

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

БАЖИНА АРИНА ДМИТРИЕВНА

РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОНОБОРИДА
ТИТАНА И МАХ-ФАЗ СИСТЕМЫ TI-AL-C В УСЛОВИЯХ СВОБОДНОГО
СВС-СЖАТИЯ

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Столин А.М.

Черноголовка – 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА И МАХ-ФАЗ СИСТЕМЫ Ti-AL-C И ИХ СВОЙСТВА	14
1.1 Слоистые композиционные материалы, их свойства, виды и компоненты	14
1.1.1 Материалы на основе TiB/Ti.....	16
1.1.2 Материалы на основе TiB/TiAl/Ti	17
1.1.3. Материалы на основе МАХ-фаз.....	19
1.2 Методы получения слоистых композиционных материалов	24
1.2.1 Основные методы получения макрослоев	24
1.2.2 Методы получения компактов	29
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	42
2.1. Объекты исследований.....	42
2.2. Методика приготовления шихтовой смеси	43
2.3. Методика холодного одностороннего прессования	44
2.4 Методика определения характеристик горения.....	44
2.5 Метод свободного СВС-сжатия.....	46
2.6 Методика рентгенографического анализа.....	48
2.7 Методика сканирующей электронной микроскопии	48
2.8 Методика определения плотности	49
2.9 Методика измерения предела прочности при изгибе	50
2.10 Методики измерения механических характеристик	50

2.11	Методика определения коэффициента интенсивности напряжений.....	52
2.12	Методика трибологических испытаний.....	53
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiB/Ti.....		
54		
3.1.	Изучение температурных профилей, возникающих при горении и последующем деформировании, в условиях свободного СВС-сжатия.....	54
3.2.	Особенности формирования, строения и физико–механические характеристики СКМ TiB/Ti	58
3.2.1	СКМ на подложке из порошкового титана	58
3.2.2	СКМ на VT1-0	70
3.2.3	СКМ на сплаве VT6	76
3.4	Выводы по главе.....	89
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОНОБОРИДА ТИТАНА С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ Ti-Al		
91		
4.1.	Температурные профили, возникающие при горении и последующем деформировании составов Ti-B/Ti-Al в условиях свободного СВС-сжатия ...	91
4.2.	Особенности строения СКМ на основе TiB/Ti _x Al/ α -Ti (где x=1, 1.5, 3)...	93
4.3.	Механические характеристики СКМ на основе TiB/TiAl/Ti.....	101
4.4	Выводы по главе.....	107
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ СИСТЕМЫ Ti-Al-C НА ТИТАНОВОЙ ОСНОВЕ		
109		
5.1	Температурные профили, возникающие при горении и последующем деформировании составов 3Ti-1Al-2C и 2Ti-1,5Al-1C в условиях свободного СВС-сжатия	109

5.2. Влияние технологических параметров свободного СВС-сжатия на структуру и свойства СКМ составов $3\text{Ti}-1\text{Al}-2\text{C}$ и $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$	113
5.3 Особенности строения СКМ на основе МАХ-фазы состава $3\text{Ti}-1\text{Al}-2\text{C}$ и $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$ при использовании титанового слоя в виде исходного порошка	124
5.4 Закономерности формирования градиентной структуры СКМ на основе МАХ-фазы состава $3\text{Ti}-1\text{Al}-2\text{C}$	127
5.5 Выводы по главе.....	134
Общие результаты и выводы по работе.....	137
Список использованных источников	139
ПРИЛОЖЕНИЕ	163

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время, композиционные материалы на основе боридов титана и МАХ-фаз вызывают к себе значительное внимание. Бориды титана обладают высокой прочностью и модулем упругости в сравнении со стальными и никелевыми сплавами при значительно меньшей плотности. Материалы на основе МАХ-фазы обладают свойствами и металлов, и керамики, такие как малая плотность, легко обрабатываются механическими методами, способны выдерживать циклические нагрузки при температурах до 1000 °С, что превосходит показатели многих жаропрочных материалов, включая никелевые сплавы и интерметаллиды. Однако, с каждым годом повышаются требования к физико-механическим и эксплуатационным свойствам композиционных материалов, вследствие их работы в более тяжелых и нагруженных условиях. Одним из перспективных направлений в улучшении свойств композитов является создание уникального дизайна слоистого композиционного материала (СКМ), который состоит из чередующихся слоев металла и керамики. Для СКМ существенное влияние оказывают границы раздела между слоями, которые способствуют разветвлению трещин и их перезарождению в каждом новом слое. Это приводит к увеличению трещиностойкости и усталостных свойств по сравнению с монолитными материалами. Более того, создание нового дизайна СКМ может обеспечить уникальное сочетание механических и эксплуатационных характеристик, которое также не характерно для монолитных материалов. Использование новых технологий и подходов в создании СКМ позволит повысить их физико-механические свойства, расширить их функциональные возможности и области применения. Разработка и изучение слоистых композиционных материалов является актуальной областью исследований, в которой участвуют известные институты и организации: ВИАМ, НИТУ “МИСиС”, ИСМАН, ИПСМ РАН, НГТУ, ИФПМ СО РАН, ИМЕТ РАН и др.

Наиболее перспективные и эффективные методы получения СКМ – это те, которые сочетают в себе получение макрослоев и их консолидацию при высокой температуре в едином цикле. К ним относятся горячее прессование, электроискровое плазменное спекание (внешний источник тепла) и методы, разработанные в лаборатории пластического деформирования материалов (ИСМАН): СВС-экструзия, СВС-штамповка и свободное СВС-сжатие (внутренний источник тепла). В 1992 году, Бучацкий Л.М и Столин А.М. назвали реосинтезом (от греческого «rheo» – течь) процесс СВС со сдвиговым деформированием. Уникальность реосинтеза в том, что формование изделий происходит с использованием твердофазных процессов. Даже когда температура горения ниже температуры плавления исходных компонентов или продуктов химической реакции, материал сохраняет способность к формованию. Разработанные технологические процессы производства изделий являются разновидностью процессов in-situ и относятся к прямым методам получения, поскольку они позволяют получить компактные композиционные материалы на основе тугоплавких неорганических соединений и изделия из данных материалов в одну стадию на одном оборудовании, не разделяя данные процессы в пространстве и времени. Прикладной интерес к этим методам обусловлен прежде всего тем, что с их помощью можно получить за десятки секунд компактные композиционные материалы на основе тугоплавких неорганических соединений и изделия из этих материалов. Результаты исследования не только указанного процесса, но и его продуктов, показывают многообещающие перспективы для дальнейшего развития упомянутых выше направлений исследований в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Таким образом, давление со сдвигом может рассматриваться как основа для создания методики экспериментального исследования упомянутых процессов СВС, которые до настоящего времени оставались малоизученными, способствуя тем самым развитию данной научной области.

Для расширения возможностей метода свободного СВС-сжатия и увеличения класса получаемых материалов и изделий необходимо проведение систематических исследований процессов фазо- и структурообразования в условиях данного метода. Создание новой технологии получения СКМ в одну технологическую стадию с улучшенными физико-механическими свойствами является перспективным направлением для получения новых материалов, увеличения ресурса и надежности деталей и механизмов, а также снижения себестоимости их изготовления. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что проведение исследований, направленных на изучение высокотемпературных сдвиговых деформаций продуктов горения в условиях свободного СВС-сжатия, является актуальным направлением научных исследований.

Актуальность работы подтверждается выполнением следующих проектов: РФФ № 18–79–10254, РФФИ № 17–48–500553_р_а, МК–3213.2017.8, УМНИК – 2018 (б) договор №14038ГУ/2019, СП–1307.2021.1.

Целью настоящей работы является установление закономерностей фазо- и структурообразования при формировании металлокерамических слоистых композиционных материалов на основе моноборида титана и МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC в условиях свободного СВС-сжатия, изучение влияния состава исходных шихтовых заготовок и технологических параметров процесса на структуру и свойства разрабатываемых композитов.

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

1. Изучить температурные профили, возникающие при горении и последующем деформировании материалов на основе TiB – (20–40) масс. % Ti, МАХ-фаз составов $3Ti-1Al-2C$ и $2Ti-1,5Al-1C$, а также материалов на основе моноборида титана с промежуточным интерметаллидным слоем Ti_xAl (где $x=1, 1.5, 3$), расположенных на титановых подложках (BT1-0, BT6), в условиях свободного СВС-сжатия.

2. Установить закономерности формирования структуры и фазового состава СКМ на основе TiB – (20–40) масс. % Ti на титановых подложках (BT1-

0, ВТ6) и изучить их физико-механические и трибологические характеристики в зависимости от исходного состава шихтовых заготовок и технологических параметров свободного СВС-сжатия, а также от наличия промежуточных интерметаллидных слоев на основе Ti_xAl (где $x=1, 1.5, 3$).

3. Разработать и получить слоистые композиционные материалы на основе МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC на титановых подложках (ВТ1-0, ВТ6), изучить влияние технологических параметров свободного СВС-сжатия на их структуру и свойства.

Научная новизна работы

Выявлен характер температурных профилей, возникающих при горении и последующем деформировании в условиях свободного СВС-сжатия, на основе термопарных измерений для составов $TiB - (20-40)$ масс. % Ti , в том числе с промежуточным интерметаллидным слоем Ti_xAl (где $x=1, 1.5, 3$), МАХ-фаз составов $3Ti-1Al-2C$ и $2Ti-1,5Al-1C$, расположенных на титановых подложках (ВТ1-0, ВТ6).

Впервые изучены закономерности влияния состава металллокерамических слоев и технологических параметров свободного СВС-сжатия на фазовый состав, структуру, физико-механические и трибологические свойства слоистых металллокерамических композиционных материалов на основе моноборида титана составов $TiB - (20-40)$ масс. % Ti , в том числе с промежуточным интерметаллидным слоем Ti_xAl (где $x=1, 1.5, 3$), МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC при использовании компактных титановых подложек (ВТ1-0, ВТ6), а также при использовании исходного слоя титана в виде порошка.

Установлена возможность использования свободного СВС-сжатия в качестве нового способа получения слоистых композиционных материалов на основе МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC на титановой подложке (ВТ1-0, ВТ6). Выявлено, что при горении и высокотемпературном сдвиговом деформировании, путем изменения состава шихты и условий синтеза, возможно получать СКМ с МАХ-фазами с заданными стехиометрией Ti_2AlC и

Ti_3AlC_2 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 (Ti_2AlC и Ti_3AlC_2) 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.

Практическая значимость работы

1. Разработаны новые способы получения слоистых металлокерамических композиционных материалов (патент РФ на изобретение № 2754419 от 02.09.2021 г.) и градиентных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C (патент РФ на изобретение № 2786628 от 22.12.2022 г.).

2. Разработаны технологические процессы для получения металлокерамических слоистых композиционных материалов методом свободного СВС-сжатия, получены опытные партии СКМ заданного размера и структуры на основе TiB – (20-40) масс.% Ti, в том числе с промежуточным интерметаллидным слоем Ti_xAl (где $x=1, 1.5, 3$), МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC на титановых подложках (BT1-0, BT6) габаритами от 10x10x2 до 65x110x(6–10) мм.

3. Установлена взаимосвязь между исходным составом каждого слоя и технологическими режимами свободного СВС-сжатия со структурно-фазовым состоянием и свойствами разработанных СКМ на основе моноборида титана составов TiB – (20–40) масс. % Ti, в том числе с промежуточным интерметаллидным слоем Ti_xAl (где $x=1, 1.5, 3$), МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC .

4. Изучена закономерность влияния пропорции толщины слоев на предел прочности при трехточечном изгибе полученных СКМ на основе TiB/Ti. Установлено, что, начиная с отношения высоты титанового слоя к общей высоте СКМ равной 0,17, предел прочности полученных СКМ превышает прочность монолитного материала TiB/Ti. Максимальное повышение

прочности полученных СКМ по сравнению с монолитными составило до 1,5 раза для соотношения высот равного 0,51.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальных измерений в условиях свободного СВС-сжатия температурных профилей, возникающих при горении и последующем деформировании, в каждом изучаемом слое слоистого композиционного материала, а также на границе с титановой подложкой в зависимости от относительной плотности каждого слоя и времени задержки перед приложением давления, для составов TiB – (20–40) масс. % Ti, МАХ-фаз составов 3Ti-1Al-2C и 2Ti-1,5Al-1C, материалов на основе моноборида титана с промежуточным интерметаллидным слоем Ti_xAl (где $x=1, 1.5, 3$).

2. Результаты исследований в условиях свободного СВС-сжатия процессов фазо- и структурообразования слоистых композиционных материалов на основе TiB – (20–40) масс.% Ti, в том числе с промежуточным интерметаллидным слоем Ti_xAl (где $x=1, 1.5, 3$), и МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , расположенных на титановых подложках (BT1-0, BT6), а также при использовании исходного слоя титана в виде порошка.

3. Экспериментальные результаты исследования влияния исходного состава и технологических параметров свободного СВС-сжатия на структуру и свойства слоистых композиционных материалов на основе составов TiB – (20–40) масс.% Ti, в том числе с промежуточным интерметаллидным слоем Ti_xAl (где $x=1, 1.5, 3$), МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , расположенных на титановых подложках (BT1-0, BT6).

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите:

Диссертационная работа Бажиной А.Д. «Разработка металлокерамических слоистых композиционных материалов на основе моноборида титана и МАХ-фаз системы Ti-Al-C в условиях свободного СВС-сжатия» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» –

формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертационной работе рассматривается сочетание процессов горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и высокотемпературного сдвигового деформирования материалов, их влияние на процессы фазо- и структурообразования слоистых композиционных материалов, характер взаимодействия металлокерамических и интерметаллидных слоев между собой и в зоне контакта с титановыми подложками (BT1-0, BT6) – областям исследования паспорта специальности, в частности:

пункт 1 «Поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях ... в условиях статического и динамического сжатия...»;

пункт 4 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения...», «связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками горения...», «...макрокинетика процессов горения...»;

пункт 5 «взаимодействие волн горения и взрывчатого превращения со средой, объектами и веществами», «...явления, порождаемые горением...», «процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для производства энергии, работы, получения веществ и продуктов», «управление процессами горения...».

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: IX и XI междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», 2018 – 2020 гг., г. Москва; XVI – Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодого ученого имени академика А.Г. Мержанова, 2018 – 2019 гг., г. Черноголовка; XV и XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2018 – 2021 гг., г. Москва; XXIX Симпозиум по

реологии и II школа молодых ученых «Реология и переработка полимеров», 23–29 сентября 2018 г., г. Тверь; X и XIII Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», 2018 – 2021 гг., г. Тамбов; Молодежные научно-инновационные проекты Московской области: тезисы Тринадцатой научно-практической конференции, 27–28 ноября 2018 г., г. Москва – г.о. Черноголовка; Международный молодежный научный форум «Ломоносов», 2020 – 2023 гг., г. Москва; III Международная научно-практическая конференция «Физика конденсированного состояния и ее приложения», 9 – 12 сентября 2020 г., г. Стерлитамак; XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 06–09 апреля 2021 г., г. Москва; XVIII Международная конференция Огнеупорщиков и металлургов, 20–21 мая 2021 г., г. Москва; Международная научная конференция "Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии", 29 ноября – 3 декабря 2021 г., г. Черноголовка; Четвертая Международная научная конференция «Наука будущего» и шестой Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего-наука молодых», 17 – 20 ноября 2021 г., г. Москва; XVI Минский международный форум по тепло- и массообмену, 16–19 мая 2022 г., г. Минск; IV International Conference and School "Advanced High Entropy Materials", 26–30 September 2022, Chernogolovka; XIII Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», 27–28 октября 2022 г., г. Черноголовка; XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", 17 – 20 октября 2023 года, г. Москва; XIV Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», 27 – 28 ноября 2023 г., г. Черноголовка; XV Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», 30 ноября – 01 декабря 2023 г., г. Тамбов.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 35 печатных работ, в том числе 11 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus (в т.ч. Q1), 24 тезиса в сборниках трудов перечисленных выше конференций, получено 2 патента РФ.

Личный вклад автора

Автор лично изучил литературные данные по проблеме исследования, провел их анализ, принял участие в постановке цели и задачи диссертационного исследования. Автором были проведены обширные экспериментальные исследования, количественный и качественный анализ полученных данных, на основе которых обобщены и сделаны соответствующие выводы. В подготовке публикаций и патентов принимал основное участие сам автор, им лично были представлены полученные результаты на научно-практических конференциях.

Обоснование и достоверность

Достоверность экспериментальных результатов и выводов подтверждается использованием современных аттестованных методов и методик при исследовании фазового состава, структуры, физико-механических и трибологических свойств полученных металлокерамических слоистых композиционных материалов, а также подтверждается физически обоснованными экспериментальными результатами. Полученные научные результаты проведенных экспериментов хорошо воспроизводимы, согласуются с теоретическими данными, сопоставимы с научными результатами других исследователей.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы, список использованных источников и приложение. Общий объем работы составляет 164 страницы, включая 123 рисунка, 18 таблиц и библиографию из 198 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА И МАХ-ФАЗ СИСТЕМЫ Ti-Al-C И ИХ СВОЙСТВА

1.1 Слоистые композиционные материалы, свойства, виды и компоненты

Слоистые композиционные материалы (СКМ) – это материалы, состоящие из нескольких чередующихся слоев различных материалов, которые обладают уникальным набором свойств и находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря тому, что они превосходят по своим характеристикам традиционные металлы, сплавы и керамические материалы. Для СКМ характерны такие свойства как высокая твердость и механическая прочность, химическая и термическая стабильность. Такие материалы способны работать в условиях воздействия интенсивных термических и механических напряжений [1–4], ударных нагрузок [5] благодаря своей высокой прочности [6], ударной вязкости [7], износостойкости [8], высокому сопротивлению усталостным нагрузкам [9], высокотемпературной ползучести [10] и термоудару [11]. СКМ также обладают повышенными магнитными [12], трибологическими [13] и радиопрозрачными свойствами [14], а также способностью экранировать электромагнитные излучения [15].

СКМ разделяются на две категории: многослойные композиты со слабыми интерфейсами и композиты с сильными интерфейсами. В первой группе тонкие слои, которые обычно преднамеренно имеют определенную пористость и низкую прочность, вставляются между плотными и прочными слоями основного компонента композита. Более слабые слои вызывают отклонение распространяющихся трещин, либо из-за прогиба, либо из-за расслоения границы раздела, что приводит к высокой вязкости и значениям разрушения из-за большого количества энергии, выделяющейся в трещине. Во втором случае различия в тепловых и механических характеристиках между

двумя керамическими материалами используются для создания остаточных сжимающих и растягивающих напряжений в чередующихся слоях. Высокие остаточные сжимающие напряжения, расположенные в тонких слоях, также способствуют отклонению распространяющейся трещины. Отклонения трещин и бифуркационные явления могут быть связаны и являются основными механизмами повышения вязкости в этом типе композита [16].

Свойства композитов могут ухудшиться из-за взаимодействия на границе между слоями, поэтому для достижения оптимальных свойств необходимо ограничить межфазное взаимодействие [17]. При создании композита важно обеспечить механическую совместимость компонентов, чтобы достичь прочности связи и передачи напряжений через границу [17]. По структурному признаку СКМ можно разделить на анизотропные (рисунок 1) и квазиизотропные (рисунок 2). В анизотропном СКМ чередующиеся слои могут состоять из одного материала (химический состав слоев – одинаков) или разных (химический состав слоев – разный) [18–20]. В первом случае связь между слоями обеспечивается диффузией атомов одного вещества через границу раздела, а во втором – образованием новых соединений по границе их раздела [16].

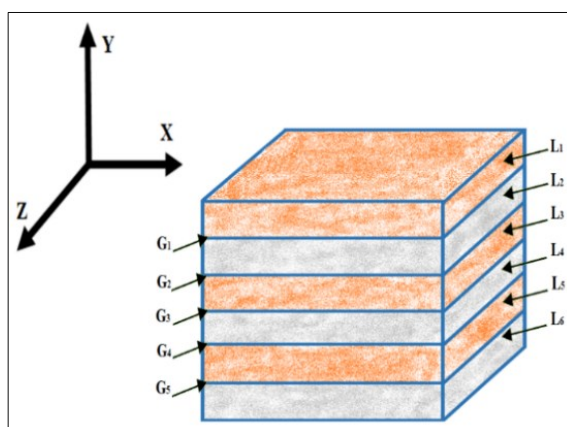


Рисунок 1 – Схематическое представление анизотропной слоистой структуры

Квазиизотропный СКМ состоит из хаотично ориентированных слоистых ячеек [21, 22], свойства которых в разных направлениях различны, но в объеме всего материала свойства в направлении этих осей одинаковы [16].

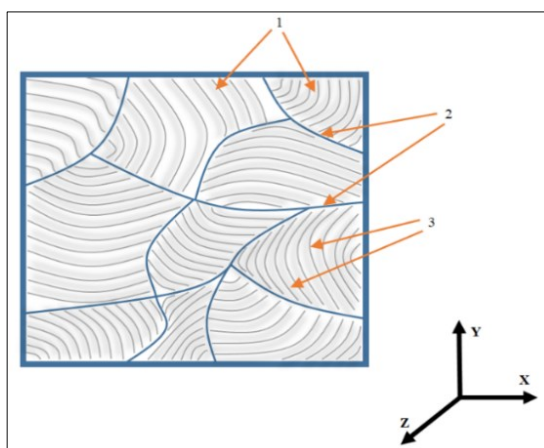


Рисунок 2 – Схематическое представление слоистого композиционного материала с квазиизотропной структурой, где 1– хаотично ориентированные слоистые ячейки; 2 – границы раздела между ячейками; 3 – границы раздела внутри ячейки

По функциональному назначению СКМ подразделяются на коррозионно–устойчивые, антифрикционные, электрохимические, инструментальные и износостойкие, биметаллы [16]. СКМ позволяют повысить надежность, долговечность и сократить расход стали, цветных металлов и снизить энергозатраты, что позволяет их применять в строительстве, автомобилестроении, авиации, приборостроении и других отраслях [17, 23, 24].

1.1.1 Материалы на основе TiB/Ti

Композиты с титановой матрицей широко применяются в аэрокосмической, автомобильной, оборонной, биомедицинской промышленности благодаря уникальному сочетанию низкой плотности и высокой удельной прочности [25, 26]. Однако, присущие титану характеристики, т.е. низкая твердость, низкий модуль упругости и худшая износостойкость, ограничивают применение компонентов из титана в жестких условиях износа, когда основной проблемой является разрушение поверхности, вызванное адгезионным износом [27]. Чтобы преодолеть связанные с этим ограничения используют армирующие фазы [28]. Композиты с титановой матрицей, армированные жесткой керамикой (например, TiB, TiN, TiC, SiC и т.д.) [29], обладают не только лучшими механическими свойствами, но и

превосходными трибологическими характеристиками по сравнению с монолитным сплавом Ti [30, 31]. Моноборид титана (TiB) – одна из наиболее часто используемых добавок для титановой матрицы с целью улучшения механических и трибологических свойств [25]. Во-первых, TiB является стабильной фазой, поскольку промежуточной фазы между TiB и титаном (Ti) нет. Во-вторых, металлургическая связь между TiB и Ti обеспечивается процессом in-situ [29]. В-третьих, благодаря термодинамической и химической стабильности Ti и TiB, а также близким показателям плотности ($4,5 \text{ г/см}^3$ для Ti и $4,56 \text{ г/см}^3$ для TiB) и коэффициента теплового расширения ($8,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для Ti и $7,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для TiB) [25], что приводит к минимизированию термических напряжений на их границах раздела [29]. В-четвертых, при армировании композитов с титановой матрицей моноборидом титана, наблюдается отсутствие образования ложной межфазной фазы и возникает способность сохранять защитный трибооксидный слой, образующийся при высоких температурах [32].

Композиционный материал TiB/Ti обладает особыми свойствами, включая низкую плотность, высокую удельную прочность и хорошую коррозионную стойкость, что делает его многообещающим материалом для широкого спектра применений в промышленности. Эти механические свойства для TiB/Ti достигаются за счет эффективной несущей способности TiB, благодаря улучшенным интерфейсам TiB/Ti и высокому соотношению сторон TiB. Было обнаружено, что прочность на растяжение и модуль Юнга TiB/Ti увеличиваются с увеличением межфазной связи, но в то же время снижается вязкость разрушения [33]. Повышение прочности межфазного соединения требует дальнейшего изучения для достижения желаемых механических свойств TiB/Ti для различных применений [33, 34].

1.1.2 Материалы на основе TiB/TiAl/Ti

Алюминид титана TiAl широко применяется в качестве потенциального высокотемпературного конструкционного материала: лопатки турбин, клапаны двигателей, роторы турбокомпрессоров и двигатели автомобилей.

Использование данного материала обусловлено его свойствами: низкая плотность, высокая твердость, высокий модуль упругости, значительная жаростойкость, высокая температура плавления, хорошая термоустойчивость и отличная устойчивость к окислению [35, 36]. Тем не менее, хорошо известно, что низкая пластичность при комнатной температуре, хрупкость и недостаточная прочность при повышенной температуре ограничивают их потенциальное применение [37]. За последние десятилетия были предприняты значительные усилия для улучшения их комплексных механических свойств за счет термической обработки, легирования и композитных технологий [37, 38].

Среди этих методов композитная технология является эффективным способом, который сочетает в себе свойства матрицы и армированной фазы, и был успешно изготовлен ряд композитов с матрицей TiAl. Установлено, что прочность композитов, изготовленных путем добавления волокон, частиц или нитевидных кристаллов в матрицу TiAl, значительно повышается. Однако, межфазные проблемы, такие как хрупкий слой и смачиваемость, ограничивают разработку таких композитов [37]. Согласно исследованиям композитов с матрицей TiAl *in situ*, керамические фазы, такие как TiB₂ [39], Al₂O₃ [40], Ti₂AlC [41] и Ti₂AlN [42], рассматривались как термохимически стабильные и совместимые фазы для матрицы TiAl [37]. Однако, общие стратегии упрочнения сплавов TiAl неизбежно сопровождаются снижением пластичности, что известно, как дилемма компромисса между прочностью и пластичностью. Для дальнейшего улучшения механических свойств сплавов на основе TiAl эффективным способом является проектирование конструкции. Типичные многослойные композиты, такие как системы керамика-керамика, металл-керамика, металл-металл и металл-керамика-интерметаллиды, обладают желаемыми структурными свойствами в результате наличия множества слоев, имеют хорошую пластичность и ударную вязкость мягкого слоя с высокой прочностью твердого слоя [43].

Бориды титана считаются одним из наиболее привлекательных армирующих материалов для композитов на основе TiAl, т.к. имеет сравнимый

коэффициент теплового расширения ($12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для TiAl и $8,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ для TiB) и отличную химическую и термическую совместимость с матрицей TiAl [44]. В работах [45, 46] установлен эффект измельчения зерна боридных элементов в рассматриваемых материалах. Отметим, что моноборид титана TiB имеет высокую твердость (до 19 ГПа), высокий модуль упругости (до 550 ГПа), высокую температуру плавления (2790 °C) и низкую плотность ($4,56 \text{ г/см}^3$) [47]. Эти исключительные характеристики позволяют рассматривать TiB в качестве многообещающей добавки для армирования сплавов на основе TiAl [48–50]. В работах [51, 52] показано, что легирование бором, улучшает механические, термические и химические свойства монокристаллических интерметаллидов TiAl, а также приводит к измельчению зерен [44]. Ожидается, что по сравнению с многослойными композитами TiAl/Ti, многослойные композиты (TiB/Ti)–TiAl будут обладать более превосходными высокотемпературными механическими свойствами, поскольку было доказано, что композит TiB/Ti с пластичной сеткой демонстрирует значительно лучшие высокотемпературные механические свойства, чем сплавы Ti [52, 53].

1.1.3 Материалы на основе MAX-фаз

$M_{n+1}AX_n$ фазы представляют собой высокоанизотропные гексагональные слоистые тройные карбиды и нитриды, где M представляет собой ранний переходный металл, A представляет собой элемент группы IIIA или IVA таблицы Менделеева, X представляет собой C или N, $n = 1-3$ [54]. Разнообразное чередование слоев приводит к образованию широкого спектра элементарных ячеек. MAX-фазы могут быть классифицированы по их значению n как «211s» для M_2X ($n=1$), «312s» для M_3AX_2 ($n=2$), «413s» для M_4AX_3 ($n=3$) и т.д (рисунок 3). В настоящее время известно около 155 MAX-фаз [55].

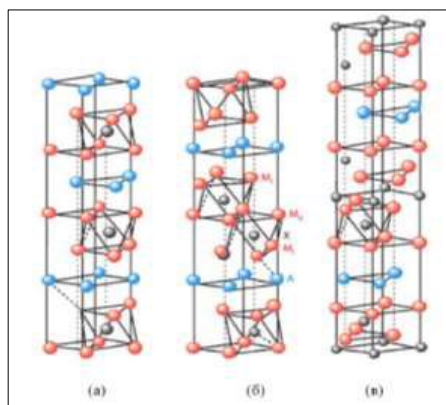


Рисунок 3 – Виды решеток: а) 211, б) 312, в) 413

МАХ-фаза – это уникальный тип материала со слоистой структурой, который состоит из двух формульных единиц в элементарной ячейке: МХ и А. МАХ-фазы обладают слоистой гексагональной структурой с пространственной группой $D_{4h}-P63/mmc$. МАХ-фазы состоят из октаэдрических октаэдров (рисунок 4) с общим ребром, чередующихся со слоями А элементов. Эти октаэдры такие же как в каменной соли бинарных карбидов и нитридов. Различие между различными фазами (211, 312 и 413) заключается в разном количестве М слоев, разделяющих А слои [55].

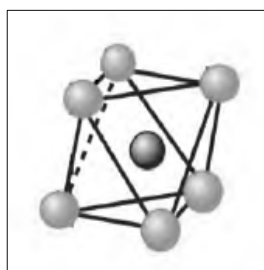


Рисунок 4 – Октаэдрическая часть элементарной ячейки МАХ-фаз

МАХ-фазы имеют аналогичное химическое и структурное устройство с соответствующими нитридами и карбидами типа МХ. Расстояние между элементами М в МАХ-фазе зависит от аналогичного расстояния в соединениях МХ. МАХ-фазы рассматриваются как соединения с атомами А и Х, расположенными между атомами типа М [56]. Материалы на основе МАХ-фаз, полученные методами порошковой металлургии, могут иметь слоистую, тонкодисперсную и крупнокристаллическую структуру в зависимости от температуры и времени синтеза [57]. Химическая связь в МАХ-фазах носит анизотропный и металло-ковалентно-ионный характер, при этом существенную

роль играет металлический и ковалентный вклад [55]. Однако, механически они представляют собой единственный класс поликристаллических твердых тел, которые деформируются за счет ряда механизмов поглощения энергии, таких как коробление зерен, образование перегибов и расслоение отдельных зерен, что, в свою очередь, делает их чрезвычайно устойчивыми к повреждениям [54].

Материалы на основе МАХ-фаз представляют собой новый класс конструкционной керамики с уникальными характеристиками. Они легко обрабатываются и могут использоваться в различных отраслях промышленности, особенно в экстремальных условиях, таких как высокие температуры, химические и механические воздействия. Они могут использоваться для изготовления деталей сложных форм [58–60]. В кристаллической структуре МАХ-фаз было обнаружено, что дислокации могут перемещаться только по плоскости базиса. Это, наряду со слабой связью между слоями атомов, приводит к высокой степени анизотропии в их механических свойствах и образованию полос деформации.

Одной из ключевых характеристик МАХ-фаз является их способность выдерживать циклические нагрузки при температурах до 1000 °С, что превосходит показатели многих высокотемпературных материалов, включая никелевые сплавы и интерметаллидные соединения [61]. МАХ-фазы также обладают высоким модулем упругости около 300 ГПа, но при этом они пластичны и имеют твердость от 1,4 до 8 ГПа [61]. МАХ-фазы демонстрируют нелинейную упругость и рассеивают 25 % механической энергии циклического сжатия до 1 ГПа при комнатной температуре. При более высоких температурах происходит переход от хрупкого к вязкому состоянию, и механические свойства МАХ-фаз сильно зависят от скорости деформации [62, 63].

МАХ-фазы являются металлоподобными проводниками (с диапазоном удельного сопротивления от 0,07 к 2 $\mu\Omega \cdot m$), потому что плотность состояний на уровне Ферми существенная и преобладают d-d орбитали М-элементов. Они все деформируются при сжатии путём зарождения риплокации, что, в свою очередь, приводит к образованию полосы деформации. Они все

теплопроводные по большей части, потому что они электропроводные с проводимостью при комнатной температуре в диапазоне от 12 до 60 $\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$. Они относительно устойчивы к тепловому удару, показывая, в некоторых случаях, аномальное поведение при термическом ударе, в котором прочность материала после закалки выше, чем у исходного материала.

Для высокотемпературных применений привлекательными являются Al-содержащие МАХ-фазы (т.е. Ti_2AlC и Cr_2AlC), которые стойки к окислению до 1400 °С, так как образуется плотный и защитный оксидный слой. Другим преимуществом Ti_2AlC является его коэффициент термического расширения ($8,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$), который близок коэффициенту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($9,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$), обеспечивающий хорошее сцепление и предотвращение расслоения, вызванное термическими напряжениями при термоциклировании [55].

На рисунке 5 показано изотермическое сечение тройной системы МАХ-фаз Ti-Al-C, где не существует заметных твердых растворов. На стороне Al-Ti существует только очень ограниченное количество областей твердых растворов. В системе Ti-Al-C, тройные соединения, основанные на бинарных соединениях, вырождаются в точки, а трехкомпонентные фазы с ограниченными областями гомогенности установлены во внутренней области системы. Эти фазы включают H, P, и N [64].

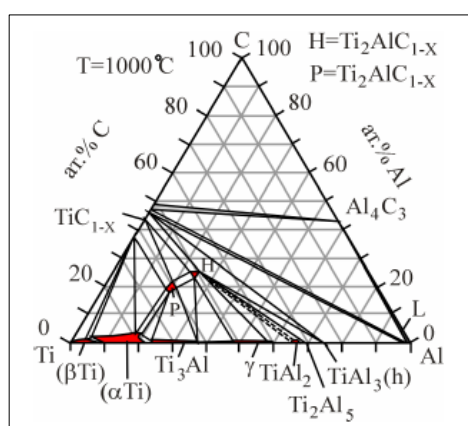


Рисунок 5 – Изотермические сечения тройной системы: Ti-Al-C при $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Для практических применений Ti_2AlC является наиболее привлекательным по нескольким причинам, а именно: (а) высокая концентрация алюминия, по сравнению с Ti_3AlC_2 , что важно, потому что она

увеличивает активность Al на границе раздела, тем самым, увеличивается вероятность образования важнейшего слоя оксида алюминия; (б) превосходное соответствие между тепловыми расширениями Ti_2AlC и оксидом алюминия, что, в свою очередь, сводит к минимуму остаточные термические напряжения и сопутствующую склонность к скалыванию; (в) низкая плотность; (г) залечивание трещин [65]. Для синтеза таких соединений используются, как правило, методы горячего изостатического прессования [66], электроискровое плазменное спекание [67], метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [68, 69] и др.

Из-за своих уникальных характеристик, материалы на основе МАХ-фаз находят широкое применение в разнообразных областях, таких как электрические контакты, сенсоры, микроэлектромеханические системы, защитные покрытия и высокотемпературные структурные применения. В Китае, МАХ-фазы стали использоваться в качестве материала для пантографов высокоскоростных поездов [55]. Они также перспективны для использования в компонентах, которые функционируют в экстремальных условиях эксплуатации, таких как электрические контакты, подшипники, нагреватели, теплообменники, прессы и в качестве керамики, выдерживающей высокие температуры, и защитных покрытий [70]. Также, МАХ-фазы считаются потенциальными материалами для использования в настоящих и будущих ядерных применениях, таких как лопасти рабочего колеса, оболочки тепловыделяющего элемента ядерного реактора, и барьерные покрытия для существующих облицовочных материалов. Сочетание стойкости к окислению, теплопроводности, высокотемпературной прочности и стойкости к термическому удару делает МАХ-фазы потенциальными кандидатами для использования в оболочке тепловыделяющего элемента ядерного реактора и в аварийных топливах. В последние годы, проводятся исследования влияния ионного облучения на несколько МАХ-фаз, включая Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и твердые растворы $Ti_3(Si,Al)C_2$. Было установлено, что МАХ-фазы устойчивы к радиационному повреждению и аморфизации [63].

1.2 Методы получения слоистых композиционных материалов

Существует множество методов получения слоистых композиционных материалов на сегодняшний день. Процесс изготовления таких материалов состоит из двух основных этапов: создание макрослоев и их консолидация под давлением или путем термообработки [16].

1.2.1 Основные методы получения макрослоев

1.2.1.1 Холодное прессование

Одним из самых распространённых методов получения макрослоев является холодное прессование, при котором заданный объем исходного порошка помещается в пресс-форму и под действием внешнего давления уплотняется до нужной относительной плотности. Простота метода является его преимуществом, однако он имеет некоторые недостатки, а именно необходимость использования органических пластификаторов при прессовании непластичных керамических порошков, требующих дальнейшего удаления. Другим недостатком является сложность получения равноплотных и бездефектных образцов малой толщины из-за невозможности равномерного распределения в пресс-форме засыпок небольшой массы и трудности их извлечения. В последующем полученные холодным прессованием слои подвергаются горячему прессованию либо спеканию. Так в работе [71] был получен слоистый материал, состоящий из поликристаллического тетрагонального оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и оксидом церия. Авторы сообщают, что полученный материал имел твердость 1100 HV, а значение вязкости разрушения на 41 % превышало значение для керамики, состоящей только из тетрагонального оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

В работе [72] холодным прессованием с последующим спеканием при температуре 1750 °C был синтезирован слоистый керамический композит $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ (таблица 1). Данный композиционный материал имел

низкий коэффициент трения (0,5 – 0,6) за счет введения добавки CaF_2 , в результате чего в процессе износа наблюдался эффект самосмазывания.

Таблица 1 – Механические свойства композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$

Композиты	Вязкость разрушения (МПа·м ^{1/2})	Прочность на изгиб (МПа)	Твердость (ГПа)	Плотность (г/см ³)
Слоистая керамика	2,24	281	6,56	2,88
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$	2,3	321	8,67	2,53
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ layer	1,95	241	4,45	3,13

В работе [73] был получен композит $\text{Ti}-(\text{TiB}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ в ходе спекания в вакууме при температуре 1573 К в течении 1 часа слоистой заготовки. Данная заготовка была получена холодным прессованием поочередно уложенных слоев чистого титана и смеси $(\text{Ti}+\text{LaB}_6)$ при давлении 700 МПа в течении 2 минут. Также возможно применение реакционного спекания, как в работе [74], где была получена пьезокерамика $0,95\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3-0,05\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$. Показано, что изменение соотношения и толщины слоев композита оказывает влияние на магнитные и электрические характеристики материала.

1.2.1.2 Литье суспензии на движущуюся ленту-подложку

На основе порошков, из которых будет состоять получаемый слой, готовят суспензию путем их смешения с органическим растворителем, дисперсионным агентом, связкой и пластификатором, также возможно введение спекающих добавок. Полученная суспензия впоследствии разливается на движущуюся ленту (рис. 6). После удаления летучего растворителя затвердевшую ленту подвергают термообработке для удаления органических составляющих и полученные слои собираются в заготовку и консолидируются.

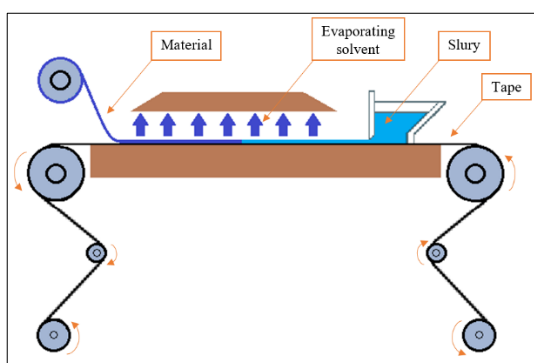


Рисунок 6 – Схема процесса литья суспензии на движущуюся ленту-подложку

В работе [75] были получены композиционные слоистые материалы SiC-ZrB₂ с различным соотношением компонентов, которые продемонстрировали пассивное поведение при окислении до 1600 °С. СКМ SiC/Si₃N₄ с различным соотношением толщин слоев были получены авторами работы [76] путем литья суспензий на водной основе на ленту, ламинирования и дальнейшего спекания без приложения дополнительного давления. Установлено, что величина сжимающих и растягивающих напряжений в значительной степени зависит от соотношения толщин слоев Si₃N₄:SiC. Полученные композиты обладали высоким уровнем механических свойств: прочность составила 565 МПа, вязкость разрушения – 14,5 МПа·м^{1/2}, работа разрушения – 4700 Дж/м².

В работе [77] методом ленточного литья с последующим спеканием были получены слоистые композиты, представляющие собой чередующиеся слои оксида алюминия, упрочненного диоксидом циркония (ZTA) (~320 мкм), и частично стабилизированного диоксида циркония (Y-PSZ) (~50 мкм). Материал, с чередованием слоев ZTA/Y-PSZ обладал более высокой вязкостью разрушения, чем слоистый композит, изготовленный из ZTA. Такой эффект объяснялся наличием растягивающих напряжений в слоях Y-PSZ.

В работе [78] был получен слоистый композит ZrB₂-SiC_w/BN (SiC_w – вискеры карбида кремния) методом литья ленты и последующего искрового плазменного спекания, свойства которого представлены в таблице 2. Было установлено, что слоистая структура позволяет получить более высокое значение ударной вязкости в 1,9 раза превосходящее ее значение в монолитном материале.

Таблица 2 – Свойства слоистого композита ZrB₂-SiC_w/BN

Образец	Плотность (г/см ³)	Пористость, (%)	Прочность на изгиб (МПа)	Вязкость разрушения (МПа·м ^{1/2})	Модуль упругости (ГПа)	Твердость (ГПа)	Работа разрушения (Дж/м ²)
ZrB ₂ -SiC _w	4,98	0,6	425±19	7,10±0,91	271±18	19,3±0,8	135±20
ZrB ₂ -SiC _w /BN	4,63	1,5	381±16	13,31±0,33	259±25	18,7±0,9	1037±28
ZrB ₂ -SiC _p /BN	4,75	1,8	395±15	11,9±0,42	296±19	20,1±0,8	853±33

1.2.1.3 Электрофоретическое осаждение

Получение слоистых заготовок возможно также при помощи методов осаждения, например, электрофоретического. Метод электрофоретического осаждения (ЭФО) основан на движении заряженных частиц покрытия коллоидных размеров в электрическом поле постоянного тока. Частицы заряженного порошка, диспергированные или взвешенные в жидкой среде, притягиваются и осаждаются на проводящую подложку противоположного заряда. Метод применяется для нанесения металлов, сплавов, оксидов [79–81], карбидов, силицидов [82], стеклокерамических материалов [83, 84]. Метод электрофоретического осаждения характеризуется высокой производительностью и отсутствием нагрева. Толщины и морфологии осажденных слоев легко контролируются через регулировку времени осаждения и прикладного потенциала [85–93]. Для изготовления СКМ, при достижении требуемой толщины первого слоя электрод осаждения перемещают во вторую суспензию для осаждения слоя другого состава.

В работе [94] углеродные нанотрубки (CNTs) равномерно наносились на углеродную ткань электрофоретическим осаждением (EPD). Полученные заготовки послойно укладывались и уплотнялись пироуглеродом с помощью химической паровой инфильтрации. Толщина слоев карбоновых нанотрубок, варьировалась от 3 до 4 мкм. Были проведены измерения межслойной адгезии, и их типичные кривые нагрузки – смещения показаны на рисунке 7 (а). Из кривых видно, что межслойные сдвиговые разрушения четырех композитов демонстрируют почти хрупкую модель. После легирования нанотрубками CNTs наклон кривой значительно увеличивается, что указывает на повышенный модуль сдвига и улучшенную межслойную когезию композита. Типичные кривые смещения нагрузки для четырех композитов при испытаниях на изгиб с надрезом показаны на рисунке 7 (б).

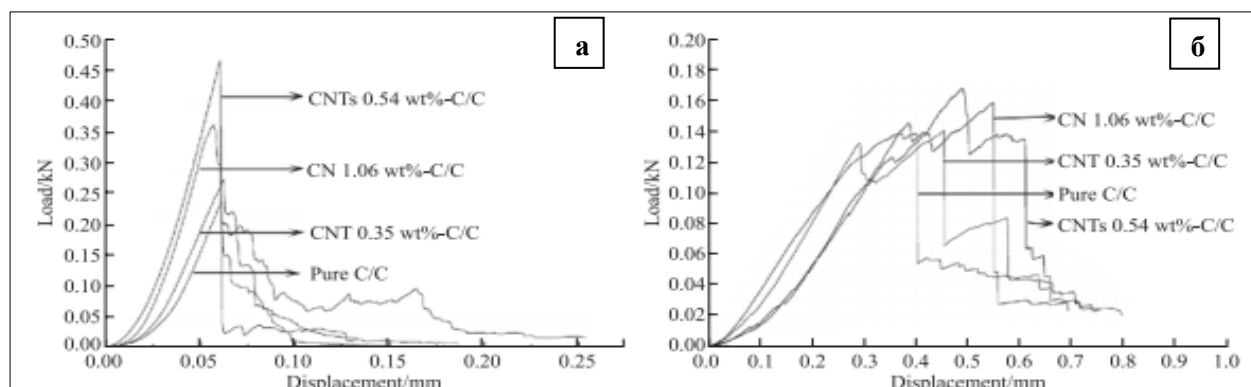


Рисунок 7 – Кривая нагрузка – перемещение четырех композитов C/C

1.2.1.4 Инфильтрация (пропитка пористого каркаса расплавом)

Метод пропитки основывается на способности расплава под действием капиллярных сил распространяться внутри пористого образца, где он может реагировать с материалом керамической или металлической матрицы, способствуя образованию плотных заготовок. Пропитка может осуществляться в вакууме [95], под давлением [96, 97] или без него [98] в инертной атмосфере при относительно невысоких температурах (800 – 1500 °С) и за короткое время (1 – 2 часа). Для проведения процесса предварительно готовится слоистый каркас с определенной остаточной пористостью, который затем пропитывается расплавом, например, кремния [99], обладающего высокой реакционной способностью, алюминия [100] или сплавов [101, 102]. Данный метод позволяет получать готовые образцы, которые имеют форму максимально приближенную к форме готового изделия за достаточно короткое время и при относительно низких температурах.

СКМ V_4C/TiC был изготовлен методом реакционной инфильтрации в работе [103]. Авторы сообщают, что полученные материалы имели низкую пористость, около 2 %, прочность на изгиб 160 ± 2 МПа, вязкость разрушения $5 \pm 0,3$ МПа·м^{1/2}. В работе [104] был получен композиционный материал Al-Si-Mg/SiC пропиткой каркаса из карбида кремния расплавом в атмосфере азота в течении 2 часов без давления с содержанием SiC от 20 до 40 масс. % (рисунок 8). Показано, что наибольшая прочность на сжатие (722 ± 35 МПа) была достигнута в образцах со содержанием SiC 30 масс. % в продольном

направлении, а наибольший модуль упругости (163 ГПа) был достигнут в образцах содержанием SiC 40 масс. %. В работах [105–107] были получены различные материалы со слоистой структурой и изучены их свойства.

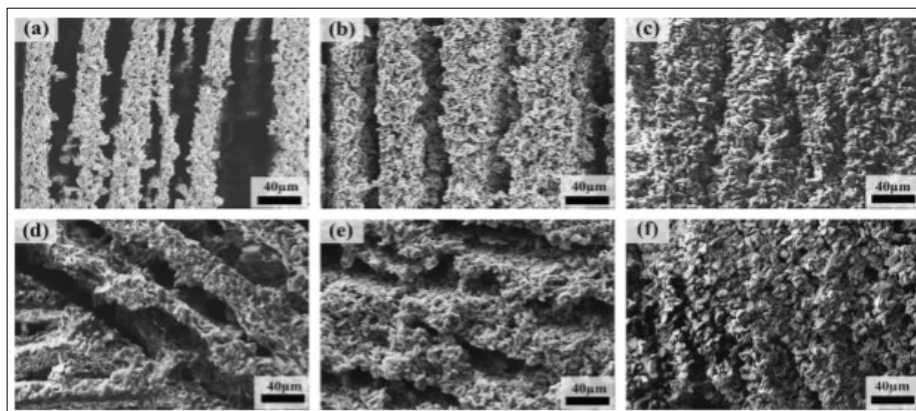


Рисунок 8 – Микроструктуры спеченных каркасов SiC

1.2.2 Методы получения компактов

1.2.2.1 Горячее прессование

Метод включает нагрев материала, затем быстрое приложение внешнего давления с последующей кратковременной выдержкой. Горячему прессованию подвергают либо заранее подготовленные слоистые заготовки, полученные холодным прессованием, либо в пресс-форму помещаются некомпактированные порошки. В работе [108] были получены образцы композитных материалов методом горячего прессования, которые состояли из более чем 20 чередующихся слоев Ti_6Al_4V и TiB/Ti_6Al_4V . Для получения материала использовались два типа порошков: смесь диборида титана и сплава Ti_6Al_4V и отдельно Ti_6Al_4V , которые укладывались друг на друга поочередно. Горячее прессование осуществлялось в вакууме при температуре 1473 К под давлением 20 МПа. В результате перехода диборида титана в моноборид на границе раздела сплава Ti_6Al_4V образовывались вискеры TiB . На рисунке 9 видно, что полученный материал обладает четко выраженной слоистой структурой, при этом толщина чередующихся слоев Ti_6Al_4V и TiB/Ti_6Al_4V составляет 1,2 и 1,0 мм, соответственно. Авторы сообщают, что полученные слоистые материалы имели значительно большую прочность на изгиб, чем однослойный композит TiB/Ti_6Al_4V ($90,2 \cdot 10^3$ кДж·м⁻³ и $38,4 \cdot 10^3$ кДж·м⁻³).

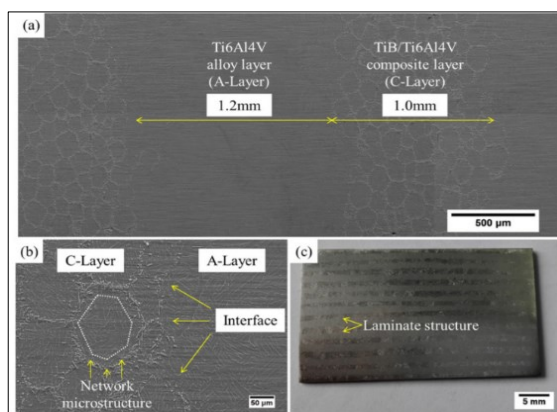


Рисунок 9 – Структура слоистого композиционного материала TiB/Ti6Al4V

В работе [109] был получен слоистый композиционный материал (TiB/Ti)-Ti₃Al методом горячего прессования. Исходная заготовка состояла из чередующихся слоев алюминиевой фольги и фольги TiB/Ti, предварительно полученной спеканием под давлением. Изображение полученной слоистой структуры приведено на рисунке 10. Предел прочности при растяжении и пределе текучести полученного слоистого композита составили 641 МПа и 527 МПа соответственно, в то время, как аналогичные характеристики монолитного Ti₃Al составили 552 МПа и 550 МПа, соответственно. Это означает, что материал стал более пластичным, но сохранил свою высокую прочность.

