс.%.

4. В результате замены элементных порошков титана и алюминия на интерметаллид $TiAl$ установлено, что замена приводит к уменьшению целевой МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и увеличению количества фаз карбида титана TiC и алюминида титана $TiAl$ в продукте СВС. При этом максимальное количество МАХ-фазы карбоалюминида титана Ti_3AlC_2 в полученных пористых каркасах не превышает 35 масс.%, а при замене на 100 масс.% количество МАХ-фазы снижается до 4 масс.%. Для сравнения, при использовании элементных порошков в исходной шихте после СВС количество МАХ-фазы карбоалюминида титана составляет 52 масс.%, карбида титана 46 масс.% и интерметаллида титана $TiAl$ около 2 масс.%.

5. Установлено, что для получения однородного бездефектного по макроструктуре пористого каркаса МАХ – фазы карбоалюминида титана методом СВС на воздухе в засыпке из песка рекомендуется использовать давление формования шихтовых заготовок в пресс-форме 22,5 МПа.

6. На образце, синтезированном на открытом воздухе, на поверхности присутствует оксидно-нитридная пленка общей толщиной 80–100 мкм, состоящая из нескольких слоёв. Верхний слой многослойной пленки толщиной около 50 мкм состоит из оксида алюминия Al_2O_3 , который образовался в процессе выкипания алюминия из образца при высокой температуре СВС. Под пленками оксида алюминия образовалась пленка нитрида титана TiN толщиной 30-50 мкм с вкраплениями алюминида титана $TiAl$. Под оксидно-нитридными пленками образовалась зона толщиной 10 - 20 мкм, состоящая из частиц карбида титана TiC , связанных фазой алюминида титана $TiAl$. Далее микроструктура представляет собой типичную для СВС-каркаса Ti_3AlC_2 микроструктуру, состоящую из пластин МАХ-фазы карбоалюминида титана с частицами карбида титана в связке алюминида титана. На поверхностях сквозных пор пористого каркаса МАХ – фазы

карбоалюминиды титана в центре образцов присутствуют тонкие оксидно-нитридные пленки толщиной 5-10 мкм. В закрытых порах нитридные пленки отсутствуют, так как у них нет доступа к атмосферным газам при остывании образца.

На образце СВС – карбоалюминиды, синтезированном на воздухе в засыпке из песка на поверхности образовались оксидно-нитридные пленки общей толщиной 10 - 15 мкм. Верхний слой пленки толщиной около 10 мкм состоит из нитрида титана TiN с примесью оксида кремния SiO_2 . Под пленкой нитрида титана присутствует пленка из оксида алюминия Al_2O_3 толщиной около 5 мкм. Под пленками нитрида титана и оксида алюминия образуется слой толщиной 5 – 10 мкм без МАХ – фазы, состоящий из частиц карбида титана TiC , связанных между собой алюминидом титана $TiAl$. Далее микроструктура представляет собой типичную для СВС-каркаса Ti_3AlC_2 микроструктуру, состоящую из пластин МАХ-фазы карбоалюминиды титана с частицами карбида титана в связке алюминиды титана.

Установлено, что при СВС пористого образца МАХ - фазы карбоалюминиды титана в среде газообразного азота на поверхностях образца и пор образуются тонкие пленки размером около 20-30 мкм, состоящие из нитрида титана. При исследованиях микроструктуры поверхности и порового пространства полученного каркаса СВС-карбоалюминиды титана в вакууме и аргоне поверхностных оксидно-нитридных пленок не наблюдается.

Таким образом, изменяя газовую атмосферу при СВС пористого каркаса МАХ– фазы карбоалюминиды титана, можно контролировать состав и толщину тонких пленок, синтезируемых на поверхности каркаса и внутри его в поровом пространстве.

5 СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ МАХ-ФАЗ Ti₃SiC₂ И Ti₃AlC₂

5.1 Физическо-механические свойства

Характерными чертами всех пористых каркасов МАХ-фазы Ti₃SiC₂ и МАХ-фазы Ti₃AlC₂, полученных методом СВС, являются закрытая и открытая пористость, наличие частиц карбида титана TiC и силицидов или алюминидов титана как побочных фаз. Общая пористость состоит из открытой (сквозной) и закрытой пористости. Пористость как наследуется от пористости шихтовых заготовок исходных реагентов, так и формируется в процессе СВС в результате газовыделения и представляет собой сеть сквозных каналов и закрытых пор.

Таблица 5.1 – Характеристики пористых каркасов МАХ-фаз Ti₃SiC₂ и Ti₃AlC₂

Смесь исходных порошков (шихта)	Плотность каркаса после синтеза, г/см ³	Общая пористость, %		Открытая пористость, %	Прочность на сжатие, МПа	Количество МАХ-фазы, масс.%
		РЭМ	ГСВ			
Ti-Al-C(C-2)	2,01	59	55	40	46	52
Ti-Al-C(ГЛС-1)	1,77	63	61	43	44	44
Ti-Al-C(Т 900)	2,51	51	45	35	56	47
Ti-Al-C(П 701)	2,24	55	51	39	60	41
Ti-Si-C (C-2)	2,41	57	53	41	104	66
Ti-Si-C(ГЛС-1)	2,12	60	56	40	47	21
Ti-Si-C(Т 900)	2,20	53	50	28	45	55
Ti-Si-C(П 701)	2,12	55	57	31	39	60

В таблице 5.1 указаны основные характеристики макроструктуры плотности, пористости, прочности при сжатии каркасов и количественное содержание МАХ-фаз. Все каркасы, указанные в таблице 5.1, были синтезированы методом СВС на

воздухе в засыпке из речного песка из шихт со стехиометрическим содержанием компонентов согласно их формулам Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 с использованием крупнодисперсной марки порошка титана ТПП-7, порошка алюминия ПА-4 (порошка кремния КР0) и порошков разных марок графита и сажи. Выбор крупнодисперсной марки порошка титана ТПП-7 был сделан, исходя из экспериментальных данных, полученных в главах 3.2 и 4.2 настоящей диссертационной работы.

Общая пористость синтезированных каркасов была определена методом гидростатического взвешивания (ГСВ) по ГОСТ 18898 и ГОСТ 25281-82 с учетом многофазности каркасов по формулам 2.4 – 2.7, описанным в главе 2 настоящей работы. Кроме того, общая пористость была определена по фотографиям с растрового электронного микроскопа (РЭМ), используя для подсчета программный комплекс ImageJ. Как видно из таблицы 5.1, общая пористость, определенная методами РЭМ и ГСВ, отличается на 2-6%. По схожим результатам определения общей пористости можно заключить, что представленные методики взаимозаменяемы и могут быть использованы одиночно или совместно для повышения точности полученных данных [135].

Из таблицы 5.1 видно, что плотность СВС-образцов с применением крупного порошка титана ТПП-7 и разных видов углерода колеблется в пределах от 1,77 до 2,51 г/см³. Наименьшая плотность получена на образцах, синтезированных с использованием графита ГЛС-1 – от 1,77 до 2,12 г/см³. СВС – каркас карбосилицида титана, полученный с использованием крупного порошка титана ТПП-7 и порошка графита С-2, обладает самыми высокими показателями прочности на сжатие - 104 МПа. Максимальное значение прочности на сжатие пористого каркаса СВС – карбоалюминида титана, полученного с использованием крупной марки титана ТПП-7 и сажи марки П 701 составляет 60 МПа. Использование порошка графита С-2 обеспечивает самое высокое зафиксированное в работе содержание МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 в полученных каркасах – 66 масс.% и 52 масс.% соответственно. Наибольшей общей и открытой пористостью обладают образцы с использованием порошка графита ГЛС-1 – общая пористость, определенная по фотографиям с

использованием РЭМ у МАХ – фазы Ti_3SiC_2 общая пористость составляет 60%, открытая – 47%, а у МАХ – фазы Ti_3AlC_2 общая пористость составляет 63%, открытая – 43%. Это связано с высокой загрязненностью примесями порошка графита ГЛС-1, что повлияло на количество газовых выделений при СВС. Использование порошка графита С-2 обеспечивает высокое содержание МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 в полученных каркасах. Очевидно, что различный фракционный состав и строение исходных порошков графита и сажи влияет на физико-химические процессы горения и определяет структуру конечного пористого каркаса как МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , так и МАХ-фазы Ti_3SiC_2 . Таким образом, порошок графита С-2 в смеси с крупным порошком титана ТПП-7 способствует сохранению начальной геометрической формы и размеров шихтовой СВС-заготовки в большей степени, чем графит ГЛ-1 и порошки сажи Т 900 и П 701, а также обеспечивает более стабильное значение открытой пористости и высокое содержание целевой МАХ-фазы в синтезированном пористом СВС-каркасе. Полученные результаты показывают, что размеры частиц и примеси в различных марках порошков титана и углерода влияют на плотность, пористость и прочность образцов СВС-каркасов Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 .

Испытания на прочность при сжатии пористых СВС каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 с избытком кремния и алюминия соответственно в исходной шихте 15, 20, 25% производились на универсальной испытательной машине INSTRON 5988 при шаговой скорости пуансона 3 мм/мин. Результаты испытаний представлены на рисунке 5.1. Общая пористость испытываемых образцов составляла 50-65%, масса 10 граммов, диаметр 23 мм, высота 10 мм. Все образцы были разрушены. Измерения останавливались автоматически при растрескивании образца без его полного разрушения.

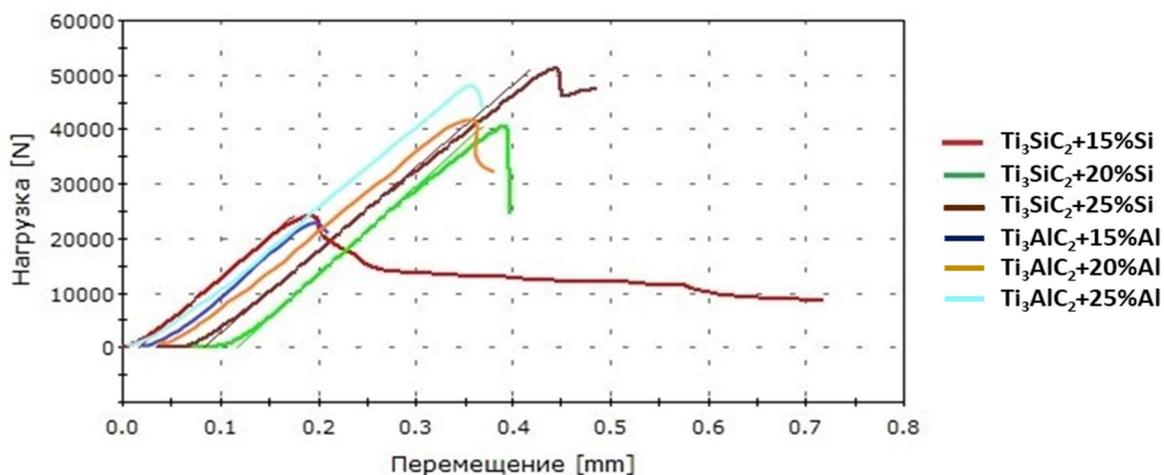


Рисунок 5.1 – Кривые нагружения на сжатие пористых образцов синтезированных MAX-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 с избытками кремния и алюминия от 15% до 25% в шихте

В таблице 5.2 приведены результаты испытаний пористых образцов карбосилицида и карбоалюминиды титана, синтезированных с избытком кремния и алюминия в шихтовой заготовке, где: F , кН – максимальное усилие при разрушении; σ , МПа – предел прочности при сжатии; Δ , % - относительная деформация при испытании на сжатие.

