

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ ИЗ ПРЕКЕРАМИЧЕСКИХ БУМАГ*

Д.Г. Кроткевич, Е.Б. Кашкаров, Ю.Р. Мингазова, А.М. Лидер, Н. Травицкий

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Продemonстрирован новый подход по получению градиентных пористых композиционных материалов на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$. Подход основан на изготовлении прекерамических бумаг с различной долей порошкового наполнителя на основе МАХ-фаз с их последующим искровым плазменным спеканием. Проанализирована микроструктура композитов и их фазовый состав. Показано, что полученные композиты имеют четко различимую границу раздела между слоями с различной пористостью. Установлено, что доля органических составляющих в прекерамических бумагах влияет на фазовый состав изготовленных композитов. Содержание МАХ-фазы в более плотных слоях составило 86 об.%, а в пористых – 56 об.%. Были проведены измерения микротвердости вдоль поперечного шлифа композитов, которые показали среднее значение микротвердости 600 и 800 НВ в зависимости от пористости и фазового состава слоя.

Ключевые слова: прекерамические бумаги, МАХ-фазы, искровое плазменное спекание.

Введение

МАХ-фазы представляют собой естественные наноламинатные структуры, описываемые общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где n изменяется от 1 до 3, М – переходный металл, А – элемент группы А, Х – углерод, азот или бор [1–3]. Материалы на основе МАХ-фаз сочетают в себе свойства металлов и керамики, они электро- и теплопроводны, обрабатываются резанием, имеют высокую трещиностойкость и термостойкость, имеют низкую плотность, обладают высокими модулями упругости, жаростойкостью и жаропрочностью, коррозионной стойкостью [4–6]. Уникальное сочетание свойств МАХ-фаз позволяет рассматривать их как альтернативу существующим керамическим и металлическим пористым материалам для производства различных каталитических систем и мембран селективной очистки газов [7–10]. Использование материалов на основе МАХ-фаз позволяет достичь компромисса между механической прочностью, характерной для металлических материалов, и коррозионной и термической стойкостью, характерными для керамических материалов. Более того, пористые материалы на основе МАХ-фаз перспективны в роли электродов, используемых в коррозионно-агрессивных средах, и в качестве коллекторов солнечной энергии [11, 12].

На сегодняшний день пористые структуры на основе МАХ-фаз были получены такими методами, как реакционное спекание, реплика полиуретановой губки, путем применения различных порообразователей [13–15]. Использование порообразующих включений позволяет наиболее эффективно контролировать конечную пористость и размеры пор материала. Традиционное производство пористых материалов с применением порообразователей подразумевает смешивание порошков основного материала и порообразующего агента с последующим прессованием и удалением порообразователя. Использование порошков в качестве сырья накладывает некоторые ограничения по послойному контролю архитектуры конечного материала, который необходим, например, при производстве градиентных по пористости поддержек для мембран селективной очистки газов [16]. В данной работе для получения градиентных пористых материалов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ предложен новый метод, основывающийся на применении прекерамических бумаг в качестве исходного материала. Прекерамические бумаги представляют собой новый класс материалов, где порошковый наполнитель связан с органическими составляющими (волокнами целлюлозы) [17]. Они пригодны для создания сложных форм, легки в производстве и поддаются вторичной переработке [18]. Использование прекерамических бумаг позволяет контролировать структуру конечного материала не только путем вариации режимов спекания [19, 20], но и концентрацией органического составляющего, выступающего в роли порообразователя. Более того, использование бумаг позволяет осуществлять послойный контроль микроструктуры [21], что открывает пер-

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

спективы по созданию различных градиентных по пористости структур. В связи с этим цель настоящей работы – получение новых градиентных по пористости композитов на основе МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ путем спекания прекерамических бумаг с разной долей порошкового наполнителя.