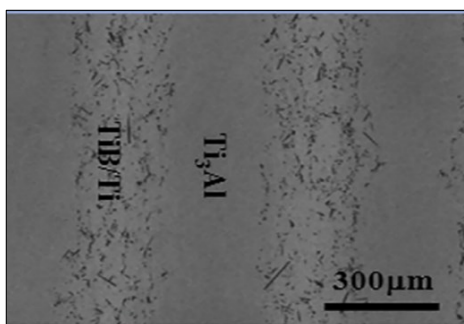


Рисунок 10 – СЭМ – изображение композиционного материала (TiB/Ti)-Ti₃Al

Авторами работы [110] был разработан способ получения магнитоэлектрических композитов PbZr_{0,53}TiO_{0,473}(PZT53) / NiFe₂O₄(NFO) с оптимальной поверхностью раздела. Методом горячего прессования в работе [111] были изготовлены композиты Ti/Al₂O₃ с различной добавкой Ta₂O₅ к оксиду алюминия. Установлен высокий уровень механических свойств слоистого композита со значениями относительной плотности 97,85, твердости 14,88 ГПа, прочности на изгиб 444,87 МПа и вязкости разрушения 6,02 МПа·м^{1/2}. В работе [112] был разработан слоистый композитный материал с

памятью формы Ti/Al₃Ti, упрочненный нитиноловыми волокнами NiTi, объемная доля которого составила приблизительно 3,5 %. Такой композит был изготовлен с использованием вакуумного горячего прессования фольг Ti и Al, а также волокон NiTi, уложенных слоями в следующем порядке: Ti/Al/NiTi/Al/Ti. В результате экспериментов была установлена средняя прочность на сжатие и максимальная деформация при приложении силы перпендикулярно слоям композиционного материала, составляющие ~ 1208 МПа и ~ 4,4 %, соответственно. Для нагрузки, направленной параллельно слоям предел прочности, составил ~ 962 МПа, деформация ~ 4,8 %. Кроме того, полученный материал показал высокие демпфирующие свойства.

В работе [113] был разработан и исследован слоистый композиционный материал, включающий слои на основе титанового сплава, между которыми расположены слои интерметаллидного соединения на основе титана и алюминия. Авторы статьи [114] целью своей работы ставили разработку и получение нового слоистого материала NiTi/(Al₃Ti+Al₃Ni). Такой композит был успешно получен послойной укладкой пленок NiTi/Al/NiTi и их дальнейшим горячим прессованием в течение 5 часов при температуре 660 °С. Полученные образцы при испытаниях на растяжение показали относительно высокую деформацию – в среднем 16,1 %, а прочность при испытаниях на сжатие с нагрузкой перпендикулярно слоям достигла 1114,5 МПа, с параллельной нагрузкой ~ 223 МПа.

Так же встречается комбинированное применение приведенных выше методов получения слоистых композиционных материалов. Так, например, авторами работ [115–117] были изготовлены образцы слоистого композиционного материала BN/ZrB₂-SiC и исследованы их свойства в различных условиях. Прочность и вязкость разрушения полученных образцов составили ~ 381 МПа и ~ 11,8 МПа·м^{1/2} [115].

1.2.2.2 Сварка взрывом

Одной из самых высокопроизводительных технологий изготовления слоистых композиционных материалов является сварка взрывом, которая

позволяет соединять как однородные, так и разнородные материалы. Тип взаимодействия определяется прежде всего элементным составом свариваемых деталей [38, 118–123]. Сварка взрывом представляет собой процесс получения соединений под действием энергии, выделяющейся при взрыве заряда взрывчатого вещества, схема процесса приведена на рисунке 11 (а). Неподвижную (parent plate) и метаемую (flyer plate) пластины располагают под углом друг к другу на заданном расстоянии. На метаемую пластину устанавливаю заряд взрывчатого вещества и детонатор. При инициировании по заряду взрывчатого вещества распространяется фронт детонации со скоростью до нескольких тысяч метров в секунду, метаемая пластина при этом приобретает скорость порядка нескольких метров в секунду и соударяется с неподвижной пластиной. В результате высоких скоростей столкновения и давления в контактной зоне происходит очистка поверхностей, активация и формирование соединения. Соединение обычно имеет характерную волнообразную форму, как показано на рисунке 11 (б), однако встречаются соединения без волнообразования [124]. Образование волн зависит от режимов сварки и самих материалов. В работах [127–129] изучены различные слоистые материалы.

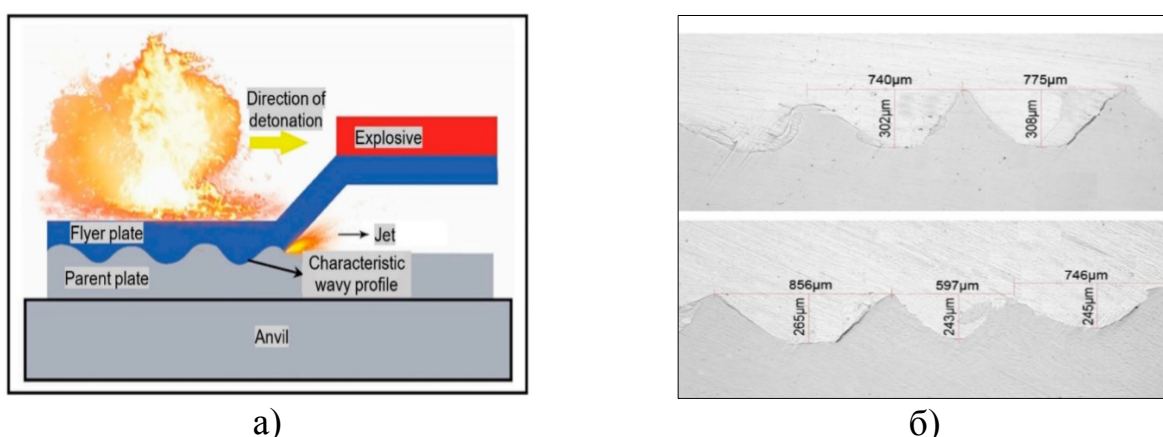


Рисунок 11 – (а) Схема процесса сварки взрывом [125]; (б) Характерная структура сварного соединения после сварки взрывом на примере биметалла медь/нержавеющая сталь [126]

1.2.2.3 Вневакуумная электронно-лучевая наплавка

Известен способ формирования интерметаллидов Ti-Al на поверхности титана методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки [130]. Сущность

метода заключается в создании заготовки, которая состоит из титановой основы ($100 \times 50 \times 12$ мм), на поверхности этой основы размещается смесь, состоящая из предварительно смешанных порошков алюминия и титана, а также флюса (LiF), взятых в разных пропорциях. Далее заготовку подвергают электронно-лучевой обработке, и проводят последующее фрезерование для удаления поверхностных оксидов.

1.2.2.4 Искровое плазменное спекание

В последнее время широкое распространение получают новые методы консолидации порошков с использованием электромагнитных полей, включая искровое плазменное спекание, микроволновое спекание и магнитно-импульсное прессование, которые повышают эффективность, сокращая время консолидации и сохраняя исходную структуру тугоплавких порошков. Особое внимание привлекли методы искрового плазменного спекания (ИПС) [131–133], техническая реализация которых стала возможна благодаря прямому нагреву порошковых материалов путем пропускания последовательных импульсов постоянного тока. Искровое плазменное спекание способствует межфазному сцеплению, усиливая диффузию при низкой температуре [134].

В последние годы широко развивается направление по получению методом ИПС слоистых композиционных материалов, содержащих МАХ-фазы [135]. В работе [136] методом искрового плазменного спекания получались слоистые композиционные материалы, содержащие МАХ-фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 . В графитовую форму укладывали слой за слоем смесь порошков $Ti-Al-TiC$ и фольгу из титанового сплава $Ti-6Al-4V$ и подвергали холодному прессованию при давлении 15 МПа. Полученные образцы подвергались воздействию импульсного постоянного тока в вакууме. От комнатной температуры до 900 °С скорость нагрева составляла 50 °С/мин, после 900 °С скорость нагрева составляла 200 °С/мин, а при достижении 1100 °С образцы выдерживались в течение 3 минут под давлением 30 МПа. В образцах с содержанием 10 масс. % Ti_2AlC достигаются максимальные значения прочности на разрыв 1346,98 МПа и вязкости разрушения $67,72 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

В работе [38] изучались слоистые композиционные материалы, полученные путем совместного спекания титановых и алюминиевых фольг с порошковыми слоями TiB_2 или TiC в условиях искрового плазменного спекания. Было показано, что в зависимости от характера взаимодействия металлических элементов и армирующего компонента формировалась интерметаллидная матрица с составом Ti_3Al или $TiAl + Ti_3Al$. При испытаниях на сжатие прочность композиционного материала с частицами TiB_2 оказалась на 400 – 700 МПа выше по сравнению с материалом с армированием частицами Ti_2AlC .

Для изготовления СКМ исследователи довольно часто прибегают к совмещению большого количества технологических операций. Так, в работе [137] производили смешивание порошков TiB_2 и B_4C , а для консолидации композитов TiB_2 - B_4C применялось горячее прессование. Полученные композиционные материалы нарезались на пластины размером 40 мм × 40 мм × 1 мм. Далее на пластины наносились покрытия из Cu и Ni методом электрофоретического осаждения. После промывки, пластины TiB_2 - B_4C / Cu - Ni или TiB_2 - B_4C / Ni укладывались в стопки и подвергались ИПС (рисунок 12).

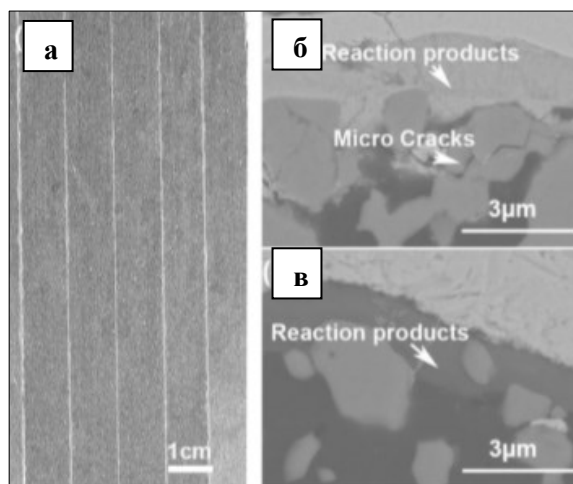


Рисунок 12 – (а) СЭМ слоистого композита ТВС/ Cu - Ni после сварки; (б) композитов ТВС/ Ni ; (в) композитов ТВС/ Cu - Ni [137]

По сравнению с традиционной монолитной самосмазывающейся керамикой СКМ демонстрируют более высокую вязкость разрушения и лучшую способность к образованию смазочных и пленок [138, 139]. Во время разрушения слоистые композиты обладают многими механизмами диссипации

энергии разрушения в результате отклонения трещины, вытягивания матричного слоя и скольжения трения [140, 141]. Был разработан метод искрового плазменного спекания для изготовления слоистых композитов на основе (TiB/Ti)-TiAl [52]. Этот метод включает приготовление последовательно расположенных керамических слоев из порошков TiB₂ и Ti-6Al-4V, и интерметаллидных слоев из порошков Ti-47Al-2Cr-2Nb. ИПС проводили в интервале температур 1200 – 1300 °С, время синтеза составило 15 минут, давление прессования 70 МПа.

Известен слоистый композиционный материал системы «металл-интерметаллид» [142], включающий чередующиеся слои пластичного металла и упрочняющие слои. Получение слоистого композиционного материала проходит в два этапа. Во время первого этапа на пластичном металле формируют наноструктурированное покрытие из другого металла, на втором этапе происходит укладка пластичного металла с покрытиями друг на друга и соединение слоев между собой при воздействии давления и температуры ниже температуры плавления металла покрытия.

1.2.2.5 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Среди наиболее энергоэффективных методов получения СКМ следует выделить самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), представляющий собой режим протекания экзотермической реакции, при которой тепло выделяется локально в слое материала и передается через теплопередачу от слоя к слою [143–145]. Преимуществом этого метода является быстрота синтеза (десятки секунд) и низкие требования к чистоте исходных компонентов. Однако после синтеза материалы обладают большой пористостью (до 60 – 70 %), а для получения компактных образцов необходимо дополнительно приложение внешних сил.

В работах [146, 147] методом СВС в условиях повышенного гравитационного воздействия были получены слоистые композиты TiB₂-TiC/сталь42CrMo₄ и TiB₂-TiC/сталь1Cr18Ni9Ti. В ходе экспериментов для достижения высоких гравитационных полей использовалась центробежная

машина, позволяющая создавать перегрузки со значениями 400 – 2000 g. Прочность на сдвиг полученных композиционных материалов составила 420 ± 25 МПа и 320 ± 25 МПа, соответственно. При этом, плотность и твердость керамического слоя составили $4,3 \text{ кг/м}^3$ и 18 – 21 ГПа, соответственно.

В работе [148] были проведены баллистические испытания слоистого композиционного материала, состоящего из керамики на основе TiB_2 и сплава Ti6Al4V . Данный материал был получен в результате процессов горения под действием гравитационного воздействия в центробежной машине при значении перегрузки 2000 g. В качестве исходных материалов для синтеза керамики использовались порошки Ti и B_4C , которые в результате взаимодействия позволяли получить композицию $\text{TiC}+2\text{TiB}_2$. Пластина из сплава Ti6Al4V применялась в качестве подложки диаметром 100 мм и толщиной 6 мм. Заготовки после синтеза подвергались электроэрозионной обработке (electric discharge machining (EDM) для получения образцов гексагональной формы, фотографии которых приведены на рисунке 13.

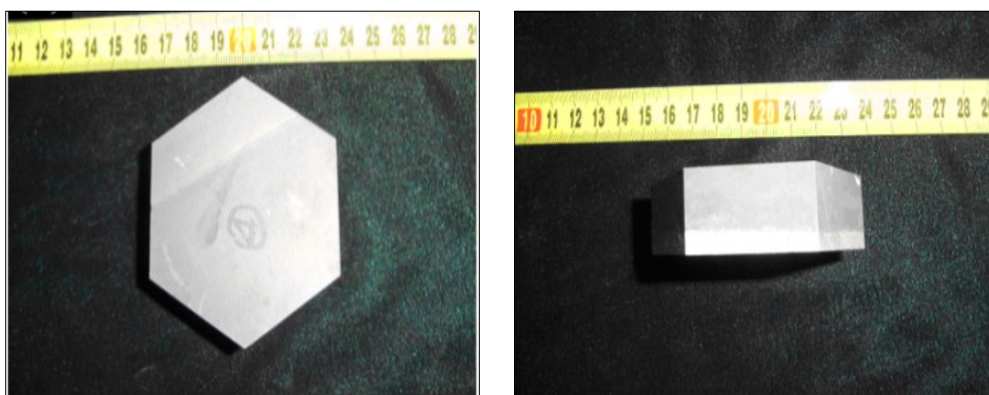


Рисунок 13 – Внешний вид образцов на основе $\text{TiB}_2/\text{Ti6Al4V}$

Баллистические испытания проводились при помощи depth of penetration (DOP) test с использованием бронебойных патронов калибра 14,5 мм. Авторы провели сравнение (таблица 3) результатов испытаний с результатами аналогичных испытаний монолитной керамики TiB_2 , полученной методом горячего прессования. Результаты показывают, что массовая эффективность полученного слоистого композиционного материала превышает аналогичный показатель для монолитной керамики на 133 %.

Таблица 3 – Сравнение результатов DOP test слоистого композиционного материала и монокристаллической керамики на основе TiB_2

Материал	$\rho_c, 10^3 \cdot \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$V, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$P_f, \text{мм}$	$P_b, \text{мм}$	$P_c, \text{мм}$	m	E_m
Монокристаллическая керамика на основе TiB_2	4,40	989	2	1,4	19	0,74	3,39
Слоистый композит	4,45	990	2	–	8,5	0,74	7,90

К более простым способам для получения компактных материалов, сочетающим процессы СВЧ [149, 150] и последующее деформирование, относятся СВЧ-прессование (рисунок 14, а) [151] и свободное СВЧ-сжатие (рисунок 14, б) [152–154]. Сущность СВЧ-прессования заключается в проведении СВЧ и последующем прессовании (объемном уплотнении) синтезированного материала в пресс-форме. В процессе трения материала об внутренние стенки пресс-формы возникают неравномерные напряжения внутри материала, и он уплотняется неоднородно. В результате, полученный образец имеет неравномерную плотность по объему, особенно если отношение высоты заготовки к ее диаметру превышает 2. Это приводит к градиентной структуре образца. На рисунке 14 красными стрелками указано направление деформирования материала, а синими возникающие напряжения в нем.

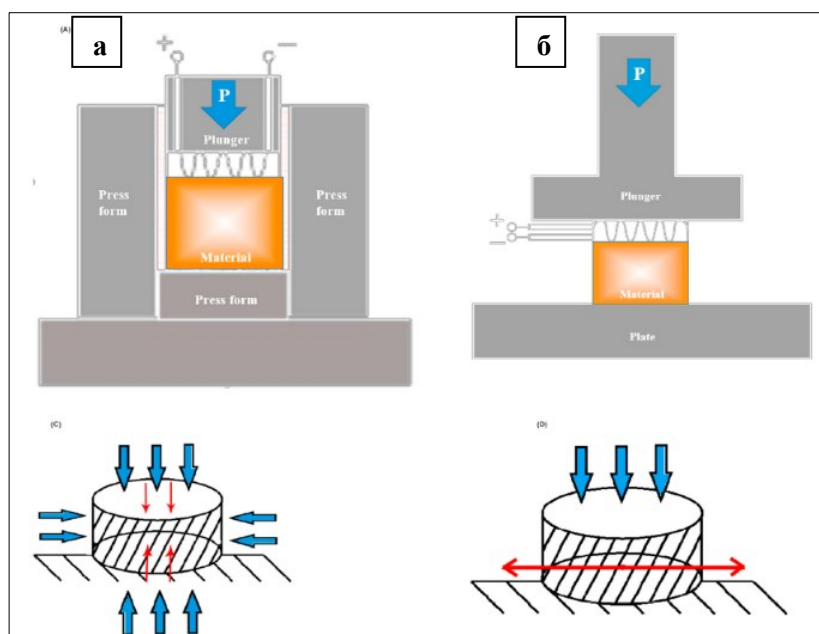


Рисунок 14 – СВЧ-прессование (а) и свободное СВЧ-сжатие (б)

Начиная с 1984 года, исследователи из лаборатории пластического деформирования материалов (ИСМАН) разработали ряд методов: СВС – экструзия [155, 156], СВС – измельчение [157], свободное СВС – сжатие [158, 159], СВС–штамповка [160]. Н.С. Ениколопов и его коллеги изучили ряд химических процессов при деформации сдвига (ДС) и высоком давлении (ВД). Они получили ценную экспериментальную информацию [161] на наковальнях Бриджмена, которые обеспечивают высокие давления до 50 кбар совместно со сдвиговым деформированием (соответствующая скорость деформации составляет $1 - 5 \text{ с}^{-1}$). Ранее наковальни Бриджмена использовались для исследования деформирования горных пород [162]. Исследования Н.С. Ениколопова в области полимеризации на наковальнях Бриджмана оказались очень полезными и позволили решить целый ряд фундаментальных вопросов, связанных с влиянием ДС+ВД на химические процессы. Данные исследования имеют большое значение для развития твердофазных методов прямого получения продуктов из современных металлокерамических и керамических материалов, которые сочетают процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и высокотемпературного сдвигового деформирования при воздействии внешним давлением на продукты горения.

Давление со сдвигом может рассматриваться как основа для разработки методики экспериментального исследования новых СВС процессов, которые до сих пор оставались малоизученными. Это будет способствовать развитию данной области науки. В 1992 году авторы [163] совместили СВС с процессами сдвигового деформирования, назвав это реосинтезом. Особенность реосинтеза заключается в том, что для формирования изделий применяются твердофазные процессы. Даже если температура горения ниже температуры плавления исходных компонентов и продуктов химической реакции, материал сохраняет способность к формованию. Новые разработанные технологические процессы получения изделий представляют собой разновидность процессов *in-situ*, так как они позволяют получить компактные композиты на основе тугоплавких неорганических соединений и изделий из этих материалов за одну

технологическую операцию на одном оборудовании, без разделения этих процессов в пространстве и времени. Эти методы относятся к технологиям прямого получения (термин А.Г. Мержанова) [164], поскольку позволяют получать материалы и изделия напрямую, минуя этап получения порошков конечного продукта. Практическая значимость этих методов определяется, прежде всего, тем, что они позволяют за десятки секунд получать компактные композиты на основе тугоплавких неорганических соединений и изделия из этих материалов. Многообещающие результаты по исследованию не только самого процесса, но и его продуктов показывают перспективность развития вышеуказанных направлений исследований в новой области СВС. Следовательно, давление со сдвигом может служить основой для создания методики экспериментального изучения новых СВС-процессов, которые до этого оставались малоизученными и это будет способствовать развитию данного научного направления.

Метод свободного СВС-сжатия заключается в уплотнении и формировании материала, полученного в результате синтеза, при постоянном невысоком давлении (от 10 до 50 МПа), без использования форм для прессования. Под действие осевых напряжений материал движется перпендикулярно нагрузке. В этом случае отсутствует трение о стенки пресс-формы, что способствует более равномерному распределению усилия сжатия по всей высоте материала [152, 153]. Это позволяет получать СКМ различных размеров, включая образцы с соотношением высоты к диаметру заготовки более 2, при использовании гидравлических прессов с небольшим усилием. В результате исключается негативное влияние внешнего трения на качество изделия и устраняются ограничения, связанные с соответствием геометрических размеров формы для прессования и заготовки. С помощью метода свободного СВС-сжатия были получены СКМ на основе различных материалов, включая МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и TiB , а также $NiAl$ на основе титана и железа. В работе [154] было обнаружено, что высокая температура горения исследуемого материала (2110 К), которая превышает температуру

плавления стали (1773 К), и сдвиговое высокотемпературное деформирование приводят к термическому и диффузионно-конвективному взаимодействию между расплавленными продуктами сгорания и частично расплавленной поверхностью стальной подложки.

Таким образом, на основе проведенного литературного обзора, можно сделать вывод о том, что СКМ, полученные на основе моноборида титана и МАХ-фаз системы Ti-Al-C, имеют большой потенциал для применения в машиностроении, авиационной, автомобильной промышленности и металлургическом производстве. СКМ обладают высокой твердостью, механической прочностью и химической инертностью, а также термической стабильностью, при этом они значительно превосходят по своим свойствам металлы, сплавы и керамику благодаря своим выдающимся характеристикам. Каждый из рассмотренных способов получения СКМ имеет свои уникальные преимущества, которые позволяют получать широкий ассортимент СКМ с заданной структурой и свойствами. Получение СКМ сводится к двум технологическим операциям: получению макрослоев и их последующего уплотнения. Основными методами получения СКМ являются сварка взрывом, искровое плазменное спекание, горячее прессование и СВС. Наиболее перспективные и эффективные методы получения СКМ – это те, которые сочетают в себе получение макрослоев и их консолидацию при высокой температуре в едином цикле. В таковым относятся горячее прессование, электроискровое плазменное спекание (внешний источник тепла) и внутренним источником тепла свободное СВС-сжатие. Свободное СВС-сжатие не требует использования специальных пресс-форм, а усилия прессования могут быть минимальными (менее 50 МПа). Это позволяет получать материалы с минимальным содержанием пор (менее 1 %). Для расширения возможностей свободного СВС-сжатия и увеличения класса получаемых материалов необходимо провести систематические исследования процессов фазо- и структурообразования в условиях данного метода, сочетающего горение в СВС режиме и последующее сдвиговое высокотемпературное деформирование.

Также важно изучить процессы формирования СКМ в условиях свободного СВС-сжатия, исследовать особенности взаимодействия в точке контакта титанового сплава и керамического материала, а также между макрослоями. Важно отметить, что данный метод является энерго- и ресурсосберегающим, экологически чистым методом производства. В процессе изготовления изделий отсутствуют отходы производства и вредные выбросы в атмосферу, а также не требуется внешний нагрев, что характерно для жидкофазной технологии. Последняя требует проведения предварительных операций перевода материалов в раствор или расплав. Создание новой технологии одностадийного получения СКМ может стать перспективным путем к улучшению физико-механических свойств материалов, увеличению срока службы и надежности деталей и механизмов, а также это может снизить стоимость их производства.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Объекты исследований

В работе использовались коммерческие порошковые материалы (таблица 4) для изготовления слоистых композиционных материалов на основе моноборида и интерметаллида титана и МАХ-фаз на основе Ti-Al-C, при соотношениях, указанных в таблице 5.

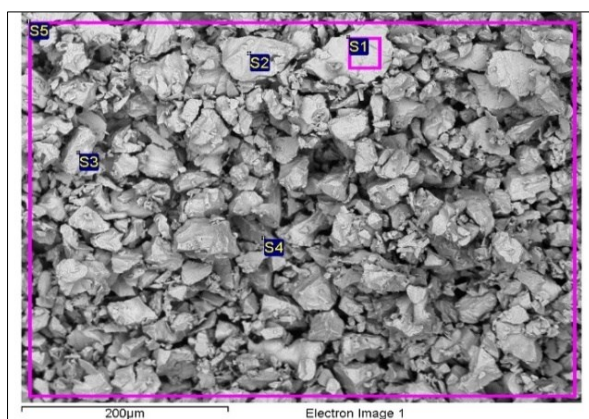
Таблица 4 – Параметры исходных порошков

Порошок	Марка порошка	ГОСТ, ТУ	Содержание основного вещества не менее, % _{масс.}	Размер частиц основной фракции менее, мкм
Ti	ПТС-1	ТУ-14-22-57-92	99,1	100
C	ПМ-15ТС	ОСТ-38-1531-73	99,1	1
Al	АСД-4	ТУ 48-5-226-87	99,5	5
B	Б-99А	ТУ 1-92-154-90	99,9	1

Таблица 5 – Содержание исходных компонентов в смеси

Обозначение состава	Содержание исходных элементов, масс. %			
	Ti	B	Al	C
TiB-20	85,3	14,7	-	-
TiB-30	87,1	12,9	-	-
TiB-40	89,0	11,0	-	-
64Ti-36Al	64	-	36	-
72Ti-28Al	72	-	28	-
84Ti-16Al	84	-	16	-
3Ti-1Al-2C	73,8	-	13,8	12,4
2Ti-1,5Al-1C	64,2	-	27,1	8,7

Т.к. в зависимости от партии и поставщика наибольший разброс характеристик имеет порошок титана, то нами был использован порошок с морфологией, представленной на рисунке 15 и с весовым распределением по размерам частиц, приведенным на рисунке 16.



Спектр	Ti, масс. %
S1	100,00
S2	100,00
S3	100,00
S4	100,00
S5	100,00

Рисунок 15 – Результаты СЭМ и ЭДА порошка титана

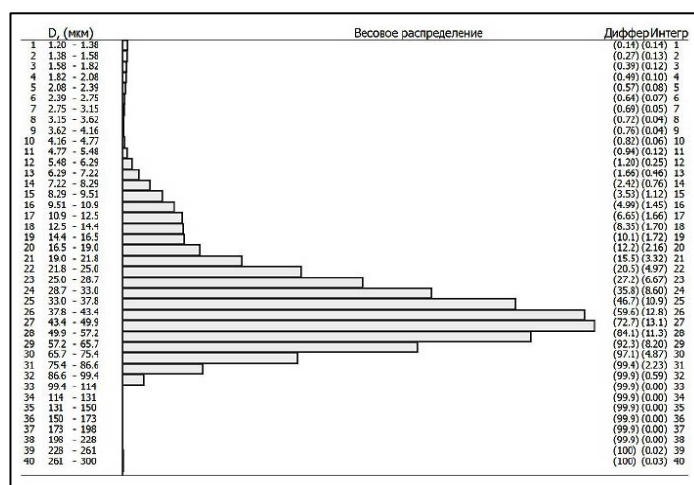


Рисунок 16 – Весовое распределение по размерам частиц титана

2.2 Методика приготовления шихтовой смеси

Подготовка исходной шихты включает несколько этапов:

– Исходные порошки предварительно высушиваются в камере сушки при температуре от 50 до 90 °С в течение семи часов.

– Отдельные компоненты взвешиваются с точностью до 0,1% на технических весах ВЛТК-2.

– В шаровой мельнице при скорости вращения 0,5 об./с и комнатной температуре происходит смешение порошков. Длительность перемешивания составляет 12 часов. В шаровые мельницы загружаются смесительные барабаны с цилиндрами внутри из нержавеющей стали марки 12x18Н10Т диаметром от 7 до 30 мм.

– Перемешанные порошки помещают в сушильную камеру и сушат в течение 3–5 часов для устранения избыточной влаги.

2.3. Методика холодного одностороннего прессования

Исходные заготовки были изготовлены с методом холодного одноосного прессования на гидравлическом прессе Геркулес-40. Геометрические параметры и размеры заготовки зависят от геометрии пресс-формы, величины давления прессования и времени выдержки под давлением. Шихтовая заготовка должна быть без трещин, расслоений, непропрессованных участков. Заготовки изолировались по боковым поверхностям асбестовой тканью, либо асбестовой бумагой с целью снижения теплотерь в процессе СВС. Готовые шихтовые заготовки (рисунок 17) помещались в сушильный шкаф до проведения свободного СВС-сжатия.



Рисунок 17 – Спрессованные шихтовые заготовки

2.4 Методика определения характеристик горения

В данной работе были изучены основные характеристики процесса горения смесей: температура горения и скорость горения. Температура горения влияет на процесс, агрегатное состояние реагентов и продуктов, и играет ключевую роль в изготовлении конечных продуктов. Для определения скорости горения используют данные о расстоянии между термопарами и времени прохождения фронта волны горения [164]. На скорость горения влияют следующие факторы: состав, структура и морфология шихты, плотность, размер и начальная температура образца, состав и давление окружающего газа [165]. Удельные теплотери возрастают при уменьшении диаметра образца d и сильно влияют на величину скорости горения. При очень малых d , горение становится невозможным, а начиная с некоторого значения $d=d_{cr}$ скорость

начинает расти с ростом d , выходя в дальнейшем на насыщение. Критическое значение d_{cr} меняется для различных систем СВС обычном в диапазоне 0,5 – 10 мм [164]. Регулируя параметры процесса горения, можно существенно изменять скорость горения до 25 раз: изменением размеров металлических частиц, концентрационных соотношений реагентов, относительной плотности и др. Данные, полученные в результате измерений скорости горения, могут быть использованы для косвенного подтверждения наличия определенного механизма горения [165]. Для расчета скорости горения используется формула (1), предложенная академиком А. Г. Мержановым:

$$U = u_0(1 + \Delta l/l) \quad (1)$$

где, u_0 – наблюдаемая скорость горения, $e = \Delta l/l$ – относительное удлинение образца – деформация, U – истинная скорость горения.

Для измерения температуры горения исследуемых составов была использована вольфрам-рениевая термопара ВР5-ВР20ВР, которая помещалась в центр каждого слоя исходного образца на половину глубины. В зависимости от поставленной задачи измерения проводили по двух- или трехконтактной схеме (рисунок 18), где: 1 – центр шихтовой заготовки; 2 – граница шихтовая заготовка – подложка; 3 – боковая граница шихтовая заготовка – подложка.

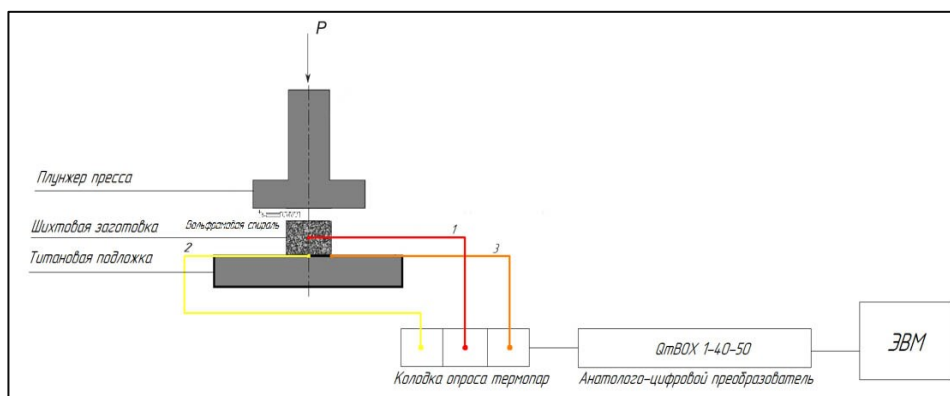


Рисунок 18 – Схема подключения термопар

Рисунок 19 представляет схему эксперимента для измерения температуры горения в процессе свободного СВС-сжатия, где 1 – исходная шихтовая заготовка с теплоизоляцией из асбестовой ткани АТ-1с, 2 – подложка, 3 – теплоизоляция подложки из асбестовой бумаги БТ, 4 – колодка для подключения термопар. При движении волны химической реакции в смеси

реагентов, термопары фиксируют температуру в определенной точке шихты. Затем сигнал с термопар передается на трехканальный анализатор данных QMBOX-140-50 с помощью устройства опроса термопар/терморезисторов. Полученные данные обрабатываются на компьютере и отображаются в виде термограммы горения.

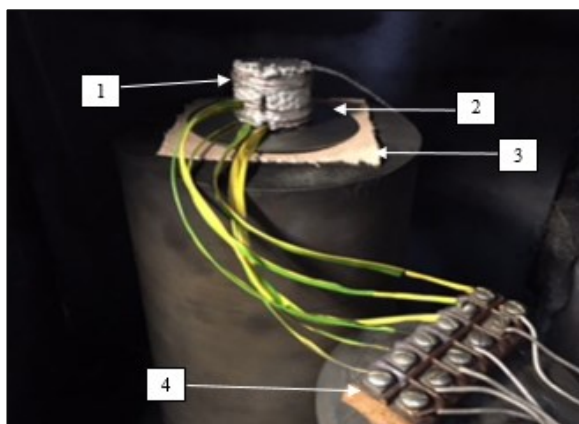


Рисунок 19 – Схема эксперимента

2.5 Метод свободного СВС-сжатия

В настоящее время, процесс СВС включает в себя 6 основных технологических типов (ТТ), одной из которых является технология СВС-компактирования, в которой для получения беспористого материала не успевший остыть продукт горения уплотняют с помощью внешних силовых воздействий [152, 153]. Получение СВС-материалов по технологии СВС-компактирования осуществимо одним из методов – метод свободного СВС-сжатия (рисунок 20).

Метод свободного СВС-сжатия совмещает процессы горения исходных компонентов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и высокотемпературное сдвиговое деформирование синтезированного материала. Этот метод заключается в сдвиговом деформировании материала под действием постоянного давления (от 10 до 50 МПа) в условиях свободного одноосного сжатия. Преимущество этого метода заключается в том, что он использует наиболее благоприятную схему напряженного состояния при сдвиговой пластической деформации, что способствует “залечиванию” макротрещин и пор в деформируемом материале. Этим методом можно

получить слоистые композиционные материалы за несколько десятков секунд в рамках одного технологического этапа без использования специальных пресс-форм [154].

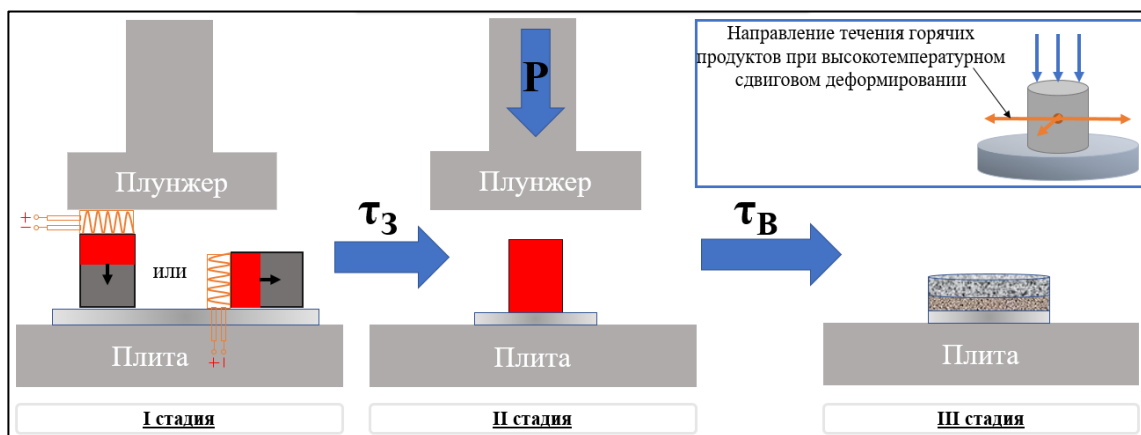


Рисунок 20 – Схема свободного СВС-сжатия (τ_z – время задержки, τ_v – время выдержки)

Метод свободного СВС-сжатия включает в себя следующие стадии:

1. Горение и формирование высокотемпературной слоистой композиции. На 1 этапе процесса свободного СВС-сжатия исходная шихтовая заготовка помещается на подложку и затем осуществляется инициация химической реакции СВС в режиме послойного горения в заготовке при прохождении электрического тока через W-образную вольфрамовую спираль под напряжением (30 – 80 V).

2. Теплообмен продуктов горения с титановой основой. 2 этап начинается с момента прохождения волны горения по образцу в режиме СВС. Затем задается один из важнейших технологических параметров, который определяет способность материала к формованию – время задержки τ_z (время от завершения химической реакции до приложения давления к синтезированному материалу). При иницировании волны горения с торца заготовки, 1 и 2 этапы происходят одновременно.

3. Сдвиговое деформирование и формирование слоистого композиционного материала. После заданного времени задержки происходит сжатие материала поршнем пресса под действием постоянного усилия (10 – 50 МПа), затем выдержка под давлением в течение заданного времени выдержки

тв (время, в течение которого материал выдерживается под давлением при СВС-прессовании). В процессе сжатия происходит сдвиговая пластическая деформация синтезированного материала и формирование слоистого композиционного материала.

2.6 Методика рентгенографического анализа

В данной работе для проведения исследований использовался дифрактометр ДРОН-3, работающий на основе медного источника излучения. Дифрактометр обладает геометрической фокусировкой по Брэггу-Брентано. Дифрактометр Дрон-3 применяется для исследования кристаллических структур при помощи монохроматического рентгеновского излучения с использованием рентгеновской трубки в качестве источника излучения и графитового монохроматора для монохроматизации диффрагированных рентгеновских лучей. Дифракционные спектры снимаются с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -лучей с напряжением 40 кВ, током 30 мА и углом сканирования от 15 до 115 градусов при времени экспозиции 3 с и шаге сканирования $\Delta\theta = 0,1^\circ$ [166, 167]. Дифрагированный пучок излучения от исследуемого объекта проходит через систему щелей (D_2 , S_2 , D_3), а затем попадает на детектор (счетчик), в котором рентгеновские кванты преобразуются в электрические сигналы. Приемная щель счетчика (D_3) может изменяться по высоте и ширине для настройки уровня интенсивности и разрешения излучения, поступающего на счетчик. Основным элементом дифрактометра – гониометр с установленными на нем оптическими элементами и держателем образцов, позволяющими создать оптимальную геометрию для получения дифракционного изображения. Гониометр также отвечает за управление движением детектора и держателя образца, а также за точную фиксацию углов поворота счетчика и образца [167].

2.7 Методика сканирующей электронной микроскопии

В данной работе для исследования микроструктур использовался сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss UltraPlus. Этот микроскоп имеет высокое разрешение и позволяет изучать структуру материалов с

высоким разрешением. Сканирующий электронный микроскоп работает на основе принципа взаимодействия электронного зонда с образцом. Электронный зонд, генерируемый электронной пушкой, фокусируется электромагнитной линзой и затем сканирует поверхность образца в двух направлениях. Каждый тип взаимодействия зонда с материалом объекта генерирует определенный тип сигнала, который улавливается детектором. Эти сигналы затем регистрируются и преобразуются в цифровое изображение [168].

В режиме «сопро» регистрируются обратно-рассеянные электроны двумя полупроводниковыми детекторами, расположенными непосредственно над объектом. Этот режим позволяет минимизировать влияние рельефа на изображение, в результате чего суммарный сигнал зависит от изменений среднего атомного номера, т.е. от состава исследуемого участка. Поверхностный контраст определяется линзовым детектором и детектором вторичных электронов в зависимости от изменений высоты рельефа образца. Для получения изображения использовались ускоряющее напряжение электронного пучка на уровне 20 кВ и ток пучка от 10 до 12 А [168].

2.8 Методика определения плотности

В данных исследованиях измерение плотности образцов проводилось гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 20018-74 [169]. Взвешивание испытуемого образца проводят сначала на воздухе, затем в жидкости для определения его плотности с помощью расчетов. В качестве жидкости для взвешивания была использована дистиллированная вода. Образец помещался в воду таким образом, чтобы он был полностью покрыт водой. При этом глубина погружения составила не менее 1 см от верха образца. На образце не должны находиться пузырьки воздуха [169]. Плотность образца ρ (кг/м³) – масса, отнесенная к единице объема вещества вычисляемая по формуле (2):

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_B}{m_1 - m_2} \quad (2)$$

где, ρ_B – плотность воды, г/см³; m_1 – масса образца, взвешенного в воздухе, г; m_2 – масса образца, взвешенного в воде, г.

2.9 Методика измерения предела прочности при изгибе

Эксперименты проводили на машине сжатия РЭМ-20А в соответствии с ГОСТ 14019-2003 [170]. Образец устанавливают на опоры широкой стороной и производят нагружение наконечником по середине (рисунок 21).

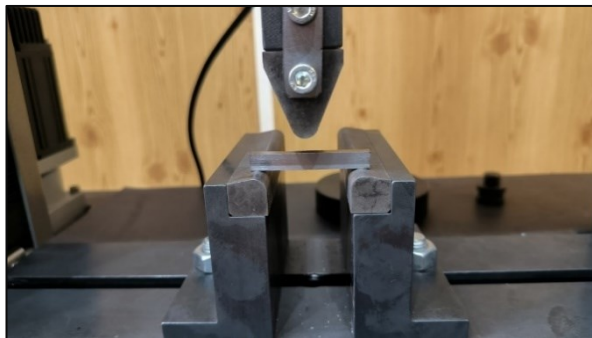


Рисунок 21 – Схема испытания на изгиб

Нагружение проводят плавно без толчков при постоянной скорости (0,5 мм/мин). В процессе нагружения фиксируют разрушающую изгибающую нагрузку P_{\max} в момент разрушения. Образцы, после испытаний на изгиб, представлены на рисунке 11. Образцы, разрушившиеся не в средней трети расстояния между опорами, в расчетах не используют [170]. Предел прочности при изгибе, если нагрузка сосредоточена и приложена в центре, рассчитывается по формуле (3):

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3P_{\max}L}{2bh^2} \quad (3)$$

где, P_{\max} – разрушающая нагрузка, Н; L – расстояние между опорами, мм; b , h – ширина и толщина образца, мм.

Для градиентных материалов на основе МАХ-фаз (система Ti-Al-C) предел прочности при изгибе измерялся на испытательной машине Instron 1195. Условия испытания материала на изгиб: скорость нагружения $V_n = 2$ мм/мин, скорость записи диаграммы $V_d = 50$ мм/мин, нагрузка $P = 5$ тонн.

2.10 Методики измерения механических характеристик

Механические характеристики полученных СКМ – твердость индентирования H_{IT} , модуль индентирования E_{IT} и упругое восстановление $\eta_{IT} = W_{\text{elast}}/W_{\text{total}}$, где W_{elast} и W_{total} – упругая и полная работа индентирования, соответственно – определяли с помощью динамического

ультрамикротвердомера DUH-211S (Shimadzu) по стандарту ISO14577 с использованием индентора Виккерса при нагрузке 500 мН в режиме нагружение – разгружение при скорости нагружения 70 мН/с.

Наноиндентирование проводили в соответствии со стандартом ISO 14577-1:2002 на полированных поперечных сечениях при использовании нанотвердомера CSM (CSM Instruments, Peseux, Швейцария). Все образцы подвергались матричному инструментальному вдавливанию (нагрузка 10 мН) алмазном наконечником типа Берковича. Измерения проводились в центральной части разреза. Максимальная нагрузка, 10 мН; скорость нагрузки/разгрузки, 20 мН; время контакта 20 с; расстояние между отпечатками: $x = 15$ мкм и $y = 12$ мкм. Обработку экспериментальных кривых осуществляли с помощью программы Nanoindentation 3.0 фирмы CSM Instruments (Швейцария) с заданным коэффициентом Пуассона (0,3) и усреднением, равным единице (7–9 экспериментальных кривых).

Микротвердость и модуль Юнга измерялись на микротвердомере МНТХ с максимальной нагрузкой 3 Н и скоростью приложения нагрузки 4 000 Нм/мин, с выдержкой при максимальной нагрузке в течение 15 с. Микротвердомер марки МНТХ реализует метод инструментального индентирования, при котором измеряется сила, приложенная к индентору при его вдавливании в материал, и глубина проникновения индентора. ГОСТ 9450-76 предусматривает два метода определения микротвердости материала: основной метод по восстановленному отпечатку и дополнительный метод по невосстановленному отпечатку. Испытания на микротвердость проводятся с использованием основного метода по восстановленному отпечатку, который включает в себя создание отпечатка на исследуемой поверхности образца при помощи алмазного индентора под воздействием постоянной нагрузки в течение определенного времени [171]. Твердость измерялась на микротвердомере марки ТН500-01 с нагрузкой на индентор 100 Н (рисунок 22). Твердость полученных образцов измерялась методом Виккерса (HV10/30) [172].



Рисунок 22 – Твердомер ТН 500-01

Твердость материала измеряется путем вдавливания алмазного наконечника форме правильной четырехгранной пирамиды в поверхность образца под действием заданной силы в течение определенного периода времени. После снятия нагрузки измеряются размеры диагоналей отпечатка, оставленного алмазным наконечником [172] и рассчитывают твердость:

$$HV = \frac{0,102 \cdot 2F \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 0,189 \frac{F}{d^2}, \quad (4)$$

где d – среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм; α – угол между противоположными гранями пирамиды при вершине, равный 136° ; F – нагрузка, Н.

Для определения твердости по Виккерсу измеряют длину обеих диагоналей отпечатка (рисунок 23). Разница между длиной диагоналей должна быть меньше 2% длины меньшей диагонали [172].

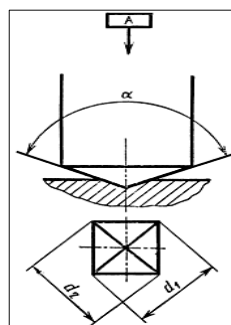


Рисунок 23 – Диагонали отпечатка

2.11 Методика определения коэффициента интенсивности напряжений

Одним из методов определения трещиностойкости является метод индентирования, который заключается во вдавливании пирамиды Виккерса на

поверхность керамического образца и измерения параметров отпечатка и длины радиальных трещин, которые образуются вокруг него [173]. Измерение параметров отпечатка и длины радиальных трещин осуществляли с помощью металлографического инвертированного микроскопа «Альтами МЕТ 1С» в программе Altami Studio 3.5. В данной работе нагрузка на пирамиду составляла 100 Н.

Коэффициент интенсивности напряжения (K_{IC}) является одной из важнейших характеристик, используемых для оценки прочности керамических материалов при разрушении и изломе, и определяется по формуле (5), предложенной К. Niihara в 1983 году [174]:

$$K_{IC} = 0.048 \left(\frac{l}{a}\right)^{-0.5} \left(\frac{HV}{E\Phi}\right)^{-0.4} \left(\frac{HV \times a^{0.5}}{\Phi}\right) \quad (5)$$

где K_{IC} – коэффициент интенсивности напряжений [$\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$]; E — модуль упругости [ГПа]; HV – твердость по Виккерсу [ГПа]; a — длина полудиagonали отпечатка [мкм]; l — длина радиальных трещин вокруг отпечатка [мкм]; Φ – постоянный коэффициент ($\Phi=3$) [175].

2.12 Методика трибологических испытаний

Для определения износостойкости и коэффициента трения скольжения были проведены испытания на трибометре TRIBOMETER фирмы CSM Instruments (Швейцария). В ходе испытаний использовался метод «стержень-диск». На оптическом микроскопе Axiovert 25, Zeiss определяли размеры пятна износа контртела и ширину бороздки износа. В таблице 6 приведены параметры, при которых проводили трибологические испытания.

Таблица 6 – Параметры трибологических испытаний

Контртело	Шарик диаметром 3 мм
Материал контртела	Твердый сплав (WC-Co)
Радиус бороздки износа	1-1 – 8 мм, ост. – 10 мм
Нормальная нагрузка	5 Н
Длина дорожки	4 мм
Линейная скорость	1-1 – 10 см/сек, ост. - 20 см/сек
Относительная влажность	30 %
Среда	воздух

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiV/Ti

3.1. Изучение температурных профилей, возникающих при горении и последующем деформировании, в условиях свободного СВС-сжатия

Коэффициент термического расширения материалов на основе моноборида титана близок к коэффициенту термического расширения титановой матрицы, что делает такие материалы совместимыми на уровне теплофизических свойств и позволяет в широком массовом диапазоне получать СКМ с заданной структурой. Исходя из ранее полученных экспериментальных данных по изучению формуемости СВС-материалов на основе TiV-Ti, было установлено, что наилучшей способностью к формованию обладает материал с содержанием титановой матрицы в диапазоне 20 – 40 масс. % [176]. При содержании свободного титана менее 20 масс. %, продукты горения не обладают достаточной способностью к формованию, что затрудняет получение компактных пластин (габаритами более 100 мм). Температура горения резко снижается, при содержании свободного титана более 40 масс. %, что ведет к быстрому охлаждению продуктов горения и снижению их способности к формованию. В этом случае необходимы дополнительные технологические операции для повышения температуры горения. К таким технологическим операциям относится предварительный нагрев исходной заготовки, который позволяет повысить экзотермичность изучаемых составов.