Таблица 5.2 – Результаты испытаний прочности при сжатии пористых каркасов Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , синтезированных с избытком кремния и алюминия в шихтовой заготовке

Избыток Si и Al	F , кН	σ , МПа	Δ , %
$Ti_3SiC_2+15\%Si$	24	73	1,9
$Ti_3SiC_2+20\%Si$	40	112	3,2
$Ti_3SiC_2+25\%Si$	51	141	4,1
$Ti_3AlC_2+15\%Al$	21	68	1,8
$Ti_3AlC_2+20\%Al$	41	108	2,5
$Ti_3AlC_2+25\%Al$	48	125	3,6

Из приведенной таблицы 5.2 видно, что при увеличении количества избытка легкоплавкой фазы кремния или алюминия прочность на сжатие СВС – каркасов МАХ-фазы карбосилицида титана и МАХ-фазы карбоалюминид титана повышается и достигает 141 МПа и 125 МПа соответственно. Соотношения МАХ-фазы, карбида титана и силицида титана или алюминид титана в полученных пористых каркасах влияют на прочностные характеристики. В главах 3.2 и 4.2 было определено, что при добавлении избытка легкоплавкого элемента кремния или алюминия отношения фазовых составляющих изменяется. К примеру, при добавлении 15% избытка кремния или алюминия в исходную шихту перед синтезом повышается количество МАХ-фазы в полученном пористом каркасе. При добавлении избытка свыше 15% начинает увеличиваться количество побочных фаз карбида титана, силицида титана или алюминид титана. Известно, что МАХ-фазы карбосилицида и карбоалюминид титана обладают более высокой пластичностью относительно керамики. Карбид титана, присутствующий в составе СВС-каркасов, наоборот, обладает низкой пластичностью и высокой твердостью. Поэтому прочностные свойства можно контролировать фазовым составом композита. При минимальном количестве карбида титана прочность на сжатие получается ниже. Карбид титана, окруженный более пластичным карбосилицидом титана, создает каркас с повышенной прочностью. Также следует отметить, что на прочность при одноосном сжатии влияет пористость образца.

Измерения микротвердости по Виккерсу производили на микрошлифах с помощью микротвердомера ПМТ-3 с алмазным индентором в виде 4-х гранной пирамиды с квадратным основанием по методу восстановленного отпечатка по ГОСТ 9450-76 (рисунок 5.2).

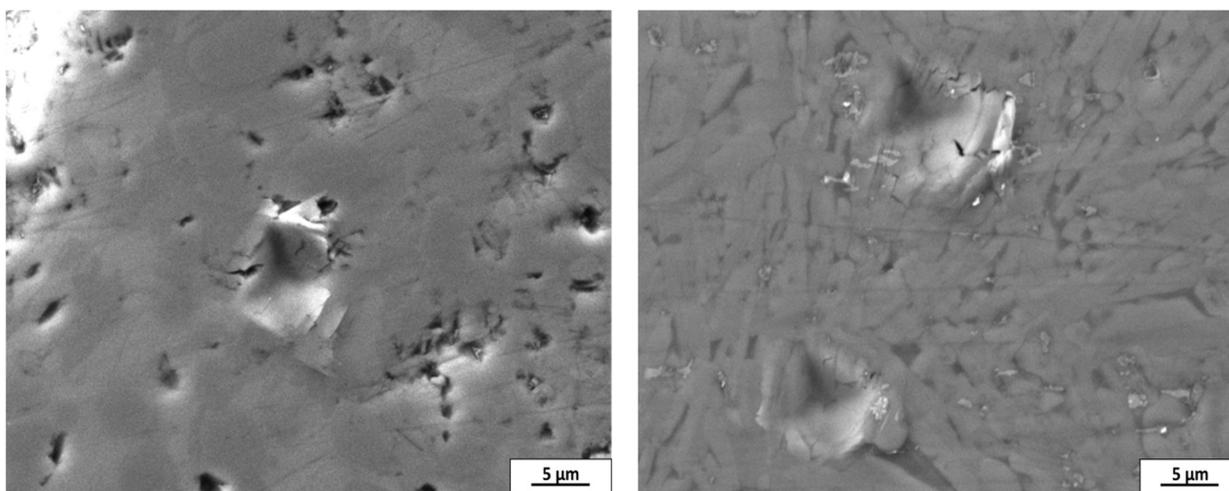


Рисунок 5.2 – Отпечатки алмазного индентора микротвердомера ПМТ-3 на пластинах МАХ-фаз Ti_3SiC_2 (слева) и Ti_3AlC_2 (справа)

Из таблицы 5.3 видно, что микротвердость по Виккерсу МАХ-фаз карбосилицида титана и карбоалюминид титана схожа и колеблется от 4 ГПа до 4,2 ГПа, что соответствует литературным источникам [1,8]. Разброс значений в 0,3 ГПа связан с гетерофазностью полученных образцов, которые включают в состав не только МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , но и побочные фазы: TiC , $TiSi_2$, $TiAl$. При измерении микротвердости на скоплениях пластин МАХ-фазы на результат несомненно оказывали побочные фазы, которые их окружают, так как даже при достаточно малой нагрузке в 0,2 Н на четырехгранный алмазный индентор Виккерса микротвердомера размер диагонали отпечатка на образце значительно больше толщины блока пластин МАХ-фаз. Диагональ отпечатка составляла около 9 мкм, а толщина блока пластин МАХ-фаз колеблется от 0,1 до 2 мкм.

Таблица 5.3 – Результаты определения микротвердости по Виккерсу

СВС - каркас	Номер отпечатка	Нагрузка, Н	Средняя диагональ отпечатка, мкм	Микротвердость HV по Виккерсу, ГПа
Ti_3SiC_2	1	0,2	9,5	4,03
	2		9,3	4,21
	3		9,4	4,11

Ti ₃ AlC ₂	1	0,2	9,3	4,21
	2		9,5	4,03
	3		9,5	4,03

5.2 Коррозионные свойства

Известно, что МАХ-фазы Ti₃SiC₂ и Ti₃AlC₂ обладают высокой химической стойкостью [136, 137]. Так как синтезированные методом СВС на воздухе в засыпке из песка композиты в настоящей работе являются многофазными и содержат не только МАХ-фазу карбосилицида титана или карбоалюминид титана, но и карбид титана, было принято решение провести испытания на коррозионную стойкость.

Определение стойкости образцов пористых каркасов МАХ – фаз Ti₃SiC₂ и Ti₃AlC₂ к СО₂ - коррозии проводилось по методике, описанной в п. 2.4, руководствуясь ГОСТ Р 9.908–85. Полученные результаты испытаний приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты испытаний образцов на стойкость к СО₂ - коррозии

Маркировка	Образцы	Длительность испытаний, ч	Скорость коррозии, мм/год	Средняя скорость коррозии, мм/год
Ti ₃ SiC ₂	1	240	0,0275	0,028
	2		0,0282	
	3		0,0275	
Ti ₃ AlC ₂	1	240	0,0286	0,027
	2		0,0270	
	3		0,0262	

Результаты коррозионных испытаний показали высокую степень стойкости к СО₂ - коррозии. Средняя скорость коррозии для испытанных МАХ – фаз Ti₃SiC₂ и

Ti_3AlC_2 составляет не более 0,028 мм/год. Коррозионных язв не наблюдалось. Окислению препятствуют высокие антикоррозионные свойства МАХ-фаз и карбида титана [136, 137], а также наличие поверхностных оксидно-нитридных пленок в поровом пространстве образцов, образованные в результате синтеза на воздухе в засыпке из песка, которые были исследованы в разделах 3.6 и 4.6. Таким образом, полученные на воздухе в засыпке из песка пористые СВС-каркасы МАХ-фаз карбосилицида и карбоалюминида титана могут быть рекомендованы для эксплуатации в умеренно коррозионно-активных средах, содержащих газообразный CO_2 .

5.3 Биосовместимость

Для оценки биосовместимости синтезированного нами пористого карбосилицида титана использовали образцы, полученные во время синтеза на воздухе в засыпке из песка. Эксперименты по биосовместимости проводились в лаборатории культур клеток «Института экспериментальной медицины и биотехнологий» ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет» по методике, изложенной в п. 2.5 [86]. Осуществляли прямой контакт тестируемых образцов и эксплантатов - мезинхимальных стромальных клеток костного мозга. Ежедневно производили визуальную оценку и фотографирование культуры с помощью инвертированного микроскопа проходящего света с системой видеонаблюдения, результаты представлены на рисунках 5.3 - 5.7. На рисунке 5.3 показана фотография, сделанная на первые сутки после посева клеток на материал, во всех группах наблюдалась идентичная картина - равномерное распределение культур на пластике, вокруг изучаемых образцов. При ежедневном наблюдении со 2-х по 4-е сутки был отмечен нормальный рост культур в рабочей группе, характерный для фибробластоподобных клеток, по характеру роста и размеру не отличающихся от таковых в контрольной группе, во всех образцах материала (рисунок 5.4). На 6-е сутки эксперимента клетки достигли 95% покрытия

монослоем площади поверхности культурального пластика в исследуемых и контрольных группах, во всех образцах материала (рисунок 5.5).



Рисунок 5.3 – Распределение клеток на пластике вокруг изучаемых образцов после первых суток эксперимента

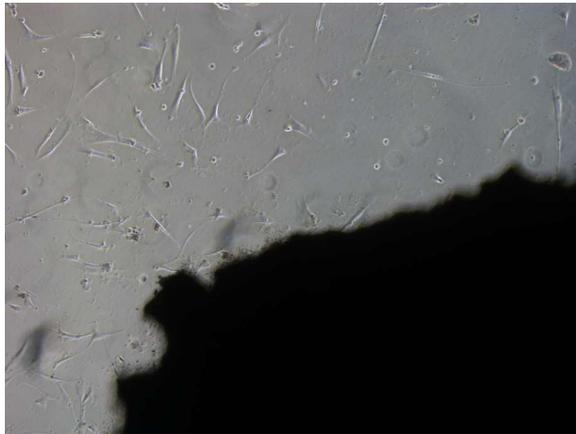


Рисунок 5.4 – Распределение клеток на пластике вокруг изучаемых образцов после 4-х суток эксперимента

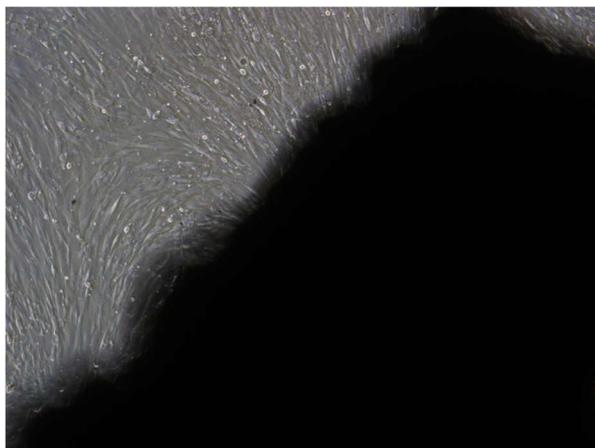


Рисунок 5.5 – Распределение клеток на пластике вокруг изучаемых образцов после 6-х суток эксперимента

На 8-е сутки эксперимента обнаружены первые единичные клетки в порах материала и на поверхностях, которые находятся как в просвете фиксируясь отростками к стенкам, так и на внешних стенках образцов (рисунок 5.6).

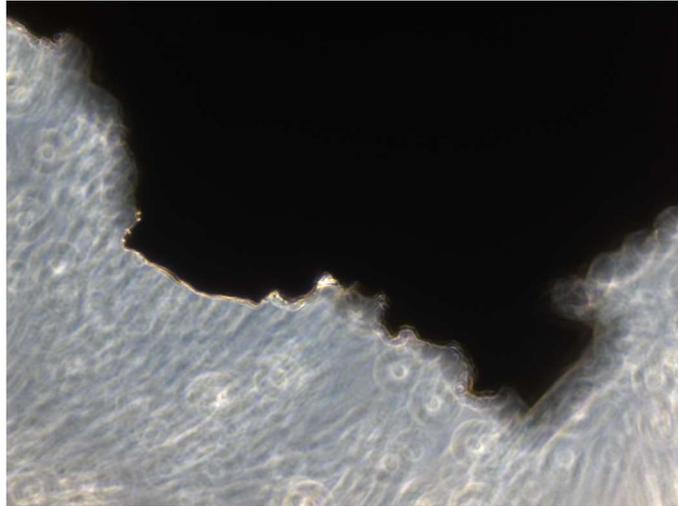


Рисунок 5.6 – Распределение клеток на пластике вокруг изучаемых образцов после 8-х суток эксперимента

С 9-е по 12-е сутки наблюдается положительная динамика увеличения количества клеток в просвете пор и на поверхности материала. Клетки сохраняют характерную морфологию, монослой на пластике полный, плотно прилегает, к образцам материала. (рисунок 5.7).