Материалы и методы исследования

Прекерамические бумаги были изготовлены на бумагоделательной машине Dynamic hand-sheet former D7 («Sumet Systems GmbH», Денглинген, Германия). Для изготовления бумаг использовался порошок МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{C}_2$ («Beijing Jinhezhi Materials», Китай) с содержанием $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ более 95 об.%, TiC не более 5 об.%. Размер частиц порошков варьировался в диапазоне от нескольких сотен нанометров до 10 мкм, средний размер частиц составлял ~ 5 мкм.

Для изготовления градиентных пористых структур были выбраны прекерамические бумаги с долей порошкового наполнителя 90 и 70 мас.%. Для получения плотных слоев использовалась высоконаполненная прекерамическая бумага с максимально возможной долей порошкового наполнителя (90 мас.%). Для формирования пористых слоев использовалась бумага с меньшей долей порошкового наполнителя (70 мас.%), выбранная на основе предварительных исследований, для обеспечения пористой структуры без существенного разложения МАХ-фазы и деградации механических свойств материала [22, 23]. Были подготовлены два типа градиентных по пористости (ГП) композита с различной архитектурой, с внешними более плотными слоями и внутренним пористым (ГП 90-70-90) и с внешними пористыми слоями и внутренним более плотным (ГП 70-90-70) (рис. 1). Пористые материалы подобной архитектуры имеют потенциальное применение в мембранах селективной очистки газов и в роли теплоизолирующих материалов. Для каждого типа прекерамической бумаги количество слоев составляло 8, общее количество слоев – 24. При этом толщина исходного листа бумаги составляла ~ 300 мкм (90 мас.%) и ~ 150 мкм (70 мас.%).

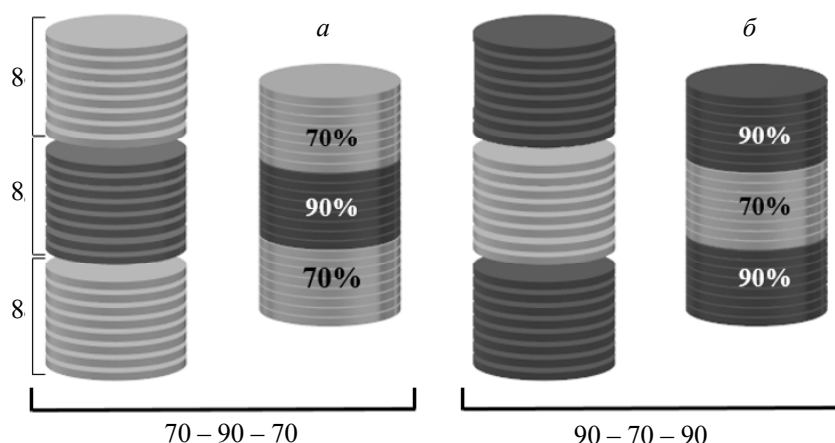


Рис. 1. Схема укладки листов прекерамической бумаги

Спекание керамических композитов осуществлялось на установке искрового плазменного спекания (ИПС) SPS 10-4 («Advanced Technology», США) при температуре 1050 °С и давлении 10 МПа в течение 5 мин. Анализ фазового состава и кристаллической структуры осуществлялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK_α -излучение), оборудованном высокоскоростным 1280-канальным детектором OneSight. Ускоряющее напряжение и ток составляли 40 кВ и 30 мА соответственно. Параметры съемки: угол 2θ – 5–80°; скорость сканирования – 5 град/мин; угловое разрешение – 0.0143°; время экспозиции – 42.97 с. Анализ дифракционных картин проводился с использованием программы Slevy+ и базы данных ICDD PDF-4+. Количественный рентгенофазовый анализ был выполнен по методу Ритвельда в программном пакете FullProf. Исследование микроструктуры поверхности проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega 3 («TESCAN», Чехия). Пористость образцов была определена путем анализа изображений СЭМ в программном пакете ImageJ [24]. Твердость полученных градиентных материалов была измерена вдоль поперечного шлифа по методу Виккерса на микротвердомере KB 30S («Pruftechnik», Германия). Измерение твердости проводилось с шагом 150 мкм при нагрузке 9.8 Н и выдержке 11 с.