На рисунке 24 представлена диаграмма состояния системы Ti-V на которой видно, что в широком температурном диапазоне, от температуры горения исследованных составов до температуры исчезновения жидкой фазы (1668 °C), образуется расплав и твердое вещество. Количество избыточного титана в материале определяет количество жидкой фазы. Так как на температуру и скорость горения большое влияние оказывают характеристики исходных порошков (дисперсность, морфология, чистота), то в данной работе, на основании проведенных термодинамических расчетов и результатов работы [176], были изучены реальные температуры и скорости горения составов TiV-

20, TiB-30, TiB-40 (таблица 7) в условиях свободного СВС-сжигания. Также было получено представление о возможности получения качественного СКМ благодаря изучению температуры, возникающей на границе СКМ–титановая подложка во время свободного СВС-сжигания.

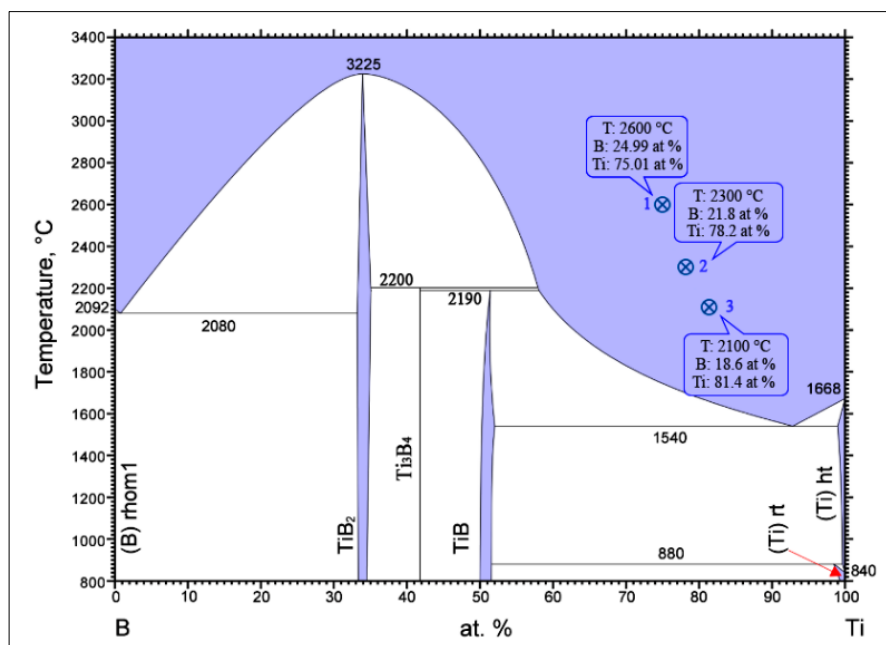


Рисунок 24 – Диаграмма состояния титан–бор, составы: 1 – TiB-20, 2 – TiB-30, 3 – TiB-40

Исходные заготовки были цилиндрической формы массой 35 г и диаметром 30 мм. Заготовки были изолированы асбестовой тканью толщиной 2,5 мм для поддержания температуры в процессе экспериментов и предотвращения потери тепла. В работе [176] были установлены оптимальные плотности данных составов, при которых они обладали максимальными температурами горения. В этой работе использовались ранее установленные оптимальные значения относительной плотности шихтовой заготовки 0,65. Шихтовые заготовки устанавливали на титановую подложку, размерами 70x70x1 мм. Для оценки температуры горения в центре шихтовой заготовки и температуры на границе образец – титановая подложка к заготовкам были присоединены термопары типа ВР5-ВР20 (рисунок 25). После того, как волна горения прошла по образцу и заданное время выдержки было достигнуто, образец был сжат плунжером прессом. Во время процесса снимались показания с термопар.

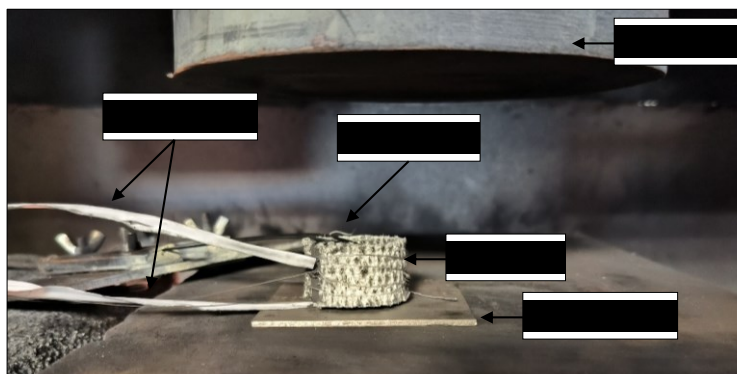


Рисунок 25 – Схема эксперимента

На основе проведенных экспериментов установлено, что температура горения модельных составов выше температуры плавления титановой подложки, что говорит о ее плавлении в поверхностной зоне. За счет теплоотвода и плавления поверхности титановой подложки температура на границе образец–подложка несколько снижается (рисунок 26, а). В момент приложения давления массивным плунжером пресса за счет теплоотвода температура в образце и на границе образец–подложка резко падает (рисунок 26, б).

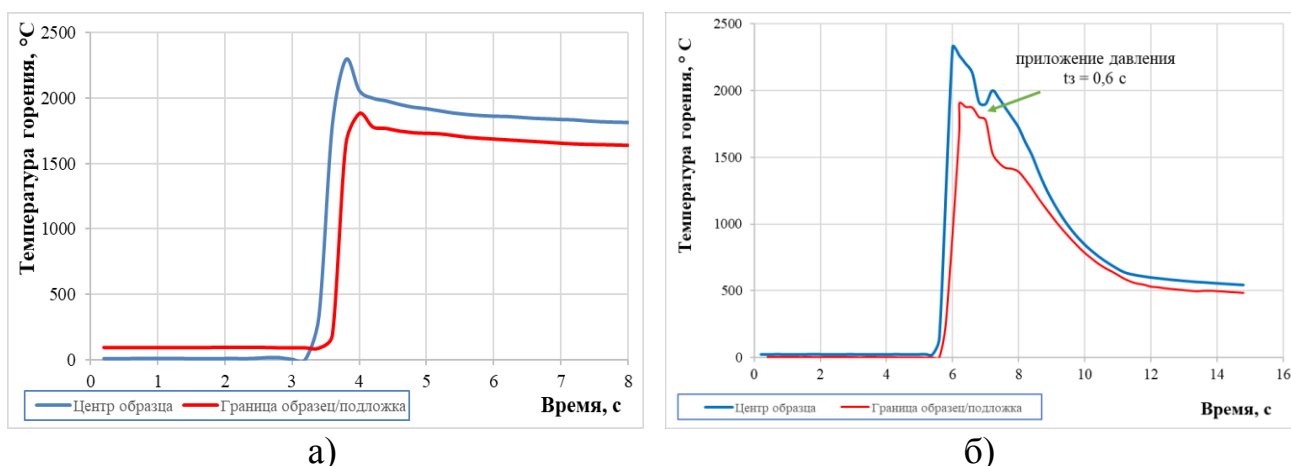


Рисунок 26 – Термограммы для состава TiV – 20: а – СВС,
б – свободное СВС-сжатие

Установлено, что с увеличением времени задержки температура на границе образца и титановой подложки уменьшается. Например, время задержки перед прессованием для состава TiV–30 равное 3 с является предельным (рисунок 27), после увеличения которого температура на границе образец–подложка снижается ниже температуры плавления титановой подложки, что приводит к существенному снижению адгезии между

металлокерамическим слоем и титановой подложкой. В этом случае могут потребоваться дополнительные конструктивные изменения в проведении эксперимента (снижение теплоотвода, изменение геометрии исходной титановой подложки и др.), либо к технологическим (изменение времени задержки, давления прессования, температуры нагрева исходной заготовки, скорости перемещения плунжера пресса и др.). Скорость горения изучаемых составов составила: 25, 22,5 и 12,5 мм/с соответственно. Определено, что с увеличением доли свободного титана в шихте происходит снижение температуры горения с 2300 до 1900 °С (рисунок 28). Выделившаяся при экзотермической реакции горения энергия используется для плавления избыточного титана. Увеличение времени задержки перед приложением давления приводит к повышению потерь тепла и снижению температуры горения шихтовой смеси.

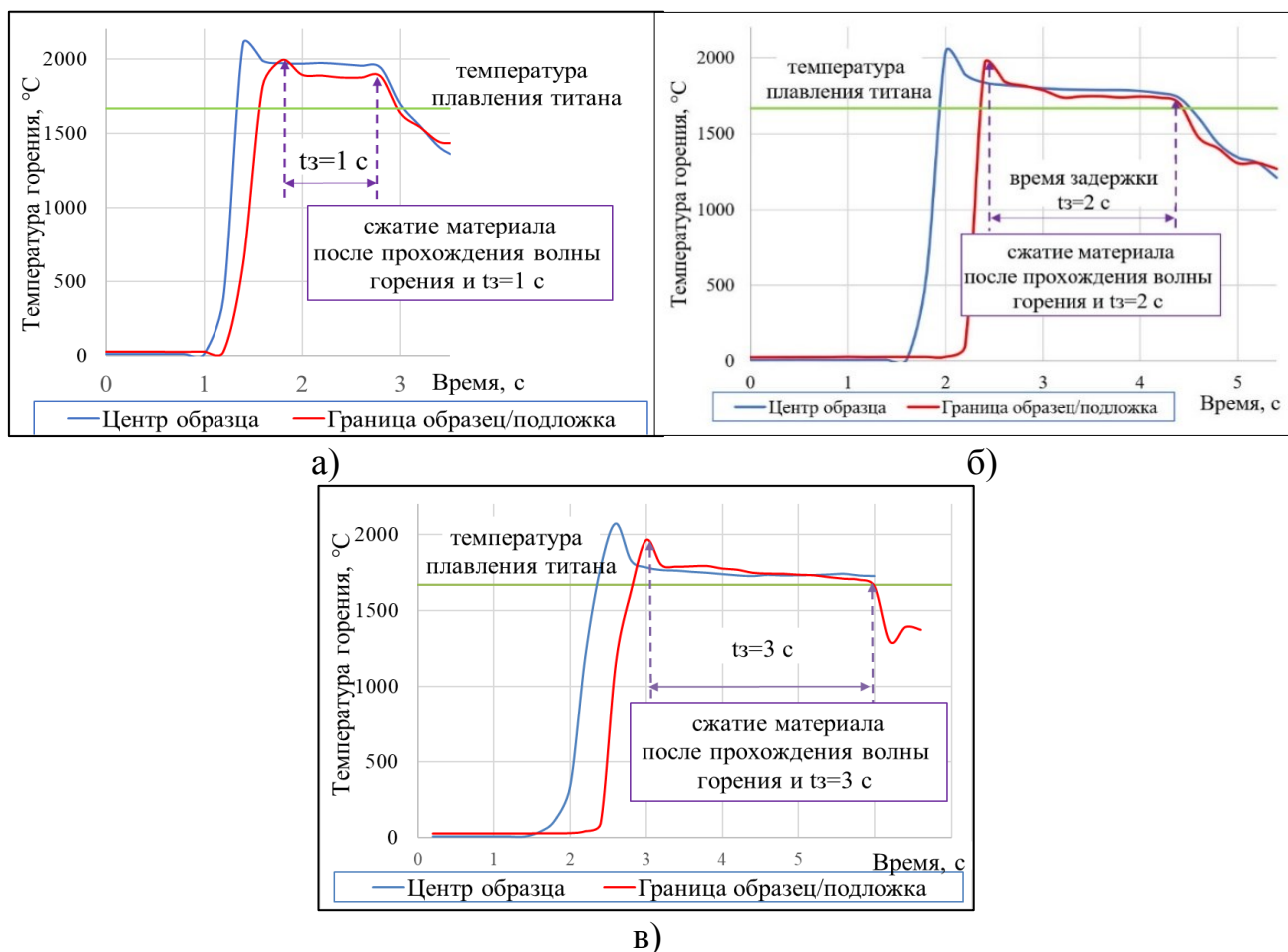


Рисунок 27 – Термограммы при проведении свободного СВС-сжатия состава TiB-30 при времени задержки, t3: а – 1 с, б – 2 с, в – 3 с

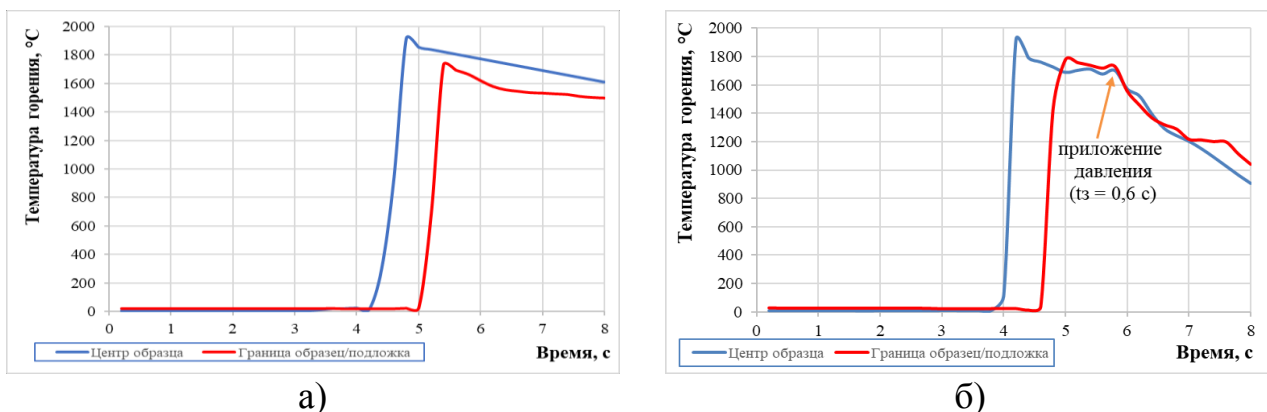


Рисунок 28 – Термограммы для состава TiV-40: а – СВС, б – свободное СВС-сжатие

3.2. Особенности формирования, строения и физико–механические характеристики СКМ TiV/Ti

3.2.1 СКМ на подложке из порошкового титана

На рисунке 29 приведена экспериментальная схема проведения синтеза. В качестве исходных компонентов были взяты порошки титана и бора, в соотношении на образование в результате СВС керамического слоя состава TiV-40. В качестве нижнего слоя выступал порошок титана. Порошковую композицию прессовали в пресс-форме диаметром 30 мм, общая высота прессованного образца составила 25 мм, высота смеси Ti+V составила 20 мм.

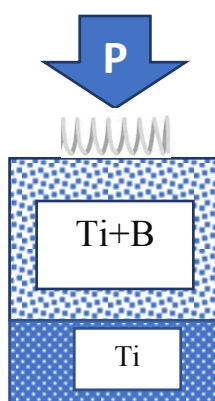


Рисунок 29 – Экспериментальная схема проведения синтеза

Инициирование химической реакции осуществили вольфрамовой спиралью сверху образца, при подаче на нее напряжения 25 В. Прессование плунжером пресса (20 МПа) осуществляли после прохождения волны горения и заданного времени задержки. За счет отсутствия боковых стенок материал претерпевал по мимо объемного деформирования еще и сдвиговое

деформирование перпендикулярно приложенной нагрузке. В итоге были синтезированы образцы высотой 10 мм и диаметром 40 мм, которые впоследствии стандартными методами готовились для проведения анализов и изучения их физико-механических характеристик.

На рисунке 30 представлена схема полученного СКМ, состоящего из металлокерамического слоя на основе TiB/Ti и консолидированного титанового слоя. Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 31) показывают, что металлокерамический слой состоит из упрочняющей фазы TiB, которая расположена в матрице α -титан.

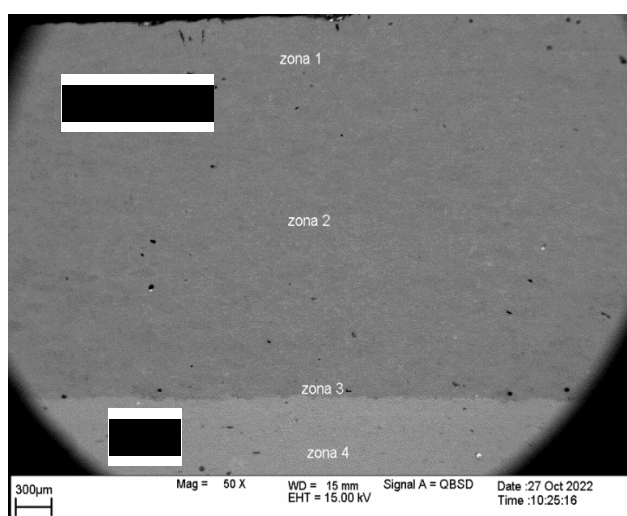


Рисунок 30 – Общий вид поперечного сечения СКМ, состав TiB-40

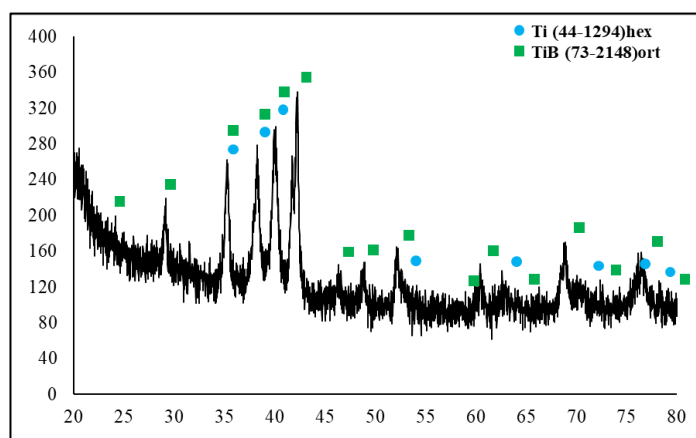
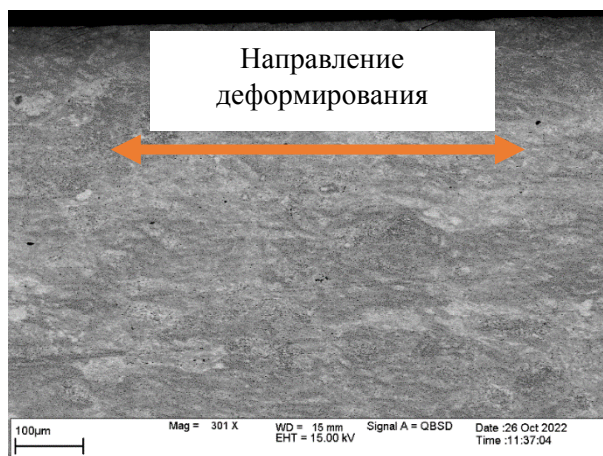
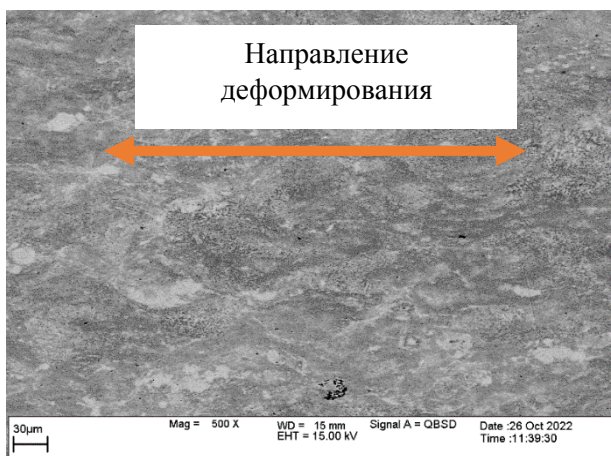


Рисунок 31 – Результаты РФА поверхности СКМ, состав TiB-40

На рисунке 32 направление деформирования указано стрелками. Видно, что материал имеет ламинарное строение по всей высоте, направление которого выражено вдоль сдвигового деформирования материала и перпендикулярно прикладываемой нагрузке.



а)

б)

Рисунок 32 – Результаты СЭМ: а – зона 1, б – зона 2

Установлено, что синтезированный металлокерамический материал состоит из вискеро́в TiV, расположенных в титановой матрице (рисунок 33). Размер вискеро́в TiV изменяется от менее 1 мкм и до 10 мкм (рисунок 34). Преимущественная ориентация вискеро́в TiV находится вдоль направления деформирования синтезированного материала. Данная ориентация вискеро́в TiV также отмечена в работе [177].

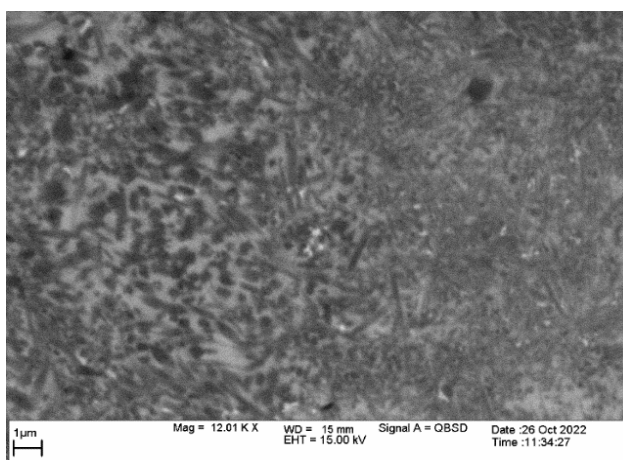


Рисунок 33 – Результаты СЭМ – зона 1

Особый интерес вызывает переходная зона 3 – зона между металлокерамическим материалом и титаном. Граница раздела между металлокерамическим материалом и титаном имеет волнообразную структуру. Подобная структура была отмечена авторами в работе [178], ее образование связано с прохождением неустойчивого фронта горения на границе раздела слоев, где происходит колебание температуры и происходит точечная сварка в местах ее максимальных значений. При большем увеличении видно (рисунок

35–36), что граница размыта, что говорит о хорошей адгезионной прочности между металлокерамическим материалом и титаном. За счет градиента температур на границе слоев и расплавления поверхности титана под действием внешнего давления происходит конвективное перемешивание продуктов синтеза и расплава.

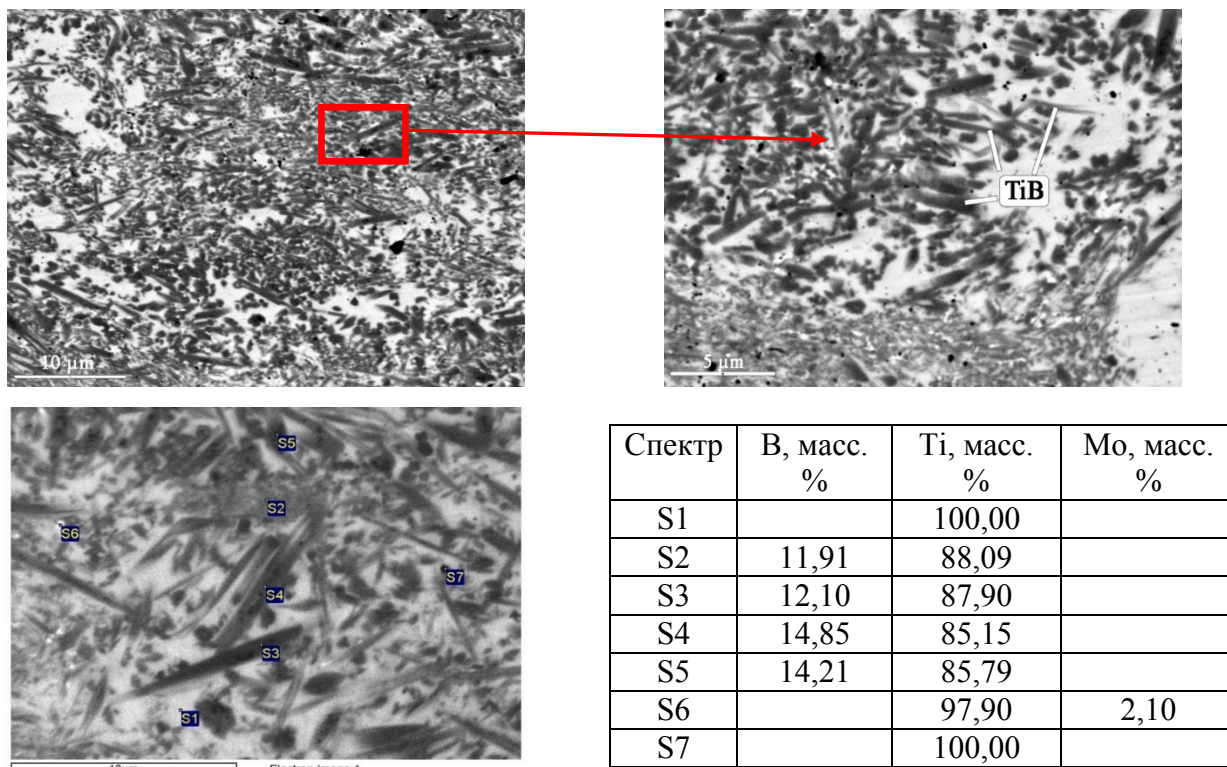


Рисунок 34 – Результаты СЭМ и ЭДА – зона 2

Полученные образцы подвергались излому, который показал, что в месте переходной зоны не наблюдается отслоение металлокерамического материала от титана (рисунок 37–39), что также говорит о высокой адгезионной прочности диффузионной зоны на уровне прочности самих материалов. Характер излома хрупкий в металлокерамическом слое, хрупко-пластичный в титановом слое.

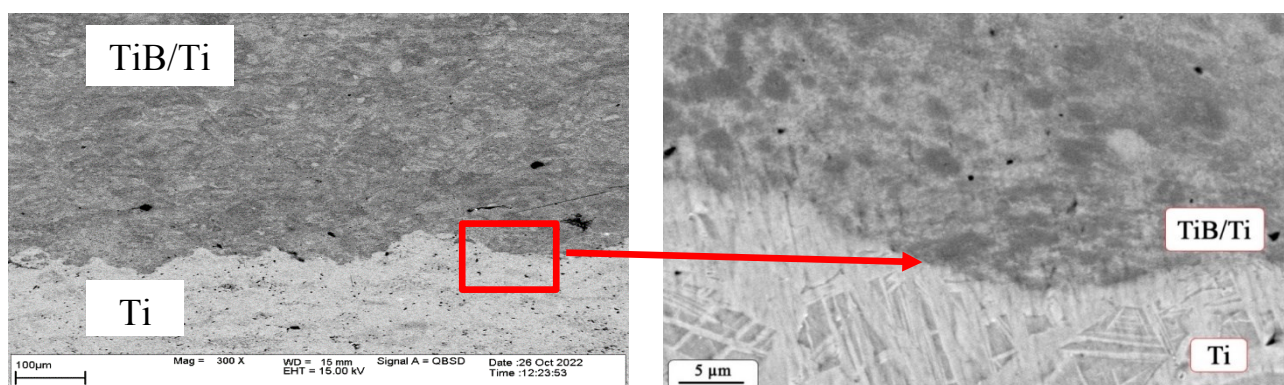
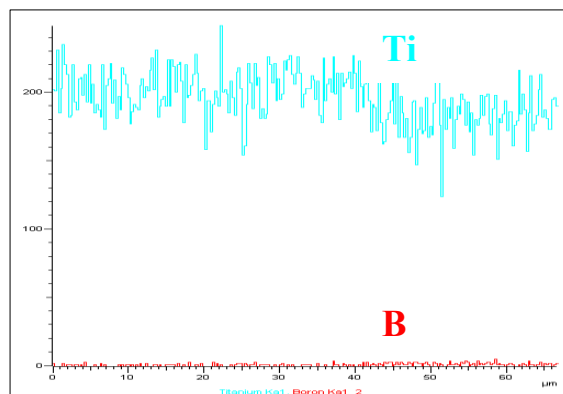
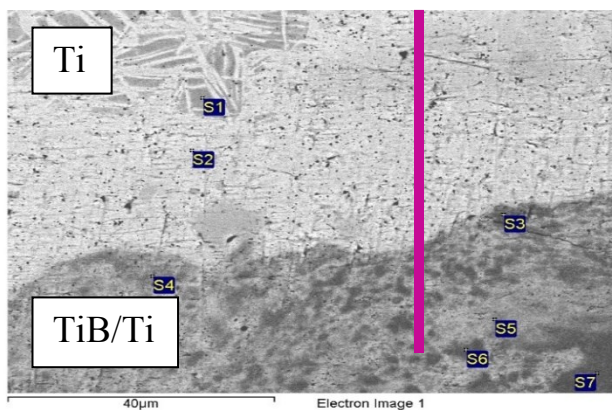


Рисунок 35 – Результаты СЭМ – зона 3



Спектр	B, масс. %	Ti, масс. %
S1		100,00
S2		100,00
S3	15,52	84,48
S4	9,93	90,07
S5	8,17	91,83
S6		100,00
S7	11,78	88,22

Рисунок 36 – Результаты СЭМ и ЭДА – зона 3

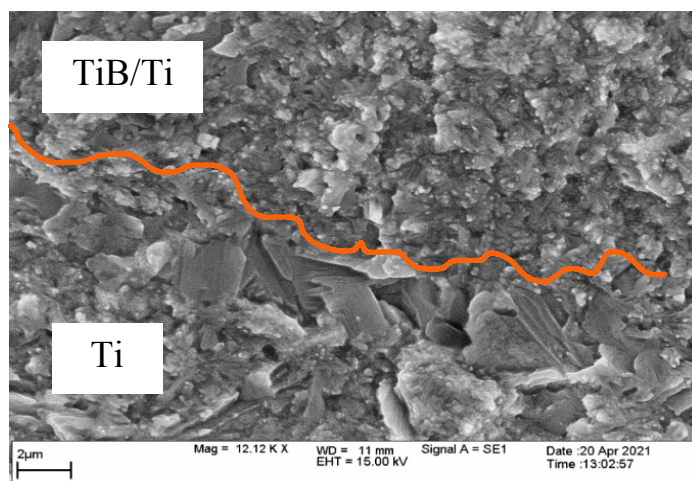
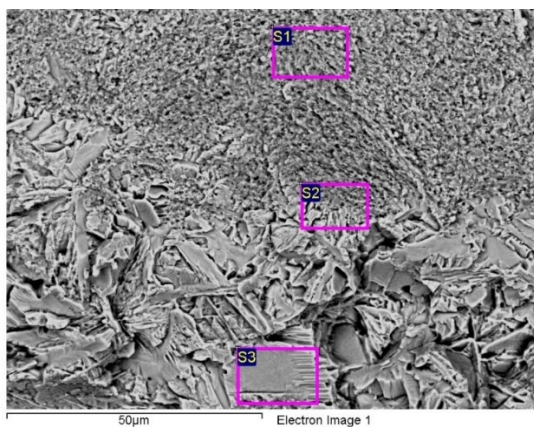


Рисунок 37 – Результаты СЭМ границы излома образца



Спектр	B, масс. %	Ti, масс. %
S1	9,11	90,89
S2		100,00
S3		100,00

Рисунок 38 – Результаты СЭМ и ЭДА границы излома образца

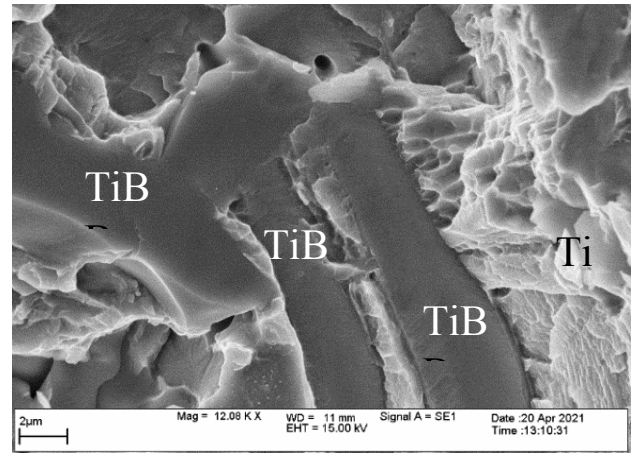
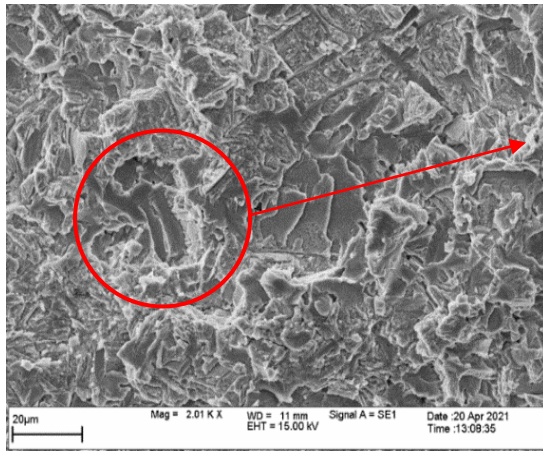


Рисунок 39 – Результаты СЭМ места излома СКМ

В результате высокой температуры горения, титановый слой расплавился и под действием внешнего давления был консолидирован до компактного состояния (зона 4, рисунок 40–41). Результаты РФА показали, что титан имеет гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку α -титана и имеются следы β -титана (рисунок 42). Формирование дополнительной фазы β -титана носит положительный эффект, что приводит к повышению твердости титанового слоя до 1,2 – 1,5 раза. При ЭДА обнаружены следы кремния и фосфора в СКМ, нахождение которого, можно объяснить загрязнением исходных порошковых реагентов.

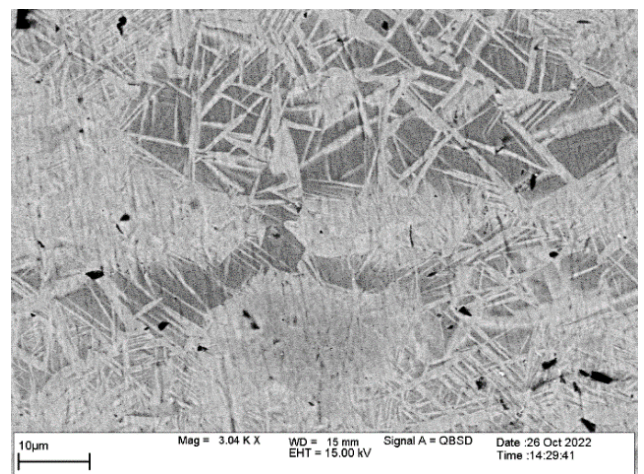
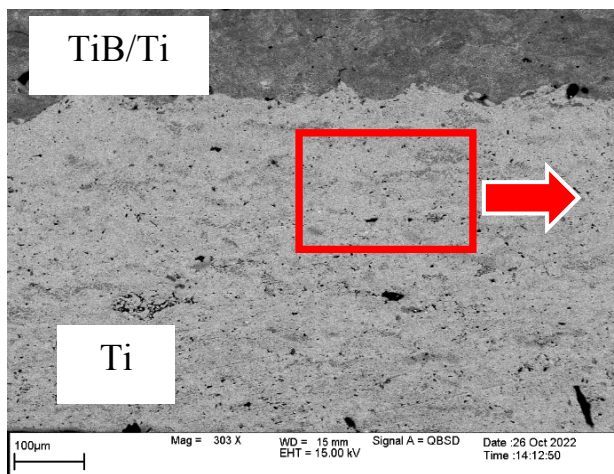
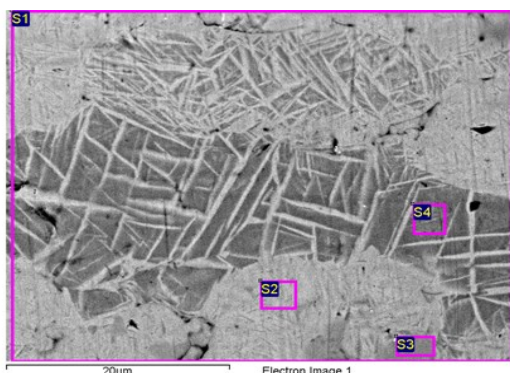


Рисунок 40 – Результаты СЭМ – зона 4



Спектр	Si, масс. %	P, масс. %	Ti, масс. %
S1			100,00
S2			100,00
S3	12,12	2,68	85,21
S4			100,00

Рисунок 41 – Результаты ЭДА – зона 4

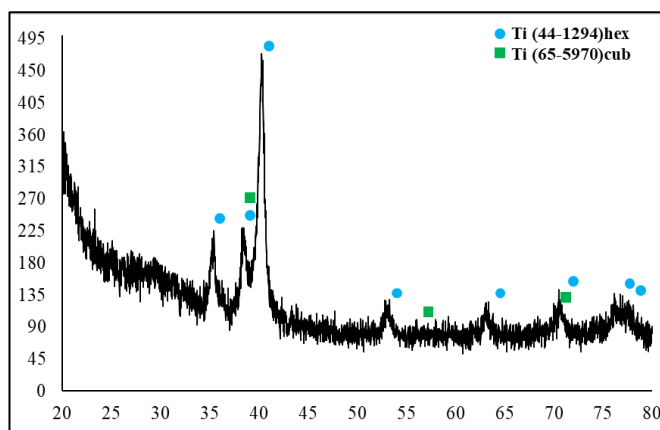


Рисунок 42 – Результаты РФА поверхности титанового слоя

Для проведения материаловедческих исследований были разработаны и оптимизированы режимы свободного СВС-сжатия, позволяющие получать пластины размерами до 55x90x6 мм, из которых методом электроэрозионной резки вырезались образцы размерами согласно необходимым ГОСТ 9450-76. Было выявлено, что время задержки существенно влияет на распределение микротвердости по высоте полученных СКМ (рисунок 43). Измерения проводились на микротвердомере ПМТ-3, нагрузка составила 100 г. Было обнаружено, что после прохождения волны горения из-за более раннего контакта синтезированного материала с плунжером пресса, на поверхности композита образуются зерна упрочняющей фазы TiB с более мелким размером, что приводит к увеличению твердости полученного материала. Максимальная разница в полученных значениях микротвердости составила 300 HV, что соответствует повышению твердости до 20 %. В результате получены СКМ с микротвердостью поверхности выше в 4,2 раза, чем микротвердость титановой

основы. Аналогичные результаты по формированию СКМ, РФА, изменению микротвердости по высоте СКМ, были получены для составов TiB–20 и TiB–30.

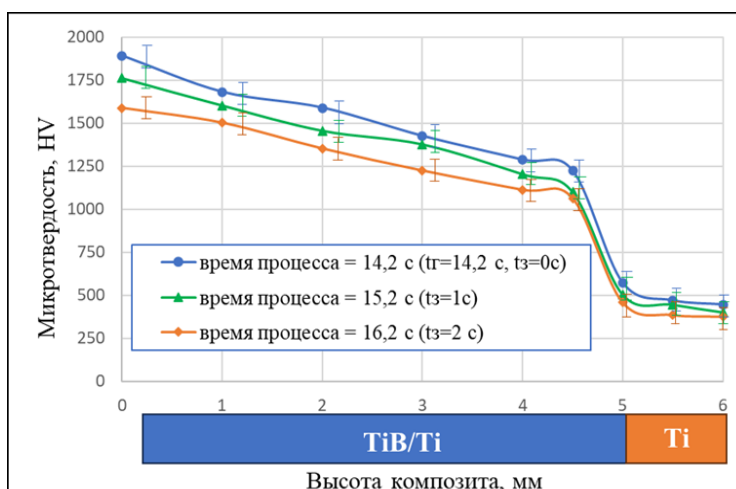


Рисунок 43 – Распределение микротвердости по высоте СКМ

В работе [179] была установлена ориентация вискеро TiB в полученных монолитных композитах. В настоящей работе были проведены трибологические исследования поверхности и поперечного сечения полученных СКМ трех составов (рисунок 44) в зависимости от ориентации вискеро моноборида титана в объеме образца: тип 1 – параллельно нагрузке и перпендикулярно сдвиговому деформированию, тип 2 – перпендикулярно нагрузке и параллельно сдвиговому деформированию.

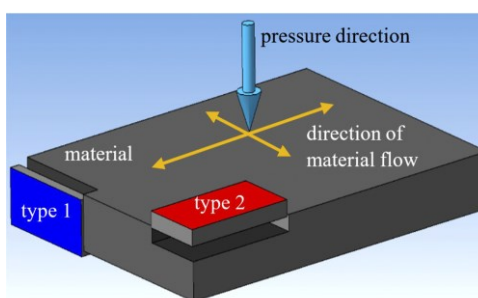


Рисунок 44 – Схема получения образцов для проведения трибологических испытаний

В таблице 7 представлены средние значения коэффициентов трения и приведенного износа исследованных образцов. Для неравномерной изношенной дорожки приведены значения наибольшего износа. На рисунках 45–47 представлены экспериментальные зависимости коэффициента трения для изученных образцов от пробега. На рисунках 48–53 представлены 2D-

профилограммы, 3D-изображения бороздок износа на образцах, микрофотографии пятна износа на контртеле по результатам трибологических испытаний.

Таблица 7 – Результаты трибологических испытаний

Образец (номер/ состав)	Приведенный износ, $10^{-4} \cdot \text{мм}^3/\text{Н}/\text{м}$		Коэффициент трения		
			Максимальный	Средний	Установившийся
	образца	контртела			
104-1 (TiB-20)	1,55	Налипание продуктов износа	0,14	0,12	0,12
104-2 (TiB-20)	1,91	Налипание продуктов износа	0,10	0,08	0,10
104-1 1Н (TiB-20)	0,46	$5,6 \times 10^{-8}$	0,02	0,01	0,02
50-1 (TiB-30)	2,32	Налипание продуктов износа	0,15	0,10	0,07
50-2 (TiB-30)	3,28	Налипание продуктов износа	0,14	0,12	0,11
64-1 (TiB-40)	4,86	Налипание продуктов износа	0,42	0,31	0,29
64-2 (TiB-40)	6,26	Налипание продуктов износа	0,16	0,12	0,10

Установлено, что увеличение доли упрочняющей фазы TiB с 60 до 80 масс. % в СКМ приводит к повышению износостойкости в 4 раза для типа 1 образцов, и в 2,5 раза для типа 2, что говорит о влиянии ориентации вискеро в СКМ на трибологические характеристики. Также установлено, что для СКМ одного состава, образцы тип 1 имеют износостойкость и коэффициент трения выше, чем образцы тип 2. Установлено, что скольжение контртела по поверхности проходило с образованием продуктов износа, которые налипали на него, а также располагались вдоль бороздки износа в виде черного порошка на поверхности образца. Натирание порошка проходило с повышением коэффициента трения, снижающийся к концу испытания. Таким образом, образованные продукты трения являлись твердой смазкой, которая фактически разделяла поверхности трибологической пары. Данный фактор отразился на низких значениях коэффициентов трения: 0,12–0,08 (таблица 7). Следует отметить, что уменьшение нагрузки до 1 Н на контртело приводит к заметному повышению износостойкости, что возможно связано с особенностью

полученного материала: слабой когезией частиц, которые расслаиваются при повышенных давлениях. Исследования в этом направлении будут продолжены в дальнейших работах.

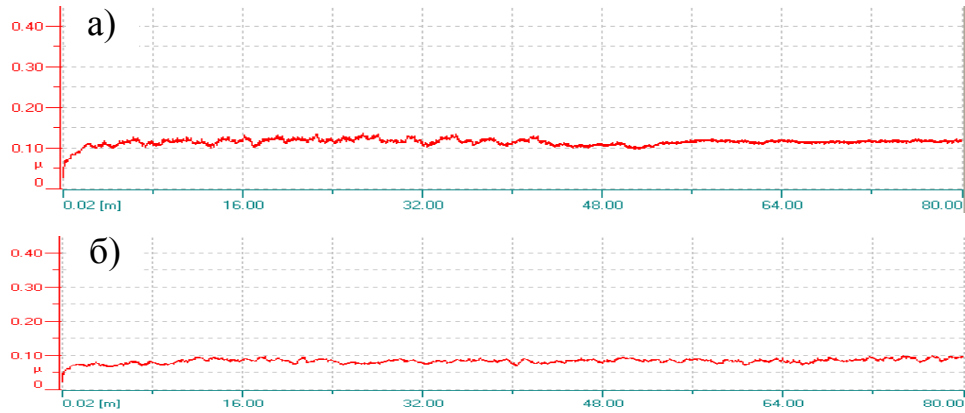


Рисунок 45 – Зависимость коэффициента трения от длины пробега контртела для состава TiB-20: а – тип 1, б – тип 2

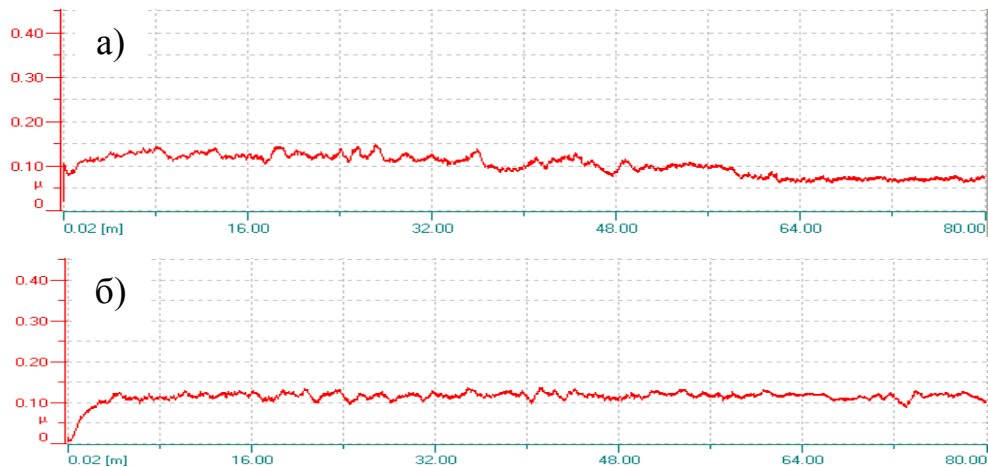


Рисунок 46 – Зависимость коэффициента трения от длины пробега контртела для состава TiB-30: а – тип 1, б – тип 2

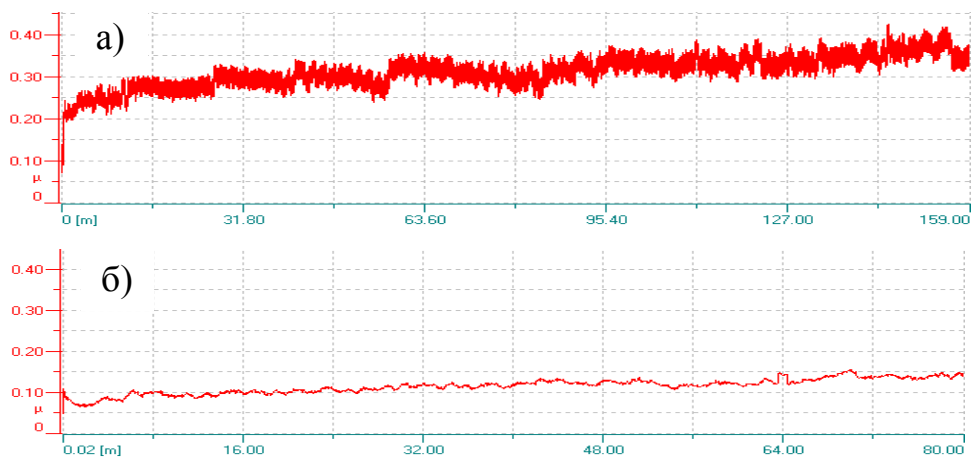


Рисунок 47 – Зависимость коэффициента трения от длины пробега контртела для состава TiB-40: а – тип 1, тип 2

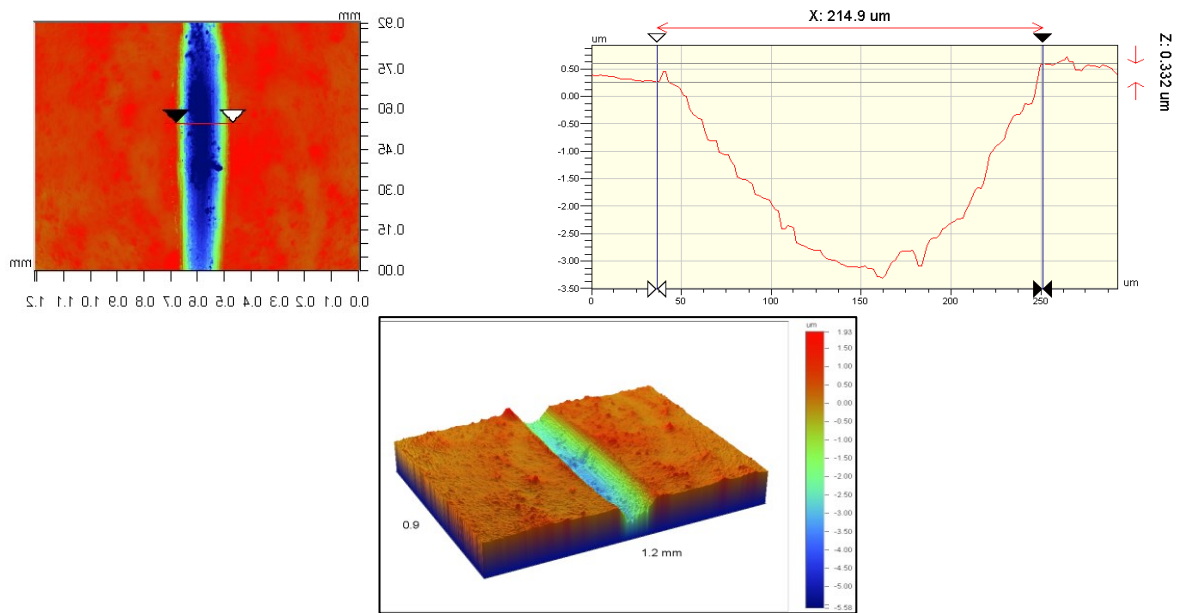


Рисунок 48 – 2D–профилограммы и 3D–изображения бороздок износа для состава TiB-20 (тип 1)