Рисунок 5.7 – Распределение клеток на пластике вокруг изучаемых образцов после 12-х суток эксперимента

На 13-е сутки был произведён «эксплант» тест. На 15-е сутки культивирования были обнаружены первые клетки вокруг исследуемого материала, к 16 суткам отчетливо наблюдали миграцию клеток с экспланта и образования колоний на культуральном пластике. С 17-х по 26-е сутки визуальная картина вокруг материалов и на их поверхностях, при световой микроскопии, не изменялась.

При проведении флуоресценции на поверхности материала отчетливо наблюдались окрашенные ядра клеток (рисунок 5.8).

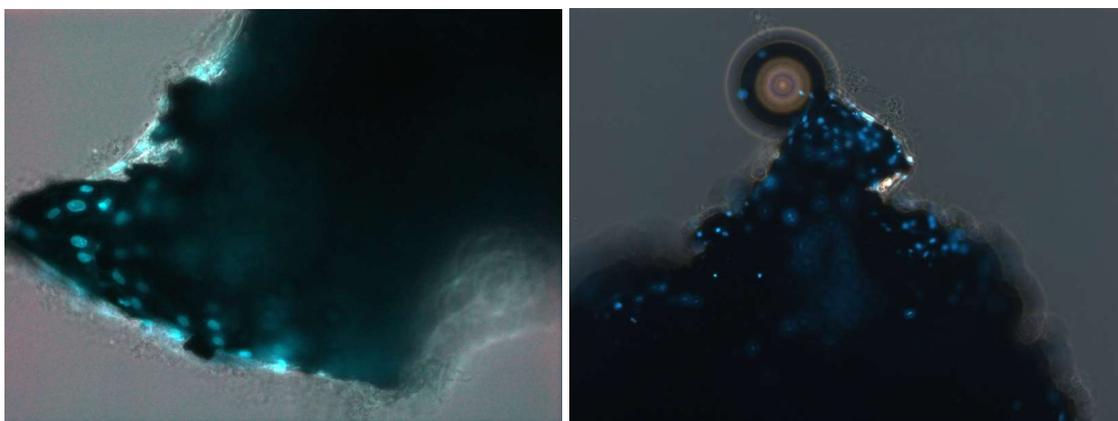


Рисунок 5.8 – Окрашенные ядра при флуоресценции на поверхности испытываемого материала

На 22-е сутки произведено исследование СВС – карбосилицида титана и культур клеток на электронном микроскопе JEOL JSM-6390A.

Фрагменты с отмывали в PBS (фосфатно-сульфатном буфере), затем в течение 10 минут фиксировали в 2,5% растворе глутарового альдегида и в растворе пропанола (рисунок 5.9).

Фрагменты материала помещали в ионно-вакуумный напылитель, с целью напыления золота на его поверхность (рисунок 5.10).

На образце СВС-карбосилицида титана в большом количестве визуализируются клетки, которые фиксируются отростками на поверхности и в просвете пор в равном количестве (рисунок 5.11). Образец был плотно покрыт структурой, напоминающей соединительно – тканную мембрану с хорошо визуализированной волокнистой клеточной структурой.



Рисунок 5.9 – Фрагменты образцов СВС-МАХ-фазы подготовленные для исследования на РЭМ



Рисунок 5.10 – Ионно-вакуумный напылитель

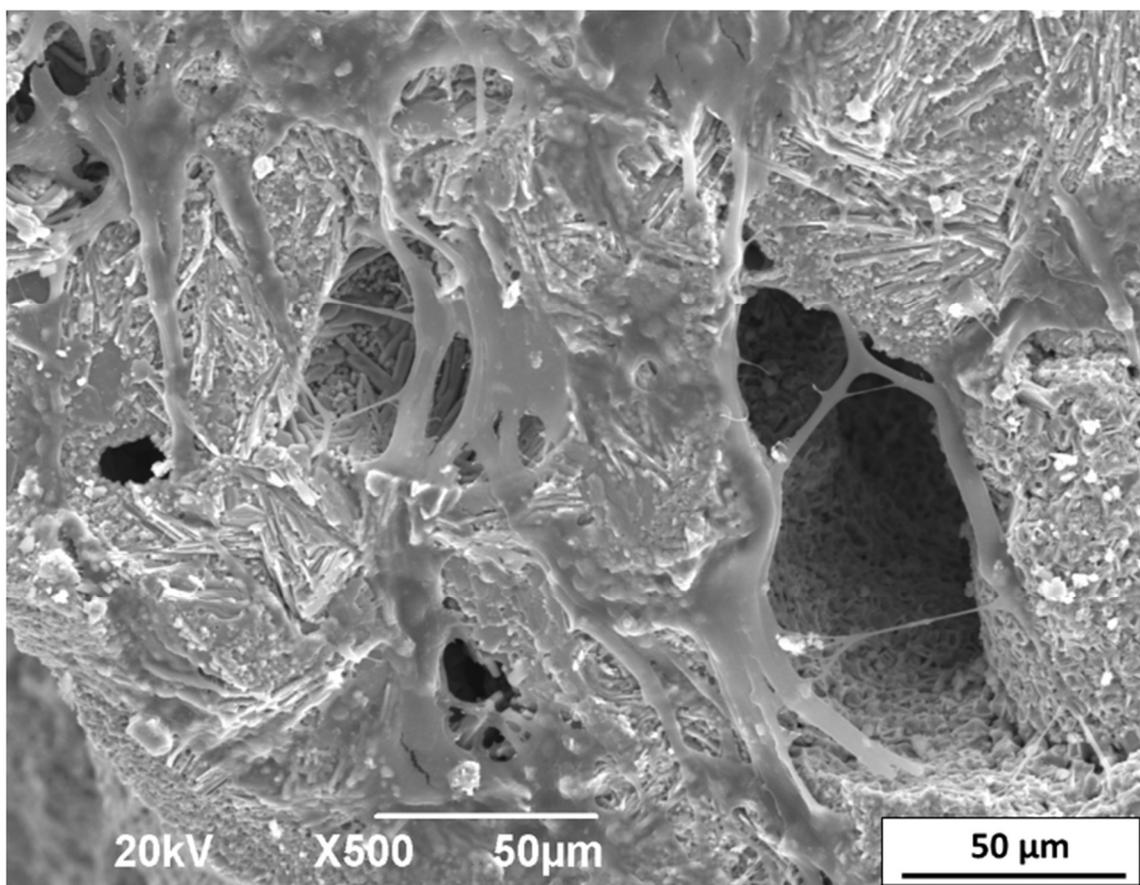


Рисунок 5.11 – Клетки дермальных фибробластов человека в порах СВС-карбосилицида титана

Наружные просветы пор и поверхность материала полностью закрыты клетками по всей площади. Наблюдаются соединительнотканые элементы. Клетки пролиферируют апозиционно, наслаиваясь друг на друга, образуя слоёную структуру. Сделан вывод об абсолютной индифферентности СВС-материала со сквозной пористостью, отсутствие его токсичности к культурам мезенхимальных мультипотентных стволовых клеток дермальных фибробластов человека, выращенных из биоптатов кожи, хороших адгезивных свойствах клеток к поверхности материала и их пролиферативной активности. В ходе проведённого эксперимента не были обнаружены признаки какого либо негативного воздействия карбосилицида титана на живые клетки. Морфология клеток, скорость пролиферации, плотность межклеточных контактов оставалась аналогичной клеткам в контрольной группе.

Результаты проведенных исследований, наряду с результатами исследований прочности при сжатии (таблица 5.1), сравнимой с прочностью костного каркаса (таблица 1.2), позволяют рекомендовать синтезированный пористый карбосилицид титана к внедрению в клиническую практику в качестве альтернативного материала для изготовления имплантатов [86].

5.4 Применение синтезированных пористых керамических каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 для получения керамико-металлических композиционных материалов (керметов)

Недавно было показано, что пористые керамические каркасы, синтезированные методом СВС в режиме горения на открытом воздухе, могут применяться для последующей самопроизвольной инфильтрации расплавами металлов при получении керамико-металлических композиционных материалов (керметов) с повышенными механическими и трибологическими свойствами [87, 89, 93]. Этот способ изготовления был применен при участии автора диссертации для изготовления керметов Ti_3SiC_2-Sn , $Ti_3SiC_2-(Cu-10\%Si)$ и $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ пропиткой расплавами металлов неостывших горячих пористых каркасов МАХ – фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , предварительно полученных невакуумным методом СВС на открытом воздухе без использования реактора [90 - 92, 127, 138]. Керметы, изготовленные таким способом, имеют одинаковое объемное соотношение керамики и металла, поэтому совмещают в себе свойства обоих компонентов такие как: низкий коэффициент трения, высокая износостойкость и повышенный предел текучести по сравнению с материалом пористого каркаса МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 [138].

Получение керметов Ti_3SiC_2-Sn , $Ti_3SiC_2-(Cu-10\%Si)$ и $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ пропиткой расплавами металлов горячих пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 сразу после СВС на открытом воздухе показано на примере схемы получения СВС – кермета $Ti_3AlC_2-Al-12\%Si$ (рисунок 5.12).

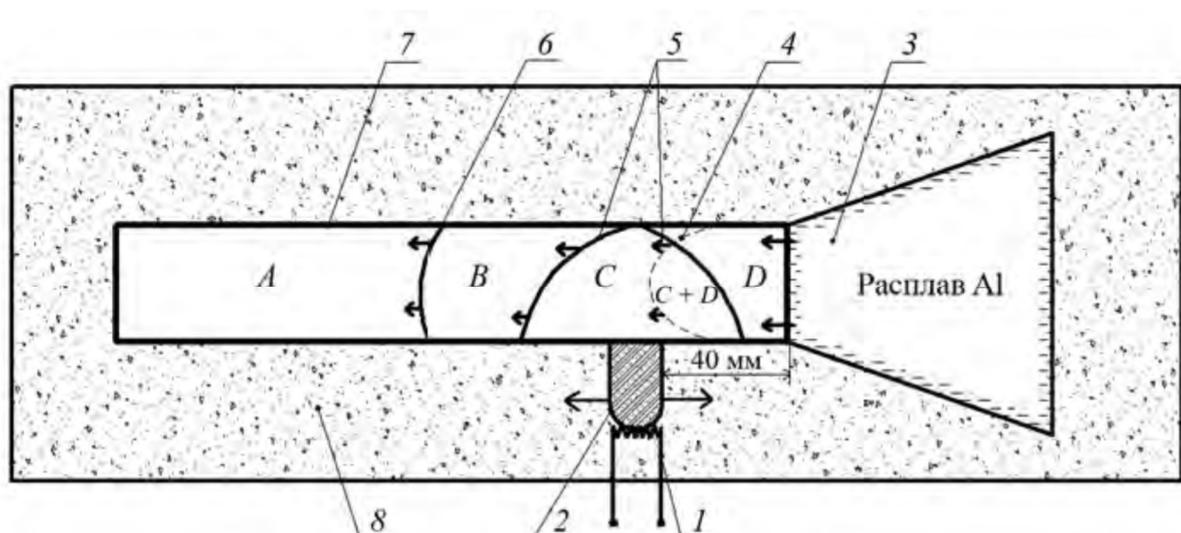


Рисунок 5.12 – Схема получения СВС-кермета $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ (вид сверху)

[90]

1 – спираль накаливания, 2 – запал, 3 – Al-расплав с $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, 4 – фронт инфильтрации расплавом, 5 – условный фронт вторичного структурообразования Ti_3AlC_2 , 6 – фронт горения, 7 – шихта СВС, 8 – песок

A – область исходных реагентов $3Ti-1Al-2C$;

B – область первичного структурообразования $TiC_x + TiAl_x$;

C – область вторичного структурообразования Ti_3AlC_2 ;

D – область инфильтрации Al; (C + D) – область Ti_3AlC_2 , содержащая инфильтрованный алюминий в порах.