Результаты и их обсуждение

Спекание материалов

Спекание композита проходило в несколько характерных этапов (рис. 2). На начальном этапе нагрева происходят механическая деформация и уплотнение композита за счет приложенного давления. Одновременно протекает термическое разложение органических компонентов (волокон целлюлозы и связывающих добавок), входящих в состав прекерамических бумаг. На следующем этапе, который соответствует изотермической выдержке, частицы порошка МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ спекаются и образуются перешейки между частицами порошка, материал консолидируется. На данном этапе формируется конечная микроструктура и фазовый состав композитов. Завершающим является этап охлаждения. Усадка композита тесно связана с долей порошкового наполнителя в прекерамических бумагах, для композита ГП 70-90-70 была отмечена большая степень усадки ввиду большего количества листов бумаги с низкой долей порошкового наполнителя.

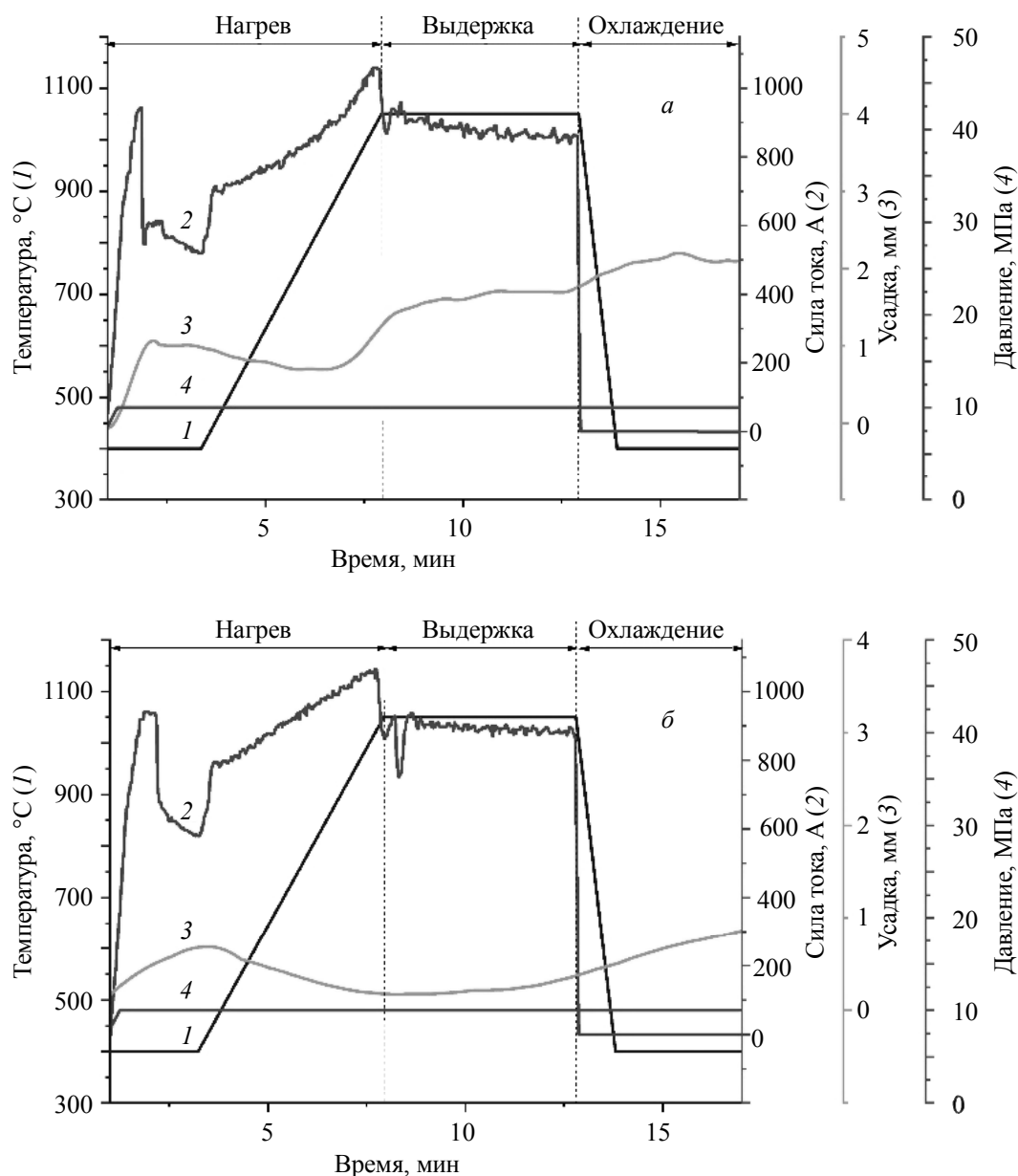


Рис. 2. Кинетические кривые ИПС для градиентных пористых композитов ГП 70-90-70 (а) и ГП 90-70-90 (б)

Микроструктура и фазовый состав

На рис. 3, а, б представлены СЭМ-изображения полученных градиентных композитов. Различия в контрасте на изображениях отчетливо указывают на области с разной степенью пористости. Слои, образованные из прекерамической бумаги с долей порошкового наполнителя 90 мас.%, характеризуются плотной структурой, при этом, ввиду малого содержания органических компонентов, выступающих в роли порообразующего агента, микроструктура характеризуется наличием незначительного количества пор с размерами не более 3 мкм (рис. 3, в). Для слоев, образованных из прекерамических бумаг с долей наполнителя 70 мас.%, характерна развитая пористая микроструктура вследствие большего содержания органических компонентов в исходной прекерамической бумаге. При этом форма некоторых пор вытянута и обусловлена разложением волокон целлюлозы, входящих в состав прекерамических бумаг (рис. 3, г).

Разное содержание органических компонентов в исходных прекерамических бумагах определяет различие в пористой структуре конечных градиентных композитов. Путем анализа СЭМ-изображений было установлено, что пористость градиентных композитов составила 4% для слоев, образованных прекерамической бумагой с долей наполнителя 90 мас.%, и 35% – для слоев, образованных бумагой с долей наполнителя 70 мас.%. Путем прямого измерения толщины слоев с различной пористостью и с учетом толщины листов исходной прекерамической бумаги усадка композита при ИПС составляет 75% для слоев с концентрацией порошкового наполнителя 70 мас.%, 65% для слоев с концентрацией порошкового наполнителя 90 мас.%.