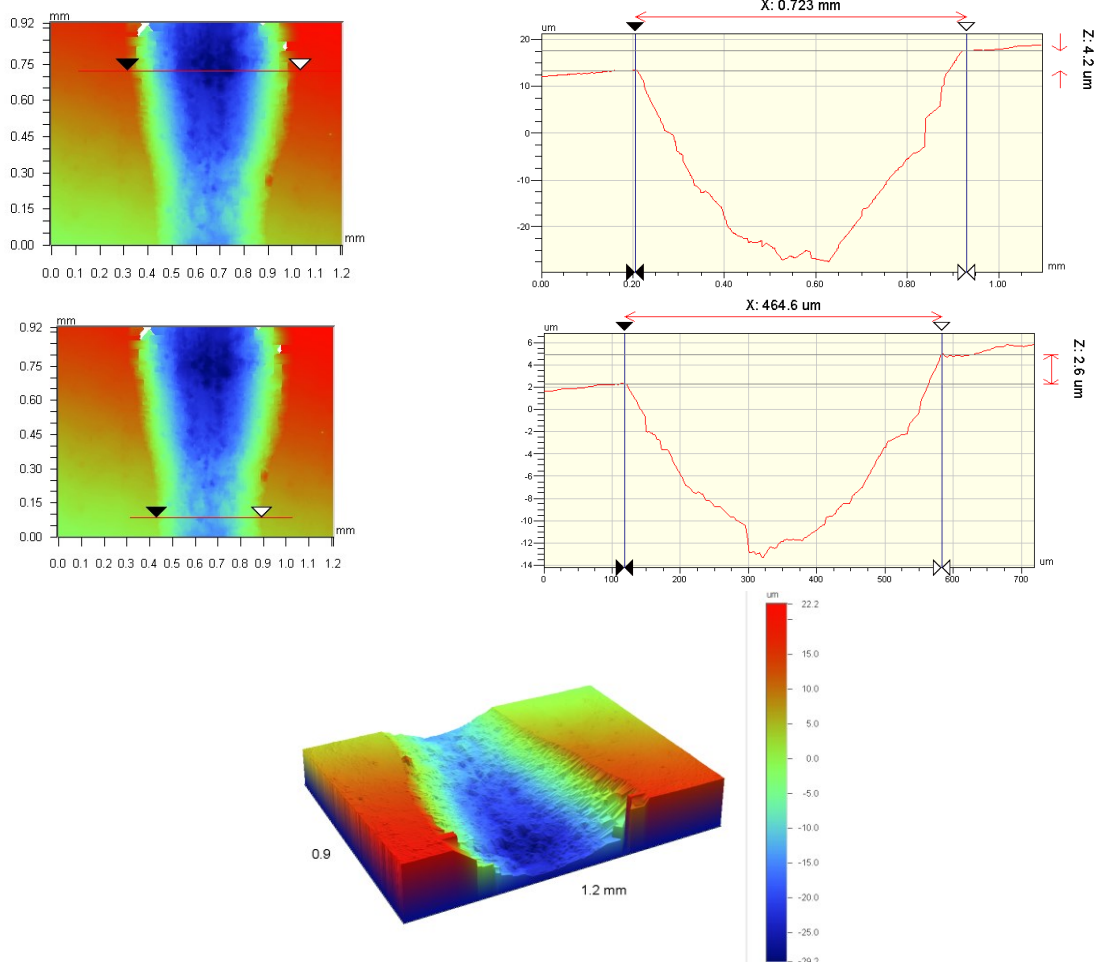


Рисунок 49 – 2D–профилограммы и 3D–изображения бороздок износа для состава TiB-20 (тип 2)

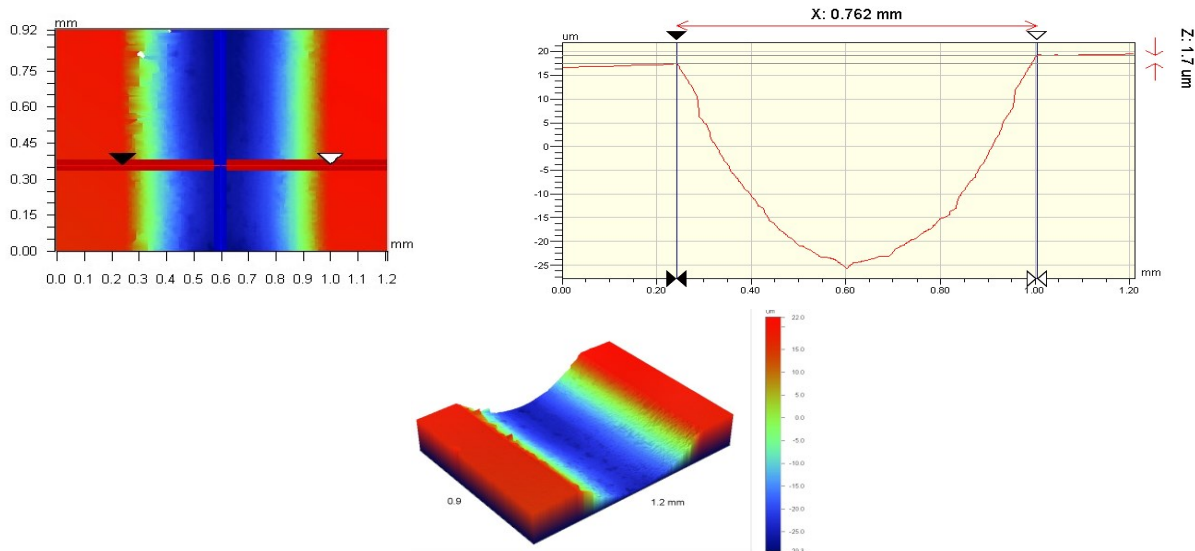


Рисунок 50 – 2D–профилограммы и 3D–изображения бороздок износа для состава TiB-30 (тип 1)

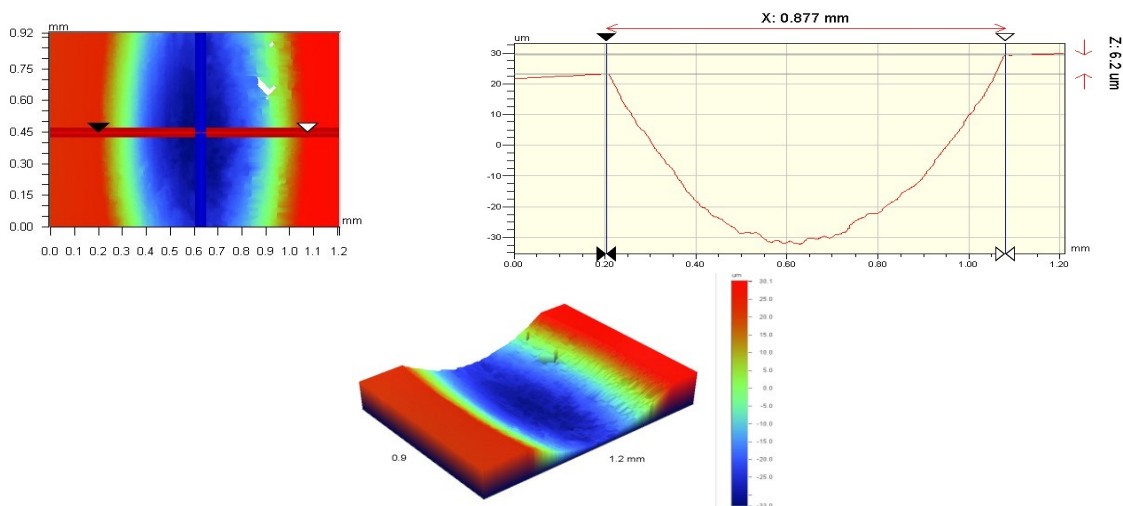


Рисунок 51 – 2D–профилограммы и 3D–изображения бороздок износа для состава TiB-30 (тип 2)

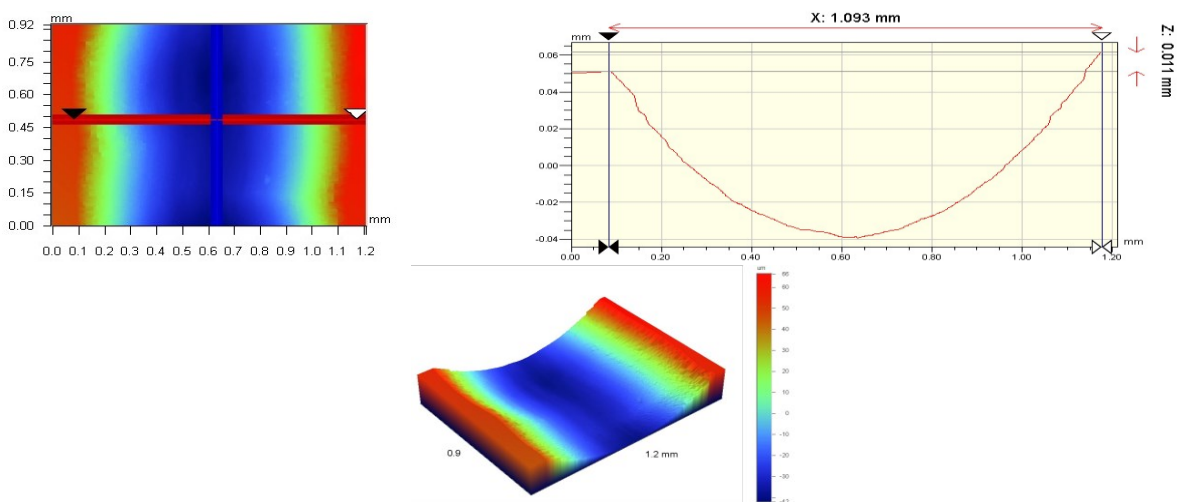


Рисунок 52 – 2D–профилограммы и 3D–изображения бороздок износа для состава TiB-40 (тип 1)

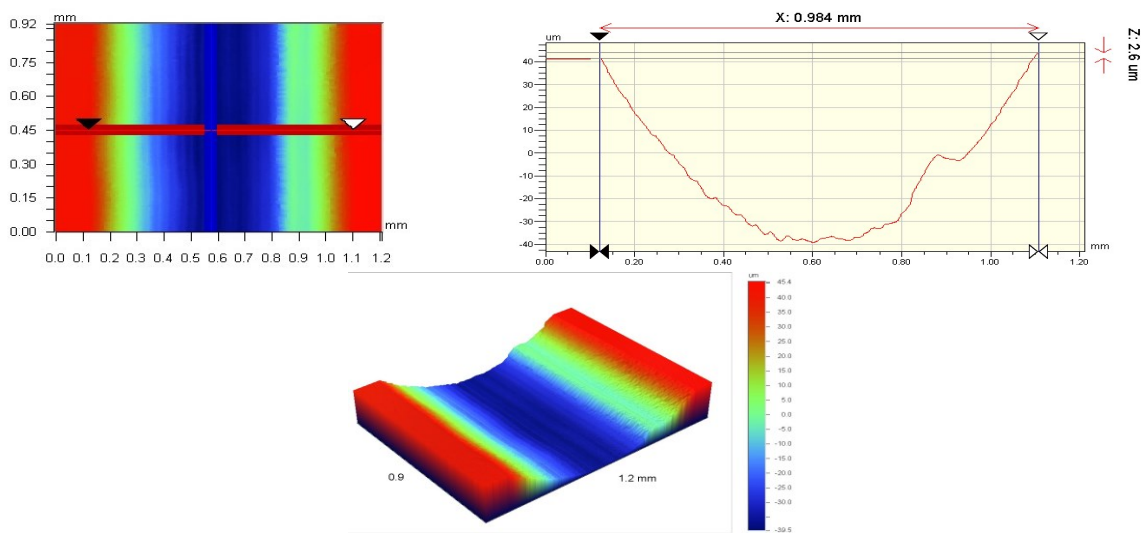


Рисунок 53 – 2D–профилограммы и 3D–изображения бороздок износа для состава TiB–40 (тип 2)

3.2.2 СКМ на VT1-0

Для получения СКМ на подложке из альфа-титана был взят титан марки VT1-0. Схема эксперимента приведена на рисунке 54. Для эксперимента прессовалась исходная заготовка размерами 45x80x(22–30) мм массой 250 г из предварительно перемешанных исходных порошков титана и бора до относительной плотности 0,5-0,7. В качестве модельного был взят состав TiB–40. Заготовку размещали на подложке из титана (был взят лист технического титана VT1–0) толщиной 1 – 5 мм. Далее с торца заготовки на вольфрамовую спираль подавалось напряжение 30 В. После того, как плоский фронт горения проходит через заготовку (со стороны вольфрамовой спирали до противоположной стороны) и достигается заданное время задержки происходит сжатие продуктов горения плунжером пресса при давлении в 30 МПа. Высота получаемого СКМ (как следствие степень деформации синтезированного материала) регулировалась высотой ограничителей (8 – 10 мм). За счет отсутствия боковых границ синтезированный материал под давлением претерпевал сдвиговое деформирование за счет его перемещения в стороны. После прессования образцы помещают в печь (при температуре 500 °С) с окислительной атмосферой на два часа для устранения термоупругих напряжений. На основе проведенных экспериментов получены металлокерамические композиты размерами 55x90x(8–10)мм.

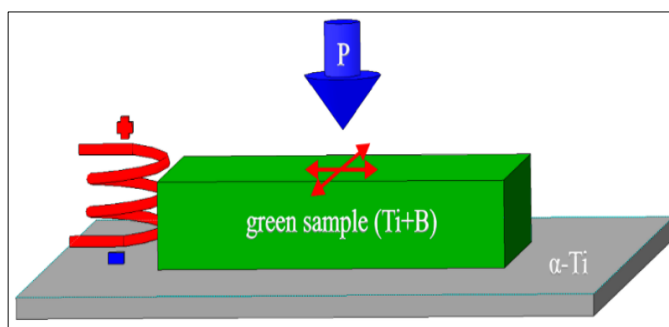
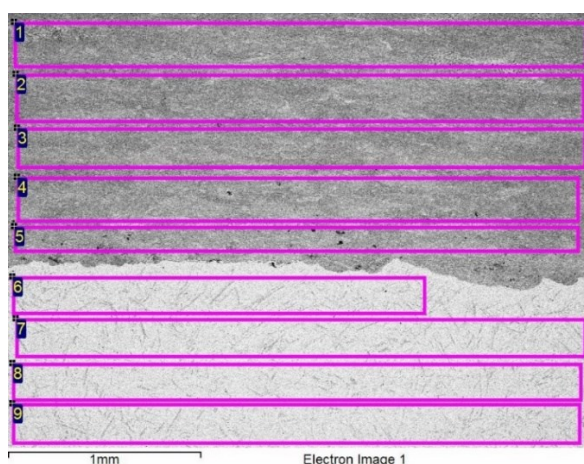


Рисунок 54 – Схема эксперимента

Строение металлокерамического слоя (рисунок 55) аналогичное как было описано выше, при использовании в качестве исходного титанового слоя порошка титана. На основе РФА (рисунок 56) и СЭМ (рисунок 57), также установлено образование вискерообразных структур моноборида титана, расположенных в матрице из альфа-титана.



Спектр	B, масс. %	Al, масс. %	Ti, масс. %
1	47,05	1,82	51,13
2	48,85	1,71	49,44
3	49,37	2,09	48,54
4	51,32	1,98	46,70
5	51,89	1,76	46,35
6	-	1,38	98,62
7	-	1,09	98,91
8	-	1,48	98,52
9	-	1,22	98,78

Рисунок 55 – Результаты СЭМ и ЭДА для состава TiB-40

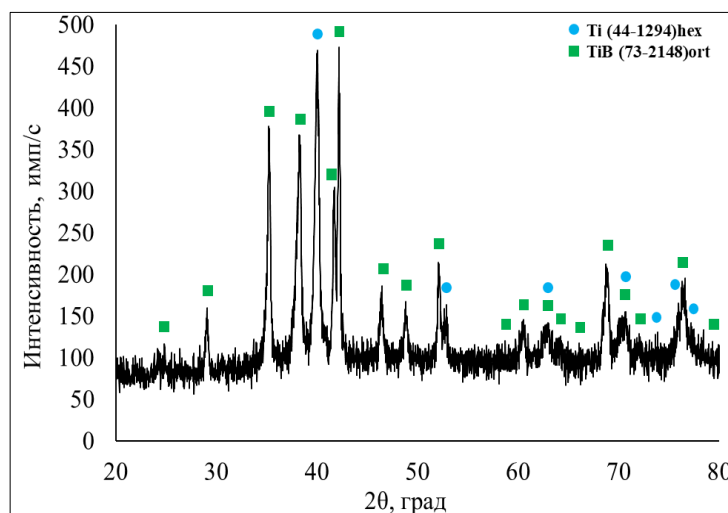
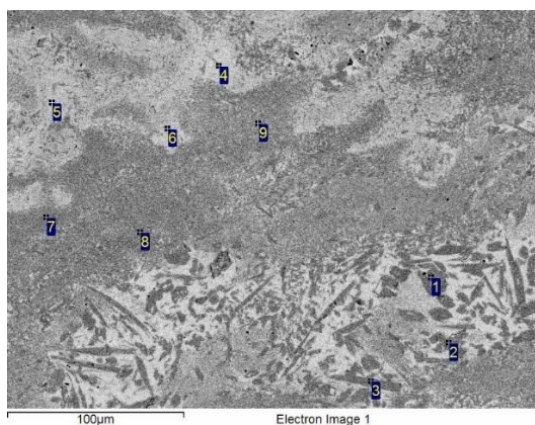


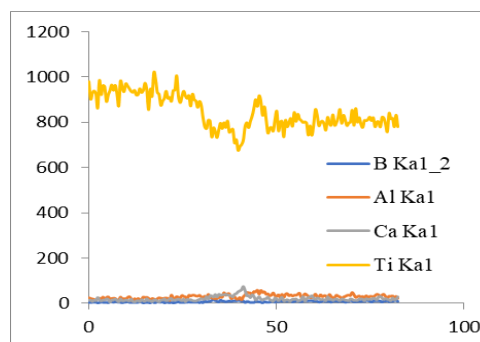
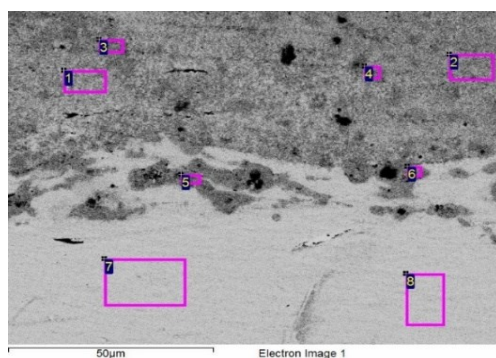
Рисунок 56 – Результаты РФА поверхности СКМ состава TiB-40



Спектр	B, масс. %	Al, масс. %	Ca, масс. %	Ti, масс. %	Fe, масс. %	Ni, масс. %
1	58,91	0,38	-	40,67	0,04	-
2	60,05	0,38	-	39,40	0,17	-
3	59,89	0,49	-	39,55	0,07	0,01
4	-	8,43	-	84,97	2,77	3,83
5	40,45	1,79	-	57,63	-	0,13
6	-	3,52	-	96,48	-	-
7	60,47	0,77	-	38,76	-	-
8	56,41	0,75	-	42,82	-	0,03
9	24,02	3,79	0,86	71,13	0,16	0,04

Рисунок 57 – Результаты СЭМ и ЭДА для состава TiB-40

Для данного СКМ также подтверждено образование диффузионной зоны между металлокерамическим материалом и титановой подложкой. На рисунке 58 хорошо видно, что произошло смешение двух материалов.

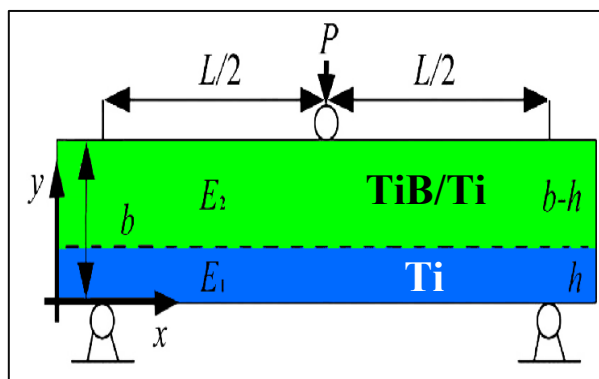


Спектр	B, масс. %	Al, масс. %	Ca, масс. %	Ti, масс. %
1	52,33	1,68	0,31	45,67
2	55,87	1,16	0,33	42,63
3	60,79	0,62	0,44	38,15
4	60,51	0,89	0,41	38,19
5	59,83	0,59	2,21	37,37
6	56,72	0,64	0,84	41,80
7	-	1,30	-	98,70
8	-	0,96	0,09	98,95

Рисунок 58 – Результаты СЭМ и ЭДА переходной области СКМ-ВТ1-0

В рамках данного исследования было изучено влияние пропорции толщины слоев на прочность при трехточечном изгибе синтезированных композитов на универсальной испытательной машине РЭМ-20 в соответствии с ГОСТ 14019-2003 и СТО-75829762-001. Также было проведено сравнение полученных экспериментальных результатов с теоретическими расчетами [180]. Для этих целей из полученных пластин при оптимальных режимах свободного СВС-сжатия методом электроэрозионной резки были получены

образцы прямоугольного сечения размерами 7,1x3,95x(50–60) мм (таблица 8). Экспериментальная схема приведена на рисунке 59. Отношение высоты нижнего слоя (титановая подложка) к общей высот экспериментальных образцов составило 0,12 – 0,51.



а)

б)

Рисунок 59 – Схема и фото эксперимента

Таблица 8 – Характеристики экспериментальных образцов и результаты эксперимента

Номер образца	Расстояние между опорами, L мм	Ширина образца, а мм	Высота образца, b мм	Высота нижнего слоя h мм	Отношение высоты нижнего слоя к общей высоте, $\eta = h/b$	Предел прочности верхнего слоя TiB/Ti, σ_2^* МПа	Предел прочности нижнего слоя Ti, σ_1^* МПа	E_2 ГПа	E_1 ГПа	Время задержки, с	Макс. усилие, P* Н	Предел прочности образца, МПа
S1	42,7	3,95	7,1	1	0,140	564	1100	407	110	8,4	1486,2	478
S2	42,7	3,95	7,1	1,1	0,155	564	1100	407	110	8,4	1534,8	490
S3	42,7	3,95	7,1	1,2	0,169	564	1100	407	110	8,4	1782,4	572
S4	42,7	3,95	7,1	3,5	0,493	564	1100	407	110	8,4	2614,5	837
S5	42,7	3,95	7,1	3,6	0,507	564	1100	407	110	8,4	2651,8	849
S6	50,65	3,76	7,1	0,98	0,138	564	1100	407	110	0	1548,6	620
S7	42,7	3,96	7,1	0,92	0,130	564	1100	407	110	0	1821,8	583
S8	42,7	3,95	7,1	0,85	0,120	564	1100	407	110	0	1525,8	490
S9	42,7	3,95	7,1	0,85	0,120	564	1100	407	110	8,4	1305,7	420
S10	42,7	3,95	7,1	0,92	0,130	564	1100	407	110	8,4	1399,0	450
S11	42,7	3,95	7,1	2,7	0,380	564	1100	407	110	8,4	2316,1	745
S12	42,7	3,95	7,1	3	0,423	564	1100	407	110	8,4	2400,0	772

В результате проведения экспериментов по трехточечному изгибу полученных двухслойных образцов мы получаем предельную нагрузку разрушения всего образца: P_* . Это совокупный результат поведения обоих слоев при нарастании силы вплоть до предельной величины, при которой происходит разрушение образца. При изучении структуры образца после

испытания на трехточечный изгиб установлено, что трещина наблюдается только в металлокерамическом слое, а слой альфа-титана не разрушился и имеет явный вид пластического деформирования (рисунок 60–61).

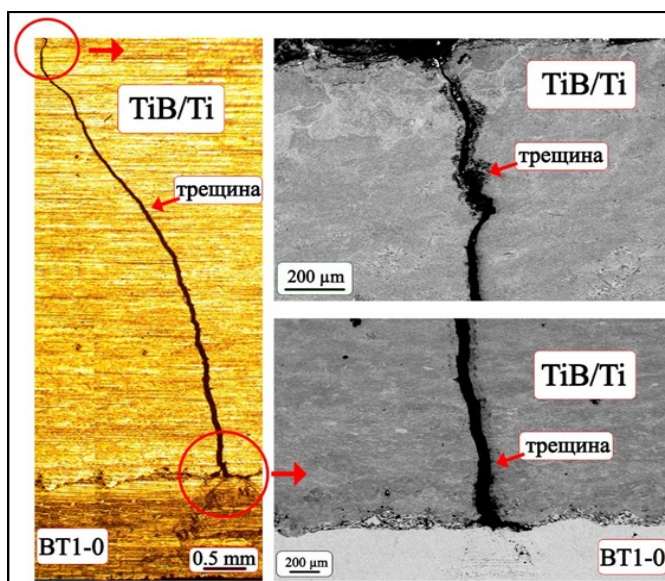


Рисунок 60 – Распространение трещины в образце № S3

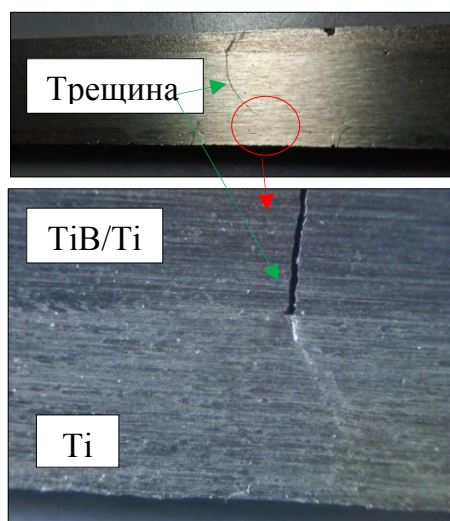


Рисунок 61 – Макрофото образца после испытания на изгиб, состав TiB–40

Установленный характер разрушения образца, также подтверждается диаграммой нагружения при трехточечном изгибе. На диаграмме видно (в качестве примера приведена диаграмма для образца № S3), что на 507 секунде резко снизилась нагрузка до 1 кН, что говорит о разрушении верхнего слоя образца. Далее нагрузка несколько повысилась и установилась на плато при 1,05 кН (рисунок 62). Этот участок на диаграмме указывает на то что наступил предел текучести титановой подложки.

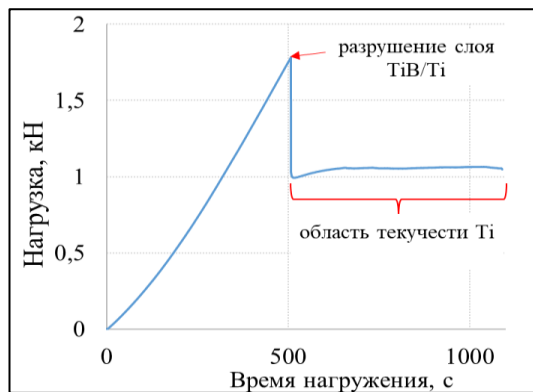


Рисунок 62 – Диаграмма нагружения образца № S3

На рисунке 63 приведены результаты теоретических расчетов и проведенных экспериментов, из которых видно хорошее согласование. Установлено, что для увеличения максимальной нагрузки при разрушении двухслойных образцов необходимо изготавливать образцы с отношением высот ближе к 0,6. Дальнейшее увеличение соотношения высоты слоев не приводит к существенному изменению предельной нагрузки. Начиная с соотношения 0,8 максимальная нагрузка резко снижается. В данном случае это связано с существенным уменьшением высоты металлокерамического слоя.

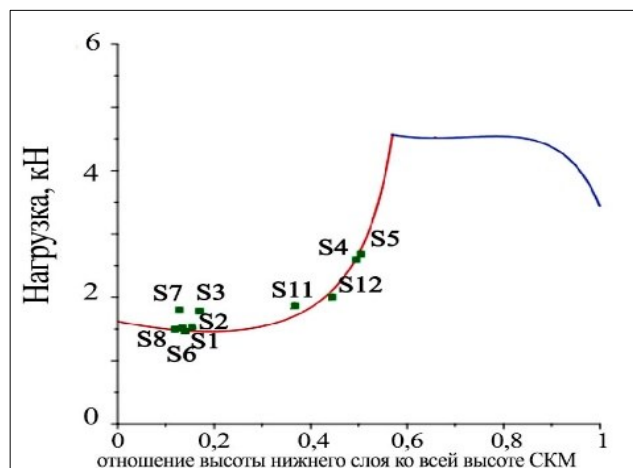


Рисунок 63 – Теоретическая зависимость максимальной нагрузки от отношения высоты нижнего слоя ко всей высоте образца и экспериментальные результаты

При сравнении полученных значений предела прочности СКМ со значениями предела прочности металлокерамических образцов TiB/Ti без титанового слоя [179], установлено, что с увеличением отношения высоты титанового слоя к общей высоте СКМ (увеличение высоты титанового слоя) предел прочности СКМ повышается. Начиная с отношения высот равного 0,17,

предел прочности полученных СКМ превышает прочность самого металлокерамического материала TiB/Ti (рисунок 64). Для соотношения высот равного 0,507 предел прочности полученного СКМ выше в 1,5 раза металлокерамического материала TiB/Ti. Также установлено, что время задержки перед прессованием влияет на предел прочности полученных СКМ. Так с уменьшением времени задержки с 21 до 12,6 с предел прочности повышается до 1,3 раза. Это можно объяснить снижением размера вискероов в полученном СКМ, что приводит к повышению его твердости и как следствие предела прочности.



Рисунок 64 – Зависимость предела прочности на изгиб от времени задержки и высоты титанового слоя

3.2.3 СКМ на сплаве ВТ6

Для изучения особенностей формирования СКМ на титановом сплаве ВТ6 (Ti6Al4V) был взят модельный состав TiB–30. Шихтовые исходные заготовки были цилиндрической формы, имели диаметр 30 мм, высоту 15 мм и относительную плотность 0,55–0,6. Заготовки разместили на подложке из титанового сплава ВТ6, которая имела размеры 30x30x7 мм. После инициации процесса горения вольфрамовой спиралью по образцу проходила волна горения в режиме СВС, после прохождения которой и заданного времени задержки

равным 1 с, проводили сжатие сгоревшей заготовки плунжером прессы при давлении 50 МПа в течении 5 с. Скорость перемещения плунжера прессы составила 60 мм/с. После сжатия для снятия термоупругих напряжений полученные образцы помещали в печь при температуре 500 °С на 2 часа и далее происходило их охлаждение непосредственно в печи.

Были изготовлены в ходе экспериментов образцы СКМ (30x30 мм) [181], где высота керамического слоя TiB составляет 5 мм. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили образование основной фазы – монобората титана – при химическом взаимодействии порошков Ti и В. РФА проводился с поверхности каждого слоя, полученного путем механического удаления по 1 мм в композите (рисунок 65).

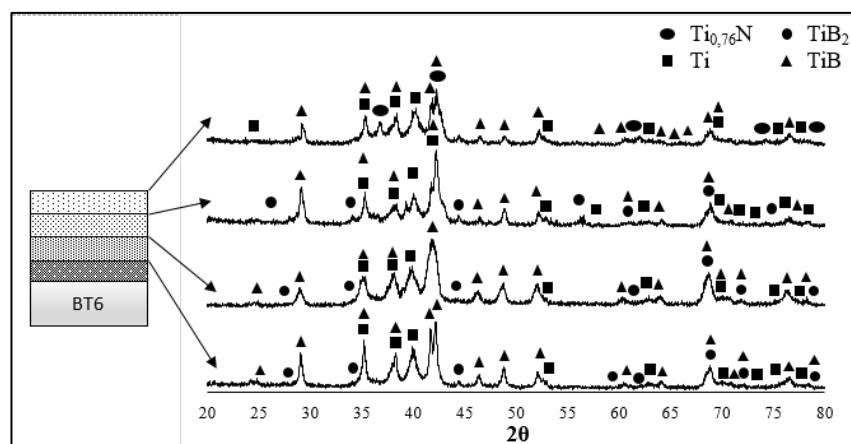
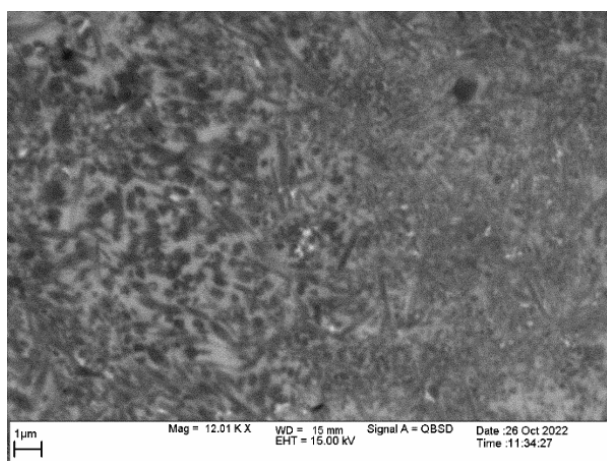


Рисунок 65 – Результаты РФА поверхности изучаемых слоев СКМ

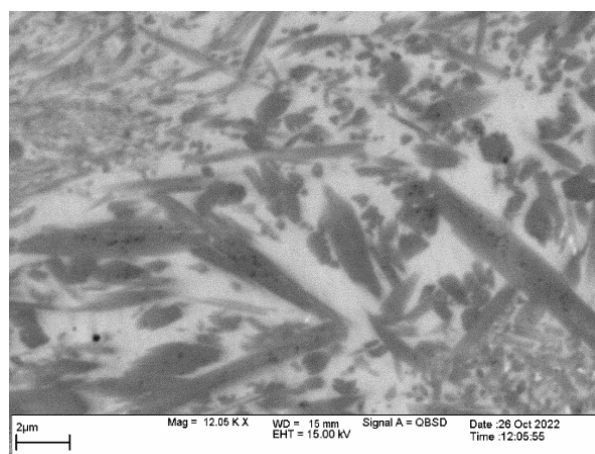
В результате экспериментов на открытом воздухе и высокой химической активности избыточного титана на поверхности керамического композиционного материала сформировалась дополнительная фаза $Ti_{0,76}N$ (кубическая кристаллическая решетка, $a = 4,235 \text{ \AA}$). Данная фаза способствует повышению механических характеристик поверхности композита, за счет высоких значений твердости (20 ГПа). На поверхности полученного СКМ наблюдается максимальная твердость равная 8 – 10 ГПа. При сравнении со значениями твердости титановой подложки, установлено, что твердость поверхности полученного СКМ выше в 4 – 5 раз. За счет высокой температуры горения (1800 °С) в процессе синтеза происходило плавление титана, который перемещался к подложке под действием силы тяжести через поры. По этой

причине произошло частичное обеднение титаном верхних слоев. Как видно из фазовой диаграммы Ti-B, образование моноборида титана происходит при перитектическом превращении из расплава Ti-B. Сначала формируются зерна диборида титана. В области, где титана было мало, зерна оставались неизменными с размером менее 1 мкм. По мере приближения к титановой подложке количество свободного титана увеличивалось, а количество боридных фаз несколько снижалось.

За счет того, что синтезированный материал контактирует с плунжером пресса, повышаются потери тепла в материале за счет кондуктивного теплообмена, которые влияют на способность синтезированного материала к пластическому деформированию, а также препятствует росту зерен. На поверхности полученного керамического композита (рисунок 66, а) формируются зерна моноборида титана размером 1 – 5 мкм, а по мере углубления от поверхности (рисунок 66, б) к титановой подложке их размер увеличивается до 15 мкм. Это объясняется более низким теплоотводом по сравнению с поверхностными слоями.



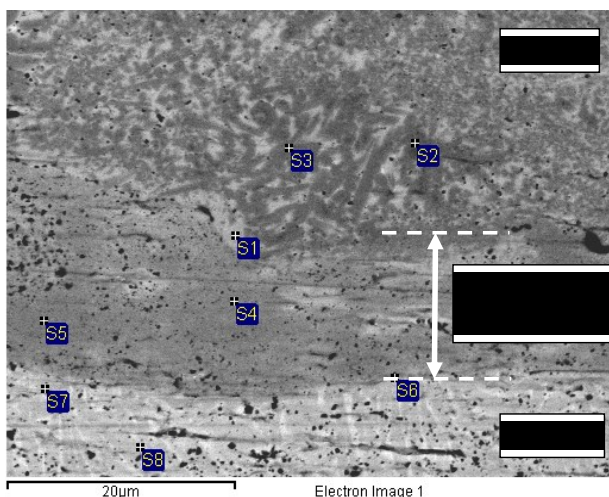
а)



б)

Рисунок 66 – СЭМ СКМ: а – верхняя часть, б – центральная часть

Поскольку температура горения исследуемого материала выше температуры плавления титановой подложки, поверхностный слой расплавляется. За счет градиента температуры происходит конвективное взаимодействие [178] расплавленного титана и алюминия (спектр 1, 4, 5) с продуктами горения (рисунок 67).



Спектр	B, масс. %	Al, масс. %	Si, масс. %	Ti, масс. %	V, масс. %
S1		2,98	0,55	96,47	
S2	4,55			95,45	
S3	7,21	0,65	0,61	91,53	
S4	0,91	1,01	4,44	93,64	
S5		1,06		98,94	
S6		5,23	0,97	90,42	3,38
S7		6,36	1,08	90,69	1,86
S8		6,58		89,28	4,14

Рисунок 67 – СЭМ переходного слоя и рентгеноспектральный анализ химических элементов

За счет диффузии и конвективного перемешивания формируется переходная зона величиной 10 – 50 мкм, которая регулируется технологическими режимами свободного СВС-сжатия. Наличие этой зоны повышает адгезионную прочность между металлокерамическим материалом и титановой основой. Керамический композиционный материал состоит из упрочняющей фазы моноборида титана, имеющими характерный вид вискероов (спектры 2 и 3) с размерами до 15 мкм, которые расположены в титановой матрице. Установлено, что преимущественно вискеры TiB ориентируются в направлении сдвигового деформирования синтезированного материала. Текстура синтезированного материала подтверждается также данными рентгенофазового анализа в работе [182]. В результате высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов горения при свободном СВС-сжатии происходит перемещение синтезированного материала в поры и другие дефекты, что снижает пористость и количество дефектов в керамическом композите до 1 – 2 %. Таким образом, создаются благоприятные условия для синтеза качественного соединения между синтезированным материалом и подложкой при свободном СВС-сжатии.

В работе установлено, что размер диффузионной зоны регулируется технологическими режимами свободного СВС-сжатия и в большей степени зависит от времени задержки перед приложением давления и величины

давления прессования. С увеличением времени задержки синтезированный материал теряет способность к пластическому деформированию снижает величину расплавленного слоя титановой подложки, что способствует уменьшению диффузионной зоны.

Время задержки также влияет на размер структурных составляющих и как следствие распределение микротвердости по высоте полученного СКМ. Установлено, что для времени задержки перед приложением давления 1 и 2 с, разница в микротвердости на поверхности составила 1,1 ГПа (рисунок 68). Области, содержащие зерна диборида титана, имеют микротвердость до 11 ГПа. Данные области расположены приблизительно на расстоянии 1 – 2 мм от поверхности слоистого композиционного материала. При приближении к титановой подложке микротвердость снижется. Таким образом, получен металлокерамический композит с микротвердостью на поверхности в 4 раза больше, чем микротвердость титанового сплава.

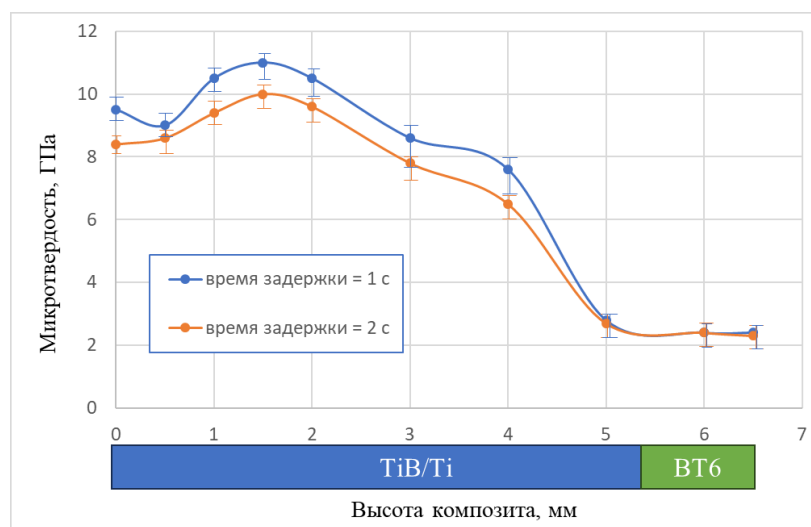


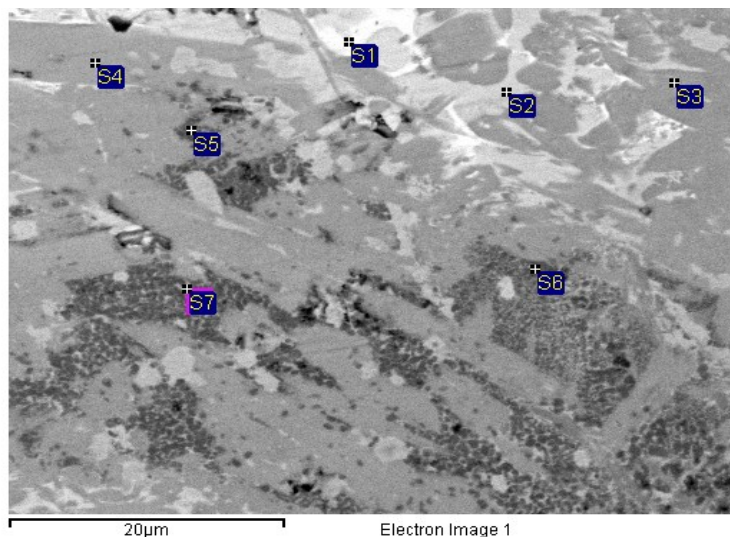
Рисунок 68 – Распределение микротвердости по высоте СКМ в зависимости от времени задержки перед прессованием

На рисунке 69 приведена микроструктура образца состава TiB–20, синтезированного методом свободного СВС–сжатия. В объеме материала локально наблюдаются ярко выраженные темные области, согласно результатам рентгеноспектрального анализа, приведенного на рисунке 70, соответствуют скоплениям диборида титана (спектры 5–7), направленные перпендикулярно приложению нагрузки и вдоль течения материала. Размер

зерен диборида титана составил менее 1 мкм. Светлые области на рисунках 69 и 70 (спектры 1 и 2) соответствуют свободному титану, в котором распределена фаза моноборида титана (спектры 3 и 4). Из рисунков видно, что доля свободного титана, являющегося связкой, достаточно мала. Таким образом состав TiB-20 обладает низкой способностью к высокотемпературному деформированию.



Рисунок 69 – Микроструктура образца состава TiB-20



Спектр	B, масс. %	C, масс. %	Ti, масс. %	Fe, масс. %
S1		7,44	73,52	19,04
S2		6,99	93,01	
S3	11,67	10,49	77,84	
S4	11,68	7,00	81,33	
S5	19,84	10,82	69,34	
S6	20,67	11,25	66,57	1,51
S7	18,97		79,87	1,16

Рисунок 70 – Результаты ЭДА образца состава TiB-20

Согласно проведенному РФА (рисунок 71) на поверхности СКМ образуются фазы моноборида титана, а также Ti_3B_4 , что хорошо согласуется с фазовой диаграммой Ti–B.

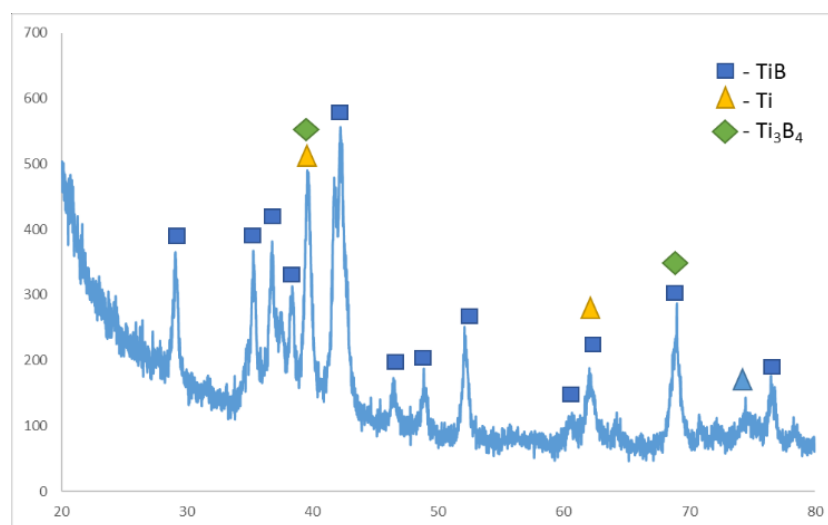
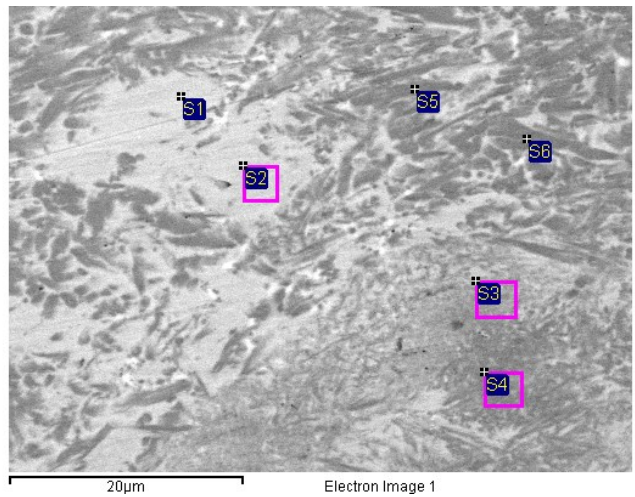


Рисунок 71 – РФА образца состава TiB–20 масс.% Ti

Полученные СКМ состава TiB–40, которые были синтезированы методом свободного СВС-сжатия, согласно результатам СЭМ и ЭДА (рисунок 72–73) и рентгеноспектрального анализа, приведенного на рисунке 74, а также результатов РФА (рисунок 75), не содержали фазы диборида титана и имели однородную структуру, состоящую из моноборида титана, распределенного в матрице из титана. На микроструктуре видно слоистое строение МКМ.

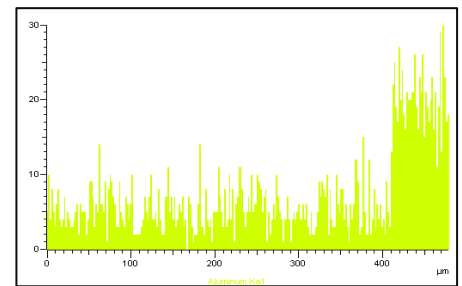
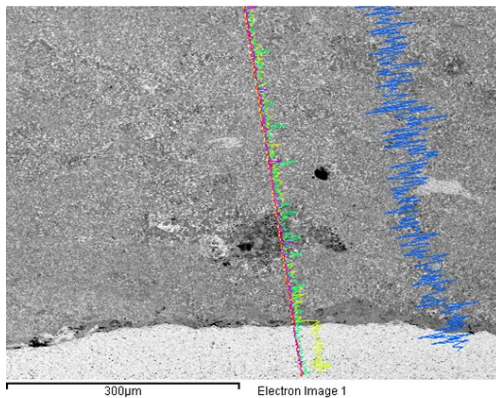


Рисунок 72 – Микроструктура образца состава TiB–40

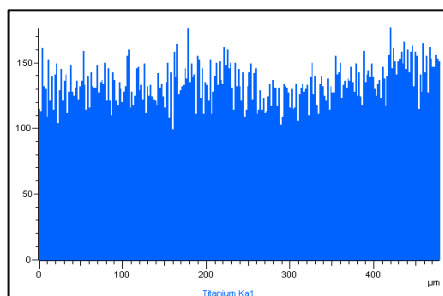


Спектр	B, масс. %	C, масс. %	N, масс. %	Ti, масс. %	Fe, масс. %
S1		5,71	2,50	91,78	
S2			2,72	97,28	
S3	8,96			88,04	3,00
S4	12,91			85,75	1,35
S5	9,08			89,89	1,03
S6	11,36			88,64	

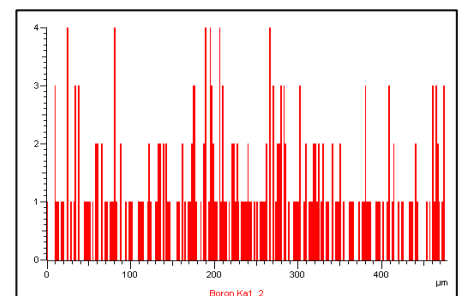
Рисунок 73 – Результаты ЭДА образца состава TiB–40



Алюминий



Титан



Бор

Рисунок 74 – Рентгеноспектральное исследование химических элементов по линии, расположенной на границе, состав TiB–40

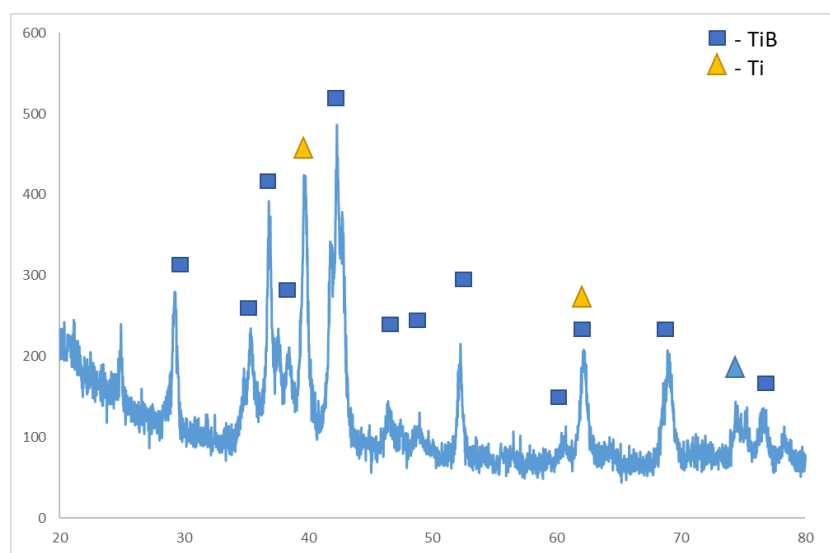


Рисунок 75 – Результаты РФА образца состава TiB–40

При давлении прессования меньше 5 МПа, времени задержки перед приложением давления больше 3 с, скорости плунжера прессы 10 мм/с и отсутствии предварительного нагрева подложки, на границе СКМ – титановая подложка возникают дефекты и поры в структуре. Это свидетельствует о потере способности материала к сдвиговой деформации и невозможности «залечивания» образующихся дефектов (рисунок 76). Если время выдержки под давлением более 20 с, то за счет возникающих термоупругих напряжений в образцах появлялись трещины. При данных технологических параметрах, за счет меньшего давления и более длительного остывания синтезированного материала, диффузионная зона сократилась до 10–15 мкм (рисунок 77).