Шихтовую смесь порошков $3Ti + Al + 2C$ засыпали в одослойный бумажный цилиндрический стакан диаметром 22 мм и длиной 250 мм без дополнительного ее уплотнения. Реакцию СВС проводили сжиганием шихты в насыпном виде внутри бумажного стакана, размещенного горизонтально на песчаном основании. Горение шихты инициировали с помощью нихромовой электрической спирали накаливания посредством запальной смеси порошков титана марки ТПП-7 и сажи П701 в массовом соотношении 4 : 1. Запальная смесь подводила тепловой импульс к шихте на удалении в 40 мм от места контакта шихтовой заготовки с ванной Al – расплава с температурой 900 °C. Инициирование запальной смеси и заливку расплава в подготовленное углубление в песке осуществляли одновременно, при этом запуск

СВС-реакции от контакта шихты с горячим расплавом не происходил. С учетом экспериментально определенной скорости движения волны горения (~6 мм/с) такое расстояние (40 мм) позволяло обеспечить паузу в 5—6 с, достаточную для завершения вторичного структурообразования в прогоревшем СВС-каркасе и синтеза Ti_3AlC_2 [90].

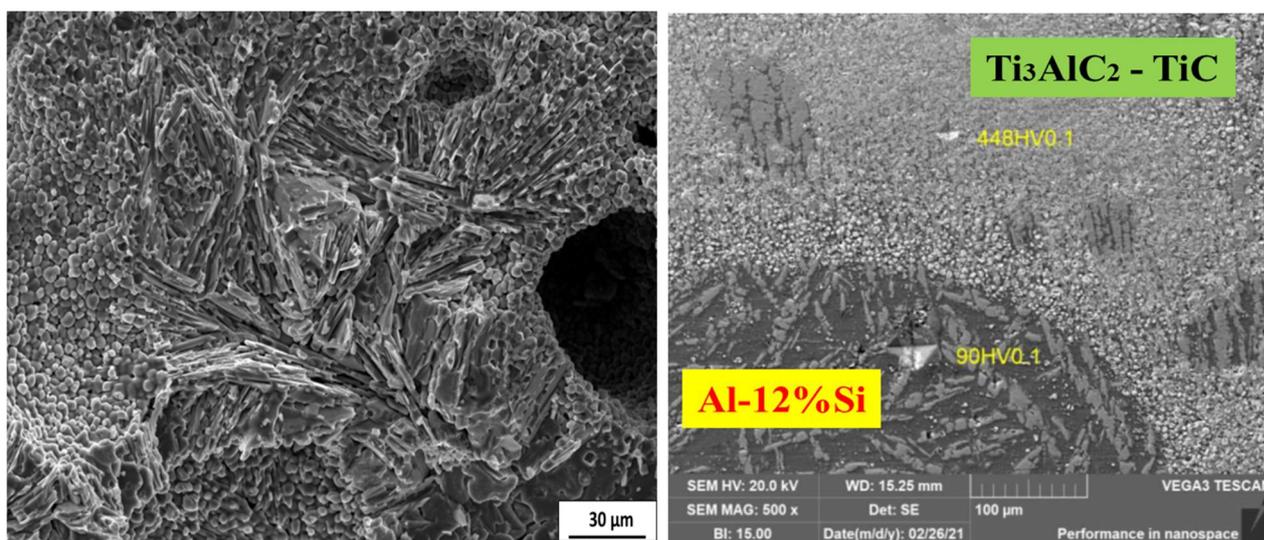


Рисунок 5.13 - Микроструктура пористого СВС-каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 (слева) и микроструктура СВС - кермета $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ [90]

На рисунке 5.13 слева показана микроструктура пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в остывшем состоянии, полученного методом СВС на открытом воздухе. На рисунке 5.13 (справа) показана микроструктура кермета $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$, полученного путем самопроизвольной инфильтрации расплава $Al-12\%Si$ в горячий пористый каркас МАХ-фазы Ti_3AlC_2 сразу после СВС на открытом воздухе. Среднее значение твердости СВС-кермета $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ составляет $HV = 740$ МПа, что условно может соответствовать пределу прочности на растяжение порядка 250 МПа соответственно. Плотность составляет $3,03 \div 3,13$ г/см³, а остаточная пористость $17,6 \div 20,3$ % [90].



Рисунок 5.14 – Внешний вид после пропитки расплавом металла горячего пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 сразу после его синтеза [138]

На рисунке 5.14 показан типичный внешний вид после пропитки разогретым сплавом металла горячего пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 сразу после его синтеза по схеме выше (рисунок 5.12) [138]. Аналогично рисунку 5.8 выглядит внешний вид пропитки пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

При получении керметов других составов в качестве основных порошковых реагентов были выбраны марки титана ТПП-7 (~ 300 мкм, чистота 97,9 %), графита С-2 (~15 мкм, 98,5 %), алюминия ПА-4 (~50 мкм, 99 %) и кремния Кр0 (~15 мкм, чистота 98,8%), позволяющие синтезировать СВС-каркас на воздухе с наибольшим содержанием МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 без существенных макроструктурных дефектов, трещин, крупных пор и т.п [138].

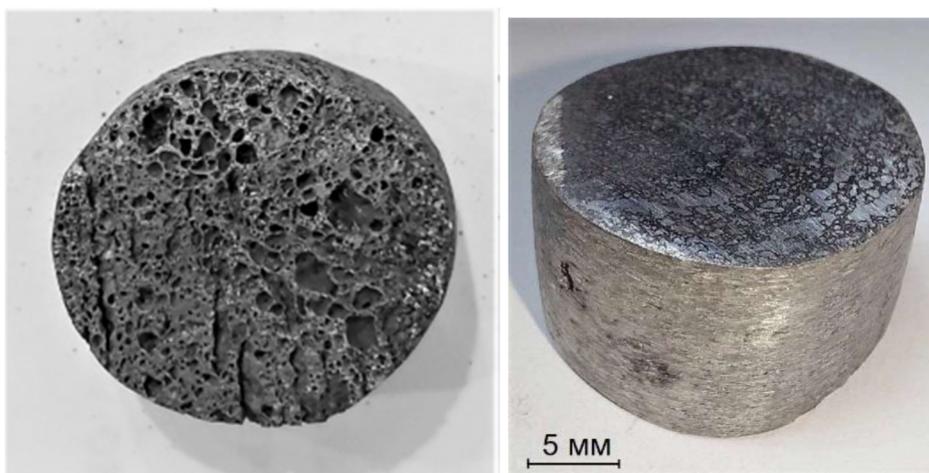


Рисунок 5.15 - Образец пористого холодного СВС каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 (слева) и СВС-кермета Ti_3SiC_2-Sn (справа) [138]

На рисунке 5.15 (слева) представлен пористый каркас МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в холодном состоянии, полученный методом СВС на открытом воздухе. На рисунке 5.15 (справа) представлен кермет Ti_3SiC_2-Sn , полученный пропиткой подогретым до 800 °С расплавом чистого олова Sn горячего пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 сразу после СВС на открытом воздухе. Была определена твердость по Виккерсу с помощью микротвердомера и были выявлены 3 области с различной микротвердостью: $\sim 0,19$ ГПа, $10,7 \pm 0,5$ ГП и $6,0 \pm 0,3$ ГП. Значения твердости соответствуют твердости фаз расплава Sn -10%Pb, карбида титана и МАХ-фазы карбосилицида титана. Условный предел прочности на сжатие для кермета $Ti_3SiC_2-Sn(Pb)$ составил около 117 МПа, что практически в 3 раза больше, чем у сплава Sn(Pb). Триботехнические испытания в режиме сухого трения по схеме упорного подшипника с контртелом из стали марки 17НЗМА показали, что коэффициент трения кермета $Ti_3SiC_2-Sn(Pb)$ составил 0,139 [138].

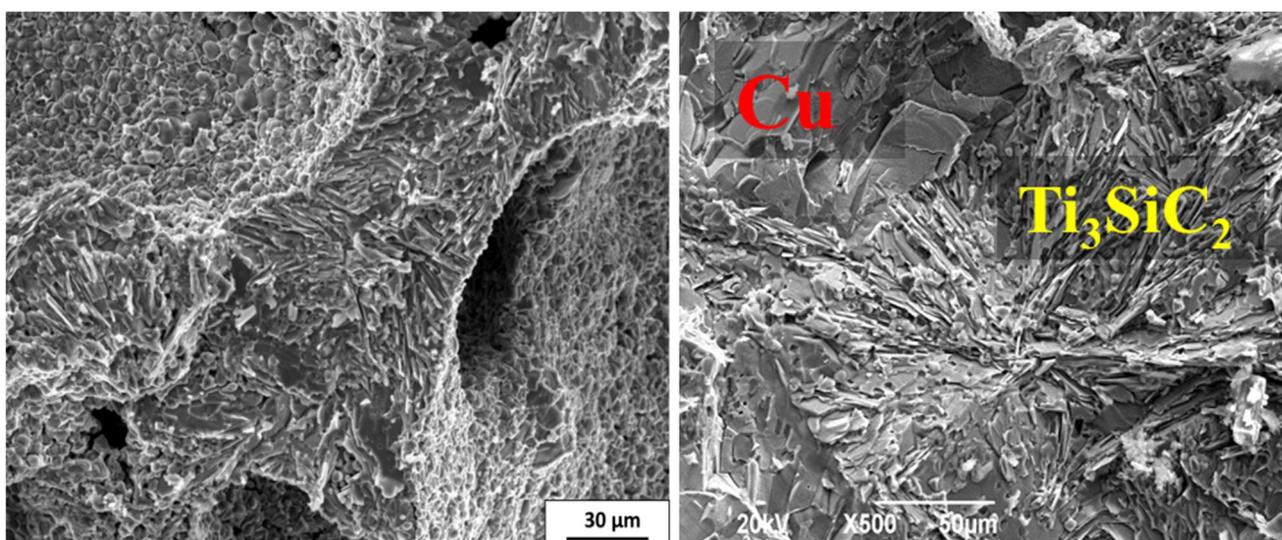


Рисунок 5.16 – Микроструктура пористого холодного СВС каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 (слева) и микроструктура СВС - кермета $Ti_3SiC_2-(Cu-10\%Si)$ [138]

На рисунке 5.16 (слева) показана микроструктура пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в остывшем состоянии, полученного методом СВС на открытом воздухе. На рисунке 5.16 (справа) показана микроструктура кермета $Ti_3SiC_2 - (Cu-10\%Si)$

полученного путем самопроизвольной инфильтрации подогретого расплава Cu-20\%Sn в горячий пористый каркас МАХ-фазы Ti_3SiC_2 сразу после СВС на открытом воздухе [138].

Выводы по главе 5

1. Установлены характеристики пористых каркасов МАХ – фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , полученных методом СВС в режиме горения на воздухе в засыпке из песка из стехиометрической шихты порошка титана крупной марки ТПП–7, порошка кремния (алюминия) и порошков разных марок графита (С-2 и ГЛС-1) и сажи (П 701 и Т 900). СВС–каркас карбосилицида титана, полученный с использованием крупного порошка титана ТПП-7 и порошка графита С-2, обладает самыми высокими показателями прочности на сжатие - 104 МПа. Максимальное значение прочности на сжатие пористого каркаса СВС – карбоалюминид титана, полученного с использованием крупной марки титана ТПП-7 и сажи марки П 701 составляет 60 МПа. Использование порошка графита С-2 обеспечивает самое высокое зафиксированное в работе содержание МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 в полученных каркасах – 66 масс.% и 52 масс.% соответственно. Порошок графита С-2 в смеси с крупным порошком титана ТПП-7 способствует сохранению начальной геометрической формы и размеров шихтовой СВС-заготовки в большей степени, чем графит ГЛ-1 и порошки сажи Т 900 и П 701, а также обеспечивает более стабильное значение открытой пористости и высокое содержание целевой МАХ-фазы в синтезированном пористом СВС-каркасе. Наименьшая плотность получена на образцах, синтезированных с использованием графита ГЛС-1 – от 1,77 до 2,12 г/см³. Наибольшей общей и открытой пористостью обладают образцы с использованием порошка графита ГЛС-1 – общая пористость, определенная по фотографиям с использованием РЭМ у МАХ – фазы Ti_3SiC_2 общая пористость составляет 60%, открытая – 47%, а у МАХ – фазы Ti_3AlC_2 общая пористость составляет 63%, открытая – 43%.