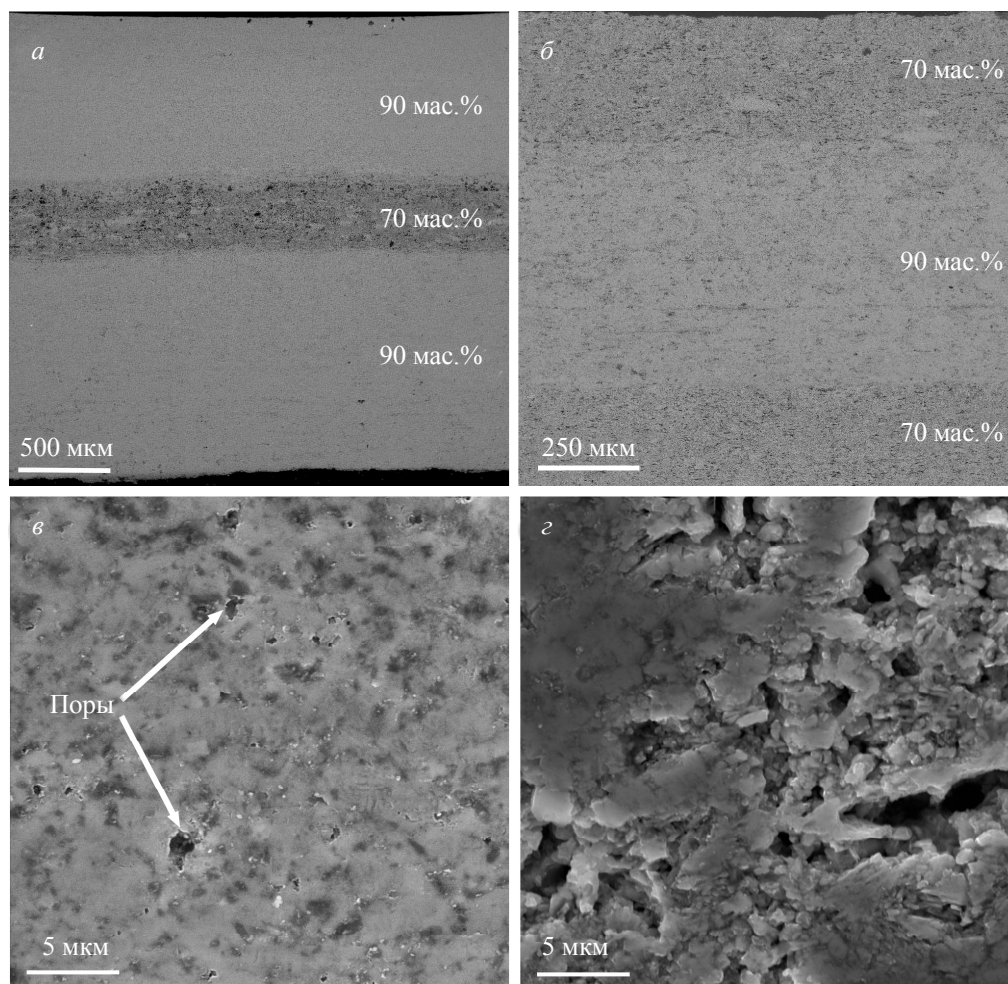


Рис. 3. СЭМ-изображения градиентных пористых композитов 90-70-90 (а) и 70-90-70 (б). Увеличенная область плотных слоев, образованных бумагой с 90 мас.% (в), и пористых слоев, образованных бумагой с 70 мас.% порошкового наполнителя (г)

На рис. 4 представлены дифрактограммы для исходной прекерамической бумаги и для слоев пористых градиентных композитов, образованных из бумаг с различной долей порошкового наполнителя. Прекерамические бумаги с долей порошкового наполнителя 70 и 90 мас.% имеют одинаковый дифракционный профиль, за исключением незначительных отличий в интенсивности рефлексов от органических компонентов. Следует отметить, что рефлексы от органических компонентов отсутствуют на дифрактограммах для спеченных композитов ввиду их полного термического разложения в процессе ИПС. Из результатов рентгенофазового анализа следует, что полученные композиты, помимо основной фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, имеют в своем составе вторичные фазы TiC и Al_2O_3 . Присутствие вторичных фаз объясняется частичным разложением МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ в процессе спекания. Для плотных слоев содержание МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ составило 86 об.%, TiC – 11 об.%, Al_2O_3 – 3 об.%. Можно заметить, что у спеченных композитов некоторые рефлексы, соответствующие МАХ-фазе $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$, претерпевают сдвиг в сторону больших углов, что связано с изменением соотношения Al к Si в А-слоях МАХ-фазы и образованием обогащенной кремнием МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ [25]. Было установлено, что для градиентных по пористости композитов содержание фазы TiC зависит от содержания органического наполнителя в прекерамических бумагах. Согласно дифракционным исследованиям, увеличение доли органических компонентов приводит к перераспределению интенсивностей рефлексов $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и TiC (рис. 4), которое указывает на увеличение содержания вторичной фазы TiC . Так для слоев, образованных бумагами с содержанием порошкового наполнителя 70 мас.%, содержание $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ – 56 об.%, TiC – 37 об.%, Al_2O_3 – 7 об.%. Более интенсивное разложение МАХ-фазы в прекерамических бумагах с долей порошкового наполнителя 70 мас.% может быть связано с образованием большего количества углерода от органических компонентов, реагирующего с МАХ-фазой с образованием TiC .