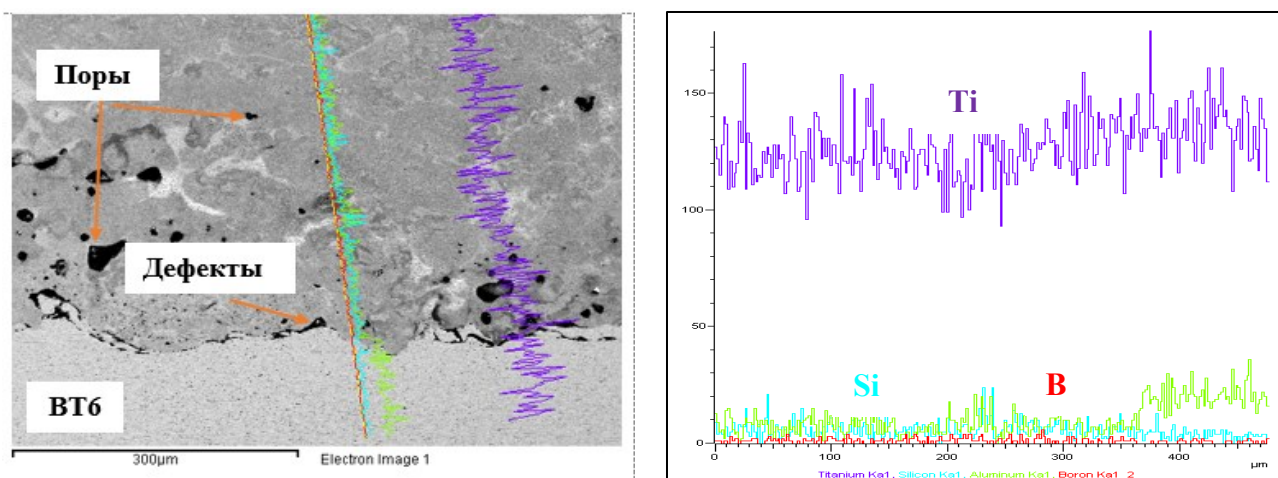
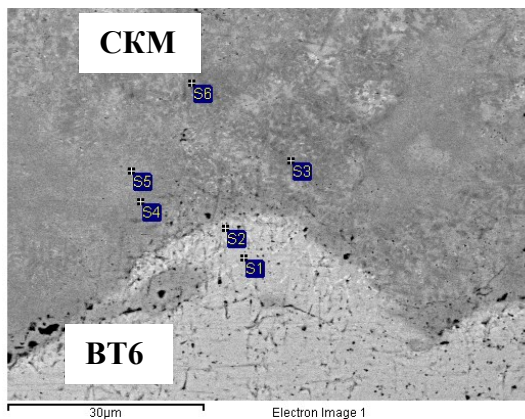


Рисунок 76 – Переходная зона. Концентрационные кривые



Спектр	B, масс. %	C, масс. %	Al, масс. %	Si, масс. %	Ti, масс. %
S1			1,32		98,68
S2			2,08	0,45	97,47
S3	6,58		0,47	0,82	92,13
S4	2,38		1,10	1,92	94,60
S5		8,30	2,29	1,14	88,27
S6	6,82				93,18

Рисунок 77 – СЭМ и ЭДА на границе СКМ–BT6

При увеличении давления до 110 МПа и времени задержки до 1 секунды, а также при отсутствии предварительного подогрева подложки и скорости перемещения плунжера в 100 мм/с, удалось получить СКМ высотой 5 мм. При данных технологических режимах в материале наблюдаются единичные поры размерами менее 25 мкм (рисунок 78). Однако, при этом наблюдаются участки, где произошло разрушение СКМ (рисунок 78) с образованием магистральной трещины. Разрушение произошло, по-видимому, при остывании металлокерамического материала из-за потери пластичных свойств за счет внешнего давления. Таким образом, интервал оптимального давления прессования для получения качественных СКМ составил 5 – 100 МПа, рекомендуемый 5 – 50 МПа.

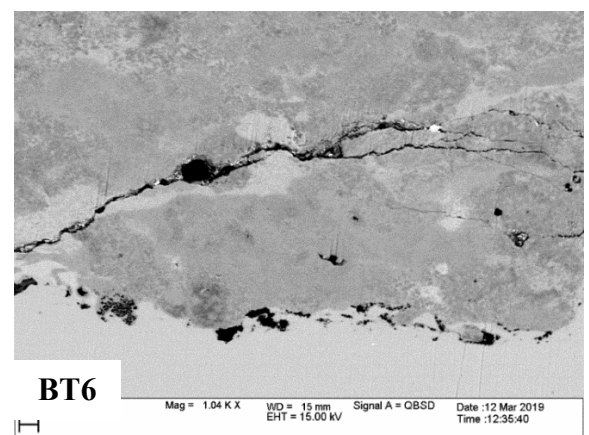
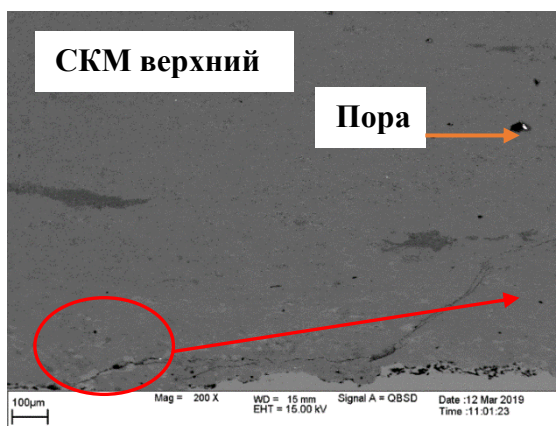


Рисунок 78 – СЭМ верхнего слоя и границы СКМ–BT6

Граница раздела представляет собой диффузию и конвективное перемешивание расплавленных компонентов титанового сплава и керамического материала (рисунок 79). Алюминий наблюдается на расстоянии

до 50 мкм от поверхности СКМ (спектр 1, рисунок 80), который перемешался с расплавленными компонентами синтезированного материала за счет диффузии и конвекции, а также внешнего давления, что говорит о том, что образовалась диффузионная зона размером до 50 мкм.

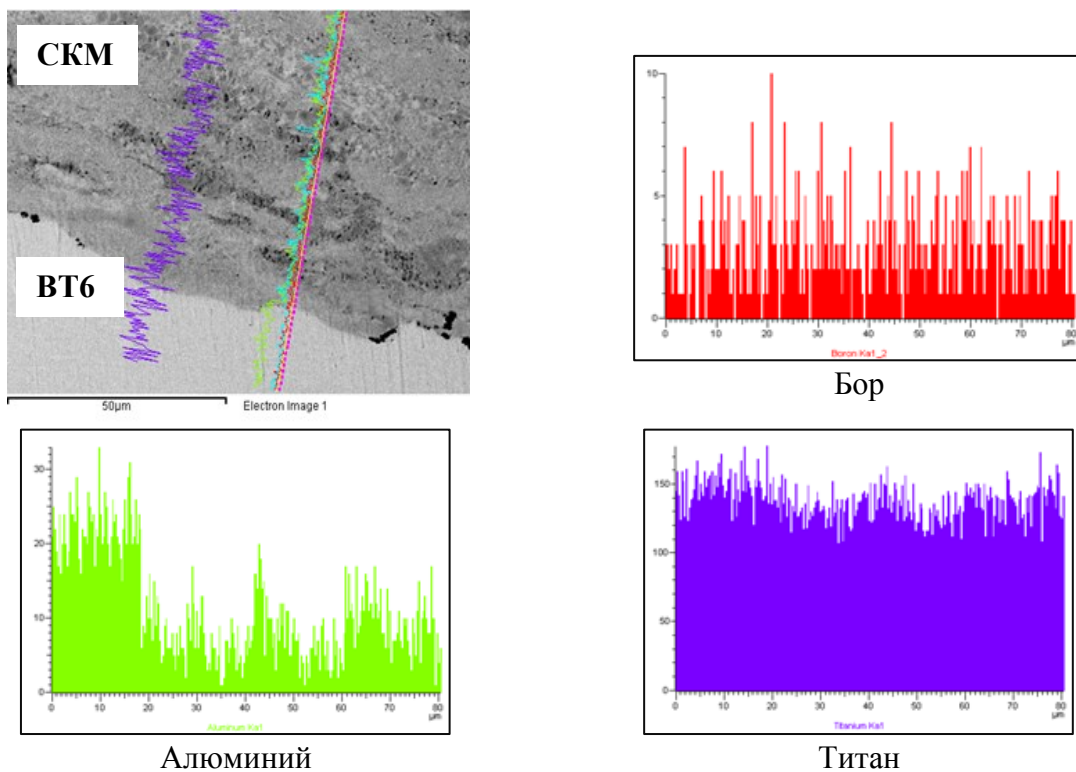
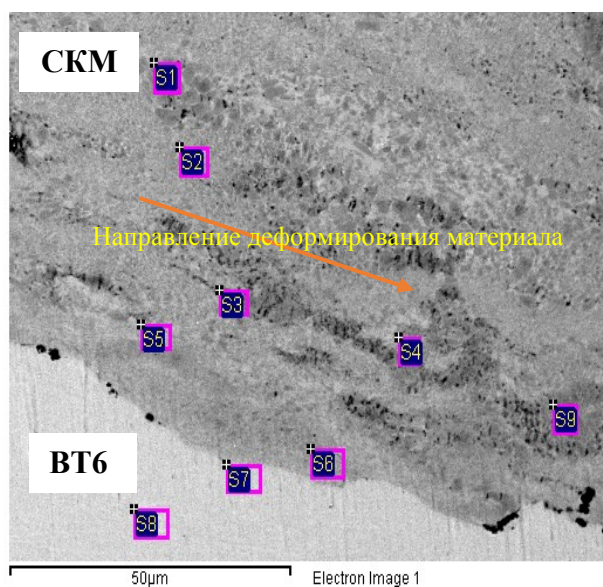


Рисунок 79 – Рентгеноспектральный анализ распределения химических элементов на границе СКМ-ВТ6



Спектр	B, масс. %	Al, масс. %	Si, масс. %	Ti, масс. %	V, масс. %
S1	4,33	0,96	0,79	93,91	
S2	1,05	2,19	1,58	95,18	
S3			0,74	99,26	
S4		1,01	1,27	97,72	
S5		2,78	1,22	95,99	
S6		2,14	1,56	96,30	
S7		6,13		89,48	4,39
S8		5,99		88,95	5,06
S9	3,64	0,71		95,65	

Рисунок 80 – СЭМ и ЭДА на границе СКМ–ВТ6

На основе полученных результатов можно сделать несколько выводов. Для составов, содержащих 20 масс.% и менее свободного титана, давление

прессования существенным образом влияет на адгезионную прочность между керамическим материалом и подложкой. При этом при давлении прессования более 10 МПа сам керамический материал за счет малого содержания пластичной матрицы разрушается, а также происходит разрушение на межфазной границе (рисунок 81). Таким образом, для малого содержания свободного титана необходимо давление прессования не более 10 МПа. При увеличении содержания свободного титана с 20 до 50 масс. % влияние давления прессования на повышение адгезионной прочности носит линейный характер: с увеличением давления прессования повышается адгезионная прочность.

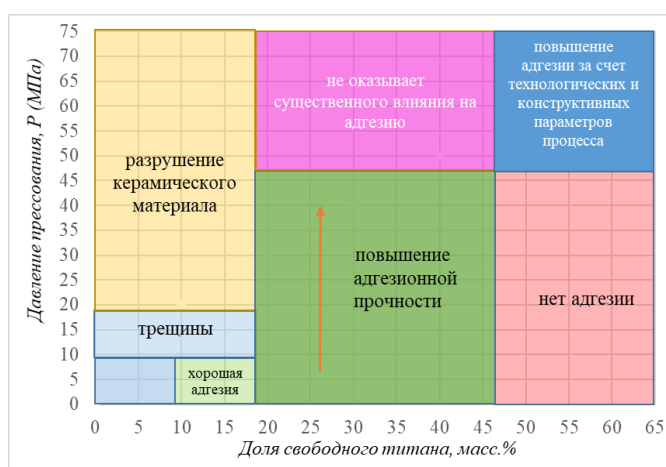


Рисунок 81 – Влияние давления прессования и доли свободного титана на адгезионную прочность СКМ

Как было установлено экспериментально, повышение давления прессования выше 50 МПа практически не влияет на адгезию. В этом случае, синтезированный материал и подложка в зоне контакта находятся в пластичном состоянии и для их взаимодействия нет необходимости в больших давлениях. Если содержание свободного титана более 50 масс. %, то существенно снижается температура горения и температура на границе керамический материал–титановая подложка, что не приводит к образованию соединения между ними. В данном случае необходимо повышать температуру горения изучаемого состава, либо повышать давление прессования для образования механического сцепления керамического материала с титановой подложкой. Но механическое сцепление по прочности значительно будет уступать диффузионному соединению.

На основании полученных результатов исследования был разработан «Способ получения слоистых металлокерамических композиционных материалов» (патент на изобретение РФ № 2754419 С1 от 02.09.2021) [183]. В работе были получены опытные партии СКМ заданного размера и структуры на основе TiB – (20–40) масс. % Ti на титановой основе BT1-0 и BT6 различной формы и габаритных размеров (рисунок 82), доказана воспроизводимость метода свободного СВС-сжатия. Исходя из установленных повышенных физико–механических свойств полученных материалов, можно предположить их перспективное применение в качестве бронестойких материалов, мишеней для магнетронного напыления, в качестве конструкционных и функциональных материалов различного назначения.

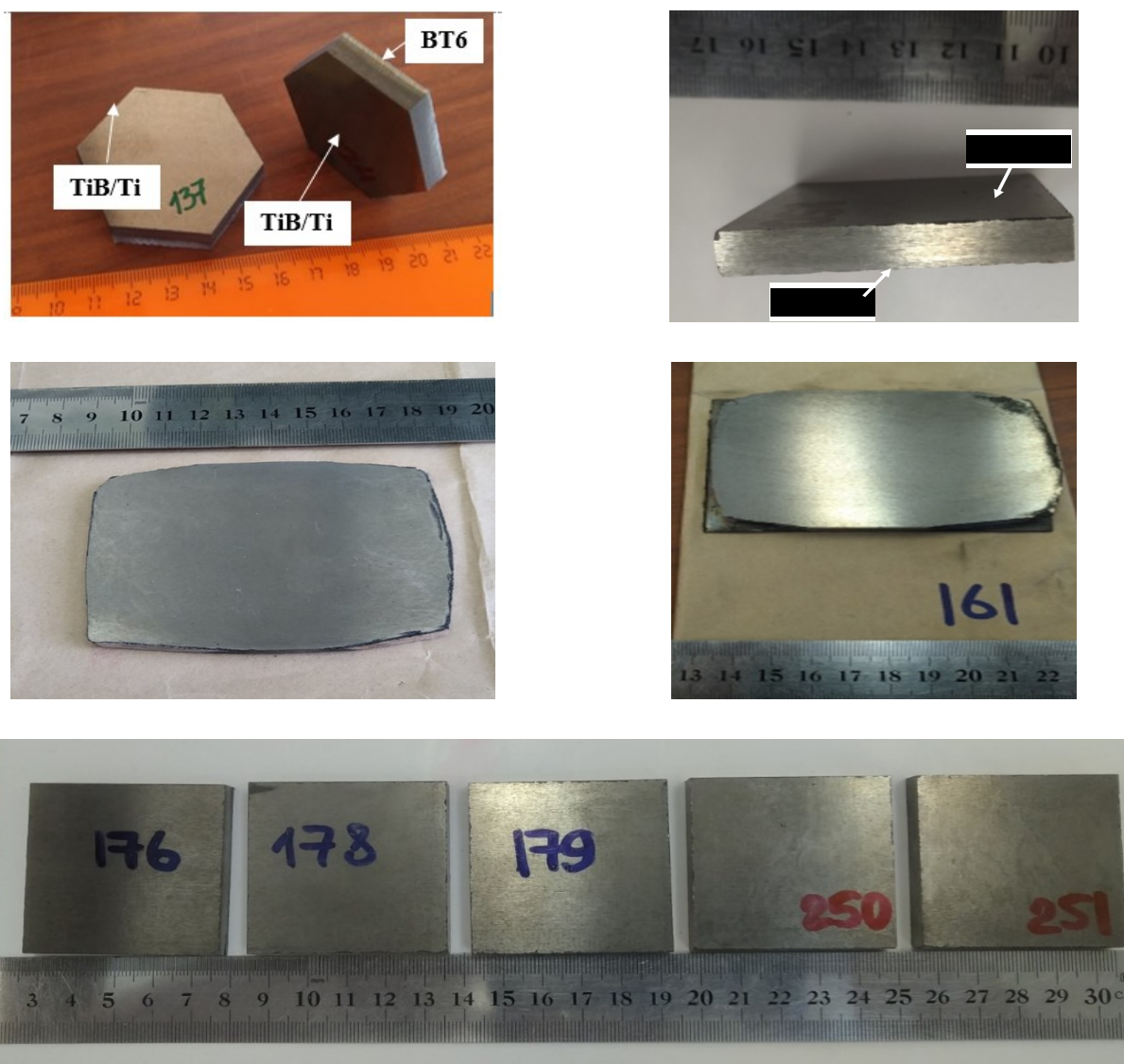


Рисунок 82 – Опытные образцы полученных СКМ TiB – (20–40) масс.% Ti на титановой основе

3.4 Выводы по главе

1. На основе проведенных исследований реальных температур, возникающих в образце и на границе образец–подложка после прохождения волны горения, отмечено, что температура горения составов TiB–20, 30 и 40 (от 1800 и до 2300 °С) выше температуры плавления титановой подложки. За счет этого поверхность титановой подложки плавится, что способствует ее диффузии с металлокерамическим материалом и их конвективному перемешиванию. Установлено, что время задержки существенным образом влияет на температуру на границе образец–подложка. С увеличением времени задержки происходит снижение температуры, что приводит к снижению адгезии между металлокерамическим материалом и титановой подложкой.

2. Изучены особенности получения, строения, физико–механические и трибологические характеристики СКМ на основе TiB – (20–40 масс. %) Ti на титановых подложках из ВТ1-0 и ВТ6. Установлено, что материал имеет ламинарное строение по всей высоте, направление которого совпадает с направлением сдвигового деформирования и перпендикулярно прикладываемой нагрузке. Металлокерамический материал состоит из вискеро TiB, расположенных в титановой матрице (α -Ti). Размер вискеро TiB изменяется от менее 1 мкм и до 10 мкм с преимущественной их ориентацией по направлению деформирования синтезированного материала.

3. Установлено, на поверхности композита формируются вискеры TiB с более мелким размером за счет раннего контакта плунжера пресса с синтезированным материалом и меньшего времени задержки перед сжатием, что приводит к повышению твердости СКМ до 20 % и повышению твердости до 4,2 раза по сравнению с титановой основой.

4. Установлено, что переходная зона между металлокерамическим материалом TiB/Ti и титаном формируется за счет диффузии и конвективного перемешивания продуктов синтеза и расплава поверхности титанового слоя. Граница раздела между металлокерамическим материалом и титаном имеет размытую волнообразную структуру. Испытания на изгиб полученных

образцов показали, что излом происходит не по границе раздела металлокерамического материала и титанового слоя, что указывает на хорошую адгезионную прочность между ними.

5. Впервые установлено влияние пропорции толщины слоев на предел прочности при трехточечном изгибе полученных СКМ на основе TiB/Ti. При отношении высоты титанового слоя к общей высоте СКМ равной 0,17, предел прочности полученных СКМ превышает прочность монолитного материала TiB/Ti. Максимальное повышение прочности полученных СКМ по сравнению с монолитными материалами составило до 1,5 раза для соотношения высот равного 0,51.

6. В рамках проведенных исследований был разработан технологический процесс СВС-сжатия, который позволяет получать СКМ с заданными свойствами и структурой. Были определены оптимальные значения технологических параметров метода свободного СВС-сжатия: время задержки перед приложением давления (1 – 5 с), давление прессования (5 – 50 МПа), скорость перемещения плунжера прессы (10 – 50 мм/с), а также разработаны и оптимизированы режимные параметры вспомогательных операций для получения образцов из СКМ. На основе разработанного технологического процесса были получены опытные партии СКМ заданного размера и структуры на основе TiB – (20–40) масс. % Ti на ВТ1-0, ВТ6 от 10x10x2 до 55x90x(6–10) мм.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОНОБОРИДА ТИТАНА С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ Ti-Al

4.1 Температурные профили, возникающие при горении и последующем деформировании составов Ti-B/Ti-Al в условиях свободного СВС-сжатия

В работе были приготовлены образцы композитов на основе Ti-B/Ti-Al трех типов с целью исследования закономерностей горения в условиях свободного СВС-сжатия. В качестве верхнего слоя выбраны составы TiB-20, 30, 40, а в качестве нижнего слоя выбраны три состава 64Ti-36Al, 72Ti-38Al, 84Ti-16Al. Схема расположения термопар для измерения температуры горения в слое Ti-B и Ti-Al указана на рисунке 83. Из перемешанной шихты прессовались цилиндрические заготовки диаметром 25 мм, общей высотой 13 – 25 мм при соотношении слоев Ti-B/Ti-Al равном 75/25 и массой 20 – 25 г. Схема проведения экспериментов аналогична Главе 3.

Установлено, что в условиях свободного СВС-сжатия температура и скорость горения верхнего слоя Ti-B снижается с увеличением доли свободного титана и со снижением относительной плотности (таблица 9). Так, например, для состава TiB-40 температура горения снижается с 1900 до 1350 °С со снижением относительной плотности с 0,6 до 0,35, а скорость горения снижается с 12,5 до 5,3 мм/с. Температура горения в интерметаллидном слое Ti-Al по мере снижения температуры горения в верхнем слое также снижается, разница составляет до 250 °С (таблица 9). Верхний слой Ti-B выступает в роли химической печки, с увеличением энергии которой повышается температура горения слоя Ti-Al. При увеличении массовой доли титана и уменьшение массовой доли алюминия в слое Ti-Al температура горения уменьшается, поскольку это снижает экзотермичность состава (рисунок 84).

Таблица 9 – Температура горения в слоях Ti-B и Ti-Al в зависимости от состава

Состав слоя Ti-B	Относительная плотность	Температура горения слоя Ti-B, °C	Скорость горения, мм/с	Состав слоя Ti-Al		
				64Ti-36Al	72Ti-28Al	84Ti-16Al
				Температура горения слоя Ti-Al, °C		
TiB-20	0,42-0,6	1650-2300	21-25	1300-1550	1250-1450	1100-1350
TiB-30	0,4-0,6	1400-2100	15,5-22,5	1250-1400	1100-1250	1000-1250
TiB-40	0,35-0,6	1350-1900	5,3-12,5	1150-1350	1000-1150	950-1100

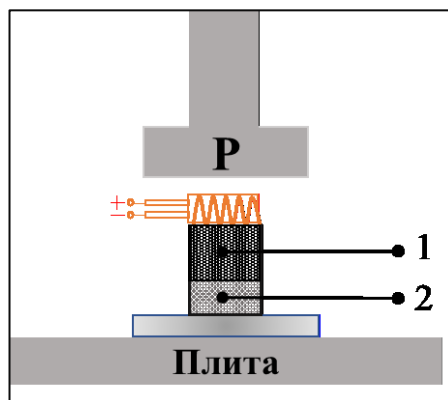


Рисунок 83 – Схема расположения термопар: 1 – слой Ti-B; 2 – слой Ti-Al

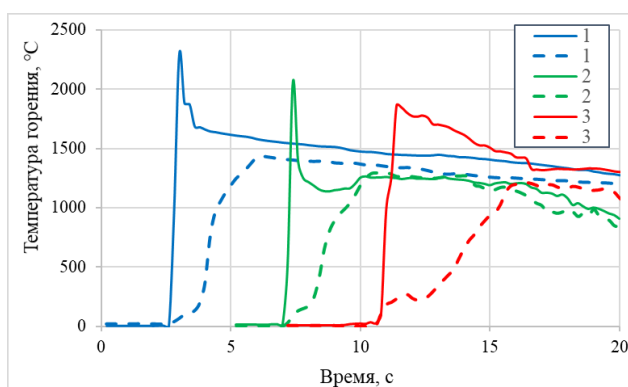


Рисунок 84 – Термограммы СВС процессов без внешнего давления, составы: 1– TiB-20/72Ti-28Al, 2 – TiB-30/72Ti-28Al, 3 – TiB-40/72Ti-28Al

При проведении свободного СВС-сжатия в момент приложения давления наблюдается резкое снижение температуры в исследуемых слоях, связанное с теплоотводом за счет контакта с плунжером пресса. С увеличением времени задержки, например, с 2,5 до 6,5 с (рисунок 85), температура в слое Ti-Al за это время повышается за счет контакта с более нагретым верхним слоем Ti-B с 1550 до 1620 °C, а после контакта с плунжером пресса резко снижается. С одной стороны, повышение температуры в слое Ti-Al носит положительный характер, т.к. время нахождения синтезированного материала в пластичном состоянии увеличивается. С другой стороны, за это время снижается

температура верхнего слоя Ti-B, что снижает его время нахождения в пластичном состоянии. Поэтому необходимо определять рациональное время задержки для каждого состава исходя из изучаемого состава, относительной плотности каждого слоя и других технологических параметров свободного СВС-сжатия.

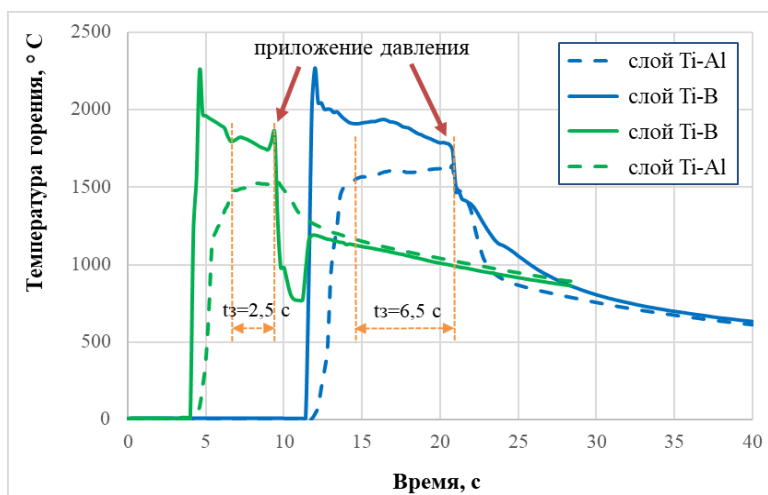


Рисунок 85 – Термограммы при проведении свободного СВС-сжатия, состав TiB-20/64Ti-36Al

4.2. Особенности строения СКМ на основе TiB/Ti_xAl/α-Ti (где x=1, 1.5, 3)

Для получения СКМ на основе TiB/Ti_xAl/α-Ti (где x=1, 1.5, 3) [44] были подготовлены три состава, которые отличались содержанием исходных компонентов титана и алюминия в центральном (интерметаллидном) слое (таблица 10). Исходная заготовка имела слоистую структура типа «сэндвич», которая состояла из двух спрессованных слоев, размещенных на компактной пластине из α-Ti размерами 65×110×2 мм. Верхний слой состоял из порошков титана (<45 μm, 99.1%) и бора (<1 μm, 99.7%), взятые на образование при синтезе TiB и 40 масс.% Ti. Высота этого слоя составила 23 мм, масса 170 г. Поскольку скорость горения в металлокерамическом слое существенно выше, чем в интерметаллидном, то он при остывании теряет свои пластичные свойства более быстрее. На основе проведенных предварительных работ было установлено, что металлокерамический слой должен иметь относительную плотность 0,37, которая обеспечивает минимальную скорость горения. Важно отметить, что при горении частично теплота химической реакции между

титаном и бором тратится на инициирование интерметаллидного слоя, что снижает экзотермичность реакции в металлокерамическом слое. Центральный слой состоит из порошков алюминия ($<30 \mu\text{m}$, 99.7 %) и титана ($<45 \mu\text{m}$, 99.1%), взятые на образование при синтезе в каждом слое интерметаллидов стехиометрического состава TiAl , $\text{Ti}_{1.5}\text{Al}$ и Ti_3Al , соответственно. Высота этого слоя составила 7 мм, масса 60 г, относительная плотность 0,52 для композита А и 0,46 для композитов В и С. Исходные порошки были предварительно просушены в течение 7 ч и смешаны в шаровых мельницах при скорости вращения барабана 0.5 об./с и при комнатной температуре в течение 12 ч. Исходные заготовки нагревались до $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем процесс горения инициировали в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с помощью вольфрамовой спирали (напряжение 60 В) с торца заготовки (рисунок 86). После того как волна горения в режиме СВС прошла по исходным заготовкам и заданного времени задержки (таблица 10), материал сжимали плунжером прессы под давлением 25 МПа. При сжатии материал подвергался высокотемпературному сдвиговому деформированию (на рисунке 86 направление деформирования материала указано красными стрелками). После сжатия полученные образцы помещались в печь при $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ на 2 ч с последующим охлаждением в ней для снятия термических напряжений. В результате были получены композиционные материалы размером $65 \times 110 \times 8,4 - 9 \text{ мм}$. На рисунках 87 приведено фото образцов после электроэрозионной резке заданного размера для дальнейшего проведения баллистических испытаний.

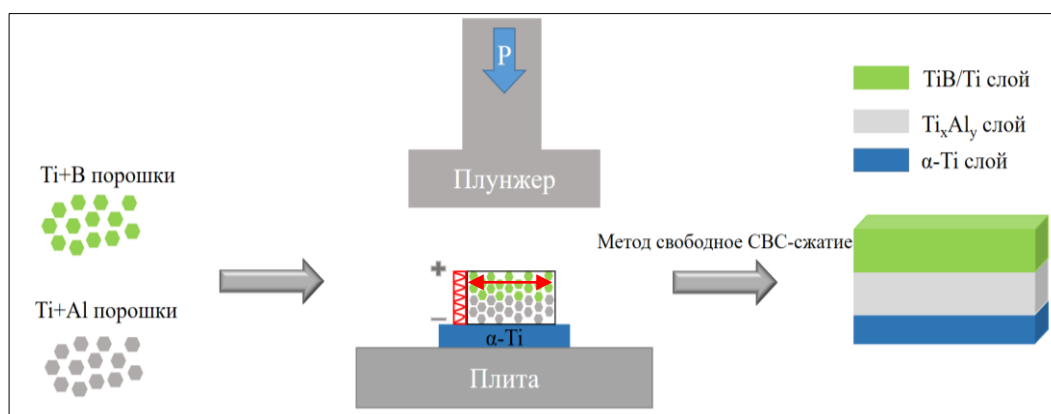


Рисунок 86 – Схема эксперимента

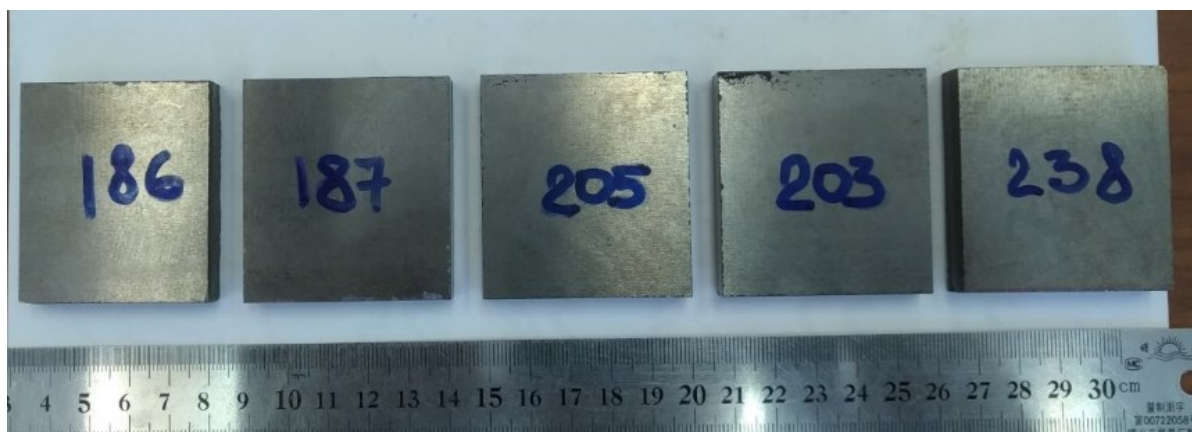
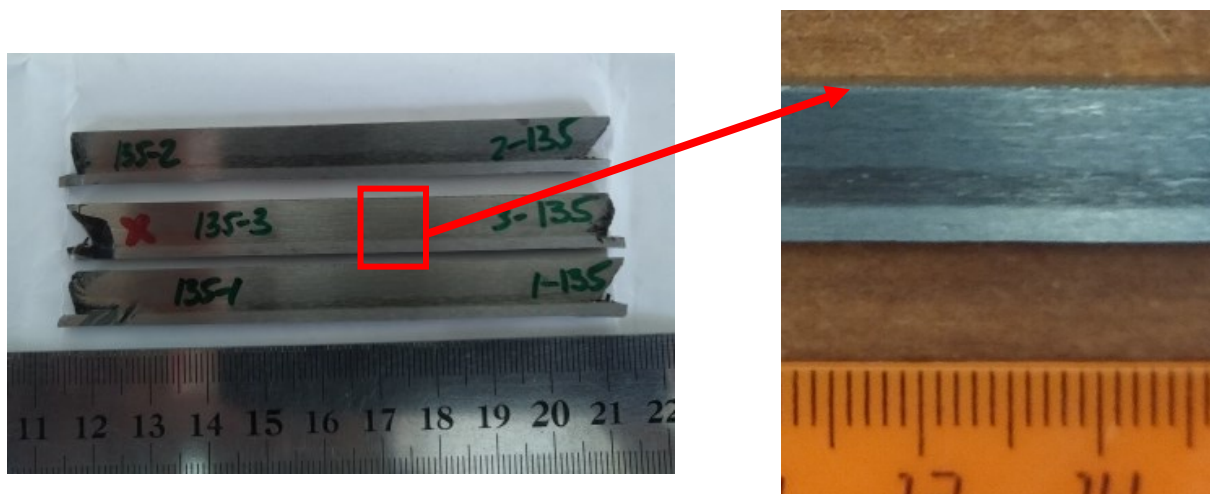


Рисунок 87 – Фото полученных образцов

Таблица 10 – Состав исходных заготовок и параметры синтеза

Композит	Слой	Расчетный состав, масс. %	Относительная плотность	Температура горения, °С	Время, с	Давление (P), МПа
А	Верхний (зеленый)	89Ti-11В	0,37	1420	13,1	25
	Центральный (серый)	64Ti-36Al	0,52	1250		
	Нижний (голубой)	α -Ti	-	-		
В	Верхний (зеленый)	89Ti-11В	0,37	1420	18,0	25
	Центральный (серый)	72Ti-28Al	0,46	1100		
	Нижний (голубой)	α -Ti	-	-		
С	Верхний (зеленый)	89Ti-11В	0,37	1420	29,0	25
	Центральный (серый)	84Ti-16Al	0,46	980		
	Нижний (голубой)	α -Ti	-	-		

В данной работе были изготовлены слоистые композиционные материалы с использованием метода свободного СВС-сжатия, которые состоят из трех основных макрослоев, соответствующих различным фазовым и структурным составляющим (рисунок 88). Поскольку состав верхних слоев в 3-х композициях был одинаковый, то в результате прямого химического взаимодействия избыточного титана с бором, в них образовалась фаза моноборида титана (рисунок 89). Эта фаза (TiB) имеет вид вискероидов, которые расположены в матрице из α -Ti (рисунок 90). Параметры кристаллической решетки фазы TiB для всех композитов одинаковые (таблица 11). При этом установлено, что размеры вискероидов в 3-х композитах отличаются. Для композитов состава А и В размеры вискероидов TiB практически не отличаются и составили: ширина до 1 мкм и длина до 7,5 мкм (рисунок 90, а, б). Важно отметить, что для композита А ширина отдельных вискероидов составила не более 200 нм. Для композита С наблюдаются наибольшие размеры вискероидов TiB, которые составили: ширина до 2,5 мкм и длина до 15 мкм (рисунок 90, в). Процесс увеличения размера вискероидов TiB в композитах взаимосвязан с временем задержки (таблица 10). Это время зависит от завершения процесса горения в образцах. С увеличением доли титана в центральном слое существенно снижается температура горения (таблица 10), а следовательно, и скорость горения. Это требует повышения времени задержки, чтобы в центральном слое прошел полностью процесс горения. Увеличение времени до приложения давления приводит к увеличению размеров вискероидов TiB в верхнем слое. После приложения давления происходит резкое увеличение теплоотвода за счет контакта образца с плунжером пресса, что приводит к прекращению роста вискероидов. Таким образом, при малых временах задержки вискероиды TiB не успевают вырасти в размерах и их размеры (ширина до 12,5 раз) меньше, чем при больших временах. Высота верхнего слоя в каждом композите составила 4 мм.

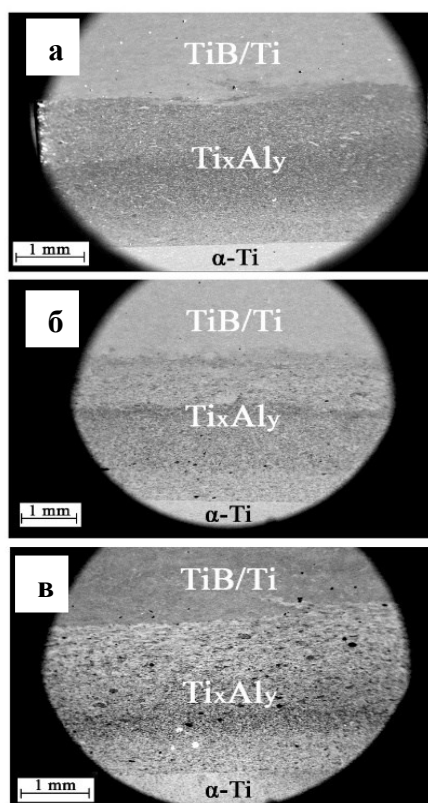


Рисунок 88 – Макроструктура слоистых композитов: а – композит А, б – композит Б, в – композит С

Таблица 11 – Фазовый состав и параметры кристаллической решетки (Å)

Композит	Верхний слой (зеленый)	Центральный слой (серый)				Нижний слой (голубой)
	TiB	TiAl	TiAl ₃	Ti ₃ Al	α-Ti	
Номер карты. из PDF2 ICDD						
	73-2148	65-8565	65-5174	65-7534	44-1294	
А	Ромбический а 6,12 b 3,06 с 4,56	Тетрагональный а 3,984 с 4,065	Тетрагональный а 3.848 с 8.596	Гексагональный а 5,77 с 4,62	Гексагональный а 2,9505 с 4,6826	α-Ti
		Количественное определение фаз, масс.%				
		19±3	60±12	13±2	8±1	
В	Ромбический а 6,12 b 3,06 с 4,56	Тетрагональный а 4,001 с 4,071	Тетрагональный а 3.8537 с 8.5839	Гексагональный а 5,77 с 4,62	Гексагональный а 2,9505 с 4,6826	α-Ti
		Количественное определение фаз, масс.%				
		37±7	5±1	46±9	12±2	
С	Ромбический а 6,12 b 3,06 с 4,56	Тетрагональный а 3,984 с 4,065	–	Гексагональный а 5,77 с 4,62	Гексагональный а 2,9505 с 4,6826	α-Ti
		Количественное определение фаз, масс.%				
		49±9	-	37±7	14±2	

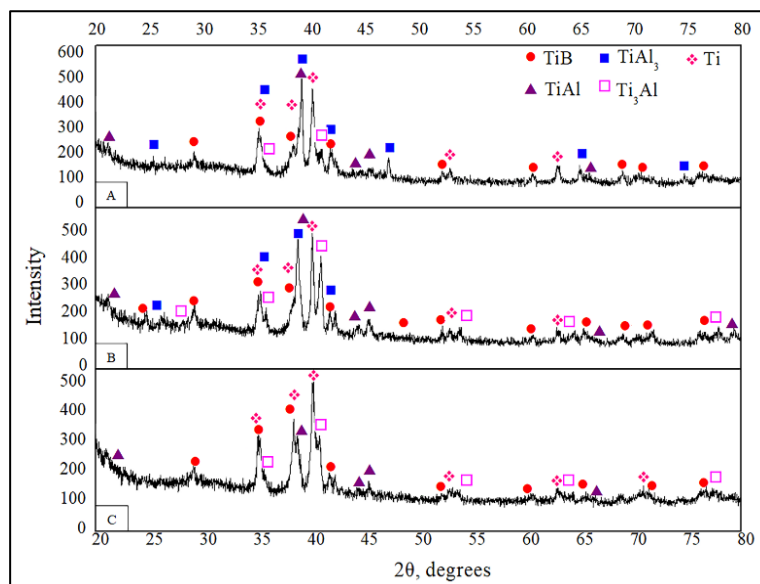


Рисунок 89 – Результаты РФА слоистых композитов: а – композит А, б – композит Б, в – композит С

В каждом композите за счет варьирования состава центрального слоя его фазовый состав (таблица 11) и структура отличаются. Характерной особенностью интерметаллидных слоев, как было изучено более детально в работе [184], является строение интерметаллидных фаз. Данные фазы имеют градиентное строение, вследствие протекающих термодиффузионных процессов при синтезе и последующего резкого снижения температуры при контакте с плунжером пресса, который завершает процессы фазо- и структурообразования. Фактически происходит закалка структуры материала, в котором не полностью прошли процессы фазо- и структурообразования. При анализе результатов РФА (таблица 11) стоит иметь в виду, что в таблице приведены интегральные значения.

Центральный (интерметаллидный) слой композита состава А (рисунок 90, ж) имеет высоту 2,4-2,7 мм. Расчет велся на образование фазы TiAl, но условия эксперимента привели к образованию в этом слое основной фазы TiAl₃ (таблица 11), расположенной в α-Ti. Также наблюдаются дополнительные фазы TiAl и Ti₃Al. Высота центрального слоя композита состава В (рисунок 90, з) составила 2,6-3 мм, который состоит из интерметаллидных фаз TiAl и Ti₃Al и в малом количестве TiAl₃ (таблица 11). Высота центрального слоя композита

состава С (рисунок 90, и) составила 2,4-2,5 мм, который состоит из двух интерметаллидных фаз $TiAl$ и Ti_3Al (таблица 11).

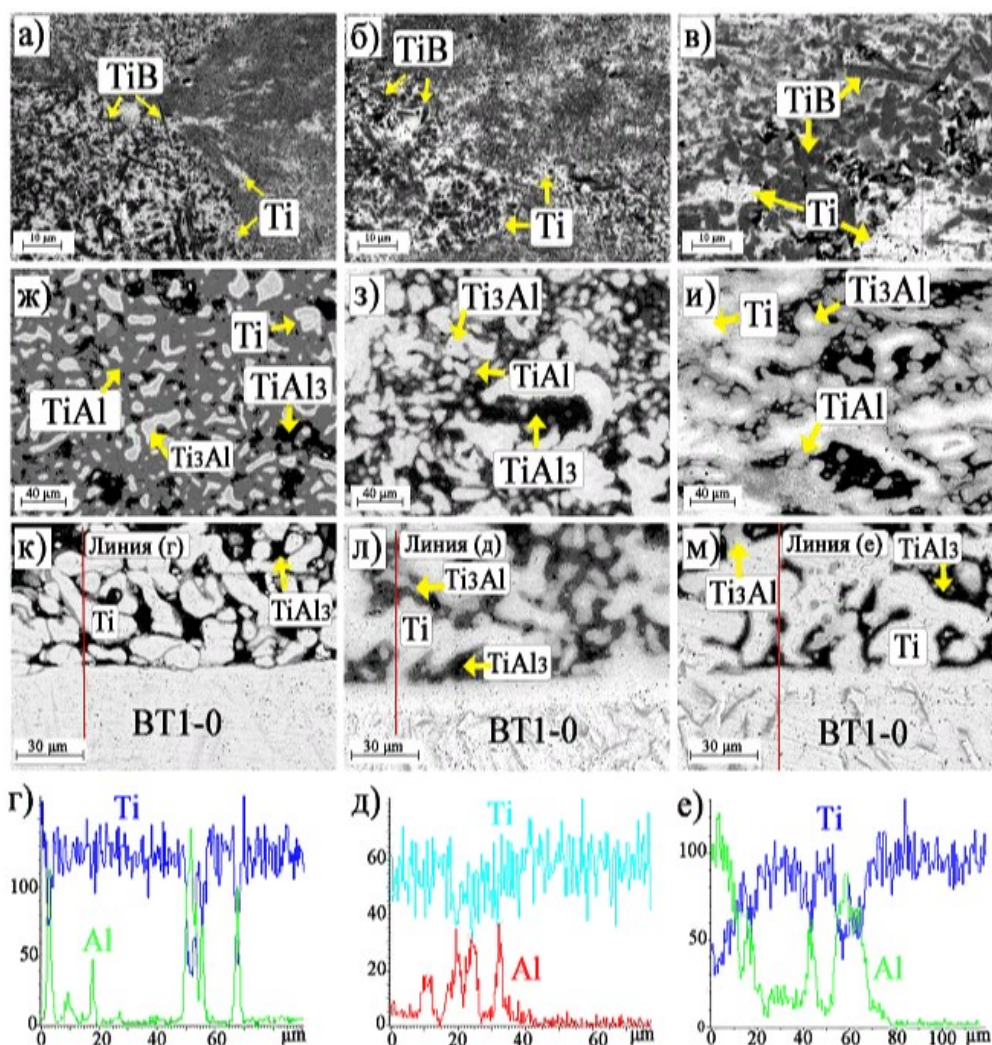


Рисунок 90 – Микроструктура слоистых композиционных материалов: а, б, в – верхние слои композитов А, В и С; ж, з, и – центральные слои композитов А, В и С; к, л, м – переходные области $Ti_xAl_y/\alpha-Ti$ композитов А, В и С; г, д, е – концентрационные кривые химических элементов в переходной области $Ti_xAl_y/\alpha-Ti$

На основе полученных данных можно предложить следующий механизм: при прохождении волны горения по образцу алюминий в жидком состоянии диффундирует в титан, и на границе раздела титан-алюминий они взаимодействуют с образованием первоначального соединения $TiAl_3$. Далее со временем происходит наращивание слоя $TiAl_3$, что приводит к обеднению алюминиевой массы и последующему зарождению моноалюминида титана. При распространении процесса вглубь титановой массы концентрация алюминия уменьшается, что становится причиной зарождения интерметаллида

Ti_3Al . Со временем происходит постепенное выравнивание концентрации элементов за счет термодиффузионных процессов, благодаря перекристаллизации Ti_3Al в $TiAl$. И как видно из полученных результатов фаза $TiAl_3$ полностью исчезает в композите С, у которого было наибольшее время задержки (таблица 10). При этом также стоит иметь в виду, что в композитах А, В и С содержание титана возрастает. Поэтому количество фазы Ti_3Al с увеличением доли титана повышается. Как показано в работе [184], возможно управлять фазовым составом интерметаллидных слоев путем подбора режимов термообработки, а также возможно получить практически однофазный слой.

В переходной области $Ti_xAl/\alpha-Ti$ в композитах состава А, В и С (рисунок 90, к, л, м), согласно концентрационным кривым химических элементов (рисунок 90, г, д, е), наблюдается увеличение доли титана и снижение доли алюминия по мере приближения к подложке $\alpha-Ti$. В условиях эксперимента алюминий в центральном слое плавится. Как говорилось выше, происходит жидко-твердофазное взаимодействие расплавленного алюминия с поверхностью титановой основы и верхними слоями керамического слоя TiB . Это приводит к образованию в переходной области интерметаллидов Ti_xAl с включениями свободного титана. Таким образом, реакционно-диффузионные процессы, протекающие на границе раздела, повышают адгезионную прочность между слоями $TiB/TiAl$ и $TiAl/\alpha-Ti$. В работе [185] также подтверждено, что в условиях горения и высокотемпературного сдвигового деформирования образование диффузионной зоны между слоями $TiB_2/TiAl/Ti6Al4V$ способствует повышению прочности слоев относительно друг друга. В результате высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов горения при СВС-сжатии происходит перемещение синтезированного материала в поры и дефекты, что снижает пористость и дефективность образования слоистых композиционных материалов. Из этого следует, что создаются благоприятные условия для получения качественного соединения между синтезированными слоями и титановой основой при свободном СВС-сжатии.

4.3 Механические характеристики СКМ на основе TiB/TiAl/Ti

На рисунке 91 показаны результаты измерений твердости СКМ трех изучаемых составов TiB/TiAl/Ti в каждом слое (рисунок 90). Измерения показали, что у всех трех составов верхний керамический слой TiB/Ti имеет наибольшее значение твердости и далее по мере приближения к титановой подложке твердость снижается. При этом твердость верхних слоев выше для композита А и снижается для композитов В и С. Это подтверждает, что у композита А размер вискеро́в меньше по сравнению с композитами В и С.

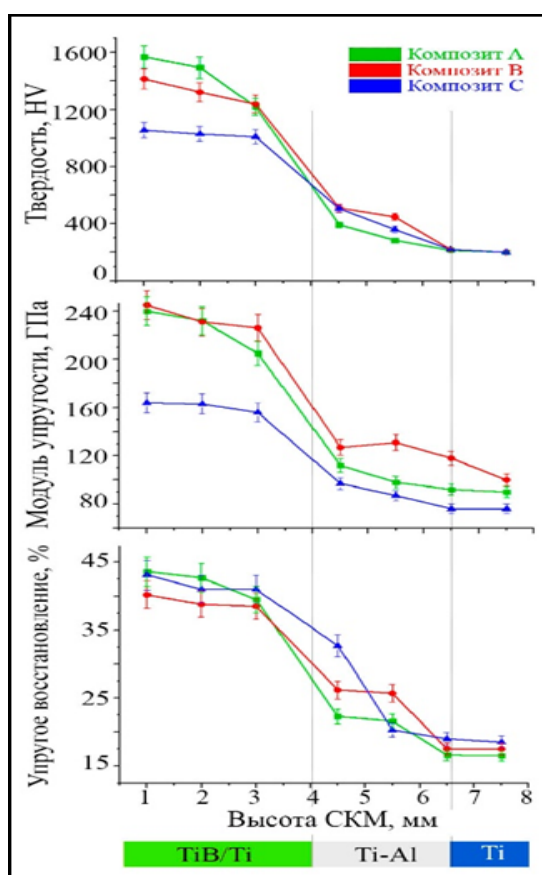


Рисунок 91 – Изменение механических характеристик по высоте СКМ в зависимости от состава центрального слоя

При малых временах задержки, вискеры TiB не успевают увеличиваться в размерах и их размеры меньше (до 12,5 раз по ширине), чем при больших временах задержки. При уменьшении размера вискеро́в TiB в композите, твердость керамического слоя увеличивается на 58 %. За счет образования между керамическим и интерметаллидными слоями переходных зон твердость от слоя к слою снижается плавно без резких скачков. Для композита состава А

твёрдость центрального слоя ниже, чем для других композитов. Это обуславливается наличием в нем основной фазы $TiAl_3$ (до 72 масс. %). Наибольшая твёрдость в центральном слое установлена для состава В, в котором находится наибольшее количество упрочняющей фазы Ti_3Al (до 55 масс. %, твёрдость 454 HV [44]). Таким образом, увеличение доли титана и снижение доли алюминия в исходной смеси в интерметаллидном слое и увеличение времени задержки до приложения внешнего давления приводит к увеличению содержания фаз $TiAl$ до 2,6 раза, Ti_3Al до 2,8 раз. Это повышает твёрдость интерметаллидных слоев с 300 до 450 HV. Слои $\alpha-Ti$ во всех композитах имеют примерно одинаковые значения. На рисунке 91 также наблюдаются аналогичные зависимости модуля упругости и упругого восстановления для каждого композита.