2. При увеличении количества избытка легкоплавкой фазы кремния или алюминия в исходной шихте до 25 масс.% прочность на сжатие СВС – каркасов

МАХ-фазы карбосилицида титана и МАХ-фазы карбоалюминида титана повышается и составляет 141 МПа и 125 МПа соответственно.

3. Микротвердость по Виккерсу МАХ-фаз карбосилицида титана и карбоалюминида титана колеблется в пределах 4 - 4,1 ГПа.

4. Результаты коррозионных испытаний показали высокую степень стойкости СВС каркасов МАХ –фаз карбосилицида титана и карбоалюминида титана, полученных на воздухе в засыпке из песка к CO_2 - коррозии. Средняя скорость коррозии для испытанных МАХ – фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 составляет не более 0,028 мм/год.

5. Для оценки биосовместимости синтезированного нами пористого карбосилицида титана использовали образцы, полученные во время синтеза на воздухе в засыпке из песка. Сделан вывод об абсолютной индифферентности СВС-материала со сквозной пористостью, отсутствие его токсичности к культурам мезенхимальных мультипотентных стволовых клеток дермальных фибробластов человека, выращенных из биоптатов кожи, хороших адгезивных свойствах клеток к поверхности материала и их пролиферативной активности.

Результаты проведенных исследований, наряду с результатами исследований прочности при сжатии (таблица 5.1), сравнимой с прочностью костного каркаса (таблица 1.2), позволяют рекомендовать синтезированный пористый карбосилицид титана к внедрению в клиническую практику в качестве альтернативного материала для изготовления имплантатов [86].

6. Пористые керамические каркасы, синтезированные методом СВС в режиме горения на открытом воздухе успешно применены для последующей самопроизвольной инфильтрации расплавами металлов при получении керамико-металлических композиционных материалов (керметов) с повышенными механическими и трибологическими свойствами [87, 89 – 93, 127, 138].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Энергоэффективным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в простейших условиях безреакторного горения на открытом воздухе и на воздухе в засыпке из речного песка прессованных стехиометрических смесей порошковых реагентов (шихт) $3\text{Ti}+\text{Si}+2\text{C}$ и $3\text{Ti}+\text{Al}+2\text{C}$ получены пористые керамические каркасы с однородной структурой без макродефектов (раковин, трещин, расслоений), общей пористостью 50 – 65%, открытой пористостью 40 - 45%, с размером пор от 5 до 350 мкм, которые состоят преимущественно из МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 в количестве до 66 масс.% и 52 масс.% соответственно, а также содержат побочные фазы карбида титана TiC и силицида титана TiSi_2 или алюминида титана TiAl . Максимальные температуры горения при получении МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 составили 1780 °С и 1880 °С соответственно.

2. Выявлены марки исходных порошков титана и углерода, обеспечивающие наиболее однородную бездефектную структуру пористых каркасов МАХ-фаз (крупный порошок титана марки ТПП-7 и крупные графитовые порошки марок С-2 и ГЛС-1), наибольшее содержание МАХ-фаз (ТПП-7 и С-2), наибольшую прочность при сжатии (104 МПа у Ti_3SiC_2 для ТПП-7 и С-2, 60 МПа у Ti_3AlC_2 для ТПП-7 и сажи П 701). В итоге для получения пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 рекомендовано применение порошков ТПП-7 и С-2 с использованием давления прессования их шихтовых заготовок 22,5 МПа.

3. Показано, что добавление порошков кремния Кр0 и алюминия ПА-4 в избытке в стехиометрические шихты $3\text{Ti}+\text{Si}+2\text{C}$ и $3\text{Ti}+\text{Al}+2\text{C}$ увеличивает количество МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 в синтезированных пористых каркасах до максимальных значений 70 масс.% и 57 масс.% соответственно при избытке 15 масс.%, а при избытке 25 масс.% прочность пористых каркасов при сжатии возрастает до 141 МПа и 125 МПа соответственно.

4. Исследовано влияние состава газовой атмосферы (воздуха, азота, аргона) и вакуума на образование тонких пленок на поверхности и в поровом пространстве

пористых образцов при СВС МАХ-фаз карбосилицида и карбоалюминида титана. При синтезе на открытом воздухе образуются оксидно–нитридные пленки толщиной около 100 мкм, засыпка из песка уменьшает толщину оксидно–нитридных пленок до 20 мкм. Под оксидно-нитридными пленками зафиксирован слой, обедненный МАХ-фазой, толщиной 30-50 мкм. При синтезе в атмосфере азота образуются пленки нитрида титана толщиной около 20 мкм. При синтезе в аргоне или в вакууме образование оксидно–нитридных пленок не наблюдается.

5. Результаты коррозионных испытаний показали высокую стойкость пористых каркасов МАХ –фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , синтезированных на воздухе в засыпке из песка, к CO_2 – коррозии, средняя скорость коррозии составила не более 0,028 мм/год, что может быть связано с образованием тонких поверхностных оксидно-нитридных пленок при синтезе пористых каркасов.

6. При исследовании биосовместимости синтезированного в песчаной засыпке пористого каркаса МАХ-фазы Ti_3SiC_2 зафиксированы отсутствие его токсичности к культурам мезенхимальных мультипотентных стволовых клеток, хорошие адгезивные свойства клеток к поверхности материала и их пролиферативная активность, что также может быть связано с образованием тонких поверхностных оксидно-нитридных пленок при синтезе пористого каркаса и открывает перспективу его применения в качестве биомпланта.

7. Синтезированные на открытом воздухе пористые керамические каркасы МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 в неостывшем, горячем состоянии успешно применены для последующей самопроизвольной инфильтрации расплавами металлов при получении керамики-металлических композиционных материалов (керметов) Ti_3SiC_2-Sn , $Ti_3SiC_2-(Cu-10\%Si)$ и $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$ с повышенными механическими и трибологическими свойствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Barsoum, M.W. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides / M.W. Barsoum // Wiley VCH, 2013. - 436 P.
2. Barsoum, M.W. The $M_{n+1}AX_n$ Phases: A new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates / M.W. Barsoum // Progress in Solid State Chemistry. - 2000. - №28. – P. 201–281.
3. Медведева, Н.И. Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида Ti_3SiC_2 / Н.И. Медведева, А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский // Журнал структурной химии. - 2011. – Т. 52, № 4. – С. 806–822.
4. Jeitschko, W. Ti_2AlN , eine stickstoffhaltige H-phase / W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky // Monatshefte für Chemie. - 1963. - № 94(6). – P. 1198–200.
5. Jeitschko, W. Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 ein Neuer Komplexcarbidgebiet / W. Jeitschko, H. Nowotny // Monatshefte für Chemie. - 1967. - №98. – P. 329-337
6. Barsoum, M.W. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 / M.W. Barsoum, T. El-Raghy // Journal of the American Ceramic Society. - 1996. - №79. - P. 1953–1956.
7. Lis, J. Reaction sintering phenomena of self-propagating high-temperature synthesis-derived ceramic powders in the Ti-Si-C system / J. Lis, R. Pampuch, T. Rudnik, Z. Wegrzyn // Solid State Ionics. - 1997. - №101-103. – P. 59-64.
8. Gonzalez-Julian, J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications / J. Gonzalez-Julian // Journal of the American Ceramic Society. - 2021. - №104 – P. 659-690.
9. Barsoum, M.W. Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti_3SiC_2 to 1 GPa / T. Zhen, S.R. Kalidindi, M. Radovic, A. Murugaiah // Nature Materials. - 2003. - №2. – P.107–111.
10. Hu, C. Shell-like nanolayered Nb_4AlC_3 ceramic with high strength and toughness / C. Hu, Y. Sakka, S. Grasso, T. Nishimura, S. Guo, H. Tanaka // Scripta Materialia. - 2011. - №64(8). – P. 765–768.

11. Barsoum, M.W. Elastic and mechanical properties of the MAX phases / M.W. Barsoum, M. Radovic // *Annual Review of Materials Research*. - 2011. - №41(1). – P. 195–227.
12. Radovic, M. Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti_3SiC_2 in tension / M.W. Barsoum T. El-Raghy, S.M. Wiederhorn, W.E. Luecke, M. Radovic // *Acta Materialia*. - 2002. - №50(6). – P. 1297-1306.
13. Xu, L. Effect of texture on oxidation resistance of Ti_3AlC_2 / L.Xu, D. Zhu, Y. Liu, TS. Suzuki, B. Kim, Y. Sakka, S. Grasso, C. Hu // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2018. - №38(10). – P. 3417–3423.
14. Wang, X.H. Oxidation behavior of Ti_3AlC_2 at 1000 - 1400°C in air / X.H. Wang, Y.C. Zhou // *Corrosion Science*. - 2003. - №45 (5). – P. 891–907.
15. Xue-wen, Xu. High-temperature oxidation behavior of Ti_3AlC_2 in air / Xu Xue-wen, LI Yang-xian, ZHU Jiao-qun, MEI Bing-chu // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. - 2006. - №16. – P. 869-873
16. El-Raghy, T. Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti_3SiC_2 / T. El-Raghy, P. Blau, M.W. Barsoum // *Wear*. - 2000. - №238(2). – P. 125-130.
17. Gupta, S. On the tribology of the MAX phases and their composites during dry sliding: A review. / S. Gupta, M.W. Barsoum // *Wear*. - 2011. - №271(9–10) – P. 1878–94.
18. Sun, Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds / Z.M. Sun // *International Materials Reviews*. - 2011. - №56(3). – P. 143–66.
19. Hwang, S.S. Machinability of Ti_3SiC_2 with layered structure synthesized by hot pressing mixture of TiC_x and Si powder / S.S. Hwang, S.C. Lee, J. Han, D. Lee, S. Park // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2012. - №32(12). – P. 3493–3500.
20. Sun, Z. Synthesis of the MAX phases by pulse discharge sintering / Z. Sun, H. Hashimoto, W. Tian, Y. Zou // *International Journal Applied Ceramic Technology*. - 2010. - №7(6). – P. 704–718.

21. Tallman, D.J. Effect of neutron irradiation on select MAX phases / D.J. Tallman, E.N. Hoffman, E.N. Caspi, B.L. Garcia-Diaz, Kohse G., R.L. Sindelar, M.W. Barsoum // *Acta Materialia*. - 2015. - №85. – P. 132–143.
22. Clark, D.W. High temperature ion irradiation effects in MAX phase ceramics / D.W. Clark, S.J. Zinkle, M.K. Patel, C.M. Parish // *Acta Materialia*. - 2016. - №105. – P. 130–146.
23. Wang, C, Role of the X and n factors in ion-irradiation induced phase transformations of $M_{n+1}AX_n$ phases / C. Wang, T. Yang, C.L. Tracy, J. Xiao, S. Liu, Y. Fang, Y. Zhanfeng, G. Wei, J. Xue, Z. Jie, J. Wang, Q. Huang, R.C. Ewing, Y. Wang // *Acta Materialia*. - 2018. - №144. - P432–446.
24. Сметкин, А.А. Свойства материалов на основе МАХ-фаз (обзор) / А.А. Сметкин, Ю.К. Майорова // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. - 2015. - Т. 17. - №4. - С. 120-137
25. Pietzka, M.A. Summary of constitutional data on the aluminum-carbon-titanium system / M.A. Pietzka, J.C. Schuster // *Journal of Phase Equilibria*. - 1994. - №15. – P. 392–400.
26. Wakelkamp, W. J. J. Phase relations in the Ti–Si–C System / W.J.J. Wakelkamp, F.J.J. van Loo, R. Metselaar // *Journal of the European Ceramic Socie.* - 1991. №8. – P. 135–39.
27. Амосов, А.П. О применении процесса СВС для получения композита Ti_3SiC_2-Ni / А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.М. Рябов // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. - 2018. - №4. - С. 49–63.
28. Федотов, А.Ф. Влияние газифицирующих добавок на фазовый состав продуктов горения при самораспространяющимся высокотемпературном синтезе МАХ-фаз в системе Ti-Al-C / А.Ф. Федотов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.А. Ермошкин, Д.М. Давыдов // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. - 2014. - Т. 16. - №6. - С.50-55.
29. Tzenov, N.V. Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2 / N. V. Tzenov, M. W. Barsoum // *Journal of the American Ceramic Society*. - 2000. - №83 (4). – P. 825-832.