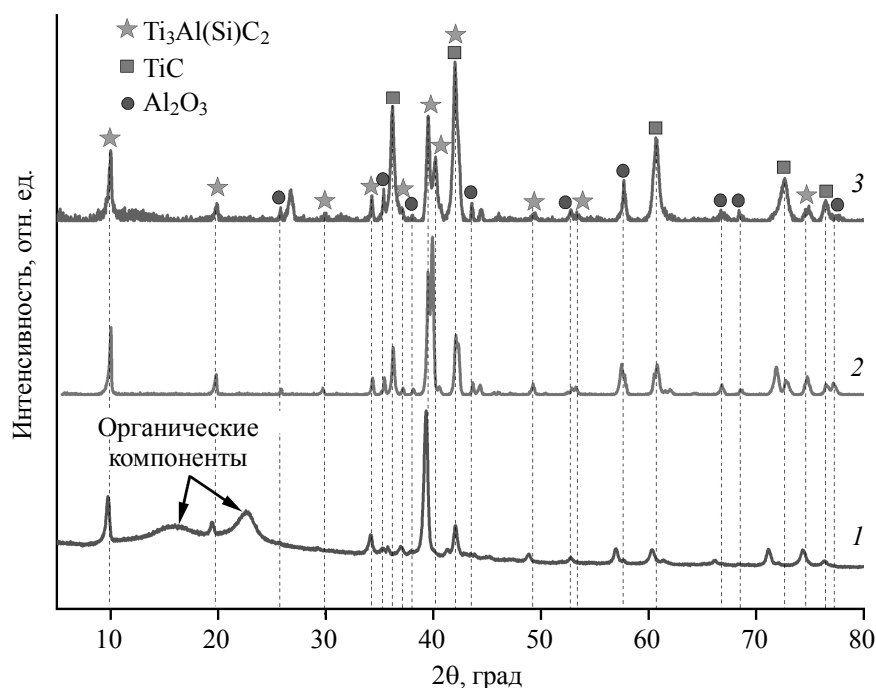


Рис. 4. Дифрактограммы для исходных прекерамических бумаг (1) и спеченных композитов с долей порошкового наполнителя 90 мас.% (2) и 70 мас.% (3)

Механические свойства

Для оценки влияния пористости и фазового состава отдельных слоев на механические свойства композитов были проведены измерения микротвердости вдоль поперечного шлифа композита. Стоит отметить, что в рассматриваемых градиентных системах пористость и фазовый состав являются двумя конкурирующими факторами, обуславливающими значение твердости композитов. Плотные слои композитов ГП 70-90-70 и ГП 90-70-90, содержащие 86 об.% МАХ-фазы $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2$ и пористость 4%, имеют среднее значение микротвердости около 800 НВ. Вследствие присутствия вторичных твердых фаз TiC (11 об.%) и Al_2O_3 (3 об.%) твердость полученного материала значи-

тельным образом превышает твердость чистых МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 (~ 400 HV) [26, 27]. Пористые слои, имеющие в составе 56 об.% МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и пористость 35%, показывают среднюю микротвердость около 600 HV как для композита ГП 70-90-70, так и для композита ГП 90-70-90. Несмотря на большее содержание вторичных фаз TiC (37 об.%) и Al_2O_3 (7 об.%), слои, образованные прекерамической бумагой с долей наполнителя 70 мас.%, имеют меньшую микротвердость по сравнению с плотными слоями вследствие более высокой пористости. На рис. 5 приведены графики изменения показателя микротвердости вдоль поперечного шлифа для обоих типов композитов. Можно заметить, что при переходе из более плотных слоев, образованных прекерамической бумагой с содержанием порошкового наполнителя 90 мас.%, в менее плотные, образованные бумагой с содержанием порошкового наполнителя 70 мас.%, микротвердость изменяется скачкообразно. Для градиентных по пористости композитов ГП 70-90-70 при переходе из внешних слоев с меньшей плотностью в слой с большей плотностью значение твердости изменяется от 570 до 790 HV. Для образца ГП 90-70-90 при переходе из внешних слоев к внутренним значения твердости изменяются от 550 до 920 HV.