При индентировании каждого слоя было установлено, что при нагрузке 100 Н трещины образовались только в верхнем керамическом слое TiB/Ti (рисунок 92, а, б, в). Поэтому коэффициенты интенсивности напряжений (K_{IC}) были изучены для этих слоев.

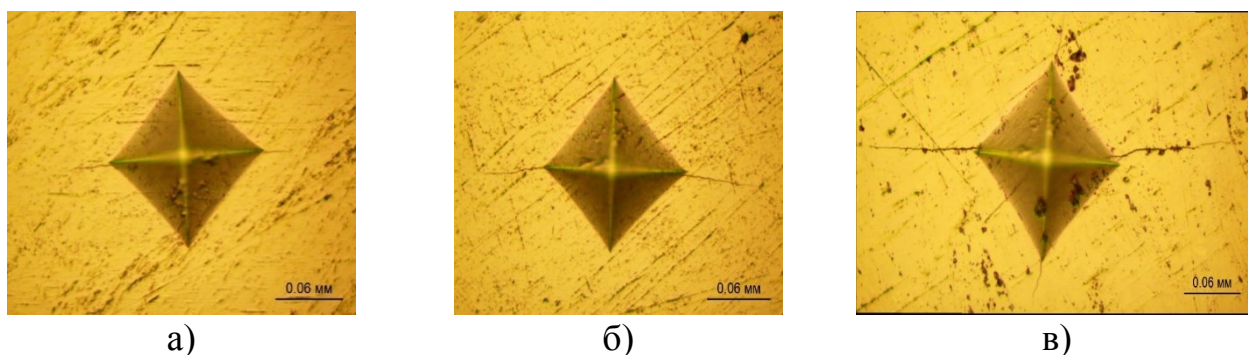


Рисунок 92 – Распространение трещин в керамическом слое TiB/Ti :
а – композит А; б – композит В; в – композит С

Установлено, что для композитов состава TiB/Ti , изготовленных методом свободного СВС-сжатия, имеется анизотропия свойств. В данной работе также установлено, что коэффициент интенсивности напряжений зависит от направления расположения макрослоев: трещины при индентировании распространяются перпендикулярно (параллельно прикладываемой нагрузке при СВС-сжатии) и параллельно (перпендикулярно прикладываемой нагрузке при СВС-сжатии) макрослоям. Установлено, что для изучаемых составов

коэффициенты интенсивности напряжений выше при распространении трещин перпендикулярно макрослоям (перпендикулярно направлению течения синтезированного материала при свободном СВС-сжатии). В то время как коэффициент интенсивности напряжений образцов с трещинами, распространёнными параллельно образованным макрослоям, ниже примерно на 20 % (таблица 12).

Как видно из рисунка 93, с увеличением доли титана в изучаемых композитах, K_{IC} снижается. Максимальное значение K_{IC} составило 25,3 МПа · м^{1/2} для композита А, в котором наблюдается наименьший размер вискеро́в TiB (до 200 нм). По мере увеличения размеров вискеро́в в керамическом слое его коэффициент интенсивности напряжений снижается. При сравнении полученных в данной работе коэффициентов интенсивности напряжений СКМ на основе TiB/TiAl/α-Ti установлено, что при распространении трещин перпендикулярно макрослоям K_{IC} выше до 7,5 раз по сравнению с монокристаллическими материалами на основе TiB и выше до 4 раз по сравнению с композитами состава TiB – 40 масс. % Ti, полученных в условиях SHS/PHIP [186], выше в 4,9 раза по сравнению с композитом на основе TiB – 40 масс. % Ti, изготовленным методом свободного СВС-сжатия (таблица 12). При распространении трещин параллельно макрослоям, K_{IC} выше до 6,3 раза по сравнению с монокристаллическим TiB и выше до 3,4 раза композитами состава TiB – 40 масс.% Ti, изготовленными методом SHS/PHIP, выше до 4,7 раза по сравнению с композитами TiB – 40 масс. % Ti, изготовленными свободным СВС-сжатием [187].

Повышенные значения коэффициента интенсивности напряжений в полученных слоистых композитах можно объяснить следующими причинами: (1) Многослойная структура эффективно распределяет возникающие напряжения при индентировании и препятствует локализации нагрузки деформации путем передачи нагрузки на соседние слои. Это блокирует образование нестабильных трещин. (2) В условиях проведения эксперимента формируются более мелкие вискеро́ы TiB (до 200 нм), благодаря чему

пластичность композита повышается. Когда путь распространения трещины сталкивается со слоями, обогащенными TiB, распространению трещин препятствуют вис커еры TiB, и трещины постоянно отклоняются в слоях с высоким содержанием TiB. (3) Повышенное сопротивление распространению трещин за счет введения TiB приводит к большому потреблению энергии разрушения, что приводит к значительному улучшению коэффициента интенсивности напряжений слоистых композитов TiB/TiAl/ α -Ti.

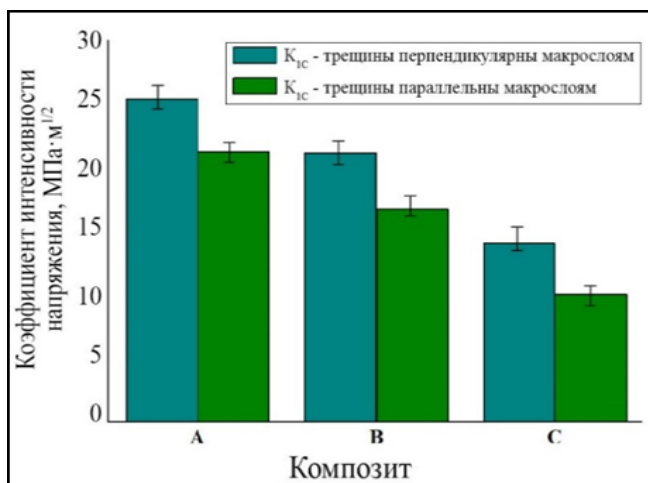


Рисунок 93 – Зависимость коэффициента интенсивности напряжений от состава композита и направления распространения трещин относительно макрослоев

Таблица 12 – Механические характеристики композитов

Образец	Вязкость разрушения, МПа · м ^{1/2}	Прочность при изгибе, МПа
	(перпендикулярно/параллельно нагрузке)	
Композит А	25,3/21,2	380/250
Композит В	21,1/17,4	530/390
Композит С	14,7/11,7	650/480
Монолитный композит на основе TiB (SHS/PHIP) [186]	3,36	225,24
Композит на основе TiB – 40 масс.% Ti (свободное СВС-сжатие) [187]	5,2/4,5	600/540
Композит на основе TiB – 40 масс. % Ti (SHS/PHIP) [186]	6,22	514,92
Керамика на основе TiB ₂ (HIP) [188]	-	500 – 550

Измерения прочности при трехточечном изгибе проводили при двух вариантах нагружения на образец: 1 – нагрузка прикладывалась со стороны

керамического слоя TiB/Ti, 2 – нагрузка прикладывалась со стороны слоя α -Ti (рисунок 94). Установлено, что с увеличением доли титана в среднем слое прочность на изгиб у композитов повышается (таблица 12). При этом видно, что при прикладывании нагрузки со стороны керамического слоя TiB/Ti, прочность композита выше. Это можно объяснить возникающим напряжённым состоянием в каждом слое. Повышение прочности связываем с формированием различного фазового состава и структуры в полученных композитах. Как было показано выше, с увеличением содержания титана в среднем слое снижается содержание фазы TiAl₃ и повышается содержание фаз TiAl и Ti₃Al. Фазы TiAl и Ti₃Al являются дисперсными упрочнителями в композитах, за счет чего повышается их твердость и прочность.

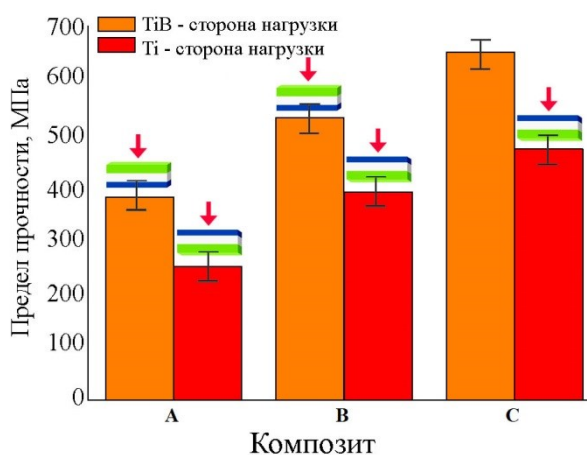


Рисунок 94 – Предел прочности при трехточечном изгибе в зависимости от состава композита и режима нагружения

Установлено, что композит В обладает наибольшей твердостью по сравнению с композитом С, при этом его прочность несколько ниже за счет повышения хрупкости. Таким образом, для составов на основе Ti-Al существует оптимальное соотношение фаз TiAl, TiAl₃ и Ti₃Al и их состав возможно регулировать технологическими режимами процесса.

Установлено, что при прикладывании нагрузки со стороны керамического слоя TiB/Ti, прочность композита выше, чем при прикладывании нагрузки со стороны титана. При прикладывании нагрузки со стороны керамического слоя TiB/Ti в нем возникают сжимающие напряжения, в то время как в нижних слоях по мере приближения к α -Ti растягивающие

(особенно для слоя α -Ti). При прикладывании нагрузки со стороны α -Ti наоборот – сжимающие напряжения возникают в α -Ti, а растягивающие в керамическом слое TiB/Ti. Учитывая, что высота керамического слоя TiB/Ti составила 4 мм, то в центральном интерметаллидном слое возникают в большей степени сжимающие напряжения при приложении нагрузки со стороны α -Ti. При сравнении полученных значений с пределами прочности монослойных керамических материалов на основе TiB – 40 масс. % Ti [176], можно сделать вывод, что прочность на изгиб у слоистых материалов выше для композита С при приложении нагрузки со стороны слоя TiB/Ti. Прочность на изгиб у монослойной керамики на основе TiB₂, применяемой для защиты от баллистических поражений составила 500 – 550 МПа [189], что находится на уровне композита В и ниже, чем у композита С. Таким образом, многослойная структура придает дополнительную деформационную способность посредством блокирования образования нестабильных трещин, что вносит значительный вклад в повышение прочности.

В работе [190] на модельном составе TiB-30/64Ti-36Al установлено образование трещин при нагрузке на индентор 10 Н в центральной области, состоящей из интерметаллидных фаз (рисунок 95, а).

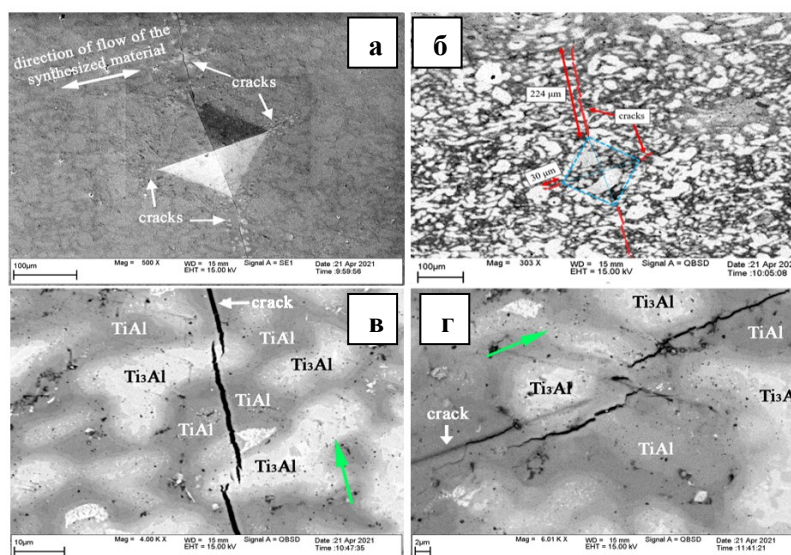


Рисунок 95 – Распространение трещин в слоистом композиционном материале

В слоях TiB/Ti и α -Ti при данной нагрузке трещины не образовались. Распространение трещин (рисунок 95, указано зелеными стрелками) в

интерметаллидном слое произошло не равномерно, что подтверждает анизотропию этого слоя. На наибольшую длину распространились трещины перпендикулярно расположенным микрослоям (перпендикулярно направлению течения синтезированного материала при СВС-сжатии) (рисунок 95, в). В этом направлении трещина, достигая границы раздела фаз TiAl и Ti₃Al, останавливалась, но из-за полученной энергии разрушения при индентировании и возникающих сжимающих микронапряжений на межфазных границах, она снова образовывалась в интерметаллидной фазе Ti₃Al и продолжала расти на небольшом расстоянии. Затухание трещины произошло в интерметаллидной фазе TiAl. Длина распространения трещин в этом направлении составила 224 мкм (рисунок 95, б). Распространение трещины параллельно образованным микрослоям (параллельно направлению течения синтезированного материала при СВС-сжатии) происходит по следующему механизму: в данном случае трещина огибает фазы Ti₃Al по межфазной границе и ее распространение происходит только по интерметаллидной фазе TiAl (рисунок 95, г). В работе [32] говорится, что поверхностная площадь расширения трещины увеличивается, расходуется больше энергии разрушения, что может способствовать повышению ударной вязкости материала. В данном случае возникающие микронапряжения при распространении трещины на межфазных границах минимальны, что приводит к более быстрому затуханию трещин, чем для перпендикулярного направления. Это подтверждает длина образованных трещин, которая составила 30 мкм (рисунок 95, б). Коэффициенты интенсивности напряжений соответственно для двух направлений распространения трещин составили: 3,3 и 8,4 МПа · м^{1/2} соответственно. Таким образом, специальный дизайн слоистого материала позволит получить композит с заданным набором механических свойств и повышенной трещиностойкостью.

4.4. Выводы по главе

1. Установлено, что размер вискероов TiB в керамическом слое регулируется временем задержки перед приложением давления. Увеличение

содержания титана и снижения алюминия в интерметаллидном слое приводит к снижению температуры и скорости горения, что увеличивает время синтеза всего образца до 2,2 раза. При малых временах задержки висеры TiB не успевают вырасти в размерах и их размеры меньше (ширина до 12,5 раз), чем при больших временах. Со снижением размеров висеро в композите твердость керамического слоя повышается до 58 %.

2. Увеличение доли титана и снижение доли алюминия в исходной смеси в интерметаллидном слое и увеличение времени задержки до приложения внешнего давления приводит к увеличению содержания фаз TiAl до 2,6 раза, Ti₃Al до 2,8 раз и повышению твердости до 50 %. Закалка первоначальной структуры в интерметаллидном слое с содержанием фазы TiAl₃ до 72 масс. % происходит за счет меньшего времени задержки.

3. Установлено, что коэффициенты интенсивности напряжений полученных композитов на основе TiB/TiAl/α-Ti при распространении трещин перпендикулярно макрослоям выше до 7,5 раз по сравнению с монолитными материалами на основе TiB, выше до 4 раз по сравнению с композитами состава TiB – 40 масс. % Ti, изготовленными методом SHS/PHIP, выше в 4,9 раза по сравнению с композитами на основе TiB – 40 масс. % Ti, изготовленными свободным СВС-сжатием. Коэффициент интенсивности напряжений ниже примерно на 20 % у образцов с трещинами распространенными параллельно макрослоям по сравнению с трещинами распространенными перпендикулярно макрослоям.

4. Увеличение доли титана и снижение доли алюминия в интерметаллидном слое и повышение времени задержки до приложения давления повышает прочность на изгиб композитов до 1,9 раза. При прикладывании нагрузки со стороны керамического слоя TiB/Ti прочность композита выше на 20 – 30 %, чем при приложении нагрузки со стороны α-Ti. Полученные значения прочности композитов находятся выше, чем для керамики на основе TiB₂, применяемой для защиты от баллистических поражений.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ СИСТЕМЫ Ti-AL-C НА ТИТАНОВОЙ ОСНОВЕ

5.1 Температурные профили, возникающие при горении и последующем деформировании составов 3Ti-1Al-2C и 2Ti-1,5Al-1C в условиях свободного СВС-сжатия

Изучили влияние теплоизоляции на параметры процесса СВС для составов 3Ti-1Al-2C и 2Ti-1,5Al-1C. Эксперименты проводили при теплоизоляции шихтовой заготовки, теплоизоляции подложки, теплоизоляции шихтовой заготовки и подложки. На рисунке 96 представлен характерный вид термограмм для состава 3Ti-1Al-2C. В таблице 13 приведены характеристики горения и условия эксперимента.

Таблица 13 – Характеристики процесса

Параметры состава 3Ti-1Al-2C	Теплоизоляция шихтовой заготовки и подложки
Температура горения T_r , °C	2291
Скорость горения U_r , мм/с	8
Давление, МПа	10

Как видно из рисунка 96, температура горения составила 2291 °C (синий график).

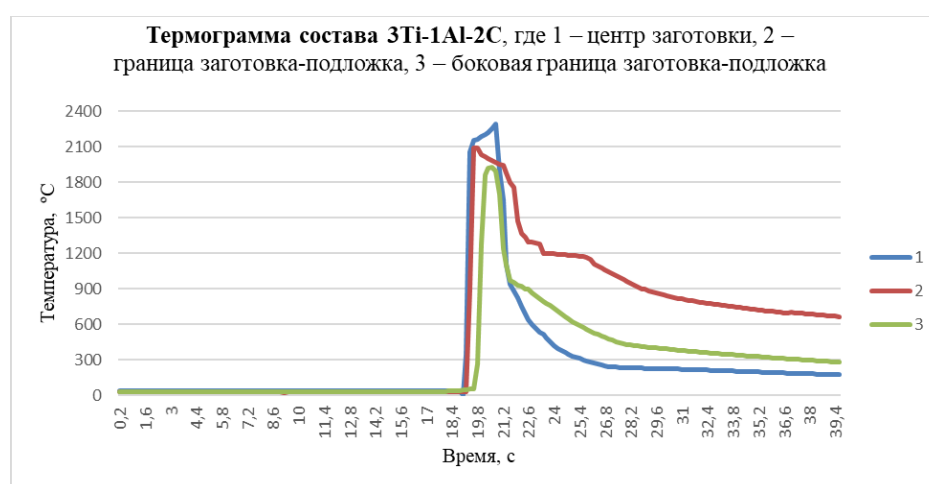


Рисунок 96 – Термограмма при горении состава 3Ti-1Al-2C при теплоизоляции шихтовой заготовки и подложки

Температура на границе синтезированный материал – подложка составила 2090 °C (красный график), а на боковой поверхности

синтезированного образца 1929 °С (зеленый график). Учитывая, что температура плавления титана составляет 1668 °С, а реальные значения температур находятся выше, то это подтверждает, что на границе синтезированный материал – подложка происходит плавление поверхностного слоя титановой подложки, что приводит к возможности протекания диффузионных процессов и конвективного перемешивания.

На основе проведенных экспериментов установлено, что теплоизоляция исходного образца приводит к снижению теплотерь при синтезе материала, что повышает температуру горения (рисунок 97). Измерения показали, что при отсутствии теплоизоляции исходного образца, температура горения – 2229 °С (синий график), при применении теплоизоляции исходного образца температура горения повышается и составляет 2277 °С (зеленый график). При теплоизоляции подложки и исходного образца температура горения повысилась до 2291 °С (красный график).

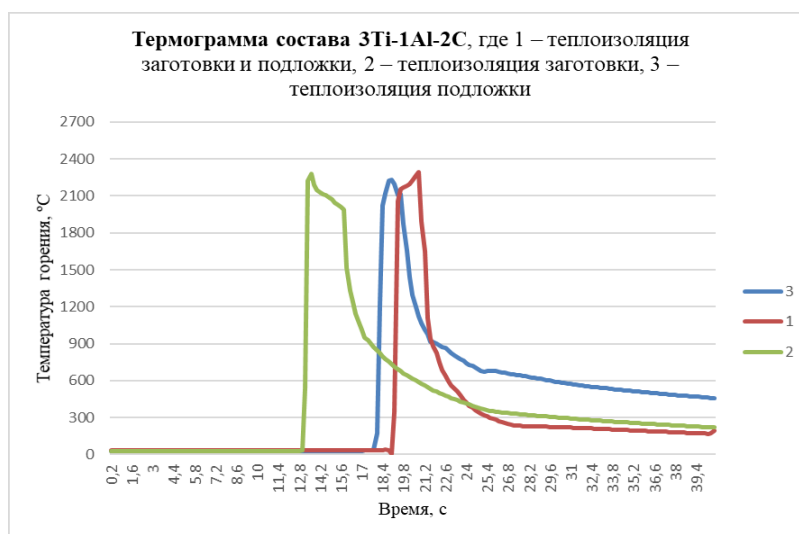
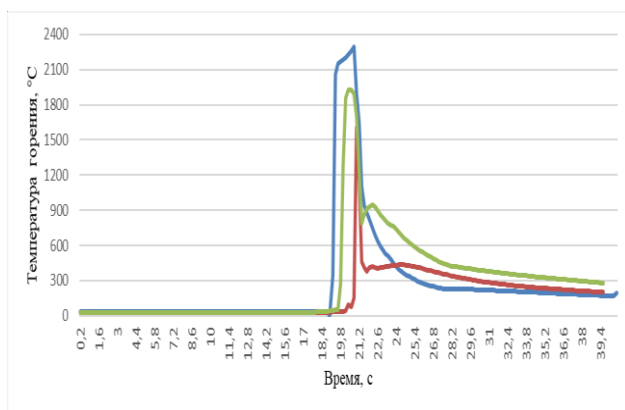


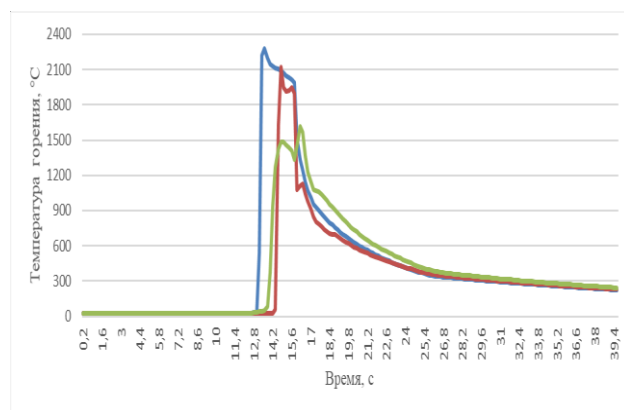
Рисунок 97 – Температуры горения в центре заготовки состава 3Ti-1Al-2C

Низкие значения температуры, по сравнению с температурой горения при теплоизоляции заготовки и подложки, обусловлены потерей тепла за счет контакта синтезированного материала с подложкой и массивной станиной пресса. Таким образом, теплоизоляция шихтовой заготовки и подложки приводит к снижению теплотерь, что влияет на получение более качественного слоистого композиционного материала.

На рисунке 98 приведены сравнительные термограммы для теплоизолированного образца и подложки (рисунок 98, а) и для теплоизолированного образца (рисунок 98, б). Как видно из рисунка 98 (а), при теплоизоляции образца и подложки температура на боковой границе синтезированный материал – титановая подложка составила 1922 °С (зеленый график), а на рисунке 98 (б) без теплоизоляции подложки температура снизилась до 1565 °С (зеленый график). Таким образом, для снижения теплотерь и получения более качественного слоистого композиционного материала необходимо теплоизолировать шихтовую заготовку и подложку. Без теплоизоляции подложки, получение СКМ на титановой подложке затруднительно и приводит к снижению температуры горения смеси.



а)



б)

Рисунок 98 – Температура на боковой границе шихтовая заготовка – титановая подложка состава 3Ti-1Al-2C: а – теплоизоляция заготовки и титановой подложки, б – теплоизоляция заготовки

На рисунке 99 представлен характерный вид термограмм для состава 2Ti-1,5Al-1C. В таблице 14 приведены характеристики горения и условия эксперимента. Как видно из рисунка 99, температура горения составила 1758 °С (синий график). Температура на границе синтезированный материал – титановая подложка составила 1700 °С (красный график), а на боковой поверхности синтезированного образца 1715 °С (зеленый график). Данные значения температур находятся выше температуры плавления титана, которая составляет 1668 °С, подтверждает процесс плавления поверхностного слоя титана на границе синтезированный образец – подложка, что приводит к возможности протекания диффузионных процессов и получению качественного СКМ.

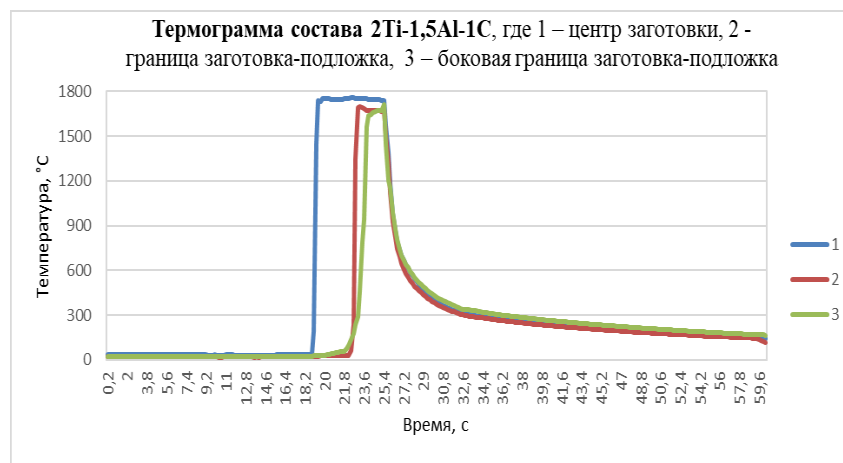


Рисунок 99 – Термограмма при горении состава 2Ti-1,5Al-1C при теплоизоляции шихтовой заготовки и подложки

Таблица 14 – Характеристики процесса

Параметры состава 2Ti-1,5Al-1C	Теплоизоляция шихтовой заготовки и подложки
Температура горения $T_{г}$, °C	1758
Скорость горения $U_{г}$, мм/с	4
Давление, МПа	10

На основе проведенных экспериментов установлено, что теплоизоляция исходного образца приводит к снижению теплотерь при синтезе материала (рисунок 100). Как было установлено, без теплоизоляции подложки и с теплоизоляцией исходного образца температура горения составила 1621 °C (красный график). Низкие значения температуры горения обусловлены потерей тепла за счет контакта синтезированного материала с подложкой и станиной пресса, за счет их высокой теплопроводности.

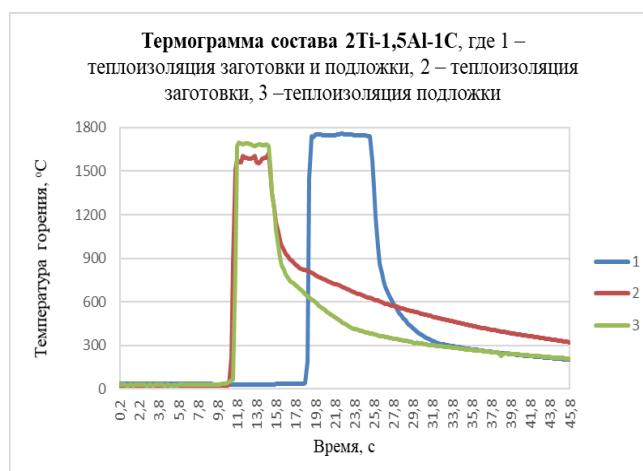


Рисунок 100 – Температуры горения в центре заготовки состава 2Ti-1,5Al-1C

На рисунке 100 представлены термограммы при горении состава 2Ti-1,5Al-1C, в которых наблюдаются широкий интервал времени, при котором

сохраняются значения температур горения. При этом по сравнению с составом 3Ti-1Al-2C температура горения снизилась. Это является следствием малого количества титана и углерода в составе исходной шихты состава 2Ti-1,5Al-C, в результате чего экзотермичность реакции снижается.

На рисунке 101 приведены сравнительные термограммы для теплоизолированной шихтовой заготовки и подложки (рисунок 101, а) и теплоизолированной шихтовой заготовки (рисунок 101, б). Как видно из рисунка 101 (а), при теплоизоляции подложки температура на границе синтезированный материал – титановая подложка составила 1695 °С (красный график), а на рисунке 101 (б) при теплоизоляции только шихтовой заготовки температура снизилась до 1451 °С (красный график), что существенно меньше чем температура плавления титана. Таким образом, без теплоизоляции подложки получение СКМ затруднительно.

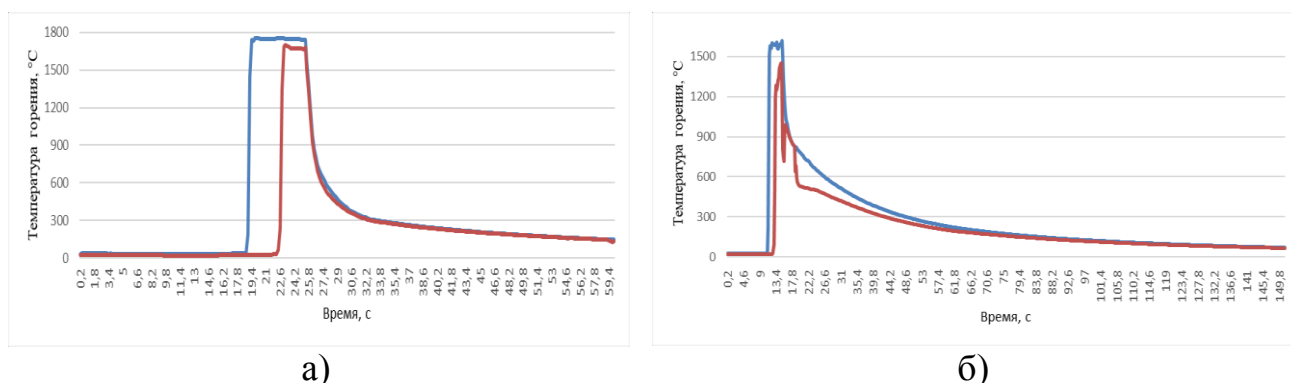


Рисунок 101 – Температура на боковой границе шихтовая заготовка – титановая подложка состава 2Ti-1,5Al-C, где а – теплоизоляция шихтовой заготовки и титановой подложки, б – теплоизоляция заготовки

5.2. Влияние технологических параметров свободного СВС-сжатия на структуру и свойства СКМ составов 3Ti-1Al-2C и 2Ti-1,5Al-1C

В качестве модельного был выбран состав 2Ti-1,5Al-1C. Сплав ВТ6 (Ti-6Al-4V) был выбран в качестве материала подложки [191]. С помощью холодного одностороннего прессования под давлением 5 МПа на гидравлическом прессе были получены цилиндрические шихтовые заготовки диаметром 30 мм, высотой 17 мм и массой 30 г с относительной плотностью 0,6. Шихтовая заготовка была предварительно нагрета до 300 °С, а затем

помещена в центр подложки диаметром 70 мм и толщиной 4 мм. Далее была инициирована волна горения в режиме СВС в верхней части заготовки путем прохождения электрического тока через вольфрамовую W-образную спираль. После прохождения волны горения в режиме СВС и заданного времени задержки материал был сжат плунжером прессы под давлением 10 МПа [192].

Согласно полученным результатам РФА (рисунок 102), на поверхности полученных материалов в результате синтеза и последующего сдвигового деформирования образуются две МАХ-фазы: Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC с общим количеством 85 масс. % для времени задержки 5 с (таблица 15). Помимо МАХ-фаз, обнаружены карбидная TiC и интерметаллидная $TiAl_3$ фазы. При сравнении с материалом, полученным при меньшем времени задержки 1 с (рисунок 102, дифрактограмма 1), обнаружено, что общая доля МАХ-фаз снижается до 70 %, при этом доля Ti_2AlC увеличивается до 10 масс. %. С увеличением времени задержки доля карбидной фазы снижается примерно в 2,5 раза – до 8 масс. %. Также установлено, что при увеличении времени задержки происходит образование интерметаллида $TiAl_3$ вместо метастабильной фазы Ti_5Al_{11} . Таким образом, время задержки перед прессованием является важнейшим технологическим параметром свободного СВС-сжатия, регулирование которым, приводит к регулированию фазового состава синтезированных материалов.

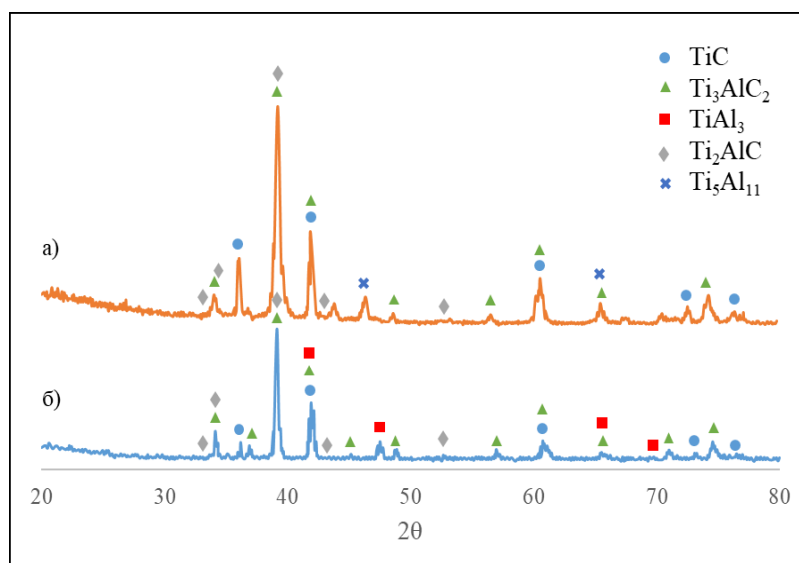


Рисунок 102 – РФА поверхности материала, полученного при времени задержки, с: а – 1, б – 5

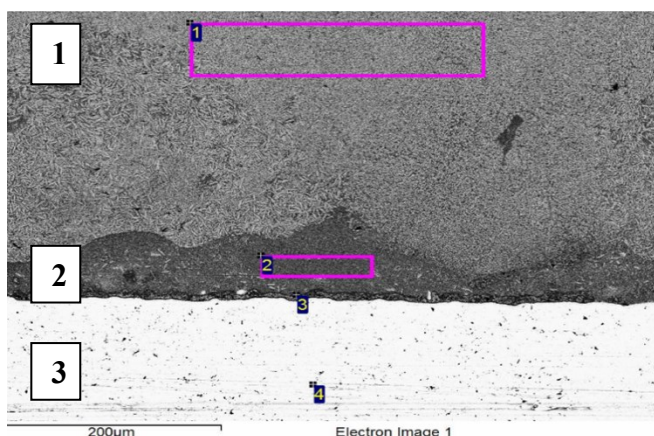
Таблица 15 – Фазовый состав полученных материалов в зависимости от времени задержки

Время задержки, с	Фаза, масс. %				
	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₂ AlC	TiC	Ti ₅ Al ₁₁	TiAl ₃
1	60	10	20	10	-
5	80	5	8	-	7

Как известно, формирование МАХ-фазы происходит в температурном диапазоне 1350 – 1500 °С, поэтому максимальное пребывание синтезируемого материала в этом температурном диапазоне способствует увеличению содержания МАХ-фазы и уменьшению содержания побочных продуктов в виде интерметаллидов и карбидов титана. Если после прохождения волны горения происходит ранее сжатие материала плунжером пресса, то синтезированный материал находится меньшее время в указанном температурном интервале за счет более раннего контакта с плунжером пресса и связанного с этим более интенсивного теплоотвода. Поэтому в синтезированном материале при времени задержки 1 с размер пластинчатых зерен МАХ-фазы составил $8,6 \times 0,8$ мкм, а при повышении времени задержки до 5 с их размер составил до $10,5 \times 1,6$ мкм. При малых значениях времени задержки контакт синтезированного материала с плунжером пресса наступает раньше, что приводит к значительному снижению температуры всего образца. В результате образовавшиеся зерна МАХ-фазы не успевают полностью сформироваться. С повышением времени задержки теплоотвод снижается из-за более позднего контакта с плунжером пресса, что приводит к увеличению размеров зерен.

На рисунке 103 показан общий вид структуры полученного слоистого композиционного материала при времени задержки 1 с. Было установлено, что композит состоит из трех основных макрослоев, которые соответствуют различным фазовым и структурным составляющим. Первый слой (см. область 1, рисунок 103) является материалом, содержащим включения характерной пластинчатой формы для МАХ-фаз состава Ti-Al-C. Согласно рентгенофазовому анализу поверхности материала (рисунок 103), в результате

синтеза образуются два стехиометрических состава МАХ-фазы: Ti_3AlC_2 (60 масс. %) и Ti_2AlC (10 масс. %). Кроме МАХ-фазы, выявлены зерна TiC (20 масс. %) и интерметаллидные фазы алюминида титана – Ti_5Al_{11} и $TiAl_3$ (10 масс. %). Второй слой (см. область 2, рисунок 103) – это переходная зона между синтезированным материалом и титановой подложкой, которая включает в себя матрицу из алюминида титана с включенными в нее дендритными зёрнами МАХ-фазы. Третий слой (см. область 3, рисунок 103) представляет собой титановую подложку.



Спектр	C, масс. %	Al, масс. %	Ti, масс. %
1	13,22	26,82	59,95
2	2,28	52,03	45,69
3	6,59	54,22	39,18
4	4,06	1,03	94,9

Рисунок 103 – Микроструктура слоистого композиционного материала

На рисунке 104 (а) представлена верхняя часть слоя синтезированного материала. Структура данной области представляет собой МАХ-фазы двух стехиометрий Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , которые имеют характерную пластинчатую форму длиной 8,6 мкм и диаметром 0,8 мкм (средний размер). Кроме того, наблюдаются округлые включения TiC размером 0,74 мкм, которые расположены в матричной фазе алюминида титана Ti_5Al_{11} (более темные области). Содержание карбидных частиц обусловлено тем, что из-за контакта синтезированного материала с плунжером прессы увеличиваются потери тепла при прессовании и сокращается время пребывания синтезированного материала при температуре формирования МАХ-фаз (1350 – 1500 °С). Важно заметить, что в верхних областях синтезированного материала в некоторых образцах наблюдались дефекты в форме кратеров и пустот, которые возникают из-за интенсивного внешнего теплоотвода с поверхностью материала во время механического нагружения со стороны плунжера. Для нижних слоев потери

тепла снижаются, в результате чего время пребывания синтезированного материала при температуре образования МАХ-фазы увеличивается, что приводит к повышению доли МАХ-фазы в слоистом композиционном материале (рисунок 104, б). К тому же размер зерен МАХ-фазы Ti_3AlC_2 уменьшается до $3,3 \times 0,4$ мкм.

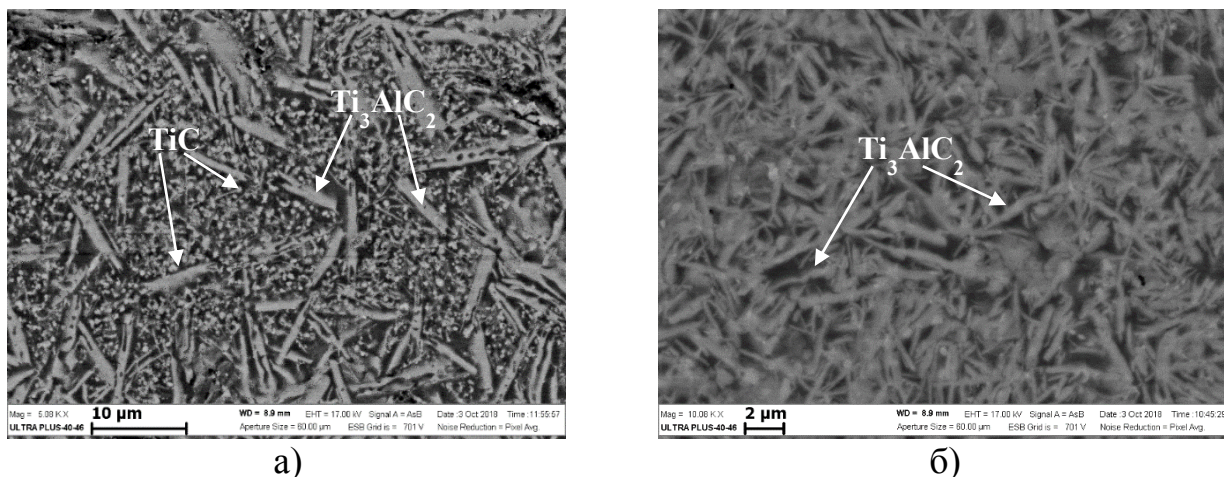
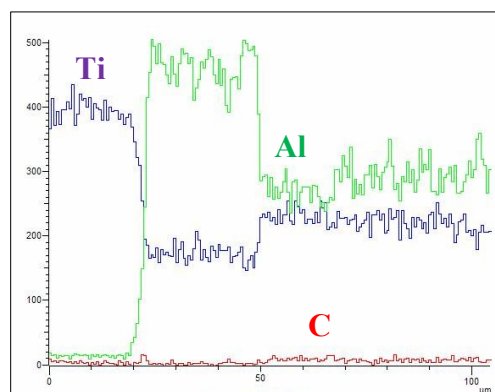
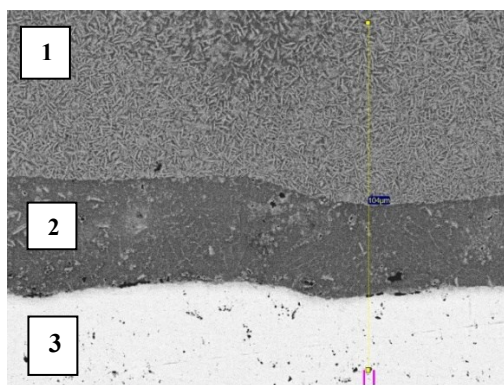


Рисунок 104 – Микроструктура слоистого композиционного материала: а – верхняя область, б – средняя область

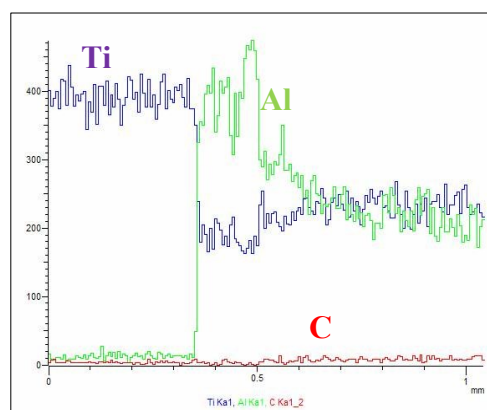
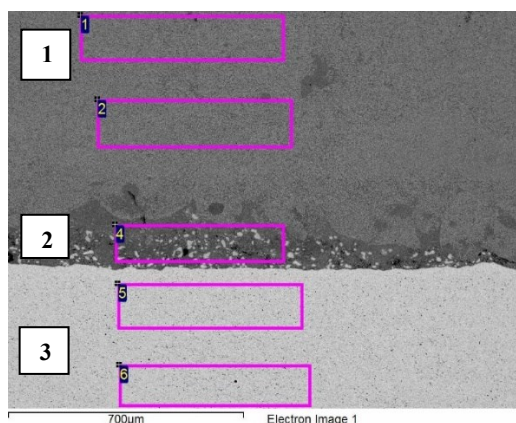
На рисунке 105 показана переходная зона слоистый композиционный материал – титановая подложка, размер которой составил $35 - 50$ мкм. По данным ЭДА анализа, стехиометрический состав полученных интерметаллидов соответствует фазам $TiAl_2-TiAl_3$. Этот факт подтверждается концентрационными кривыми химических элементов. Рассматриваемая область соответствует твердому раствору титана в алюминии без карбидных включений. Так как температура горения выбранного состава составляет 1758 °С, процесс синтеза проходит через расплавление исходных порошков титана и алюминия. Они образуют друг с другом интерметаллидное соединение алюминид титана. Расплавленные продукты синтеза из-за действия силы гравитации стремятся к титановой подложке, поверхность которой также находится в расплавленном состоянии и после этого кристаллизуются. Вблизи подложки можно наблюдать максимальное содержание интерметаллида. Также в небольшом количестве наблюдаются МАХ-фазы. Величину переходной зоны можно менять, изменяя время задержки перед приложением внешнего давления и количество интерметаллида, образующегося в процессе синтеза.



Спектр	C, масс. %	Al, масс. %	Ti, масс. %
1	11,26	32,78	55,97
2	2,48	51,55	45,97
3	1,2	1,04	97,74

Рисунок 105 – Микроструктура слоистого композиционного материала и энергодисперсионный анализ по выделенной линии

Как показали результаты СЭМ, в поперечном сечении синтезированный материал, полученный при увеличенном времени задержки (5 с), состоит также из трех основных слоев (рисунок 106). Верхний слой (см. область 1, рисунок 106), согласно данным РФА, состоит из зерен МАХ-фазы, интерметаллида и карбида титана.



Спектр	C, масс. %	Al, масс. %	Ti, масс. %
1	13,35	24,79	61,86
2	12,71	26,61	60,68
4	2,38	0,81	96,81
5	2,52	0,88	96,60
6	7,92	20,75	71,33

Рисунок 106 – Микроструктура слоистого композиционного материала состава $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$

Содержание карбидных зёрен по мере приближения к подложке уменьшается, а доля МАХ-фаз и интерметаллидных соединений увеличивается.

Второй слой (область 2) представляет собой переходную область между слоистым композитом и титаном. Концентрационные кривые показывают, что во втором слое увеличивается доля алюминия, а концентрация титана уменьшается, что свидетельствует о формировании интерметаллидной фазы (рисунок 107). Третий слой (область 3) представляет собой подложку Ti–6Al–4V.

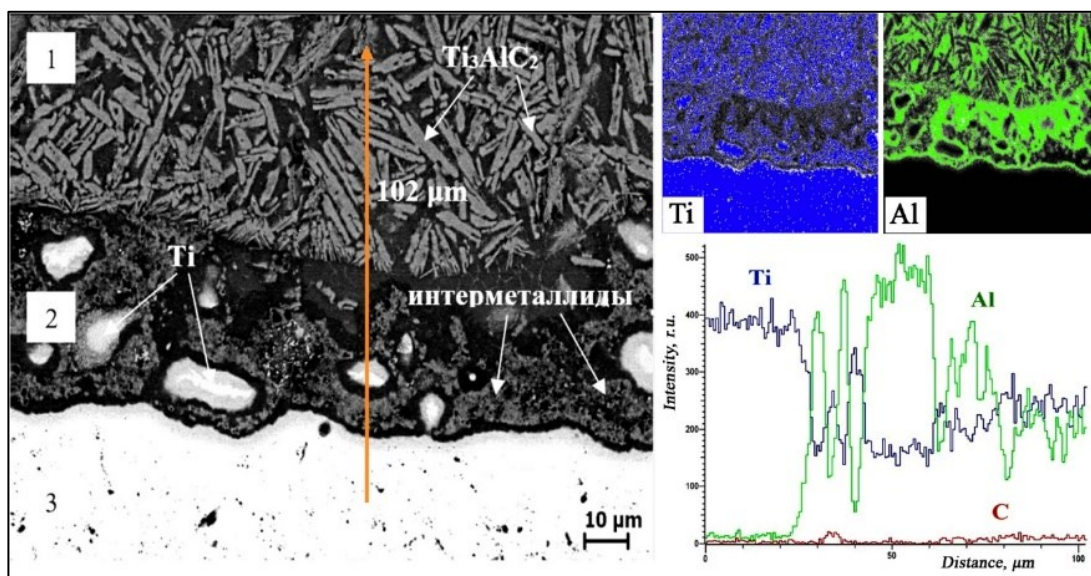


Рисунок 107 – Микроструктура переходной области и концентрационные кривые химических элементов, время задержки 5 с

Рассмотрим более детально слои, примыкающие к подложке. Область 1 представляет собой слой СКМ, включающий иглоподобные зерна МАХ-фазы состава Ti_3AlC_2 со средним размером $10,5 \times 1,6$ мкм. В процессе свободного СВС-сжатия потери тепла для нижних слоев уменьшаются, что ведет к увеличению времени пребывания синтезированного материала при температуре, необходимой для образования МАХ-фазы. В результате доля МАХ-фазы возрастает, а количество карбидных и интерметаллидных включений снижается. Область 2 содержит округлые включения титана. Характерной особенностью материала, полученного с увеличенным временем задержки (5 с), по сравнению с композитом, синтезированным при времени задержки 1 с, является расплавление поверхности титановой подложки за счет более длительного времени ее контакта со сгоревшей заготовкой. При приложении давления частично расплавленный титан перемещается в поровое

пространство синтезированного материала, что подтверждается концентрационными кривыми. Учитывая, что в зоне расплава титана в избытке, после кристаллизации он остается в виде округлых включений со средними размерами 8 мкм, по границам которых расположен алюминий. Данный факт говорит о диффузионном механизме образования интерметаллида. СВС проходит через расплавление исходных порошков титана и алюминия, которые образуют интерметаллидное соединение алюминид титана. Продукты синтеза, которые находятся в жидком состоянии, под воздействием давления перемещаются к подложке через поровое пространство. Следовательно, рядом с титановой подложкой (область 3) наблюдается наибольшее количество интерметаллида. Толщина переходной зоны между материалом и подложкой составляет 50 – 80 мкм.

В таблице 16 приведены усредненные результаты измерений модуля Юнга и микротвердости слоистого композиционного материала на титановой подложке для образцов, синтезированных при времени задержки перед приложением давления 1 с и 5 с в процессе свободного СВС-сжатия. Показатели микротвердости и модуля Юнга измеряли на микротвердомере марки МНТХ S/N: 01-2476 при максимальной нагрузке 3 Н, скорости приложения нагрузки 4000 нм/мин с выдержкой при максимальной нагрузке 15 с. Установлено, что для образцов, полученных при меньшем времени задержки (1 с) (рисунок 108, а), значения механических характеристик выше по сравнению с образцами, синтезированными при увеличенном времени задержки (5 с) (рисунок 108, б), что подтверждает увеличение содержания упрочняющей карбидной фазы TiC на поверхности композиционного материала. Учитывая, что микротвердость МАХ-фазы Ti_3AlC_2 составляет 346 HV, то синтезированный СКМ на титане методом свободного СВС-сжатия, позволил увеличить показатель микротвердости более чем в 2,5 – 2,7 раза.