30. Finkel, P. Low temperature dependencies of the elastic properties of Ti_4AlN_3 , $Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$, and Ti_3SiC_2 / P. Finkel, M.W. Barsoum, T. El-Raghy // *Journal of Applied Physics*. - 2000. - №87(4). – P. 1701-1703.
31. El-Raghy, T. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : Part II. Mechanical properties / T. El-Raghy, M.W. Barsoum, A. Zavaliangos, S. Kalidindi // *Journal of the American Ceramic Society*. - 1999. - №82(10). – P. 2855–2860.
32. Barsoum, M.W. Physical properties of the MAX phases / M.W. Barsoum, M. Radovic // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. - 2006. - №2. – P. 1-11.
33. Callister, W.D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*/ W.D. Callister, D.G. Rethwish // *Wiley & Sons*. - 2006. – 975 P.
34. Velasco, B. MAX phases foams produced via a powder metallurgy process using a water-soluble space-holder / B. Velasco, S.A. Tsipas, B. Ferrari, E. Gordo // *Powder Metallurgy*. - 2014. - №58(2). – P. 95–99.
35. Velasco, B. Influence of porosity on elastic properties of Ti_2AlC and Ti_3SiC_2 MAX phase foams / B. Velasco, E. Gordo, L. Hu, M. Radovic, S.A. Tsipas // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2018. - №764. – P. 24–35.
36. Guo, X. Preparation of Ti_3SiC_2 powders by the molten salt method / X. Guo, J. Wang, Sh. Yang, L. Gao, B. Qian // *Materials Letters*. - 2013. - № 111. - P. 211–213.
37. Sun, Z. Preparation of reticulated MAX phase support with morphology-controllable nanostructured ceria coating for gas exhaust catalyst devices / Z. Sun, Y. Liang, M. Li, Y. Zhou // *Journal of the American Ceramic Society*. - 2010. - №93(9). – P. 2591–2597.
38. Bowen, C.R. Macro-porous Ti_2AlC MAX-phase ceramics by the foam replication method / C.R. Bowen, T. Thomas // *Ceramics International*. - 2015. - №41(9). – P. 12178–12185.
39. Fey, T. Microstructure, thermal conductivity and simulation of elastic modulus of MAX-phase (Ti_2AlC) gel-cast foams / T. Fey, M. Stumpf, A. Chmielarz, P. Colombo, P. Greil, M. Potoczek // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2018. - №38(10). – P. 3424–3432.

40. Elsayed, H. Direct ink writing of three dimensional Ti_2AlC porous structures / H. Elsayed, A. Chmielarz, M. Potoczek, T. Fey, P. Colombo // *Additive Manufacturing*. - 2019. - №28. – P. 365–372.
41. Tan, Q. Recent progress in additive manufacturing of bulk MAX phase components: a review / Q. Tan, W. Zhuang, M. Attia, R. Djugum, M. Zhang // *Journal of Materials Science & Technology*. - 2022. - №131. - P. 30-47.
42. Wang, Zh. Pore structure of reactively synthesized nanolaminate Ti_3SiC_2 alloyed with Al / Zh. Wang, Y. Jiang, X. Liu, Y. He // *Ceramics International*. - 2020. - №46(1). - P. 576-583.
43. Сметкин, А.А. Получение пористого карбосилицида титана и его жаростойкость / А.А. Сметкин, В.Г. Гилёв, М.Н. Каченюк, Д.С. Вохмянин // *Новые огнеупоры*. - 2020. - №1. - С.57-62.
44. Liu, X. Characterization and application of porous Ti_3SiC_2 ceramic prepared through reactive synthesis / X. Liu, H. Zhang, Y. Jiang, Y. He // *Materials and Design*. - 2015. - №79. - P. 94–98.
45. Liu, X. Porous Ti_3SiC_2 fabricated by mixed elemental powders reactive synthesis / X. Liu, Y. Jiang, H. Zhang, L. Yu, J. Kang, Y. He // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2015. - №35. - P. 1349–1353.
46. Zhou, C.L. Fabrication and characterization of pure porous Ti_3SiC_2 with controlled porosity and pore features / C.L. Zhou, T.W.L Ngai, L. Lu, Y.Y. Li // *Materials Letters*. - 2014. - №131. - P. 280-283.
47. Tabares, E. Study of the synthesis of MAX phase Ti_3SiC_2 powders by pressureless sintering / E. Tabares, A. Jiménez-Morales, S.A. Tsipas // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. - 2021. - №60(1). - P. 41–52.
48. Sun, Z.M. Microstructure and mechanical properties of porous Ti_3SiC_2 / Z.M. Sun, A. Murugaiah, T. Zhen, A. Zhou, M.W. Barsoum // *Acta Materialia*. - 2005. - №53 P. 4359–4366.
49. Оглезнева, С.А. Исследование формирования структуры и свойств материалов в системе «медь–карбосилицид титана» / С.А. Оглезнева, М.Н.

Каченюк, Н.Д. Оглезнев // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2016. - №4. - С. 60–67.

50. Peng, C. A novel simple method to stably synthesize Ti_3AlC_2 powder with high purity / C. Peng, C.A. Wang, Y. Song, Y. Huang // Materials Science and Engineering. - 2006. - №428(1-2). – P. 54-58.

51. Tang, H. Reactive synthesis of polycrystalline Ti_3AlC_2 and its sintering behavior / H. Tang, Yi Feng, X. Huang, Y. Dou, D. Ding, M. Xia, P. Tian, G. Qian, X. Zhang // Rare Metal Materials and Engineering. - 2017. - №46(8). – P. 2108-2113.

52. Wu, Q. Surface characterization and growth mechanism of laminated Ti_3SiC_2 crystals fabricated by hot isostatic pressing / Q. Wu, Ch. Li, H. Tang // Applied Surface Science. - 2010. - №256. - P.6986–6990.

53. Wang, X. Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti_3AlC_2 ceramics / X. Wang, Y. Zhou // Journal of Materials Chemistry. - 2002. - №12(3). - P. 455-460.

54. Zhen, T. Effects of temperature, strain rate and grain size on the compressive properties of Ti_3SiC_2 / T. Zhen, M.W. Barsoum, S.R. Kalidindi // Acta Materialia. - 2005. - №53. – P. 4163–4171.

55. Wang, X. H. Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process / X. H. Wang and Y. C. Zhou // Acta Materialia. - 2002. - №50(12). - P. 3141-3149.

56. Zhou, A. A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 / A. Zhou, C.A. Wang, Y. Huang // Materials Science and Engineering. - 2003. - №352(1-2). – P. 333-339.

57. Zhu, J. Synthesis of single-phase polycrystalline Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 by hot pressing with the assistance of metallic Al or Si / J. Zhu, B. Mei, X. Xu, J. Liu // Materials Letters. - 2004. - №58(5). – P. 588-592.

58. Yi, Y. High temperature interfacial phase stability of a Mo/ Ti_3SiC_2 laminated composite / Y. Yi, T. Ngai, A. Wang, P. Zhang, L. Li // Ceramics International. - 2016. - №42(9). - P.10951-10956.

59. Kachenyuk, M.N. Influence of nanosized titanium carbide on the synthesis, structure, and properties of a composite material based on titanium carbosilicide / M.N.

Kachenyuk, V.B. Kulmetyeva, A.A. Smetkin. // Refractories and Industrial Ceramics. - 2021. - №61(5). – P. 587-591.

60. Zou, Y. Synthesis of single-phase Ti_3SiC_2 with the assistance of liquid phase formation / Y. Zou, Z.M. Sun, Sh. Tada, H. Hitoshi / Journal of Alloys and Compounds. - 2007. - №441. - P. 192–196.

61. Zou, Y. Synthesis reactions for Ti_3AlC_2 through pulse discharge sintering $TiH_2/Al/C$ powder mixture / Y. Zou, Z.M. Sun, H. Hashimoto, L.Cheng // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. - №468. – P. 217-221.

62. Yang, C. Synthesis of Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering of mechanically milled $3Ti/xAl/2C$ powder mixtures / C. Yang, S. Jin, B. Liang, G. Liu, L. Duan, S. Jia // Journal of Alloys and Compounds. - 2009. - №472(1). - P. 79-83.

63. Lina, G. Preparation and performance of MAX phase Ti_3AlC_2 by in-situ reaction of Ti-Al-C system / G. Lina, H. Ting, G. Zhaolong, Z. Xin, P. Deng, Z. Shengyin, C. Wenge, L. Shufeng // Advanced Powder Technology. - 2020. - №31. - P. 3533-3539.

64. Каченюк, М.Н. Получение композиционного материала на основе Ti_3SiC_2 методом механосинтеза / Вопросы материаловедения. - 2008. - Т.2. - №54. - С. 210-218.

65. Kachenyuk, M.N. Effect of mechanical activation on a mixture for synthesizing titanium silicon carbide / M.N. Kachenyuk, V.G. Gilev, A.A. Smetkin // Refractories and Industrial Ceramics. - 2018. - №59(3), P. 257-261.

66. Vadchenko, S.G. SHS of MAX Compounds in the Ti–Si–C System: Influence of Mechanical Activation / S.G. Vadchenko, A.E. Sytshev, D.Yu. Kovalev, A.S. Shchukin, A.F. Belikova // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2014. - №23(3). - P. 141–144.

67. Akhlaghi, M. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture / M. Akhlaghi, A. Tayebi, E. Salahi, M.S. Asl, G. Schmidt // Ceramics International. - 2018. - №44(8). - P. 9671-9678.

68. Lu, J.L. Characterization of Ti_3SiC_2 -coating on stainless steel bipolar plates in simulated proton exchange membrane fuel cell environments / J.L. Lu, N. Abbas, J.

Tanga, R. Hu, G.M. Zhu // *Electrochemistry Communications*. - 2019. - №105(106490). - P.1-5.

69. Шульпеков, А.М. Стеклокерамические покрытия на основе карбосилицида титана для пленочных электронагревателей / А.М. Шульпеков // *Молодой ученый*. - 2017. - №11(145). - С.118-121.

70. Rogachev, A.S. Combustion for material synthesis / A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // CRC Press, 2014. – 424 P.

71. Levashov, E.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / E.A. Levashov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, D.V. Shtansky // *International Materials Reviews*. - 2016. - №62(4). - P. 1-37.

72. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособ. / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов: Под научной редакцией В.Н. Анциферова // М.: Машиностроение–1, 2007. – 567 с.

73. Istomin, P. Fabrication of Ti_3SiC_2 -based ceramic matrix composites by a powder-free SHS technique / P. Istomin, A. Nadutkin, V. Grass // *Ceramics International*. - 2013. - №39. - P. 3663–3667.

74. Meng, F. Investigation of formation mechanism of Ti_3SiC_2 by self-propagating high-temperature synthesis / F. Meng, B. Liang, M. Wang // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. - 2013. - №41. - P. 152-161.

75. Лепаква, О.К. Синтез, фазовый состав, структура и прочностные свойства пористых материалов на основе соединения Ti_3SiC_2 / О.К. Лепаква, В.И. Итин, Е.Г. Астафурова, П.А. Еркаев, В.Д. Китлер, Н.И. Афанасьев // *Физическая мезомеханика*. - 2016. - №19(2). - С. 108-113.