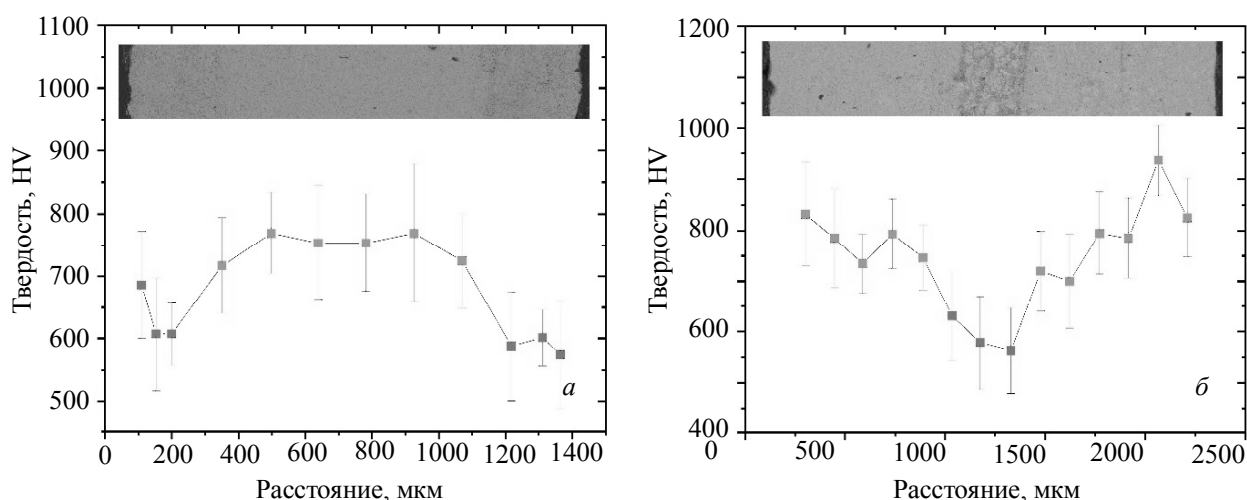


Рис. 5. Результаты измерения микротвердости методом Виккерса вдоль поперечного шлифа композита 70-90-70 (а) и 90-70-90 (б)

Заклучение

Была продемонстрирована возможность создания градиентных пористых структур методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе $Ti_3Al(Si)C_2$. Использование прекерамических бумаг с различной долей порошкового наполнителя позволило создать градиентные пористые структуры с различной архитектурой. Полученные композиты характеризуются четко различной границей слоев с разной пористостью, что подтверждается результатами микроскопии. Выявлено, что в слоях, образованных из прекерамических бумаг с долей наполнителя 70 мас.%, часть пор имеет вытянутую форму, связанную с высокой концентрацией волокон целлюлозы в исходной прекерамической бумаге. Содержание органических компонентов в исходной прекерамической бумаге также влияет на фазовый состав конечного композита. Для бумаг с массовой долей $Ti_3Al(Si)C_2$ 70 мас.% отмечено повышенное содержание вторичной фазы TiC – 37 об.% при содержании основной фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ – 56 об.%. Для слоев, образованных из прекерамической бумаги с содержанием порошкового наполнителя 90 мас.%, содержание МАХ-фазы составило 86 об.%, а фазы TiC – 11 об.%. Твердость градиентных композитов обусловлена фазовым составом и микроструктурой и составляет в среднем 600 HV для пористых слоев и 800 HV для плотных слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M. W. // Prog. Solid State Chem. – 2000. – V. 28. – No. 1–4. – P. 201–281.
2. Zhang Z. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2021. – T. 41. – No. 7. – P. 3851–3878.
3. Сметкин А.А., Майорова Ю.К. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2015. – Т. 17. – № 4.
4. Zhou A., Wang C.A., Hunag Y. // J. Mater. Sci. – 2003. – V. 38. – No. 14. – P. 3111–3115.