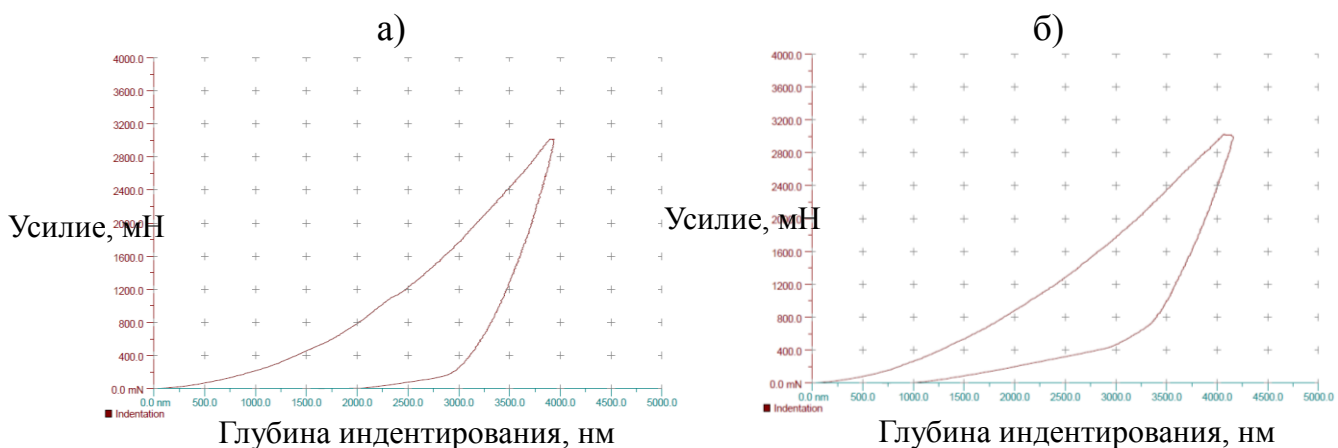
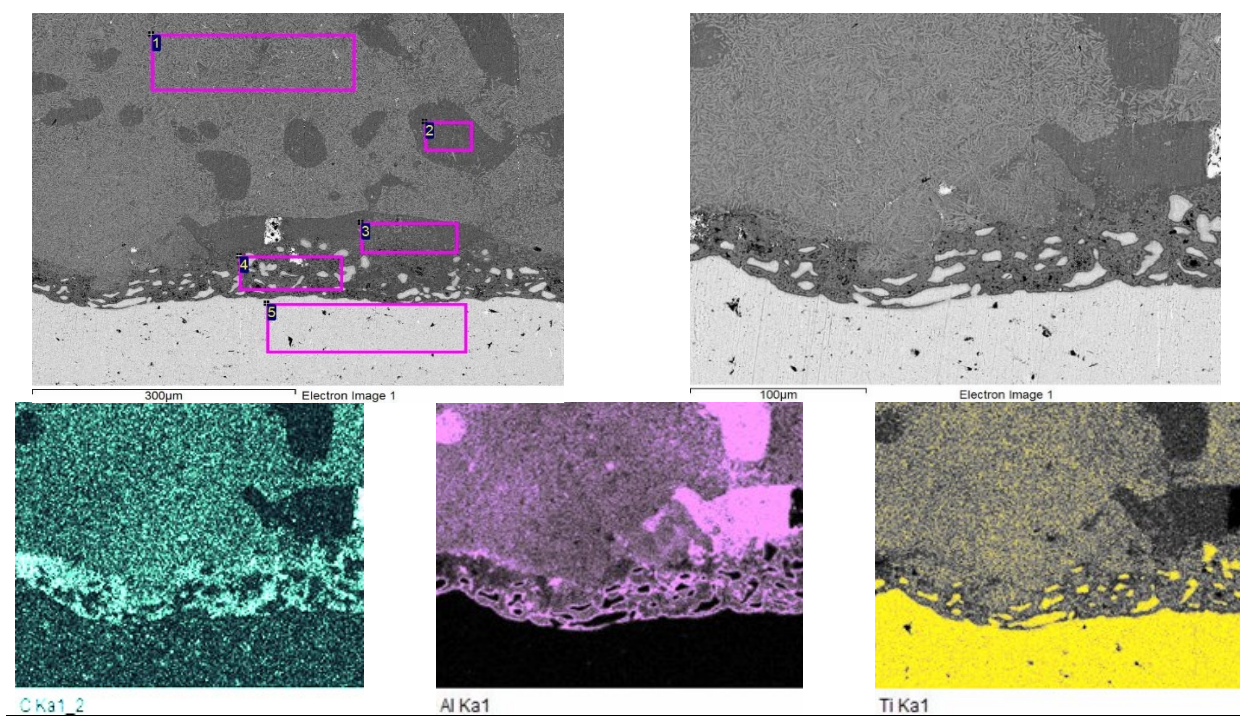


Рисунок 108 – Зависимость усилия от глубины индентирования: а – 1 с, б – 5 с

Таблица 16 – Результаты измерений модуля Юнга и микротвердости слоистого композиционного материала на основе МАХ-фаз состава Ti-Al-C

Параметр	№ эксперимента	Время задержки, с	
		1 с	5 с
Микротвердость, HV	1	959,4	893,3
	2	901,3	802,6
	3	955,6	1051,3
	4	1044,3	782,6
	5	958,1	858,3
	Среднее значение	963,6	877,6
Модуль Юнга, ГПа	1	254,3	190,7
	2	243,5	180,0
	3	243,1	214,2
	4	250,5	172,7
	5	240,8	189,9
	Среднее значение	246,5	189,5

Для изучения влияния давления прессования на формирование микроструктуры слоистого композита были проведены эксперименты с увеличенным давлением прессования до 50 МПа. Из-за повышенного давления прессования было решено, снизить температуру нагрева титановой подложки до 55 °С. В данном случае за счет повышенного давления, расплавленный титан переместился в материал (рисунок 109) при сжатии. Размеры отдельных включений титана достигают до 100 мкм. Также заметны области, в которых материал титановой подложки перемещается в покрытие не теряя связь с основой (рисунок 110).



Спектр	C, масс. %	Al, масс. %	Ti, масс. %
1	12,31	28,92	58,77
2	3,89	53,61	42,50
3	10,62	43,44	45,94
4	16,03	27,76	56,21
5	2,38	1,09	96,54

Рисунок 109 – Микроструктура слоистого композиционного материала на основе МАХ-фаз состава 2Ti-1,5Al-1C

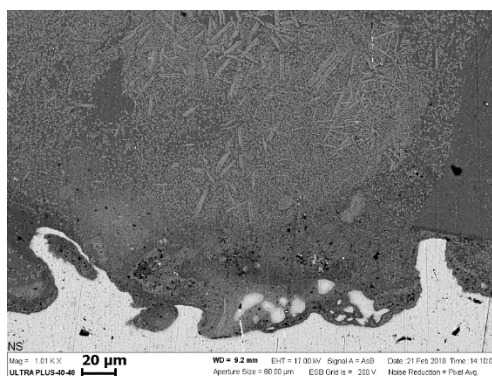


Рисунок 110 – Характерный вид микроструктуры переходной зоны

За счет повышенного давления в зоне синтезированный материал – подложка возрастает кондуктивный отвод тепла, за счет чего, образовавшиеся частицы при кристаллизации не успевают увеличиваться до более крупных размеров и их размер составляет не более 100 нм (рисунок 111). По данным рентгенофазового анализа (рисунок 112), в результате синтеза, также как и при малом давлении, образуются два стехиометрических состава МАХ-фазы:

Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC . Кроме МАХ-фаз присутствуют округлые зерна TiC и интерметаллидные фазы $TiAl$, $TiAl_3$.

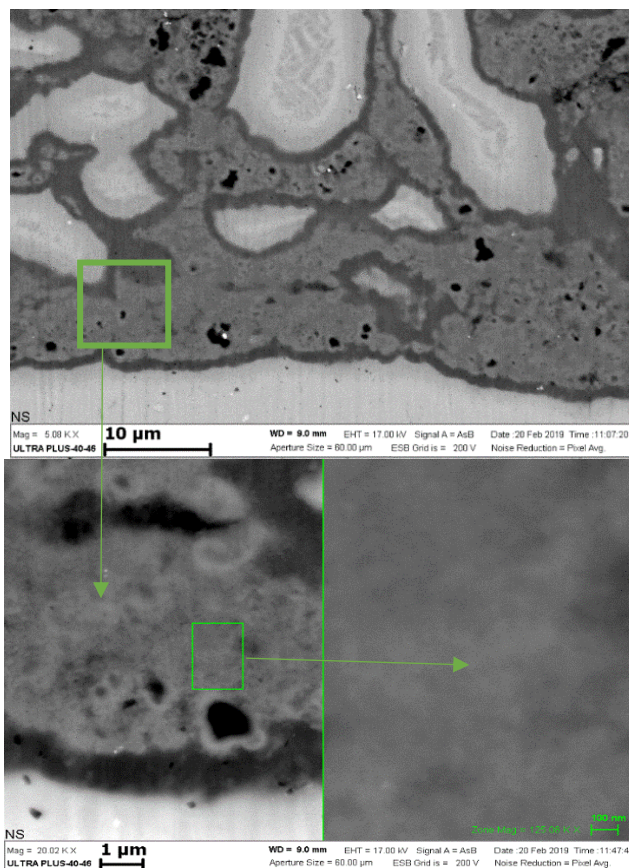


Рисунок 111 – Граничный слой между слоистым композиционным материалом и титановой подложкой

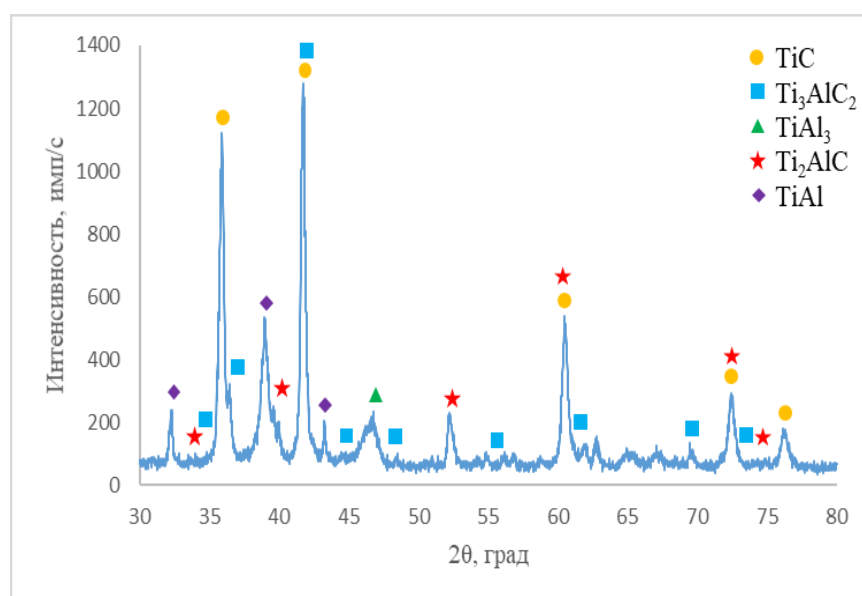


Рисунок 112 – Рентгенофазовый анализ СКМ

Результаты измерения плотности слоистого композита на основе МАХ-фаз состава $Ti-Al-C$ представлены в таблице 17. Отметим, что у материалов на

основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 плотность равна $4,25 \text{ г/см}^3$, у титана ВТ1-0 плотность составляет $4,5 \text{ г/см}^3$. Таким образом, плотность полученных слоистых композиционных материалов понизилась.

Таблица 17 – Плотность слоистого композиционного материала на основе МАХ-фаз состава Ti-Al-C

Состав	Слоистый композиционный материал на основе МАХ-фаз	Слоистый композиционный материал на основе МАХ-фаз на титановой основе
	Плотность, г/см^3	Плотность, г/см^3
3Ti-1Al-2C	$4,05 \pm 0,3$	$4,37 \pm 0,3$
2Ti-1,5Al-1C	$3,98 \pm 0,3$	$4,32 \pm 0,3$

5.3. Особенности строения СКМ на основе МАХ-фазы состава 3Ti-1Al-2C и 2Ti-1,5Al-1C при использовании титанового слоя в виде исходного порошка

Из просушенных порошков прессовали образцы типа «сэндвич» цилиндрической формы диаметром 30 мм, состоящие из двух слоев Ti-Al-C и Ti, взятого в виде порошка (рисунок 113, таблица 18). Исходные образцы нагревали до $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем с торца образца, был инициирован процесс горения в режиме СВС при применении W-образной вольфрамовой спирали. Далее осуществлялось сжатие материала плунжером пресса при прохождении волны горения спустя заданное время задержки (таблица 18) [193].

Таблица 18 – Состав исходных образцов и характеристики свободного СВС сжатия

Обозначение образца	Состав	Содержание исходных компонентов, масс. %			Высота слоев, мм		Время задержки, с	Давление прессования, МПа
		Ti	Al	C	Ti-Al-C	Ti		
I	3Ti-1Al-2C	71,1	20	8,9	15	15	3,3	50
II	2Ti-1,5Al-1C	64,2	27,1	8,7	6	6	5,9	80

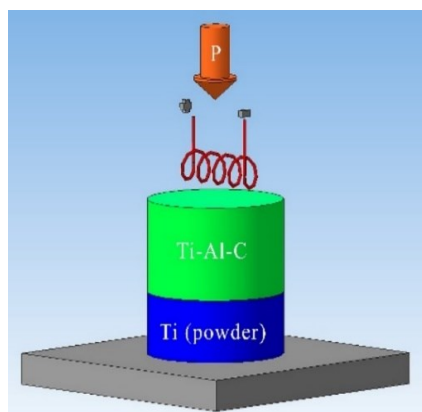


Рисунок 113 – Схема эксперимента

Анализ РФА показал, что исходный состав и тепловые факторы существенно влияют на образование стехиометрии МАХ-фазы в условиях горения и высокотемпературной сдвиговой деформации (рисунок 114). При синтезе композиции I была образована МАХ-фаза Ti_2AlC с упрочняющими частицами TiC . Увеличение доли алюминия в смеси (композиция II) приводит к повышению доли жидкой фазы интерметаллида в синтезированном материале.

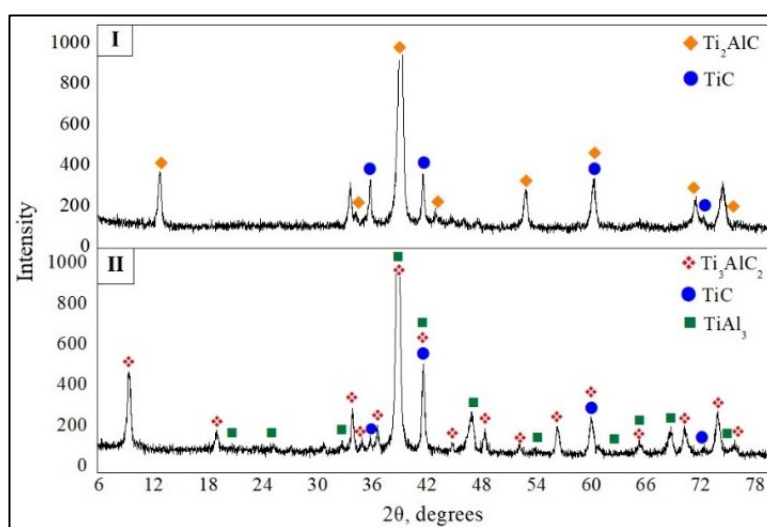


Рисунок 114 – РФА для композиций I и II

Для достижения более полного взаимодействия карбида и интерметаллида необходимо увеличить время задержки перед приложением давления. Это связано с тем, что массивный плунжер прессы при контакте с синтезированным материалом завершает процессы фазо- и структурообразования в синтезированном материале. Поэтому для композиции II было увеличено время задержки и давление прессования, что позволило сформировать МАХ-фазу другой стехиометрии Ti_3AlC_2 , с упрочняющими частицами TiC и интерметаллидом $TiAl_3$.

Результаты СЭМ показали, что синтезированные материалы имеют три основные зоны в поперечном сечении (рисунок 115). Верхняя зона (рисунок 115, а, б), состоит из материала на основе МАХ-фаз и упрочняющих частиц TiC. Высота этого слоя регулируется высотой исходного образца и давлением прессования. На рисунке 115 (г) можно увидеть в верхней части композиции II пластинчатые зерна МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с размерами $3,5 \times 0,6$ мкм. По всей области наблюдаются округлые карбидные зерна (светло-серые области) и интерметаллид (темная область).

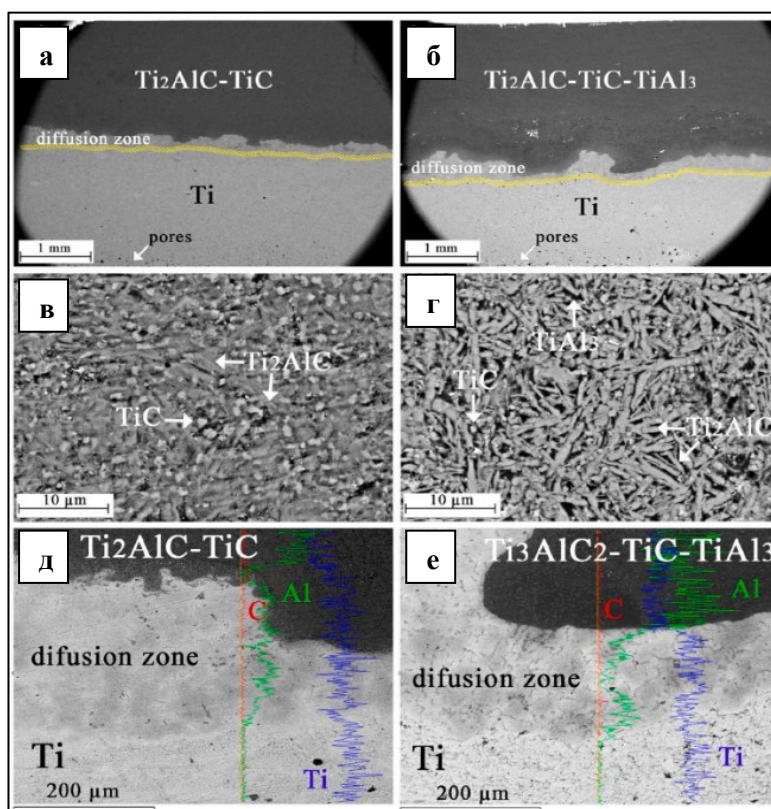


Рисунок 115 – Микроструктура материалов и концентрационные кривые химических элементов: а, в, д – композиция I, б, г, е – композиция II

За счет более раннего контакта с плунжером прессы для композиции I, зерна Ti_2AlC не успевают вырасти в размерах и их средний размер составил $1,8 \times 0,3$ мкм (рисунок 115, в). Размер карбидных зерен для обеих композиций существенно не отличается и находится в диапазоне $0,5-1,6$ мкм. Вторая зона (рисунок 115, в, г) представляет собой переходную область между синтезированным материалом и титаном (на рисунке 115 выделена граница желтым цветом). В результате синтеза исходный титан плавится и взаимодействует по диффузионному механизму с продуктами синтеза верхней

зоны. Величина зоны взаимной диффузии для обеих композиций составила 200 – 300 мкм. Третья зона (рисунок 115, д, е) представляет собой расплавленный в ходе синтеза титан и затем консолидированный практически до беспористого состояния. Высота этого слоя регулируется высотой исходного образца и давлением прессования. Из-за более быстрого остывания нижних слоев по отношению к верхним слоям, в месте прилегания исходного образца к основанию наблюдаются поры.

При измерении микротвердости (рисунок 116) полученных материалов по высоте результаты показали, что максимальные значения микротвердости наблюдаются на поверхности. Как и в работе [194] это объясняется большим количеством упрочняющих частиц TiC на поверхности материала. Эти зёрна не полностью успели трансформироваться в МАХ-фазу из-за более быстрого остывания верхних слоёв. Далее показатели микротвердости уменьшаются по мере приближения к титану за счет снижения количества карбидных частиц в результате менее выраженного теплоотвода. Согласно литературным данным, показатели микротвердости МАХ-фазы Ti_3AlC_2 составляют 220-346 *HV*, а Ti_2AlC – 280-450 *HV* [195]. Учитывая, что композиция II кроме упрочняющих частиц TiC имеет в своем составе интерметаллид $TiAl_3$, это и обуславливает ее повышенные значения микротвердости по сравнению с композицией I.

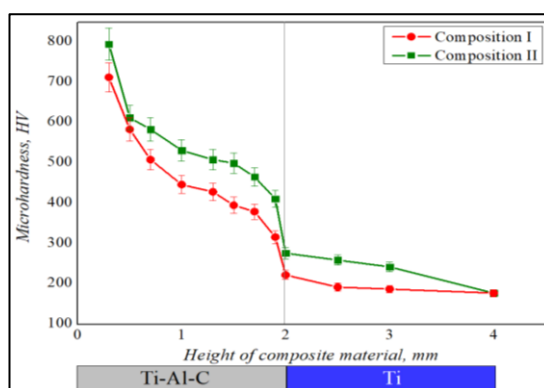


Рисунок 116 – Распределение микротвердости по высоте СКМ

5.4. Закономерности формирования градиентной структуры СКМ на основе МАХ-фазы состава 3Ti-1Al-2C

В работе были синтезированы образцы двух типов методом свободного СВС-сжатия при изменении времени задержки перед прессованием [194]. В

качестве модельного был выбран состав 3Ti-1Al-2C. С помощью холодного одностороннего прессования под давлением 5 МПа были получены цилиндрические исходные заготовки диаметром 30 мм и высотой 12 мм с относительной плотностью 0,6. Исходная заготовка, нагретая до 500 °С, была размещена в центре титановой подложки (BT1-0) диаметром 50 мм и толщиной 3 мм. После инициации горения в режиме СВС и установленного времени задержки (1,2 и 2 с) производили сжатие материала плунжером прессы под давлением 50 МПа. Как установлено в работах [196, 197], при увеличении времени задержки перед прикладыванием давления (5–6 с) образуется слоистый композит, в котором верхний слой представляет собой металлокерамический материал на основе фаз МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , TiC , Ti_5Al_{11} и $TiAl_3$, переходный слой, состоящий из интерметаллидов $TiAl_2$, $TiAl_3$; и нижний слой из титана (рисунок 117).

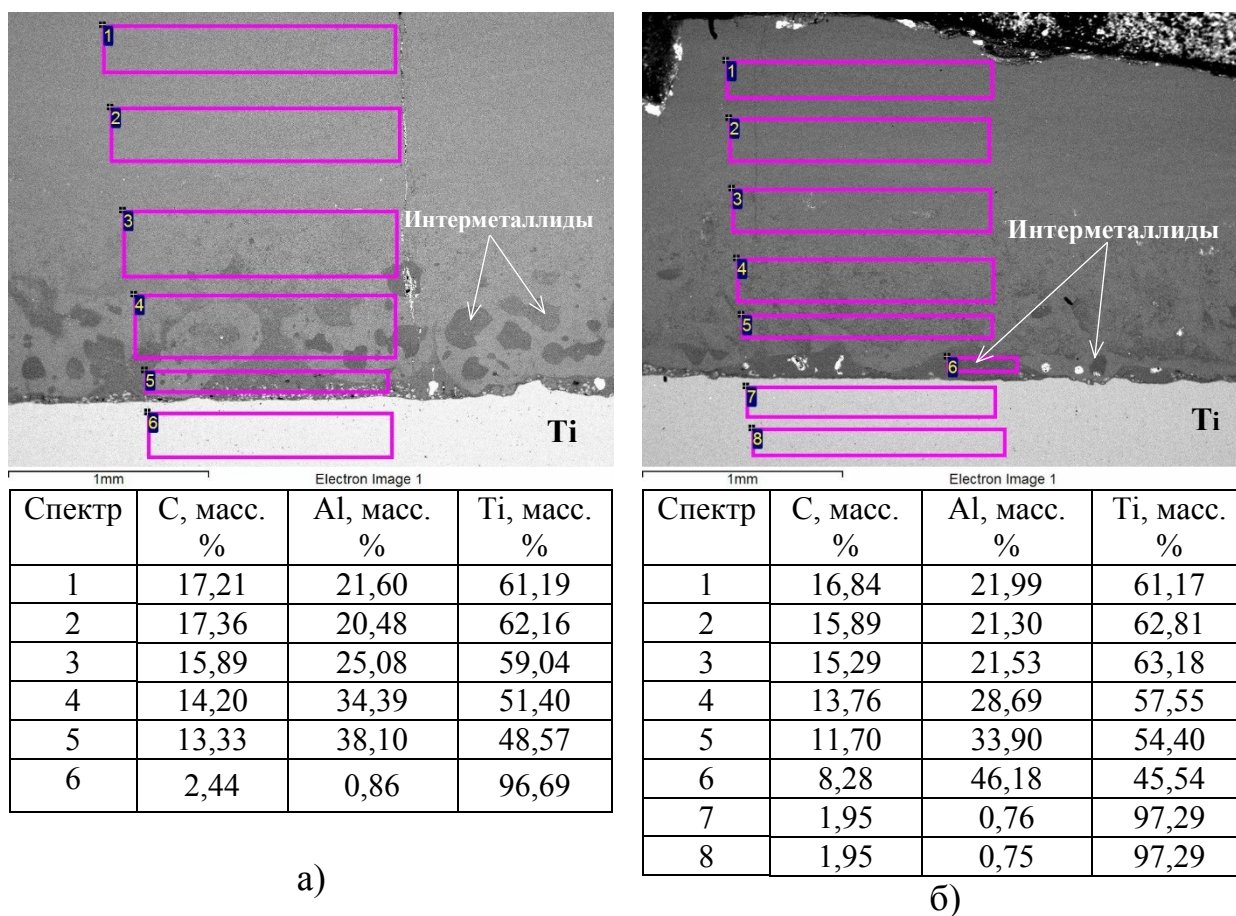


Рисунок 117 – Результаты СЭМ и ЭДА образцов, полученных при времени задержки 1,2 (а), 2 с (б)

При малых временах задержки (1,2 – 2 с) расплавленным продуктам синтеза под действием давления не достаточно времени, чтобы сместиться к слою титана и сформировать переходный интерметаллидный слой. В итоге, при времени задержки в 1,2 секунды на расстоянии до 1 мм от титана видны области, обогащённые интерметаллидными фазами (рисунок 117, а), а при времени задержки в 2 с – до 0,8 мм (рисунок 117, б). Как показали результаты рентгенофазового анализа, синтезированные материалы при данных временах задержки содержат МАХ-фазы Ti_3AlC_2 (до 80 масс. %), небольшое количество Ti_2AlC (до 5 масс. %), интерметаллиды $TiAl_3$ и $TiAl$, а также TiC . Следовательно, изменяя время задержки перед приложения давления, можно регулировать структуру слоистого композиционного материала.

Максимальное количество карбидных частиц образовалось в верхнем слое материала. По мере приближения к титановой подложке их количество уменьшается с повышением количества пластинчатых зерен МАХ-фаз. При этом в верхней части материала при приложении давления после 1,2 с образуются округлые карбидные зерна размерами до 10–12 мкм (рисунок 118, а), а при более длительной выдержки до 2 с зерна вырастают до 20–25 мкм (рисунок 118, б). Как известно, образование МАХ-фаз происходит в температурном интервале 1350–1500 °С [195], поэтому максимальное нахождение синтезированного материала в данном температурном интервале способствует увеличению содержания МАХ-фазы и снижению побочных продуктов в виде интерметаллидов и карбидов титана. При более раннем сжатии синтезированного материала, он находится меньше время в указанном температурном интервале за счет более раннего контакта с плунжером прессы и более интенсивным теплоотводом. Как показали результаты СЭМ, в синтезированном материале при времени задержки 1,2 с в центральной части образовалось большее количество карбидных зерен (рисунок 118, в) по сравнению с временем задержки 2 с (рисунок 118, г).

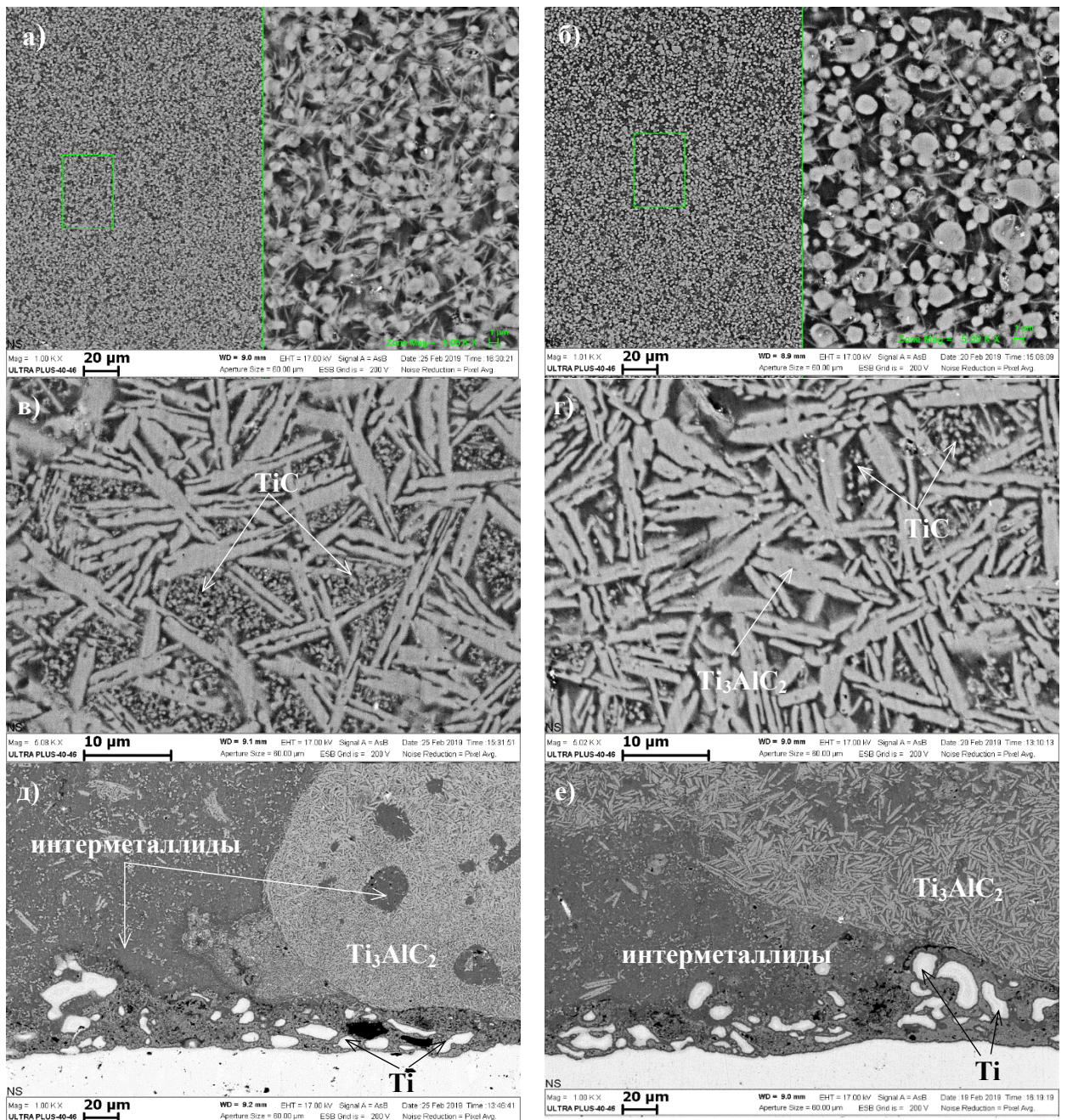


Рисунок 118 – СЭМ полученных образцов: а, б – верхняя область, в, г – средняя область, д, е – переходная область; а, в, д – время задержки 1,2 с; б, г, е – время задержки 2 с

Повышение количества карбида титана в сочетании с уникальными свойствами МАХ-фазы является полезным фактором, позволяющим увеличить механические характеристики полученных материалов. При этом толщина пластинчатых зерен МАХ-фазы при времени задержки 1,2 с составила до 2,8 мкм, а при 2 с до 3,6 мкм. Переходный слой (рисунок 118, д, е) представляет собой смесь расплавленного титанового слоя, интерметаллидов и МАХ-фаз. Граница титанового слоя толщиной 2–5 мкм обогащена расплавленным

алюминием и титаном, которые образовали между собой интерметаллиды $TiAl_2$ и $TiAl_3$. По мере углубления к титановому слою количество алюминия сокращается. За счет повышения давления в зоне «синтезированный материал – титановая подложка», кондуктивный отвод тепла усиливается, и образовавшиеся в процессе кристаллизации частицы не успевают значительно увеличиться в размерах, и их размер не превышает 100 нм.

На рисунке 119 приведены усредненные результаты измерений модуля Юнга и микротвердости по высоте градиентного композиционного материала для образцов, синтезированных при времени задержки перед приложением давления 1,2 и 2 с. Измерения проводились на шлифах изготовленных вдоль прикладываемой нагрузки на синтезированный материал при свободном СВС-сжатии от поверхности и до титана с шагом 0,4 мм. Места индентирования выбирались индентичные по высоте для двух типов образцов. Как показали измерения, значения микротвердости и модуля Юнга на поверхности материала наибольшие, что объясняется максимальным содержанием карбидной фазы. По сравнению с титаном (модуль Юнга до 120 ГПа, микротвердость до 4 ГПа) значения этих характеристик у полученного композиционного материала существенно повысились на поверхности: модуль Юнга более, чем в 2 раза, микротвердость – более, чем в 5 раз. Далее по мере приближения к слою титана эти значения снижаются, а после переходной зоны (2 мм от поверхности материала, на рисунке 3) снижение происходит более резкое. Также установлено, что для образцов, полученных при меньшем времени задержки 1,2 с, значения механических характеристик выше, что также подтверждает наличие в большей степени карбидной фазы в материале.

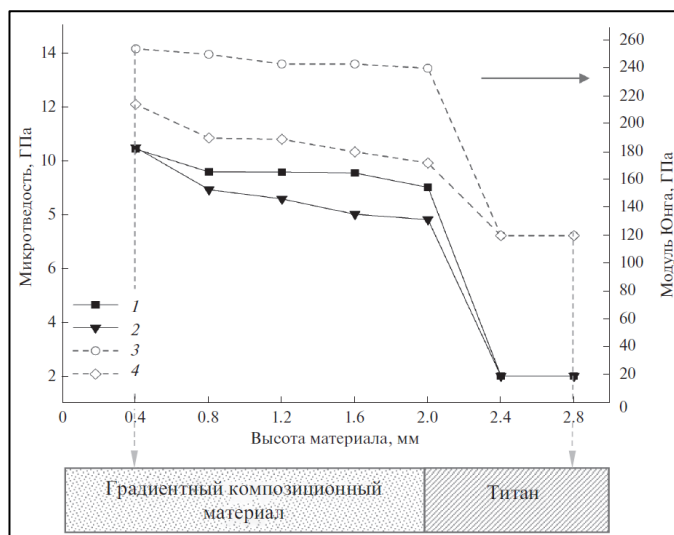


Рисунок 119 – Зависимость микротвердости и модуля Юнга по высоте градиентного композиционного материала, полученного при времени задержки:

1, 3 – 1,2 с; 2, 4 – 2 с

Для определения предела прочности при изгибе слоистых композиционных материалов были подготовлены два типа образцов: образцы состава $3\text{Ti}-1\text{Al}-2\text{C}$ с размерами $h = 6$ мм, $b = 7$ мм, $l = 10$ мм и образцы состава $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$ с размерами $h = 6,1$ мм, $b = 6,4$ мм, $l = 10,5$ мм. Образцы до и после испытаний приведены на рисунке 120 и 121.



а)



б)

Рисунок 120 – Исследование предела прочности при изгибе слоистого композиционного материала состава $3\text{Ti}-1\text{Al}-2\text{C}$: а – образец до испытаний, б – образец после испытаний



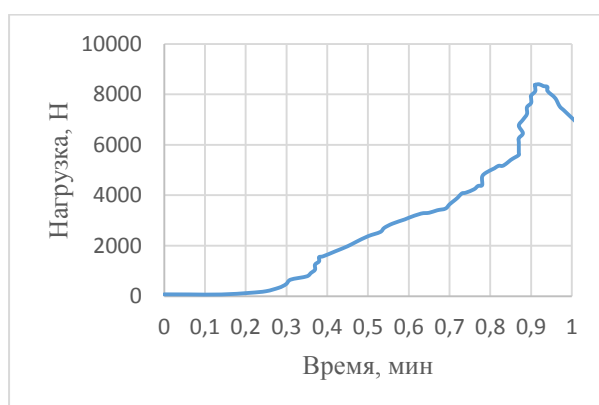
а)



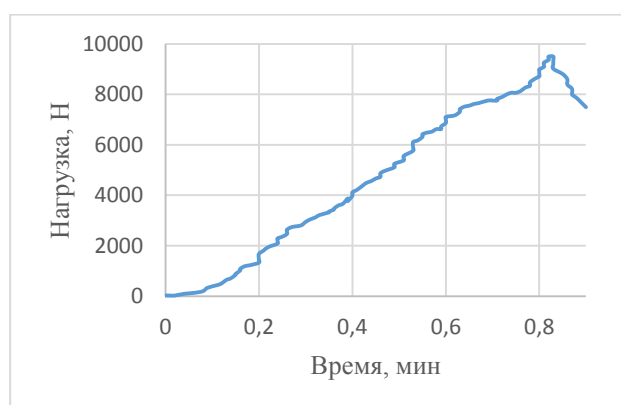
б)

Рисунок 121 – Исследование предела прочности при изгибе слоистого композиционного материала состава 2Ti-1,5Al-1C: а – образец до испытаний, б – образец после испытаний

На рисунках 120 (б) и 121 (б) показано, что в результате испытания образцов на изгиб слоистый композиционный материал частично разрушается, при этом основная его часть остается на титановой подложке, что свидетельствует о хорошей адгезии материала к подложке. Эти результаты экспериментов подтверждают наличие хорошей адгезионной прочности слоистого композита с титановой основой. Характерные зависимости нагрузки от времени приведены на рисунке 122.



а)



б)

Рисунок 122 – Зависимость нагрузки от времени нагружения при среднем значении усилия разрушения испытываемого образца: (а) состав 3Ti-1Al-2C, (б) состав 2Ti-1,5Al-1C

Экспериментальные исследования слоистых композитов на основе МАХ-фаз, синтезированные на титановой подложке свободным СВС-сжатием,

показывают, что средние значения предела прочности при изгибе для экспериментальных образцов составляют:

- Состав 3Ti-1Al-2C: $\sigma_{\text{изг}} = 508,93 \pm 2,77$ МПа.
- Состав 2Ti-1,5Al-1C: $\sigma_{\text{изг}} = 481 \pm 2,77$ МПа – для времени задержки 1,2 с.
- Состав 2Ti-1,5Al-1C: $\sigma_{\text{изг}} = 472,50 \pm 2,77$ МПа – для времени задержки 2 с.

Стоит отметить, что предел прочности при изгибе у материалов на основе Ti_3AlC_2 составляет 169 и 340 МПа для крупнозернистых и мелкозернистых структур, соответственно. Таким образом, полученный композиционный материал имеет прочность выше в 1,4 – 3 раза.

На основании полученных результатов исследования был разработан «Способ получения градиентных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C» (патент на изобретение РФ № 2786628 от 22.12.2022) [198]. С использованием отработанных технологических режимов метода свободного СВС-сжатия были получены опытные пластины размерами 25x25 и 50x50 мм из слоистых композиционных материалов на основе состава 3Ti-1Al-2C и 2Ti-1,5Al-1C (рисунок 123).



Рисунок 123 – Фото опытных пластин

5.5 Выводы по главе

1. Впервые на основе термопарных измерений для составов 3Ti-1Al-2C и 2Ti-1,5Al-1C было изучено влияние исходных компонентов на температуру и скорость горения в условиях свободного СВС-сжатия. Установлено, что для снижения теплотерь, и как следствие, наиболее благоприятных условий получения слоистых композиционных материалов

необходимо теплоизолировать исходный образец и подложку. Установлено, что более существенная потеря тепла происходит без теплоизоляции подложки. Это происходит за счет контакта синтезированного материала с титановой подложкой и массивной станиной прессы, которые обладают высокой теплопроводностью. На основе полученных температурных зависимостей при горении составов $3\text{Ti}-1\text{Al}-2\text{C}$ и $2\text{Ti}-1,5\text{Al}-1\text{C}$ показано, что поверхностные слои титановой подложки претерпевают плавление. Это указывает на возможность диффузионных процессов между продуктами горения и титановой основой и их конвективному перемешиванию.

2. Установлена возможность и перспективность использования метода свободного СВС-сжатия, как нового способа получения СКМ составов $\text{Ti}-\text{Al}-\text{C}$ на ВТ1-0 и ВТ6 и при использовании исходного слоя титана в виде порошка. Преимуществом данного метода является тот факт, что синтез материала осуществляется между исходными реагентами в процессе горения, а образование слоистой структуры обеспечивается сочетанием давления со сдвигом в одном технологическом цикле на одной установке за десятки секунд. Установлено, что в условиях горения и высокотемпературной сдвиговой деформации за счет изменения состава исходной шихты и условий синтеза возможно получать МАХ-фазы с заданной стехиометрией Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 и размером зерна, дополнительно *in-situ* упрочненные карбидными и интерметаллидными частицами.

3. Методом свободного СВС-сжатия при давлении 10 МПа на титановом сплаве $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$ получен СКМ на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , упрочненный карбидной и интерметаллидной фазами. Установлено, что по мере приближения к титановой подложке доли МАХ-фазы и интерметаллидной фазы увеличиваются, а доля карбида титана снижается. Варьируя временем задержки перед приложением давления, можно регулировать структуру и фазовый состав СКМ. Увеличение времени задержки приводит к созданию более благоприятных условий для образования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 (ее доля повышается до 80 мас. %) и снижению карбидной фазы в материале до 2,5 раз.

Со снижением времени задержки твердость поверхности СКМ увеличивается с 877,6 до 963,6 HV, а модуль упругости увеличивается с 189,5 до 246,5 ГПа.

4. На титановой подложке (BT1-0) методом свободного СВС-сжатия был получен градиентный композитный материал, состоящий из верхнего слоя металлокерамического материала на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , который упрочнен карбидными зёрнами. В результате процесса синтеза на поверхности металлокерамического композита образовалось наибольшее количество карбидных зёрен, которые по мере приближения материала к титановой подложке уменьшаются в количестве. Обнаружено, что время задержки может существенно влиять на макро- и микроструктуру материала. При уменьшении этого времени размер структурных составляющих уменьшается вдвое, количество карбидных зёрен увеличивается, а механические свойства материала повышаются. В частности, прочность синтезированного слоистого композиционного материала по сравнению с материалами на основе Ti_3AlC_2 увеличилась в 1,4 – 3 раза, модуль Юнга по сравнению с титаном – более чем в два раза, а микротвердость – более чем в пять раз.

Общие результаты и выводы по работе

1. Установлены закономерности формирования структуры и фазового состава и их взаимосвязь с физико–механическими и трибологическими характеристиками слоистых композиционных материалов составов TiB – (20-40 масс. %) Ti, в том числе с промежуточным интерметаллидным слоем Ti_xAl (где $x=1, 1,5, 3$), при использовании компактных титановых подложек (BT1-0, BT6), а также при использовании исходного слоя титана в виде порошка.

2. Изучены закономерности влияния и регулирования состава и относительной плотности каждого слоя и времени задержки на температуру и скорость горения и температуру, возникающую на границе металлокерамический или интерметаллидный слой – титановая подложка (BT1-0, BT6) для составов TiB – (20-40) масс. % Ti, в том числе с промежуточным интерметаллидным слоем Ti_xAl (где $x=1, 1.5, 3$), $3Ti-1Al-2C$ и $2Ti-1,5Al-1C$.

3. Впервые установлено влияние пропорции толщины слоев на предел прочности при трехточечном изгибе полученных СКМ на основе TiB/Ti. При отношении высоты титанового слоя к общей высоте СКМ равной 0,17, предел прочности полученных СКМ превышает прочность монолитного материала TiB/Ti. Максимальное повышение прочности полученных СКМ по сравнению с монолитными материалами составило до 1,5 раза для соотношения высот равного 0,51.

4. Впервые была выявлена возможность использования метода свободного СВС–сжатия в качестве нового способа для получения слоистых композиционных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C на титановых подложках (BT1-0 и BT6). Выявлено, что при горении и высокотемпературном сдвиговом деформировании, путем изменения состава шихты и условий синтеза, возможно получать МАХ-фазы с заданной стехиометрией Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 и размером зерна, дополнительно *in situ* упрочненные карбидными и интерметаллидными частицами.

5. Установлено, что переходная зона между металлокерамическим материалом TiB/Ti и МАХ-фаз (Ti_2AlC и Ti_3AlC_2) и титаном 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 и составом каждого слоя в пределах от 10 до 300 мкм.

6. Впервые разработаны слоистые металлокерамические материалы методом свободного СВС-сжатия, изготовлены опытные партии СКМ заданного размера и структуры на основе TiB – (20-40) масс. % Ti, в том числе с промежуточным интерметаллидным слоем Ti_xAl (где $x=1, 1.5, 3$), МАХ-фаз составов $3Ti-1Al-2C$ и $2Ti-1,5Al-1C$ на титановых подложках (BT1-0, BT6) габаритами от $10 \times 10 \times 2$ до $65 \times 110 \times (6-10)$ мм.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Cui, X. P. Fabrication, microstructure characterization and fracture behavior of a unique micro-laminated TiB-TiAl composites / X. P. Cui, H. Ding, Y. Y. Zhang, Y. Yao, G. H. Fan, L. J. Huang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – № 775. – С. 1057–1067.
2. Taotao, A. Enhanced toughness and strength of multi-laminated TiAl composite sheets reinforced by periodic titanium alloy layers and carbides particles / A. Taotao, F. Yanhan, D. Zhifeng, L. Wenhui, F. Xiaoming, Y. Xinqiang and N. Qunfei // *Materials Express*. – 2018. – Т. 8. – № 4. – С. 361–367.
3. Hasan, M. Micromanufacturing of Composite Materials: A Review / M. Hasan, J. Zhao, Z. Jiang // *International Journal of Extreme Manufacturing*. – 2019. – Т. 1. – С. 012004.
4. Sarkeeva, A. A. Features of manufactured and impact failure of a layered material based on Ti-6Al-4V alloy / A. A. Sarkeeva // *Letters Materials*. – 2020. – Т. 10. – № 3. – С. 345–350.
5. Gliszczynski, A. The response of laminated composite plates and profiles under low-velocity impact load / A. Gliszczynski, T. Kubiak, P. Rozylo, P. Jakubczak, J. Bienias // *Composite Structures*. – 2019. – Т. 207. – С. 1–12.
6. Pigazzini, M. S. Gradient-enhanced damage modeling in Kirchhoff-Love shells: Application to isogeometric analysis of composite laminates / M. S. Pigazzini, D. Kamensky, D. A. P. van Iersel, M. D. Alaydin, J. J. C. Remmers, and Y. Bazilevs // *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. – 2019. – Т. 346. – С. 152–179.
7. Abdullah, S. Numerical impact strain response of multi-layered steel-aluminium plate using signal processing / S. Abdullah, M. F. Abdullah, A. S. Zulkefli, and N. H. Mazlan // *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. – 2019. – Т. 41. – №1. – С. 9.
8. Liujie, Xu. Fabrication and wear property of in-situ micro-nano dual-scale vanadium carbide ceramics strengthened wear-resistant composite layers / Xu. Liujie,

- W. Fangfang, Z. Yucheng, W., Xi, C. Chong, W. Shizhong // *Ceramics International*. – 2020. – T. 47. – C. 953–964.
9. Mo, T. Microstructure Evolution During Roll Bonding and Growth of Interfacial Intermetallic Compounds in Al/Ti/Al Laminated Metal Composites / T. Mo, J. Chen, Z. Chen, W. He, Q. Liu // *The Minerals, Metals & Materials Society*. – 2019. – T. 12. – C. 4769–4777.
10. Cui, X. P. Fabrication, microstructure characterization and fracture behavior of a unique micro-laminated TiB-TiAl composites / X. P. Cui // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – T. 775. – C. 1057–1067.
11. Zhang, Z. Experiment and simulation analysis on thermal shock resistance of laminated ceramics with graphite and boron nitride interfaces / Z. Zhang, C. Wei, R. Liu, Y. Wu, D. Li, X. Ma, L. Liu, P. Wang, Y. Wang // *Ceramics International*. – 2021. – T. 47. – C. 11973–11978.
12. Zhao, X. Magnetoelectric properties of three-layered composite thin film fabricated by pulsed laser deposition / X. Zhao, R. Cui, C. Deng // *Vacuum*. – 2022. – T. 200. – C. 110978.
13. Qinhuang, W. Preparation and anisotropic tribological properties of MoAlB/Al laminated composites / W. Qinhuang, Z. Dong, L. Mengqi, R. Fuqiang, D. Chunyang, Z. Zenghua, Chen. Yunfa, Wang. Yu // *Ceramics International*. – 2021. – T. 47. – C. 5028–5037.
14. Petrovskiy, V. P. Radio-physical properties of radiotransparent thermal protection materials in ablation mode / V. P. Petrovskiy // *Journal of Physics: Conference Series*, 32nd International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. – 2018. – T. 946. – C. 012032.
15. Xuran, G. Design of $Ti_3C_2T_x/TiO_2/PANI$ multi-layer composites for excellent electromagnetic wave absorption performance / G. Xuran, W. Bingbing, W. Kuikui, X. Shuang, L. Sipeng, L. Xuehua, J. Zirui, W. Guanglei // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – T. 583. – C. 510–521.
16. Bazhin, P. M. Laminated cermet composite materials: The main production methods, structural features and properties (review) / P. M. Bazhin, A. S.