76. Ковалев, Д.Ю. Фазообразование в системе Ti–Al–C при СВС / Д.Ю. Ковалев, О.А. Аверичев, М.А. Лугинина, П.М. Бажин // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. - 2017. - No. 4. - С. 11–18.

77. Прокопец, А.Д. Закономерности формирования структуры градиентных композиционных материалов на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 на титане / А.Д.

Прокопец, А.С. Константинов, А.П. Чижиков, П.М. Бажин, А.М. Столин // Неорганические материалы. - 2020. - №10. - С. 1145–1150.

78. Бажина, А.Д. Разработка металлокерамических слоистых композиционных материалов на основе моноборида титана и МАХ-фаз системы Ti-Al-C в условиях свободного СВС-сжатия: дис.....канд. техн. наук: 1.3.17 / Бажина Арина Дмитриевна. - Черноголовка, 2024. – 164 с.

79. Столин, А.М. Электродные материалы на основе МАХ-фазы системы Ti-Al-C / А.М. Столин, П.М. Бажин, О.А. Аверичев, М.И. Алымов, А.О. Гусев, Д.А. Симаков // Неорганические материалы. - 2016. - №10. - С. 1069–1072.

80. Бажин, П.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в условиях сдвигового высокотемпературного деформирования для получения композиционных материалов и изделий на основе тугоплавких соединений: дисс. ... доктора технических наук: 05.16.06 / Бажин Павел Михайлович. – Москва, 2019. - 380 с.

81. Zhenbin, G. Combustion synthesis of ternary carbide Ti_3AlC_2 in Ti-Al-C system / G. Zhenbin, C. Kexin, G. Junming, Zh. Heping, Jose'M.F. Ferreira // Journal of the European Ceramic Society. - 2003. - №23. – P. 567–574.

82. Hendaoui, A. SHS of high-purity MAX compounds in the Ti-Al-C system / A. Hendaoui, M. Andasmas, A. Amara, A. Benaldjia, P. Langlois, D. Vrel // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2008. - №17(2). - P. 129–135.

83. Sytshev, A.E. SHS of Graded Ti-Al-C Ceramics: Composition of Transition Layers / A.E. Sytshev, D. Vrel, O.D. Boyarchenko, S.G. Vadchenko, D.Yu. Kovalev, N.V. Sachkova // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2012. - №21(4). - P. 231-235.

84. Davydov, D.M. SHS of porous skeletons of Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2 MAX phases using different brands of starting powders / D.M. Davydov, A.P. Amosov, E.I. Latukhin, E.R. Umerov // AIP Conference Proceedings 2533. - 2022. - №020031. – P. 1-5.

85. Davydov, D.M. Synthesis of MAX-phase of titanium silicon carbide (Ti_3SiC_2) as a promising electric contact material by SHS pressing method / D.M. Davydov, A.P.

Amosov, E.I. Latukhin // *Applied Mechanics and Materials*. - 2015. - №792. - P. 596-601.

86. Колсанов, А.В. Определение биосовместимости и цитотоксичности пористых материалов на основе титана в эксперименте / А.В. Колсанов, А.Н. Николаенко, В.В. Иванов, С.А. Приходько, П.В. Платонов // *Наука и инновации в медицине*. - 2017. - №3(7). - С. 18-22.

87. Амосов, А.П. Применение процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов. Обзор / А.П. Амосов, Е.И. Латухин, Э.Р. Умеров // *Известия вузов. Цветная металлургия*. - 2021. - №27(6). - С. 52–75.

88. Самборук, А.Р. Применение пористых СВС-материалов в качестве фильтров / С.Ю. Гончарук, А.Р. Самборук // *Современные материалы, техника и технологии*. - 2018. - №2(17). – С. 34-42.

89. Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р. Способ получения керамико-металлических композиционных материалов: Пат. 2733524 (РФ). 2020.

90. Амосов, А.П. Исследование возможности получения длинномерных образцов МАХ-кермета Ti_3AlC_2-Al методом СВС с самопроизвольной инфильтрацией расплавом алюминия /А.П. Амосов, Е.И. Латухин, Э.Р. Умеров, Д.М. Давыдов // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. - 2022. - Т.16. - №3. - С.24–36.

91. Amosov, A.P. Preparation of Ti_3AlC_2-Al cermets by combined use of SHS of Ti_3AlC_2 porous skeleton and spontaneous infiltration with Al and Al-based melts / A.P. Amosov, E.I. Latukhin, E.R. Umerov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. - 2023. - №32. – P. 23–29.

92. Umerov, E.R. Preparation of $Ti_3SiC_2-Sn(Pb)$ cermet by SHS of Ti_3SiC_2 porous skeleton with subsequent spontaneous infiltration with Sn–Pb melt / E.R. Umerov, A.P. Amosov, E.I. Latukhin, P.E. Kichaev // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. - 2023. - №32. – P. 30–35.

93. Латухин, Е.И. Формирование структуры и состава кермета TiC/Al при самопроизвольной инфильтрации расплава алюминия в пористый горячий каркас

карбида титана, полученный методом СВС / Е.И. Латухин, Е.А. Амосов, Э.Р. Умеров, Д.М. Давыдов // Научно-технические технологии в машиностроении. - 2022. – №4(130). – С. 3-12.

94. Yukhvid, V.I. SHS-metallurgy: fundamental and applied research / V.I. Yukhvid // *Advanced Materials & Technologies*. - 2016. - №4. - P. 23-34.

95. Konovalikhin, S.V. Formation of nanolaminate structures in the Ti–Si–C system: a crystallochemical study / S.V. Konovalikhin, D.Yu. Kovalev, A.E. Sytschev, S.G. Vadchenko, A.S. Shchukin // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. - 2014. - №23(4). - P. 216-220.

96. Ковалев, Д.Ю. Динамическая рентгенография материалообразующих процессов горения: дисс. ...д-ра физ.-мат. наук: 01.04.17 / Ковалёв Дмитрий Юрьевич. – Черногловка, 2020. - 249 с.

97. Алымов, М.И. Карбидтитановый фильтр с градиентной структурой для фильтрации жидкостей и газов / М.И. Алымов, В.И. Уваров, В.С. Шустов // *Неорганические материалы*. - 2015. - №51(10). - С. 1066–1072.

98. Алымов, М.И. Синтез нанопористых керамических материалов для фильтрации жидкостей и газов методом технологического горения / М.И. Алымов, В.И. Уваров, Р.Д. Капустин, А.О. Кириллов, В.Э. Лорян // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. - 2020. - №2. - С. 55–63.

99. Пономарев, М.А. Синтез пористого композиционного материала при горении порошков титана, бора и гранул плакированного никелем алюминия / Пономарев М.А., Лорян В.Э. // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. - 2020. - №2. - С. 44–54.

100. Мазной, А.С. Энергоэффективные технологии синтеза газопроницаемых интерметаллидных изделий для устройств получения и преобразования энергии: дисс. ... доктора технических наук: 01.04.14 / Мазной Анатолий Сергеевич. – Томск, 2021. - 312 с.

101. Андреев, Г.Г. Разработка технологии изготовления СВС-фильтров из интерметаллидов никеля и алюминия / Г.Г. Андреев, О.Е. Пермяков, Т.И. Гузеева // *Вестник науки Сибири*. - 2011. - №1(1). – С. 84-90.

102. Канапинов, М.С. Металлокерамические проницаемые СВС-материалы на основе окалина легированной стали и ильменита для очистки отработавших газов дизелей / М.С. Канапинов, Г.М. Кашкаров, О.А. Лебедева, Т.В. Новоселова, Н.П. Тубалов, О.В. Яковлева // Новые огнеупоры. - 2019. - №5. - С.112-116.

103. Кокорев, О.В. Оценка клеточной популяции при культивировании с 2-D и 3-D конструкциями из пористо-проницаемых материалов на основе никелида титана / О.В. Кокорев, Г.Ц. Дамбаев, В.Э. Гюнтер, О.Ф. Сибирева // Материалы с памятью формы и новые технологии в медицине. – 2006. – С. 13-16.

104. Mohammad, H. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review / H. E. Mohammad, H. Mahdi, T. Majid, V.V. Sarit //Progress in Materials Science. - 2012. - №57. – P. 911–946.

105. Гюнтер, В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения / В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук, Т.Л. Чекалкин, В.В. Овчаренко, А.А. Клопотов, Г.Ц. Дамбаев, П.Г. Сысолятин, Н.Г. Фомичев, В.Н. Олесова, М.З. Миргазизов, А.В. Проскурин, Р.В. Зиганьшин, В.К. Поленичкин, А.Н. Матюнин, М.Ю. Фатюшин, Н.А. Молчанов, А.Н. Моногенов. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.

106. Andani, M.T. Metals for bone implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering / M.T. Andani, N.S. Moghaddam, C. Haberland, D. Dean, M.J. Miller, M. Elahinia // Acta Biomaterialia. - 2014. - №10. – P. 4058–4070.

107. Хлусов, И.А. Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей: учебное пособие / И.А. Хлусов, В.Ф. Пичугин, М.А. Рябцева. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2007. - 149 с

108. Ходоренко, В.Н. Биосовместимые пористые проницаемые материалы / В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук, В.Э. Гюнтер // Биосовместимые материалы и имплантаты с памятью формы. – 2001. – С. 9-14.

109. Байриков, И.М. Изучение биосовместимости СВС-материала на основе карбида титана со сквозной пористостью на культурах мезенхимальных стволовых клеток костного мозга человека / И.М. Байриков, А.П. Амосов, О.В. Тюмина, А.Ф.

Федотов, С.Е. Волчков, Е.И. Латухин, А.Е. Щербовских, К.С. Сметанин // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: Материалы Международной научно – практической конференции. Томск: Томский государственный университет. - 2010. - С. 6-13.

110. Andrianov, D.I. Development of porous composite self-propagating high-temperature ceramics of the Ti–B–C system / D.I. Andrianov, A.P. Amosov, A.R. Samboruk, D.M. Davydov, V.S. Ishchenko // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. - 2014. - №55 (5). - P. 485–488.

111. Андриянов, Д.И. Получение биосовместимых пористых материалов на основе моноборида титана методом СВС / Д.И. Андриянов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.Р. Самборук, И.М. Байриков, А.Е. Щербовских // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2011. – №4 (32). - С. 96-101.

112. Drnovšek, N. The properties of bioactive TiO₂ coatings on Ti-based implants / N. Drnovšek, K. Rade, R. Milačić, J. Štrancar, S. Novak // Surface & Coatings Technology. - 2012. - №209. – P. 177–183.

113. Сметкин, А.А. Микродуговое оксидирование титановых имплантатов, применяемых в медицине / А.А. Сметкин, М.К. Осипчук // Техника и технологии машиностроения. - 2016. – №38. - С. 320-324.

114. Wua, Y. Laser alloying of Ti–Si compound coating on Ti–6Al–4V alloy for the improvement of bioactivity / Y.Wua, A.H.Wanga, Z. Zhanga, R.R. Zhenga, H.B. Xia, Y.N. Wang // Applied Surface Science. - 2014. - №305. - P. 16–23.

115. Yong, D. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium–silicon–carbon system / D. Yong, J.C. Schuster // Journal of the American Ceramic Society. - 2000. - №83 (1). – P. 197–203.

116. Каченюк, М.Н. Формирование структуры и свойств керамических материалов на основе соединений титана, циркония, кремния при консолидации искровым плазменным спеканием: дисс. ... доктора технических наук: 2.6.5 / Каченюк Максим Николаевич. – Пермь, 2022. - 283 с.

117. Боровинская, И.П. Капиллярно пористые СВС-материалы для фильтрации жидкостей и газов / И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, В.И. Уваров // Наука – производству. - 2001. - №10 (48). - С. 28-32.

118. Латухин, Е.И. СВС заготовок пористого карбида титана для последующей инфильтрации расплавами / Е.И. Латухин, Э.Р. Умеров, А.Р. Луц // Заготовительные производства в машиностроении. - 2021. - №19 (7). - С. 322-330.