5. Перевислов С.Н., Арлашкин И.Е., Лысенков А.С. // Новые огнеупоры. – 2022. – № 4. – С. 34–39.
6. Li X. et al. // Corrosion Science. – 2021. – V. 185. – P. 109431.
7. Pal N. et al. // Mater. Today: Proceedings. – 2020. – V. 28. – P. 1386–1391.
8. Duran M., Tüzün F.N. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – No. 57. – P. 29216–29229.
9. Wang C. et al. // Carbon. – 2015. – V. 85. – P. 445.
10. Sun Z. et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – V. 93. – No. 9. – P. 2591–2597.
11. Velasco B., Gordo E., Tsipas S.A. // J. Alloys Compd. – 2015. – V. 646. – P. 1036–1042.
12. Potoczek M. et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2018. – V. 101. – No. 12. – P. 5346–5357.
13. Bowen C.R., Thomas T. // Ceram. Int. – 2015. – V. 41. – No. 9. – P. 12178–12185.
14. Сметкин А.А. и др. // Новые огнеупоры. – 2020. – № 1. – С. 57–62.
15. Firstov S.A. et al. // Powder Metall. Metal Ceram. – 2010. – V. 49. – No. 7. – P. 414–423.
16. Baumann S., Meulenberg W.A., Buchkremer H.P. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2013. – V. 33. – No. 7. – P. 1251–1261.
17. Dermeik B. et al. // Adv. Eng. Mater. – 2019. – V. 21. – No. 6. – P. 1900180.
18. Travitzky N. et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91. – No. 11. – P. 3477–3492.
19. Kashkarov E.B. et al. // Adv. Eng. Mater. – 2020. – V. 22. – No. 6. – P. 2000136.
20. Krotkevich D.G. et al. // Ceram. Int. – 2021. – V. 47. – No. 9. – P. 12221–12227.
21. Kashkarov E.B. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2022. – V. 42. – No. 5. – P. 2062–2072.
22. Mingazova Y.R. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2021. – V. 1989. – P. 012031.
23. Sedanov E.P. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2020. – V. 1611. – P. 012007.
24. Grove C., Jerram D.A. // Comput. Geosci. – 2011. – V. 37. – No. 11. – P. 1850–1859.
25. Wo S. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2019. – V. 16. – No. 6. – P. 2398–2408.
26. Zhou Y.C., Chen J.X., Wang J.Y. // Acta Mater. – 2006. – V. 54. – No. 5. – P. 1317–1322.
27. Zhou W.B., Mei B.C., Zhu J.Q. // Mater. Lett. – 2005. – V. 59. – No. 12. – P. 1547–1551.

Поступила в редакцию 28.06.2022,
принята в печать 10.10.2022.

Кроткевич Дмитрий Георгиевич, аспирант НИ ТПУ, e-mail: dgk7@tpu.ru;

Кашкарлов Егор Борисович, к.ф.-м.н., зав. лабораторией НИ ТПУ, e-mail: ebk@tpu.ru;

Мингазова Юлия Рафаиловна, аспирантка НИ ТПУ, e-mail: yrm1@tpu.ru;

Лидер Андрей Маркович, д.т.н., зав. кафедрой – руководитель отделения на правах кафедры НИ ТПУ, e-mail: lider@tpu.ru;

Травицкий Нахим, д.т.н., гл. науч. сотр. НИ ТПУ, e-mail: nahum@tpu.ru.