- Konstantinov, A. P. Chizhikov, A. I. Pazniak, E. V. Kostitsyna, A. D. Prokopets (Bazhina), A. M. Stolin // *Ceramics International*. – 2020. – Т. 47. – С. 1513–1525.
17. Ковтунов, А. И. Слоистые композиционные материалы: электронное учебное пособие / А. И. Ковтунов, С. В. Мямин, Т. В. Семистенова // Т.: Изд-во ТГУ, 2017 – 1 оптический диск.
18. Vescovini, R. Buckling and wrinkling of anisotropic sandwich plates / R. Vescovini, M. D'Ottavio, L. Dozio, O. Polit // *International Journal of Engineering Science*. – 2018. – Т. 130. – С. 136–156.
19. Lopatin, A. V. Analysis of deformability of composite laminated anisotropic cylindrical shells in the conceptual design of mechanical transducers and actuators / A. V. Lopatin, E. V. Morozov // *International Journal of Mechanical Sciences*. – 2018. – Т. 151. – С. 877–866.
20. Shen, P. Al–7Si–5Cu/Al₂O₃–ZrO₂ Laminated Composites with Excellent and Anisotropic Wear Resistance / P. Shen, R. F. Guo, N. Guo, L. K. Yang, Q. C. Jiang // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. – С. 1800540.
21. Hoffmann, J. Mode I delamination fatigue resistance of unidirectional and quasi-isotropic composite laminates reinforced with rectangular z-pins / J. Hoffmann, G. Scharr // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – Т. 115. – С. 228–235.
22. Huaijie, C. Thermal properties of in situ grown graphene reinforced copper matrix laminated composites / C. Huaijie, X. Ding-Bang, T. Zhanqiu, F. Genlian, L. Zhiqiang, G. Qiang, S. Yishi, G. Cuiping, Z. Di // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Т. 771. – С. 228–237.
23. Андреев, Д. Е. Исследование процессов горения высококалорийной термитной смеси на поверхности титановой основы / Д. Е. Андреев, Д. М. Икорников, В. И. Юхвид, В. Н. Санин // *Физика горения и взрыва*. – 2017. – Т. 53. – № 5. – С. 93 – 98.
24. Икорников, Д. М. Формирование слоевых композиционных материалов Ti/Mo₂Ni_xB₂ методами СВС-металлургии / Д. М. Икорников, В. Н. Санин, Д. Е. Андреев, Н. В. Сачкова, В. И. Юхвид – М. : ТОРУС ПРЕСС, 2019. – 156 с.

25. Kumar, R. Hot Sliding Wear of 88 wt.% TiB–Ti Composite from SHS Produced Powders / R. Kumar, L. Liu, M. Antonov, R. Ivanov, I. Hussainova // *Materials*. – 2021. – Т. 14. – С. 1242.
26. Мухаметрахимов, М. Х. Получение высокопрочных слоистых композитных материалов из титанового сплава ВТ6 в условиях низкотемпературной сверхпластичности / М. Х. Мухаметрахимов // *Материаловедение*. – 2014. – № 2. – С. 52–56.
27. Bao, Y. A novel Ti cored wire developed for wire-feed arc deposition of TiB/Ti composite coating / Y. Bao, L. Huang, S. Jiang, R. Zhan, Q. An, C. Zhang, L. Geng, X. Ma // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – Т. 83. – С. 145–160.
28. Zhang, J. Tailorable microstructure and mechanical properties of selective laser melted TiB/Ti–6Al–4V composite by heat treatment / J. Zhang, B. Song, C. Cai, L. Zhang, Y. Shia // *Advanced Powder Materials*. – 2022. – Т. 1. – С. 100010.
29. Hu, Y. Laser deposition-additive manufacturing of TiB-Ti composites with novel three-dimensional quasi-continuous network microstructure: Effects on strengthening and toughening / Y. Hu, W. Cong, X. Wang, Y. Li, F. Ning, H. Wang // *Composites Part B*. – 2018. – Т. 133. – С. 91–100.
30. Cai, C. In-situ preparation and formation of TiB/Ti-6Al-4V nanocomposite via laser additive manufacturing: microstructure evolution and tribological behaviour / C. Cai, C. Radoslaw, J. Zhang, Q. Yan, S. Wen, B. Song, Y. Shi // *Powder Technology*. – 2019. – Т. 342. – С. 73–84.
31. Cai, C. In-situ TiB/Ti-6Al-4V composites with a tailored architecture produced by hot isostatic pressing: Microstructure evolution, enhanced tensile properties and strengthening mechanisms / C. Cai, S. He, L. Li, Q. Teng, B. Song, C. Yan, Q. Wei, Y. Shi // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Т. 164. – С. 546–558.
32. Namini, A. S. Effect of TiB₂ addition on the elevated temperature tribological behavior of spark plasma sintered Ti matrix composite / A. S. Namini, S. A. A. Dilawary, A. Motallebzadeh, M. S. Asl // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – Т. 172. – С. 271–280.

33. Fan, R. Insights into the interfacial bonding strength of TiB/Ti: A first principles study / R. Fan, Q. Zheng, Y. Liu, T. Fan // Journal of Applied Physics. – 2019. – Т. 126. – С. 035304.
34. Zhang, T. Regulation of the interface binding and mechanical properties of TiB/Ti via doping-induced chemical and structural effects / T. Zhang, N. Zhao, C. Shi, C. He, E. Liu // Computational Materials Science. – 2020. – Т. 174. – С. 109506.
35. Boonruang, C. Impact property of TiAl₃-Ti laminated composite fabricated from metallic sandwich / C. Boonruang, A. Theppawong // Composite Structures. – 2019. – Т. 229. – С. 111379.
36. Галеев, Р. М. Микроструктура и свойства слоистого композита титановый сплав-орторомбический алюминид титана / Р. М. Галеев, О. Р. Валиахметов, Р. В. Сафиуллин, В. М. Имаев, Р. М. Имаев // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 107. – № 3. – С. 331 – 336.
37. Wang, D. Fabrication and Mechanical Properties of In Situ Synthesized Ti₂AlN/TiAl Composite / D. Wang, D. Sun, X. Han, Q. Wang, N. Zhang, F. Xu // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2018. – Т. 27. – С. 4336–4344.
38. Лазуренко, Д. В. Структура и свойства слоистых композиционных материалов с интерметаллидной составляющей: дисс. д-ра. техн. наук: 05.16.09. / Лазуренко Дарья Викторовна. – НГТУ, Новосибирск, 2020. – 421 с.
39. Han, J. Effect of TiB₂ addition on microstructure and fluidity of cast TiAl alloy / J. Han, Z. Liu, Y. Jia, T. Wang, L. Zhao, J. Guo, S. Xiao, Y. Chen // Vacuum. – 2020. – Т. 174. – С. 109210.
40. Lu, X. Mechanical, tribological and electrochemical corrosion properties of in-situ synthesized Al₂O₃/TiAl composites / X. Lu, J. Li, X. Chen, J. Qiu, Y. Wang, B. Liu, Y. Liu, M. Rashad, F. Pan // Intermetallics. – 2020. – Т. 120. – № 28. – С. 106758.
41. Hou, B. Fabrication, microstructure and compressive properties of Ti₂AlC/TiAl composite with a bioinspired laminated structure / B. Hou, P. Liu, A. Wang, J. Xie // Vacuum. – 2022. – Т. 201. – № 1. – С. 111124.

42. Liu, P. Development and application of a ternary Ti-Al-N interatomic potential for Ti₂AlN/TiAl composite / P. Liu, X. Han, D. Sun, Q. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – T. 745. – C. 63–74.
43. Taotao, A. Enhanced toughness and strength of multi-laminated TiAl composite sheets reinforced by periodic titanium alloy layers and carbides particles / A. Taotao, F. Yanhan, D. Zhifeng, L. Wenhui, F. Xiaoming, Y. Xinqiang, N. Qunfei // *Materials Express*. – 2018. – T. 8. – № 4. – C. 361–367.
44. Bazhina, A. Structure, phase composition and mechanical characteristics of layered composite materials based on TiB/xTi-Al/ α -Ti (x = 1, 1.5, 3) obtained by combustion and high-temperature shear deformation / A. Bazhina, A. Chizhikov, A. Konstantinov, N. Khomenko, P. Bazhin, V. Avdeeva, O. Chernogorova, E. Drozdova // *Materials Science and Engineering: A*. – 2022. – T. 858. – № 12. – C. 144161.
45. Qiu, F. Microstructure and compression properties of in situ dual phase nanosized (TiB₂-Ti₅Si₃)/TiAl matrix composites fabricated by combustion synthesis and hot press consolidation / F. Qiu, Y. He, L. Zhu, S. L. Shu, W. Hu, C. H. Zhan, Q. C. Jiang // *Powder Metallurgy*. – 2015. – T. 58. – № 3. – C. 235–240.
46. Shirvanimoghaddam, K. Effect of B₄C, TiB₂ and ZrSiO₄ ceramic particles on mechanical properties of aluminium matrix composites: experimental investigation and predictive modelling / K. Shirvanimoghaddam, H. Khayyam, H. Abdizadeh, M. Karbalaee Akbari, A. H. Pakseresht, F. Abdi, A. Abbasi, M. Naebe // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42. – № 5. – C. 6206–6220.
47. Zhou, Z. Microstructure evolution and mechanical properties of in-situ Ti6Al4V-TiB composites manufactured by selective laser melting / Z. Zhou, Y. Liu, X. Liu, Q. Zhan, K. Wang // *Composites Part B Engineering*. – 2021. – T. 207. – № 3–4. – C. 108567.
48. Han, J. Grain refinement by trace TiB₂ addition in conventional cast TiAl-based alloy / J. Han, S. Xiao, J. Tian, Y. Chen, L. Xu, X. Wang, Y. Jia, Z. Du, S. Cao // *Materials Characterization*. – 2015. – T. 106. – C. 112–122.

49. Wang, L. High-temperature tribological behaviors of in situ–formed TiAl-TiB₂ composites in low-pressure oxygen / L. Wang, D. Yang, J. Chen, H. Tan, S. Zhu, J. Cheng // Tribology Transactions. – 2021. – T. 64. – № 5. – C. 1–9.
50. Yan, B. Effect of TiB₂ on properties of TiAl-based alloy / B. Yan, L. Yang, Z. Sun, Q. Wang // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2019. – T. 612. – № 3. – C. 032113.
51. Li, W. Enhanced nanohardness and new insights into texture evolution and phase transformation of TiAl/TiB₂ in-situ metal matrix composites prepared via selective laser melting / W. Li, Y. Yang, J. Liu, Y. Zhou, M. Li, S. Wen, Q. Wei, C. Yan, Y. Shi // Acta Materialia. – 2017. – T. 136. – C. 90–104.
52. Ding, H. Fabrication of (TiB/Ti)-TiAl composites with a controlled laminated architecture and enhanced mechanical properties / H. Ding, X. Cui, N. Gao, Y. Sun, Y. Zhang, L. Huang, L. Geng // Journal of Material Science and Technology. – 2021. – T. 62. – C. 221–233.
53. Cui, X. Preparation of a novel layer-structured Ti₃Al matrix composite sheet by liquid–solid reaction between Al foils and TiB/Ti composite foils / X. Cui, G. Fan, L. Huang, J. Gong, H. Wu, T. Zhang, L. Geng, S. Meng // Materials & Design. – 2016. – T. 101. – C. 181–187.
54. Gonzalez-Julian, J. Processing of MAX phases: from synthesis to applications / J. Gonzalez-Julian // Journal of the American Ceramic Society. – 2021. – T. 104. – C. 659–690.
55. Sokol, M. On the Chemical Diversity of the MAX Phases / M. Sokol, V. Nату, S. Kota, and M. W. Barsoum // Trends in Chemistry. – 2019. – T. 1. – №. 2. – C. 210–223.
56. von Treifeldt, J. E. The effect of Ti₃AlC₂ MAX phase synthetic history on the structure and electrochemical properties of resultant Ti₃C₂ MXenes / J. E. von Treifeldt, K. L. Firestein, J. F. S. Fernando // Materials & Design. – 2021. – T. 199. – C. 109403.

57. Сметкин, А. А. Свойства материалов на основе МАХ–фаз (обзор) / А. А. Сметкин, Ю. К. Майорова // ВЕСТНИК ПНИПУ. – 2015. – Т. 17. – № 4. – С. 120–137.
58. Lia, X. Mechanical and oxidation behavior of textured Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX phase materials / X. Lia, X. Xieb, J. Gonzalez-Julian, J. Malzbender, R. Yang // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Т. 40. – С. 5258–5271.
59. Ai, T. Low-temperature synthesis and characterization of $Ti_2AlC/TiAl$ in situ composites via a reaction hot-pressing process in the $Ti_3AlC_2-Ti-Al$ system / T. Ai, N. Yu, X. Feng, N. Xie, W. Li, P. Xia // Metals and Materials International. – 2015. – Т. 21. – С. 179–184.
60. Прокопец (Бажина), А. Д. Закономерности формирования структуры градиентных композиционных материалов на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 на титане / А. Д. Прокопец (Бажина), А. С. Константинов, А. П. Чижиков, П. М. Бажин, А. М. Столин // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 10. – С. 1145–1150.
61. Kriniteyn, M. Structure and Properties of Ti_3AlC_2-SiC and Ti_3AlC_2-TiC Materials Obtained by Powder Injection Molding Technology / M. Kriniteyn, S. Sharafeev and A. Afanasyev // Coatings. – 2023. – Т. 13. – С. 1013.
62. Sokol, M. Bonding and oxidation protection of Ti_2AlC and Cr_2AlC for a Ni-based Superalloy / M. Sokol, J. Wang, H. Keshavan, M. W. Barsoum // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Т. 39. – № 4. – С. 878–882.
63. Tallman, D. J. Effects of neutron irradiation of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 in the 121–1085 °C temperature range / D. J. Tallman, L. He, J. Gan, E. N. Caspi, E. N. Hoffman and M. W. Barsoum // Journal of Nuclear Materials – 2017. – Т. 484. – С. 120–134.
64. Poulou, A. Stability of Zr-Al-C and Ti-Al-C MAX phases: A theoretical study / A. Poulou, T. A. Mellan and M. W. Finnis // Physical Review Materials. – 2021. – Т. 5. – С. 033608
65. Tallman, D. J. A Critical Review of the Oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in Air / D. J. Tallman, B. Anasori and M. W. Barsoum // Materials Research Letters. – 2013. – Т. 1. – № 3. – С. 115–125.

66. Gao, L. Preparation and performance of MAX phase Ti_3AlC_2 by in-situ reaction of Ti-Al-C system / L. Gao, T. Han, Z. Guo, X. Zhang, D. Pan, S. Zhou, W. Chen, S. Li // *Advanced Powder Technology*. – 2020. – T. 31. – C. 3533–3539.
67. Magnus, C. Microstructural evolution and wear mechanism of Ti_3AlC_2 – Ti_2AlC dual MAX phase composite consolidated by spark plasma sintering (SPS) / C. Magnus, D. Cooper, J. Sharp, W. M. Rainforth // *Wear*. – 2019. – T. 438–439. – C. 203013.
68. Akhlaghi, M. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3AlC_2 MAX phase from mechanically activated Ti/Al/graphite powder mixture / M. Akhlaghi, S. A. Tayebifard, E. Salahi, M. S. Asl, G. Schmidt // *Ceramics International*. – 2018. – T. 44. – C. 9671–9678.
69. Pazniak, A. Dense Ti_3AlC_2 based materials obtained by SHS-extrusion and compression methods / A. Pazniak, P. Bazhin, I. Shchetinin, E. Kolesnikov, A. Prokopets, N. Shplis, A. Stolin, D. Kuznetsov // *Ceramics International*. – 2019. – T. 45. – C. 2020–2027.
70. Damiri, F. 1MXene (Ti_3C_2Tx)-Embedded Nanocomposite Hydrogels for Biomedical Applications: A Review / F. Damiri, Md. H. Rahman, M. Zehravi, A. A. Awaji // *Materials*. – 2022. – T. 15. – C. 1666.
71. Maleki, M. Comparative study on the microstructure and mechanical behavior of monolithic ceramic and laminated composite of high strength 3Y-TZP and high fracture toughness 12Ce-TZP / M. Maleki, S. M. Sheikh-Al-Eslamian, E. Hasani, and A. Ghasemi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – T. 776. – C. 166–171.
72. Yang, X. F. Wear Behavior of Cold Pressed and Sintered $Al_2O_3/TiC/CaF_2-Al_2O_3/TiC$ Laminated Ceramic Composite / X. F. Yang // *Acta Metallurgica Sinica*. – 2013. – T. 26. – № 2. – C. 157–166.
73. Han, Y. F. Fabrication and characterization of laminated Ti-(TiB + La_2O_3)/Ti composite / Y. F. Han, H. Q. Duan, W. J. Lu, L. Q. Wang, D. Zhang // *Progress in Natural Science-Materials International*. – 2015. – T. 25. – № 5. – C. 453–459.

74. Cho, K. H. Effect of Dimension Control of Piezoelectric Layer on the Performance of Magnetolectric Laminate Composite / K. H. Cho // Korean Journal of Materials Research. – 2018. – T. 28. – № 11. – C. 611–614.
75. Padovano, E. Oxidation behavior of ZrB₂/SiC laminates: Effect of composition on microstructure and mechanical strength / E. Padovano, C. Badini, E. Celasco, S. Biamino, M. Pavese, P. Fino // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – T. 35. – № 6. – C. 1699–1714.
76. Liu, S. C. Fabrication and properties of SiC/Si₃N₄ multilayer composites with different layer thickness ratios by aqueous tape casting / S. C. Liu // Ceramics International. – 2015. – T. 41. – № 10. – C. 12917–12922.
77. Blaese, D. R-curve behavior and flexural strength of zirconia-toughened alumina and partially stabilized zirconia composite laminates / D. Blaese // Ceramics International. – 2018. – T. 44. – № 12. – C. 13463–13468.
78. Bai, Y. H. Improved fracture toughness of laminated ZrB₂-SiC-MoSi₂ ceramics using SiC whisker / Y. H. Bai, M. Y. Sun, M. X. Li, S. W. Fan, L. F. Cheng // Ceramics International. – 2018. – T. 44. – № 8. – C. 8890–8897.
79. Zhu, Y. Z. Biofunctionalization of carbon nanotubes/chitosan hybrids on Ti implants by atom layer deposited ZnO nanostructures / Y. Z. Zhu, X. M. Liu, K. W. K. Yeung, P. K. Chu, S. L. Wu // Applied Surface Science. – 2017. – T. 400. – C. 14–23.
80. Razzaq, A. Facile fabrication of a noble metal-free photocatalyst: TiO₂ nanotube arrays covered with reduced graphene oxide / A. Razzaq, C. A. Grimes, S. I. In // Carbon. – 2015. – T. 98. – C. 537–544.
81. Cabanas-Polo, S. Electrophoretic deposition of nanoscale TiO₂: technology and applications / S. Cabanas-Polo, A. R. Boccaccini // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – T. 36. – № 2. – C. 265–283.
82. Shadjou, N. Silica-based mesoporous nanobiomaterials as promoter of bone regeneration process / N. Shadjou, M. Hasanzadeh // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2015. – T. 103. – № 11. – C. 3703–3716.

83. Tamrakar, S. Tailoring Interfacial Properties by Controlling Carbon Nanotube Coating Thickness on Glass Fibers Using Electrophoretic Deposition / S. Tamrakar, Q. An, E. T. Thostenson, A. N. Rider, B. Z. Haque, J. W. Gillespie // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. – T. 8. – № 2. C. 1501–1510.
84. Fiorilli, S. Electrophoretic deposition of mesoporous bioactive glass on glass-ceramic foam scaffolds for bone tissue engineering / S. Fiorilli // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2015. – T. 26. – № 1. – C. 5346.
85. Farrokhi-Rad, M. Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Nanoparticles in Different Alcohols: Effect of Tris (Tris(Hydroxymethyl)Aminomethane) as a Dispersant / M. Farrokhi-Rad // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42. – № 2. – C. 3361–3371.
86. Zhang, Y. Aqueous electrophoretic deposition of ZrB₂-SiC nano-composites in pulsed DC electric fields / Y. Zhang, X. Lin, W. Chen, L. Wang // *Advances in Automobile Engineering*. – 2016. – T. 1. – C. 1–3.
87. Negishi, H. Uniform and ultra low-power electrophoretic deposition of silica powder using a nonflammable organic solvent / H. Negishi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – T. 36. – № 2. – C. – 285–290.
88. Mendoza, C. Improvement of TiN nanoparticles EPD inducing steric stabilization in non-aqueous suspensions / C. Mendoza, Z. Gonzalez, Y. Castro, E. Gordo, B. Ferrari // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – T. 36. – № 2. – C. 307–317.
89. Zehbe, R. Electrophoretic deposition of multilayered (cubic and tetragonal stabilized) zirconia ceramics for adapted crack deflection / R. Zehbe, C. Mochales, D. Radzik, W. D. Muller, C. Fleck // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – T. 36. – № 2. – C. 357–364.
90. Galizia, P. Bilayer thick structures based on CoFe₂O₄/TiO₂ composite and niobium-doped PZT obtained by electrophoretic deposition / P. Galizia, I. V. Ciuchi, D. Gardini, C. Baldisserri, C. Galassi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – T. 36. – № 2. – C. 373–380.

91. Kazek-Kesik, A. Multilayer coatings formed on titanium alloy surfaces by plasma electrolytic oxidation-electrophoretic deposition methods / A. Kazek-Kesik, M. Krok-Borkowicz, G. Dercz, A. Donesz-Sikorska, Z. Pamula, W. Simka // *Electrochimica Acta*. – 2016. – T. 204. – C. 294–306.
92. Dudek, K. Multifunctional layers formation on the surface of NiTi SMA during beta-tricalcium phosphate deposition / K. Dudek, M. Plawecki, M. Dulski, J. Kubacki // *Materials Letters*. – 2015. – T. 157. – C. 295–298.
93. AlHoshan, M. S. Heat treatment and electrochemical activation of titanium oxide nanotubes: The effect of hydrogen doping on electrochemical behavior / M. S. AlHoshan, A. A. BaQais, M. I. Al-Hazza, A. M. Al-Mayouf // *Electrochimica Acta*. – 2012. – T. 62. – C. 390–395.
94. Li, Y. Y. Effects of Carbon Nanotubes by Electrophoretic Deposition on Interlaminar Properties of Two Dimensional Carbon/carbon Composites / Y. Y. Li, L. J. Guo, H. J. Li, H. L. Ma, Q. Song // *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*. – 2017. – T. 32. – № 5. – C. 994–1000.
95. Yaghobizadeh, O. Investigation of the effect of various parameters on the amount and morphology of nano-laminate MAX phase in C-f-C-SiC-Ti₃SiC₂ composite / O. Yaghobizadeh, A. Sedghi, H. R. Baharvandi // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. – 2018. – T. 71. – C. 292–300.
96. Guo, R. F. Al-7Si-5Cu/Al₂O₃-ZrO₂ Laminated Composites with Excellent and Anisotropic Wear Resistance / R. F. Guo, P. Shen, N. Guo, L. K. Yang, Q. C. Jiang // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. – T. 20. – № 11. – C. 9.
97. Shaga, A. High damage-tolerance bio-inspired ZL205A/SiC composites with a lamellar-interpenetrated structure / A. Shaga, P. Shen, L. G. Xiao, R. F. Guo, Y. B. Liu, Q. C. Jiang // *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*. – 2017. – T. 708. – C. 199–207.
98. Pfeiffer, S. Al₂O₃/Cu-O composites fabricated by pressureless infiltration of paper-derived Al₂O₃ porous preforms / S. Pfeiffer, H. Lorenz, Z. W. Fu, T. Fey, P. Greil, N. Travitzky // *Ceramics International*. – 2018. – T. 44. – № 17. – C. 20835–20840.

99. Ruggles-Wrenn, M. Fatigue of three advanced SiC/SiC ceramic matrix composites at 1200 °C in air and in steam / M. Ruggles-Wrenn, N. Boucher, C. Przybyla // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2018. – T. 15. – № 1. – C. 3–15.
100. Guo, R. F. Current-driven spontaneous infiltration of molten Al into a porous PSZ preform with a lamellar structure / R. F. Guo, P. Shen, B. Yang, L. T. Yu, Q. C. Jiang // *Materials Letters*. – 2018. – T. 216. – C. 212–215.
101. Mao, H. R. Nacre-inspired lightweight and high-strength AZ91D/Mg₂B₂O₅w composites prepared by ice templating and pressureless infiltration / H. R. Mao, P. Shen, Y. H. Liu, Y. G. Zhao, Q. C. Jiang // *Journal of Materials Science*. – 2018. – T. 53. – № 17. – C. 12167–12177.
102. Ferraro, C. Strong and tough metal/ceramic micro-laminates / C. Ferraro, S. Meille, J. Rethore, N. Ni, J. Chevalier, E. Saiz // *Acta Materialia*. – 2018. – T. 144. – C. 202–215.
103. Sun, M. Y. Structural design of laminated B₄C/TiC composite fabricated by reactive melt infiltration / M. Y. Sun, Y. H. Bai, M. X. Li, S. W. Fan, L. F. Cheng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – T. 765. – C. 913–920.
104. Shaga, A. Lamellar-interpenetrated Al-Si-Mg/SiC composites fabricated by freeze casting and pressureless infiltration / A. Shaga, P. Shen, C. Sun, Q. C. Jiang // *Materials Science and Engineering A*. – 2015. – T. 630. – C. 78-84.
105. Foratirad, H. Effects of infiltration parameters on the synthesis of nano-laminated Ti₃SiC₂ / H. Foratirad, M. G. Maragheh, H. R. Baharvandi // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2017. – T. 32. – № 16. – C. 1874–1880.
106. Yang, L. K. The role of TiO₂ incorporation in the preparation of B₄C/Al laminated composites with high strength and toughness / L. K. Yang, P. Shen, R. F. Guo, Q. C. Jiang // *Ceramics International*. – 2018. – T. 44. – № 13. – C. 15219–15227.
107. Sun, M. Y. In-situ fabrication of laminated SiC/TiSi₂ and SiC/Ti₃SiC₂ ceramics by liquid silicon infiltration / M. Y. Sun, Y. H. Bai, M. X. Li, S. W. Fan, L. F. Cheng // *Ceramics International*. – 2018. – T. 44. – № 10. – C. 11410–11416.

108. Wang, S. Dramatically enhanced impact toughness of two-scale laminate-network structured composites / S. Wang, L. J. Huang, Q. An, L. Geng, B. X. Liu // *Materials & Design*. – 2018. – Т. 140. – С. 163–171.
109. Qin, S. H. Synthesis and mechanical properties of innovative (TiB/Ti)-Ti₃Al micro-laminated composites / S. H. Qin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Т. 700. – С. 122–129.
110. Santa Rosa, W. Exploring the processing conditions to optimize the interface in 2–2 composites based on Pb(Zr,Ti)O₃ and NiFe₂O₄ / W. Santa Rosa, M. Venet // *Ceramics International*. – 2016. – Т. 42. – № 7. – С. 7980–7986.
111. Xu, H. Q. Effects of Ta₂O₅ on mechanical properties and elements diffusion of Ti/Al₂O₃ composites prepared via hot pressing sintering / H. Q. Xu, L. Zhang, Z. Wang, J. Y. Wu, F. Yang // *Ceramics International*. – 2017. – Т. 43. – № 10. – С. 7935–7941.
112. Wang, E. H. Fabrication, mechanical properties and damping capacity of shape memory alloy NiTi fiber-reinforced metal-intermetallic-laminate (SMAFR-MIL) composite / E. H. Wang, C. H. Guo, P. J. Zhou, C. F. Lin, X. X. Han, F. C. Jiang // *Materials & Design*. – 2016. – Т. 95. – С. 446–454.
- 113 Патент № 2030293 С1 Российская Федерация, МПК В22F 7/04, В32В 15/01. Многослойный композиционный материал и способ его изготовления: № 4871501/02: заявл. 05.07.1990: опубл. 10.03.1995 / С. В. Моргунов, Б. С. Митин, Н. А. Распопов, С. Л. Стариков, А. Ю. Воробьев; заявитель Научно-производственное объединение "Композит".
114. Wang, E. H. Fabrication, microstructure and mechanical properties of novel NiTi/(Al₃Ti + Al₃Ni) laminated composites / E. H. Wang, F. W. Kang, H. B. Wang, Y. Cao, F. C. Jiang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Т. 775. – С. 1307–1315.
115. Liu, X. C. Oxidation behaviour of laminated BN/ZrB₂-SiC ceramics / X. C. Liu, C. C. Wei, W. Y. Ji, S. Li, P. Wang, L. J. Zhou // *Ceramics International*. – 2018. – Т. 44. – № 7. – С. 8374–8379.

116. Wei, C. C. Fracture behavior of laminated ZrB₂-SiC ceramics at high temperature in air / C. C. Wei, S. Li, K. L. Yin, X. C. Liu, P. Wang, L. J. Zhou // *Ceramics International*. – 2018. – T. 44. – № 4. – C. 4385–4391.
117. Wei, C. C. High temperature mechanical properties of laminated ZrB₂-SiC based ceramics / C. C. Wei, X. C. Liu, J. Y. Niu, L. Feng, H. Z. Yue // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42. – № 16. – C. 18148–18153.
118. Konovalov, D. A. Study on mechanical properties of a bimetallic composite produced by explosion welding under incremental plastic deformation / D. A. Konovalov, I. A. Veretennikova // *Letters on Materials*. – 2018. – T. 8. – № 2. – C. 215–219.
119. Trykov, Y. Investigation of the Rupture of Ti/Steel Laminated Composite with Soft Interlayers / Y. Trykov, L. Gurevich, D. Pronichev, M. Trunov // *FME Transactions*. – 2016. – T. 44. – № 1. – C. 16–21.
120. Shmorgun, V. G. Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of Explosion Welded Bimetal Kh20N80+AD1 / V. G. Shmorgun, V. N. Arisova, O. V. Slautin, A. O. Taube, V. M. Bakuntseva // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2017. – T. 59. – № 1–2. – C. 106–109.
121. Pronichev, D. V. Investigation on contact melting of Cu/Al laminated composite / D. V. Pronichev, L. M. Gurevich, Y. P. Trykov, M. D. Trunov // *Revista De Metalurgia*. – 2016. – T. 52. – № 4. – C. 8.
122. Szachogluchowicz, I. Low cycle fatigue properties of AA2519-Ti6Al4V laminate bonded by explosion welding / I. Szachogluchowicz, L. Sniezek, V. Hutsaylyuk // *Engineering Failure Analysis*. – 2016. – T. 69. – C. 77–87.
123. Lazurenko, D. V. Explosively welded multilayer Ti-Al composites: Structure and transformation during heat treatment / D. V. Lazurenko // *Materials & Design*. – 2016. – T. 102. – C. 122–130.
124. Chen, Z. Q. Influence of multi-pass rolling and subsequent annealing on the interface microstructure and mechanical properties of the explosive welding Mg/Al composite plates / Z. Q. Chen, D. Y. Wang, X. Q. Cao, W. W. Yang, W. X. Wang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2018. – T. 723. – C. 97–108.

125. Kaya, Y. Investigation of Copper-Aluminium Composite Materials Produced by Explosive Welding / Y. Kaya // *Metals*. – 2018. – T. 8. – № 10. – C. 10.
126. Wang, Y. X. Fabrication of a thick copper-stainless steel clad plate for nuclear fusion equipment by explosive welding / Y. X. Wang, X. J. Li, X. H. Wang, H. H. Yan // *Fusion Engineering and Design*. – 2018. – T. 137. – C. 91–96.
127. Mali, V. I. Microstructure and mechanical properties of Ti/Ta/Cu/Ni alloy laminate composite materials produced by explosive welding / V. I. Mali, A. A. Bataev, I. N. Maliutina, V. D. Kurguzov, M. A. Esikov, V. S. Lozhkin // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2017. – T. 93. – № 9–12. – C. 4285–4294.
128. Chen, F. F. Influence of post-weld heat treatment on microstructure and adhesion of Ti/Cu composite / F. F. Chen // *Materials Science and Technology*. – 2018. – T. 34. – № 12. – C. 1441–1446.
129. Li, Y. Microstructural Characteristics and Mechanical Properties of 2205/AZ31B Laminates Fabricated by Explosive Welding / Y. Li, Z. S. Wu // *Metals*. – 2017. – T. 7. – № 4. – C.125.
130. Lazurenko, D. V. Formation of Ti-Al intermetallics on a surface of titanium by non-vacuum electron beam treatment / D. V. Lazurenko, I. A. Bataev, I. S. Laptev, A. A. Ruktuev, I. N. Maliutina, M. G. Golkovsky, A. A. Bataev // *Materials Characterization*. – 2017. – T. 134. – C. 202–212.
131. Perron, C. Evaluation of an original use of spark plasma sintering to laminate carbon fibres reinforced aluminium / C. Perron, C. Arvieu, E. Lacoste // *Journal of Composite Materials*. – 2017. – T. 52. – № 16. – C. 2149–2161.
132. Konstantinov, A. S. Ti-B-based composite materials: Properties, basic fabrication methods, and fields of application (review) / A. S. Konstantinov, P. M. Bazhin, A. M. Stolin, E. V. Kostitsyna, A. S. Ignatov // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – T. 108. – C. 79–88.
133. Yu, C. X. Microstructure and mechanical properties of in-situ laminated Nb/Nb₅Si₃ composites / C. X. Yu, X. J. Zhao, L. R. Xiao, Z. Y. Cai, B. Zhang, L. Guo // *Materials Letters*. – 2017. – T. 209. – C. 606–608.

134. Amorin, H. Multilayer Ceramic Magnetoelectric Composites with Tailored Interfaces for Enhanced Response / H. Amorin // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Т. 9. – № 44. – С. 39094–39104.
135. Yi, Y. Y. High temperature interfacial phase stability of a Mo/Ti₃SiC₂ laminated composite / Y. Y. Yi, T. Ngai, A. D. Wang, P. Zhang, L. J. Li // Ceramics International. – 2016. – Т. 42. – № 9. – С. 10951–10956.
136. Ai, T. T. Enhanced toughness and strength of multi-laminated TiAl composite sheets reinforced by periodic titanium alloy layers and carbides particles / T. T. Ai // Materials Express. – 2018. – Т. 8. – № 4. – С. 361–367.
137. Wu, Z. Y. Fabrication of laminated TiB₂-B₄C/Cu-Ni composites by electroplating and spark plasma sintering / Z. Y. Wu // Journal of Materials Science & Technology. – 2017. – Т. 33. – № 10. – С. 1172–1176.
138. Song, J. J. A novel design to produce high-strength and high-toughness alumina self-lubricated composites with enhanced thermal-shock resistance-Part I: Mechanical properties and thermal shock behavior of Al₂O₃/Mo-Al₂O₃ laminated composites / J. J. Song, Y. F. Su, H. Z. Fan, Y. S. Zhang, L. T. Hu // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Т. 37. – № 1. – С. 213–221.
139. Song, J. J. Influence of structural parameters and compositions on the tribological properties of alumina/graphite laminated composites / J. J. Song, Y. S. Zhang, Y. F. Su, Y. Fang, L. T. Hu // Wear. – 2015. – Т. 338. – С. 351–361.
140. Song, J. J. Influence of structural parameters and transition interface on the fracture property of Al₂O₃/Mo laminated composites / J. J. Song, Y. S. Zhang, Y. Fang, H. Z. Fan, L. T. Hu, J. M. Qu // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Т. 35. – № 5. – С. 1581–1591.
141. Song, J. J. Fabrication and tribological behavior of Al₂O₃/MoS₂-BaSO₄ laminated composites doped with in situ formed BaMoO₄ / J. J. Song, L. T. Hu, B. F. Qin, H. Z. Fan, Y. S. Zhang // Tribology International. – 2018. – Т. 118. – С. 329–336.
142. Патент № 167018 U1 Российская Федерация, МПК В22F 7/04, В32В 15/00. Слоистый композиционный материал: № 2016137956/05: заявл. 23.09.2016:

опубл. 20.12.2016 / Т. С. Огнева, А. А. Батаев, В. А. Батаев, А. Г. Тюрин, А. А. Никулина, В. Г. Буров; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский государственный технический университет".

143. Stolin, A. M. Synthesis and characterization of Al_2O_3 - ZrO_2 -based eutectic ceramic powder material dispersion-hardened with ZrB_2 and WB particles prepared by SHS / A. M. Stolin, P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov, A. P. Chizhikov, E. V. Kostitsyna, M. Ya. Bychkova // *Ceramics International*. – 2018. – Т. 44. – № 12. – С. 13815–13819.

144. Cheng, X. Self-propagating high-temperature synthesis and thermoelectric performances of Cu_2SnSe_3 / X. Cheng, Y. You, J. Fu, T. Hu, W. Liu, X. Su, Y. Yan, X. Tang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Т. 750. – С. 965–971.

145. Yeh, C. L. In situ formation of TiB_2/TiC and TiB_2/TiN reinforced NiAl by self-propagating combustion synthesis / C. L. Yeh, C. Y. Ke, Y.C. Chen // *Vacuum*. – 2018. – Т. 151. – С. 185–188.

146. Huang, X. G. Combustion Synthesis of TiB_2 - $\text{TiC}/42\text{CrMo}_4$ Composites with Gradient Joint Prepared in Different High-Gravity Fields / X. G. Huang, J. Huang, Z. M. Zhao, C. Yin, L. Zhang, J. Y. Wu // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2015. – Т. 24. – № 12. С. 4585–4593.

147. Chen, S. Interfacial microstructure and mechanical properties of laminated composites of TiB_2 -based ceramic and 42CrMo alloy steel / S. Chen, Z. M. Zhao, X. G. Huang, L. Zhang // *Materials Science and Engineering A*. – 2016. – Т. 674. – С. 335–342.

148. He, J. Q. Ballistic Performance of Laminated Functionally Graded Composites of TiB_2 -based Ceramic and Ti-6Al-4V Alloy against 14.5 mm heavy machine gun AP of impact velocity $990 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ / J. Q. He, M. Q. Wang // *Proceedings of the 2015 4th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Engineering*. – 2016. – Т. 53. – С. 715–720.

149. Kamynina, O. Ta/Ti/Ni/Ceramic Multilayered Composites by Combustion Synthesis: Microstructure and Mechanical Properties / O. Kamynina, S. Vadchenko, N. Shkodich, I. Kovalev // *Metals*. – 2022. – Т. 12. – № 1. – С. 38.
150. Камынина, О. К. Экспериментальное исследование получения многослойных композиционных материалов в условиях СВС / О. К. Камынина, С. Г. Вадченко, И. Д. Ковалев, Д. В. Прохоров // *Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects*. – 2022. – С. 1423 – 1428.
151. Fedotov, A. F. Fabrication of aluminum–ceramic skeleton composites based on the Ti_2AlC MAX phase by SHS compaction / A. F. Fedotov, A. P. Amosov, E. I. Latukhin, V. A. Novikov // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2016. – Т. 57. – С. 33–40.
152. Stolin, A. M. Production of Large Compact Plates from Ceramic Powder Materials by Free SHS Compaction / A. M. Stolin, P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov, M. I. Alymov // *Doklady Chemistry*. – 2018. – Т. 480. – С. 136–138.
153. Столин, А. М. Высокотемпературное прессование порошкового материала в условиях внешнего трения / А. М. Столин, Л. С. Стельмах, Э. В. Стельмах // *Композиты и наноструктуры*. – 2017. – Т. 9. – № 3–4 – С. 40–45.
154. Галышев, С. Н. Синтез металлокерамики на основе Ti-Al-C в условиях свободного СВС-сжатия / С. Н. Галышев, П. М. Бажин, А. М. Столин, А. Е. Сычев // *Перспективные материалы*. – 2010. – №2. – С. 81–86.
155. Merzhanov, A. G. SHS Extrusion of Long Sized Articles from Metalloceramic Materials / A. G. Merzhanov, A. M. Stolin, V. V. Podlesov // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1997. – № 2–3. – С. 447–451.
156. Бажин, П. М. СВС–экструзия материалов на основе МАХ-фазы Ti-Al-C / П. М. Бажин, А. М. Столин // *Доклады академии наук*. – 2011. – Т. 439. – № 5. – С. 630–632.
157. Stolin, A. M. Technological Parameters of SHS Disintegration of Carbide Materials / A. M. Stolin, A. V. Maizeliya // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 1996. – Т. 5. – № 1. – С. 57 – 67.

158. Столин, А. М. Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / А. М. Столин, П. М. Бажин // Теоретические основы химической технологии. – 2014. – Т. 48. – № 6. – С. 1–13.
159. Stolín, A. M. Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (SHS Extrusion) / A. M. Stolín, P. M. Bazhin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – Т. 48. – № 6. – С. 751–763.
160. Столин, А. М. Реосинтез изделий и СВС – штамповка / А. М. Столин, П. М. Бажин, П. А. Столин, М. И. Алымов // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. – Т. 498. – № 1. – С. 55–58.
161. Ениколопян, Н. С. Исследование распределения давления на движущихся наковальнях Бриджмена / Н. С. Ениколопян, А. А. Жаров, В. А. Жорин, А. Г. Казакевич, П. А. Ямпольский // ПМТФ. – 1974. – № 1. – С. 143.
162. Бриджмен, П. У. Исследование больших пластических деформаций и разрыва / П. У. Бриджмен. – М. : URSS, 1970. – 444 с.
163. Бучацкий, Л. М. Высокотемпературная реология СВС-материалов / Л. М. Бучацкий, А. М. Столин // Инженерно-физический журнал. – 1992. – Т. 63. – № 5. – С. 593–604.
164. Мержанов, А. Г. Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов. – Ч. : ИСМАН, 1998. – 512 с.
165. Левашов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. – М. : Бином, 1999. – 176 с.
166. Боуэн, Д. К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д. К. Боуэн. – М. : Наука, 2002. – 273 с.
167. Богдан, Т. В. Основы рентгеновской дифрактометрии / Т. В. Богдан. – М. : Изд-во МГУ, 2012. – 64 с.

168. Криштал, М. М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М. М. Криштал. – М. : Техносфера, 2009. – 208 с.
169. ГОСТ 20018–74 Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности. – М. : Издательство стандартов, 1986. – 14 с.
170. ГОСТ 14019-2003 Материалы металлические. Метод испытания на изгиб. – М. : Стандартиформ, 2006. – 12 с.
171. ГОСТ 9450–76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – М. : Издательство стандартов, 1993. – 36 с.
172. ГОСТ 2999–75 Метод измерения твердости по Виккерсу. – М. : Издательство стандартов, 1987. – 30 с.
173. Song, K. Evaluation of Fracture Toughness of Tantalum Carbide Ceramic Layer: A Vickers Indentation Method / K. Song, Y. Xu, N. Zhao, L. Zhong, Z. Shang, L. Shen, J. Wang // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2016. – Т. 25. – С. 3057–3064.
174. Qiu, F. Microstructure and compression properties of in situ dual phase nanosized (TiB₂–Ti₅Si₃)/TiAl matrix composites fabricated by combustion synthesis and hot press consolidation / F. Qiu, Y. He, L. Zhu, S. L. Shu, W. Hu, C. H. Zhan, Q. C. Jiang // *Powder Metallurgy*. – 2015. – Т. 58. – С. 235–240.
175. Shi, Z. Investigation on the microstructure and mechanical behaviors of a laser formed Nb-Ti-Al alloy / Z. Shi, J. Liu, H. Wei, H. Zhang, X. Sun, Q. Zheng // *Materials Characterization*. – 2020. – Т. 162. – С. 110193.
176. Константинов, А. С. СВС в условиях высокотемпературного сдвигового деформирования при получении длинномерных стержней и пластин из композиционных материалов на основе боридов титана: дисс. кан. техн. наук: 01.04.17. / Константинов Александр Сергеевич. – ИСМАН, Черноголовка, 2021. – 160 с.
177. Bazhin, P. M. TiB /30 wt.% Ti layered composite material obtained by free SHS compression on a Ti6Al4V titanium alloy / P. M. Bazhin, A. P. Chizhikov, A.S. Konstantinov, A. D. Prokopets (Bazhina), E. V. Kostitsyna, A. V. Bolotskaya, A. M.

Stolin, N. Yu. Khomenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Т. 848. – С. 012009.

178. Рогачев, С. А. Исследование горения слоевых конденсированных сред с учетом диффузионного смешения реагентов / С. А. Рогачев, К. Г. Шкадинский, П. М. Кришеник // Химическая физика. – 2022. – Т. 41. – № 8. – С. 59–65.

179. Bazhin, P. Titanium-titanium boride matrix composites prepared in-situ under conditions combining combustion processes and high-temperature shear deformation / P. Bazhin, A. Chizhikov, A. Bazhina, A. Konstantinov, V. Avdeeva. // Materials Science and Engineering: A. – 2023. – Т. 874. – С. 145093.

180. Khvostunkov, K. A. Influence of Layer-Thickness Proportions and Their Strength and Elastic Properties on Stress Redistribution during Three-Point Bending of TiB/Ti-Based Two-Layer Ceramics Composites / K. A. Khvostunkov, P. M. Bazhin, N. Qing-Qing, A. D. Bazhina, A. P. Chizhikov, A. S. Konstantinov // Metals. – 2023. – № 13. – С. 1480.

181. Бажин, П. М. Особенности строения слоистых композиционных материалов на основе боридов титана, полученных методом свободного СВС-сжатия / П. М. Бажин, А. М. Столин, А. С. Константинов, А. П. Чижиков, А. Д. Прокопец (Бажина), М. И. Алымов // Доклады академии наук. – 2019. – Т. 488. – № 3. – С. 263–266.

182. Bazhin, P. M. Structural Features of Titanium Boride-Based Layered Composite Materials Produced by Free SHS Compression / P. M. Bazhin, A. M. Stolin, A. S. Konstantinov, A. P. Chizhikov, A. D. Prokopets (Bazhina), M. I. Alymov // Doklady Chemistry. – 2019. – Т. 488. – С. 246–248.

183. Патент № 2754419 С1 Российская Федерация, МПК В22F 3/23, В22F 7/02. Способ получения слоистых металлокерамических композиционных материалов: № 2020135081: заявл. 26.10.2020: опубл. 02.09.2021 / П. М. Бажин, А. С. Константинов, А. Д. Прокопец (Бажина), А. М. Столин; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук.

184. Bazhina (Prokopets), A. D. Influence of high-temperature annealing on structure of titanium aluminide materials obtained by combustion and high-temperature shear deformation / A. D. Bazhina (Prokopets), P. M. Bazhin Doctor of Science, A. P. Chizhikov Ph.D., A. S. Konstantinov, A. M. Stolin (Professor) // *Intermetallics*. – 2021. – Т. 139. – С. 107313.
185. Prokopets (Bazhina), A. D. Structural features of layered composite material $TiB_2/TiAl/Ti_6Al_4$ obtained by unrestricted SHS-compression / A. D. Prokopets (Bazhina), P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov, A. P. Chizhikov, M. S. Antipov, V. V. Avdeeva // *Materials Letters*. – 2021. – Т. 300. – С. 130165.
186. Xinghong, Z. Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites / Z. Xinghong, X. Qiang, H. Jiecai, V. L. Kvanin // *Materials Science and Engineering: A*. – 2003. – Т. 348. – № 1–2. – С. 41–46.
187. Bazhin, P. Structure, physical and mechanical properties of TiB-40 wt.%Ti composite materials obtained by unrestricted SHS compression / P. Bazhin, A. Konstantinov, A. Chizhikov, A. Prokopets, A. Bolotskaia // *Materials Today Communications*. – 2020. – Т. 25. – С. 101484.
188. Raju, G. B. Development of High Temperature TiB_2 -Based Ceramics / G. B. Raju, B. Basu // *Key Engineering Materials*. – 2009. – Т. 395. – С. 89–124.
189. Basu, B. Processing and properties of monolithic TiB_2 based materials / B. Basu, G. B. Raju and A. K. Suri // *International Materials Reviews*. – 2006. – Т. 51. – № 6. – С. 352–374.
190. Bazhina, A. Structure and mechanical characteristics of a layered composite material based on TiB/TiAl/Ti / A. Bazhina, A. Konstantinov, A. Chizhikov, P. Bazhin, A. Stolin, V. Avdeeva // *Ceramics International*. – 2022. – Т. 48. – № 10. – С. 14295–14300.
191. Прокопец (Бажина), А. Д. Строение и механические характеристики слоистого композиционного материала на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , полученного методом свободного СВС-сжатия / А. Д. Прокопец (Бажина), П. М. Бажин, А. С. Константинов, А. П. Чижиков, П. А. Столин // *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57. – № 9. – С. 986–990.

192. Prokopets (Bazhina), A. D. Structure and Mechanical Characteristics of a Laminated Ti_3AlC_2 MAX Phase-Based Composite Material Prepared by a Free Self-Propagating High-Temperature Synthesis Compression Method / A. D. Prokopets (Bazhina), P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov, A. P. Chizhikov, P. A. Stolin // *Inorganic Materials*. – 2021. – Т. 57. – С. 937–941.
193. Bazhina, A. D. Materials based on the MAX phases of the Ti-Al-C system obtained under combustion and high-temperature shear deformation / A. D. Bazhina, A. S. Konstantinov, A. P. Chizhikov, V. V. Avdeeva, P. M. Bazhin // *Materials Letters*. – 2022. – Т. 318. – С. 132196.
194. Prokopets (Bazhina), A. D. General trends of structure formation in graded composite materials based on the Ti_3AlC_2 MAX-phase on titanium / A. D. Prokopets (Bazhina), A. S. Konstantinov, A. P. Chizhikov, P. M. Bazhin, A. M. Stolin // *Inorganic Materials*. – 2020. – Т. 56. – № 10. – С. 1087–1091.
195. Wang, X. H. Layered machinable and electrically conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 ceramics: a review / X. H. Wang, Y. C. Zhou // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2010. – Т. 26. – № 5. – С. 385–416.
196. Аверичев, О. А. Структурообразование слоистых керамических материалов Ti/Ti–Al–C, полученных методом свободного СВС-сжатия / О. А. Аверичев, А. Д. Прокопец (Бажина), П. А. Столин // *Новые огнеупоры*. – 2019. – № 4. – С. 57–60.
197. Averichev, O. A. Structure Formation in Ti/Ti–Al–C Layered Ceramic Materials Obtained by the Method of Unconfined SHS Compaction / O. A. Averichev, A. D. Prokopets (Bazhina), P. A. Stolin // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. – Т. 60. – С. 219–222.
198. Патент № 2786628 С1 Российская Федерация, МПК В22F 3/23, С22С 1/04. Способ получения градиентных материалов на основе МАХ-фаз системы Ti-Al-C: № 2022118525: заявл. 07.07.2022: опубл. 22.12.2022 / А. Д. Бажина, П. А. Столин, А. М. Столин, П. М. Бажин; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2786628

**Способ получения градиентных материалов на основе
МАХ-фаз системы Ti-Al-C**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт структурной
макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.
Мержанова Российской академии наук (RU)*

Авторы: *Бажина Арина Дмитриевна (RU), Столин Павел
Андреевич (RU), Столин Александр Моисеевич (RU),
Бажин Павел Михайлович (RU)*

Заявка № 2022118525

Приоритет изобретения 07 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 22 декабря 2022 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 07 июля 2042 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2754419

Способ получения слоистых металлокерамических композиционных материалов

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (RU)*

Авторы: *Бажин Павел Михайлович (RU), Константинов Александр Сергеевич (RU), Прокопец Арина Дмитриевна (RU), Столин Александр Моисеевич (RU)*

Заявка № 2020135081

Приоритет изобретения **26 октября 2020 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **02 сентября 2021 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **26 октября 2040 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Налиев