119. Бабичев, А.П. Физические величины: справочник/ А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

120. Chun-Liang, Y. Effects of TiC, Si, and Al on combustion synthesis of $Ti_3SiC_2/TiC/Ti_5Si_3$ composites / Y. Chun-Liang, L. Kuan-Ling // Materials. - 2023. - №16 (6142). – P. 1-14.

121. El Saeed, M.A. Optimization of the Ti_3SiC_2 MAX phase synthesis / M.A. El Saeed, F.A. Deorsola, R.M. Rashad // International Journal of Refractory Metals. - 2012. - №35. – P. 127–131.

122. Shi-Bo, L. In situ synthesis of Ti_3SiC_2/SiC composite by displacement reaction of Si and TiC / Li Shi-Bo, X. Jian-Xin, Z. Li-Tong, C. Lai-Fei // Materials Science and Engineering. - 2004. - №381. – P. 51–56.

123. Amosov, A.P. The influence of gas atmosphere composition on formation of surface films in self-propagating high-temperature synthesis of porous Ti_3SiC_2 / A.P. Amosov, E.I. Latukhin, D.M. Davydov // Modern Applied Science. - 2015. - №9 (3). – P. 17-24.

124. Давыдов, Д.М. Особенности состава и микроструктуры пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 , получаемых методом СВС на воздухе и в защитной оболочке из песка / Д.М. Давыдов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, Э.Р. Умеров, В.А. Новиков // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. - 2023. - №4(46). – P. 88-97.

125. Chun-Cheng, Z. Synthesis of Ti_3AlC_2 by SHS and thermodynamic calculation based on first principles / Z. Chun-Cheng, Z. Jia, Wu Hua, L. Hong // The Nonferrous

Metals Society of China and Springer-Verlag Berlin Heidelberg. - 2014. - №34. – P. 107-110.

126. Барабаш, С.В. Влияние фракционного состава СВС шихты на структуру TiC / С.В. Барабаш, Е.И. Латухин, Э.Р. Умеров // Современные материалы, техника и технологии. - 2020. - №5 (32). - С. 12-16.

127. Умеров, Э.Р. Инфильтрация расплава алюминия в пористый Ti₃AlC₂ после его синтеза / Умеров Э.Р., Латухин Е.И., Марков Ю.М. // Современные материалы, техника и технологии. - 2020. - №5 (32). - С. 106-114.

128. Pazniak, A. Dense Ti₃AlC₂ based materials obtained by SHS-extrusion and compression method / A. Pazniak, P. Bazhin, I. Shchetinin, E. Kolesnikov, A. Prokopets, N. Shplis, A. Stolin, D. Kuznetsov // Ceramics International. - 2019. - №45 (2). – P. 2020-2027.

129. Stolin, A.M. Hot Forging of MAX Compounds SHS-Produced in the Ti–Al–C System / A.M. Stolin, D. Vrel, S.N. Galyshev, A. Hendaoui, P.M. Bazhin, A.E. Sytshev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2009. - №18 (3). - P. 194–199.

130. Yang, J. Reactive synthesis for porous Ti₃AlC₂ ceramics through TiH₂, Al and graphite powders / J. Yang, C. Liao, J. Wang, Y. Jiang, Y. He // Ceramics International. - 2014. - №40. – P. 6739–6745.

131. Zhao, Z. Preparation of Ti₃AlC₂ bulk ceramic via aqueous gelcasting followed by Al-rich pressureless sintering / Z. Zhao, X. Li, X. Zeng, X. Zhang, Q. Yan // Journal of the European Ceramic Society. - 2020. - №8. – P. 2878-2886.

132. Song, I. Investigation of Ti₃AlC₂ in the in situ TiC–Al composite prepared by the exothermic reaction process in liquid aluminum / I. Song, Do Kyung Kim, Y. Hahn, H. Kim // Materials Letters. - 2004. - №58. – P. 593-597.

133. Huang, X. Electron irradiation mechanism of Ti₃AlC₂ material by in situ observation / X. Huang, Y. Feng, J. Ge, X. Meng, Y. Wang, L. Li, Z. Li, M. Ding, Materials Letters. - 2019. - №262. – P. 127061.

134. Xue-wen, X. High-temperature oxidation behavior of Ti_3AlC_2 in air / X. Xue-wen, L. Yang-xian, Z. Jiao-qun, M. Bing-chu // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. - 2006. - №16. - P. 869-873.

135. Давыдов, Д.М. Сравнительный анализ методик оценки пористости СВС каркасов / Д.М. Давыдов, Э.Р. Умеров, Е.И. Латухин // Современные материалы, техника и технологии. – 2021. -№6(39). – С. 24-31.

136. Ward, J. Corrosion performance of Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and Cr_2AlC MAX phases in simulated primary water conditions / J. Ward, D. Bowden, E. Prestata, S. Holdsworth, D. Stewart, M.W. Barsoum, M. Preuss, P. Frankel // Corrosion Science. - 2018. - №139. – P. 444-453.

137. Istomin, P. Corrosion of Ti_3SiC_2 ceramics in a high-temperature CO environment / P. Istomin, E. Istomina, A. Nadutkin, V. Grass // Materials Letters. - 2020. - №259. – P. 126763.

138. Умеров, Э.Р. Получение керметов с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических каркасов TiC , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и последующей самопроизвольной инфильтрации расплавами металлов Al, Sn, Cu: дисс. ... канд. технических наук: 2.6.17 / Умеров Эмиль Ринатович. – Самара, 2023. - 186 с.



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)



УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор-
проректор по научной работе
Самарского государственного
технического университета,
д.т.н., профессор
М.В. Ненашев
2024 года

АКТ

использования результатов диссертационной работы
Давыдова Дениса Михайловича в научно-исследовательской деятельности

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Давыдова Дениса Михайловича «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пористых МАХ – фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 при горении на воздухе и в песке» на соискание ученой степени кандидата технических наук были использованы в научно-исследовательской деятельности кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МППМН), Центра литейных технологий (ЦЛТ) факультета машиностроения, металлургии и транспорта (ФММТ) и лаборатории «Цифровые двойники материалов и технологических процессов их обработки» инженерно-технологического факультета (ИТФ) ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Опытные образцы пористых каркасов МАХ – фазы Ti_3SiC_2 , полученные Давыдовым Д.М на кафедре МППМН методом СВС на воздухе в засыпке из песка, были переданы в лабораторию культур клеток «Института экспериментальной медицины и биотехнологий» ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет» для проведения исследования по биосовместимости к мезинхимальным стромальным клеткам костного мозга. В результате исследований сделан вывод об абсолютной индифферентности пористых каркасов МАХ – фазы Ti_3SiC_2 со сквозной пористостью, отсутствие их токсичности к культурам мезенхимальных мультипотентных стволовых клеток дермальных фибробластов человека, выращенных из биоптатов кожи, хороших адгезивных свойствах клеток к поверхности материала и их пролиферативной активности. В ходе проведенного эксперимента не были обнаружены признаки какого либо негативного воздействия карбосилицида титана на живые клетки. Морфология клеток, скорость пролиферации, плотность межклеточных контактов оставалась аналогичной клеткам в контрольной группе. Результаты проведенных исследований по биосовместимости к стволовым клеткам, наряду с результатами исследований прочности при сжатии, сравнимой с прочностью костного каркаса, позволили рекомендовать синтезированный пористый карбосилицид титана к

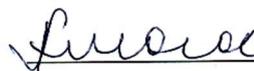
внедрению в клиническую практику в качестве альтернативного материала для изготовления имплантов.

Полученные Давыдовым Д.М. результаты по применению метода СВС на открытом воздухе для синтеза пористых керамических каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 с последующей самопроизвольной инфильтрацией расплавами металлов были использованы в Центре литейных технологий для получения литых образцов керамико-металлических композиционных материалов (керметов) Ti_3SiC_2-Sn , $Ti_3SiC_2-(Cu-10\%Si)$ и $Ti_3AlC_2-(Al-12\%Si)$, которые показали повышенные механические и трибологические свойства по сравнению с аналогичными свойствами матричных сплавов.

Результаты диссертационной работы Давыдова Д.М. были получены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (тема № АААА-А12-2110800012-0 «Исследование закономерностей формирования структуры и свойств материалов при производстве, переработке и эксплуатации изделий, в том числе двойного назначения») и использованы в научно-исследовательской деятельности лаборатории «Цифровые двойники материалов и технологических процессов их обработки» при разработке технологического процесса СВС пористых каркасов МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 и каркасных композиционных керамико-металлических материалов на их основе двойного назначения.

Заведующий кафедрой

«Металловедение, порошковая металлургия,
наноматериалы», д.ф.-м.н., профессор

 А.П. Амосов

Руководитель Центра литейных технологий,
декан ФММТ, д.т.н., профессор

 К.В. Никитин

Руководитель лаборатории «Цифровые
двойники материалов и технологических
процессов их обработки» ИТФ,
к.т.н., доцент

 О.С. Рахманин



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе
Самарского государственного
технического университета,
д.п.н., профессор
О.В. Юсупова
2024 года



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы
Давыдова Дениса Михайловича в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что Давыдовым Денисом Михайловичем было произведено внедрение результатов диссертационной работы «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пористых МАХ – фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 при горении на воздухе и в песке» на соискание ученой степени кандидата технических наук в учебный процесс на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» факультета машиностроения, металлургии и транспорта ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Материалы диссертации были использованы при подготовке бакалавров по направлению 22.03.01 – Металловедение и технологии материалов (профиль «Металловедение и технология новых материалов») и магистров по направлению 22.04.01 – Металловедение и технологии материалов (магистерская программа «Технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошковых и композиционных наноматериалов и нанопокровов»). Полученные экспериментальные данные и методики, разработанные в диссертации, вошли в лекции и лабораторные работы по дисциплинам «Процессы получения наноматериалов», «Свойства и применение наноматериалов» и «Теория, технология и материалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», а также были использованы при подготовке курсовых проектов и выпускных квалификационных работ бакалавров и магистрантов.

Декан факультета машиностроения, металлургии
и транспорта СамГТУ, д.т.н., профессор

К. В. Никитин

Заведующий кафедрой
«Металловедение, порошковая металлургия,
наноматериалы», д.ф.-м.н., профессор

А. П. Амосов



ООО «Научно-производственный центр «Самара»
 Юридический адрес: Россия, 443001, г. Самара, ул. Ульяновская/Ярмарочная, д. 52/55
 Фактический/почтовый адрес: Россия, 443022, г. Самара, Гаражный проезд, д. 3, лит. Е
 +7 (846) 932-03-23
 office@npcsamara.ru

УТВЕРЖДАЮ
 Управляющий
 ООО «НПЦ «Самара»
 Максимук А.В.
 «26» августа 2024 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Д.М. Давыдова «САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ МАХ – ФАЗ Ti_3SiC_2 И Ti_3AlC_2 ПРИ ГОРЕНИИ НА ВОЗДУХЕ И В ПЕСКЕ»

Настоящим актом подтверждается, что в период 22-30 мая 2024 г. в ООО НПЦ Самара были проведены испытания коррозионных (выдержка к CO_2 коррозии) и механических свойств (прочность при сжатии, микротвердость по Виккерсу) образцов пористых мах – фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 , изготовленных в рамках диссертационной работы Давыдова Дениса Михайловича «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пористых МАХ – фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 при горении на воздухе и в песке». Высокая прочность при сжатии и хорошая сопротивляемость CO_2 - коррозии представленных образцов показали их соответствие заявленным повышенным механическим и коррозионным свойствам, и они рекомендованы к практическому применению в качестве легких и износостойких фильтрующих элементов в оснащении нефтепромышленного оборудования с облегченным весом, работающим с абразивными средами.

Директор по науке, к.т.н.

П.Е. Юдин

Начальник аналитического отдела, к.ф.-м.н.

С.С. Петров

Инженер испытательной лаборатории 1 кат, к.т.н.

М.В. Богатов