

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАМИНИРОВАННЫХ
МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC**

Ю.Р. МИНГАЗОВА, А.В. АБДУЛЬМЕНОВА, Е.Б. КАШКАРОВ

Томский политехнический университет

E-mail: yula.mingazova@mail.ru

МАХ-фазы – это относительно новый класс наноламинированных материалов, в общем виде описываемых формулой: $M_{n+1}AX_n$ ($n=1,2,3\dots$), где М – переходный металл; А – металл IIIА-IVА-группы; X – углерод, азот или бор. Данные соединения демонстрируют уникальные физико-механические свойства, характерные как для металлов, так и для керамики. Они имеют высокую температуру плавления, низкую плотность, высокую прочность и коррозионную стойкость, высокую тепло- и электропроводность [1]. При повышенных температурах и механических нагрузках МАХ-фазы демонстрируют пластическое поведение при деформациях, однако при понижении температуры до комнатной деформационное поведение изменяется на хрупкое, как в случае с керамикой [2]. Существуют различные методы улучшения механических свойств материалов на основе МАХ-фаз, такие как упрочнение частицами вторичной фазы [3], формирование твердого раствора [4], армирование металлами и непрерывными волокнами. В данной работе рассматривается подход создания металлокерамических ламинированных композитов, в которых повышение механических характеристик достигается с помощью армирования пластичными тугоплавкими металлическими слоями. В качестве исходного сырья используются прекерамическая бумага с высоким содержанием МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС) и вязкие металлические фольги из ниобия. Для изготовления высокоплотных металлокерамических композитов со слоистой структурой выбран метод искрового плазменного спекания (ИПС) [5], быстрая технология которого позволяет снижать взаимодействие между металлическими и керамическими слоями. Целью данной работы является исследование структуры и механических свойств ламинированных металлокерамических композитов Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC, полученных методом искрового плазменного спекания.

Исходный материал представляет из себя многослойную структуру, в которой чередуются слои прекерамической бумаги с порошковым наполнителем на основе МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС) и металлических фольг ниобия (Nb). Прекерамическая бумага изготовлена с использованием бумагодельной машины D7 (Sumet Systems GmbH, Dencklingen, Германия). Толщина одного слоя прекерамической бумаги составляла порядка 300 мкм, а металлической фольги – 100 мкм. Слоистые композиты были изготовлены методом ИПС в вакууме с использованием установки SPS 10-4 (GT Advanced Technologies, США) при температуре 1250 °С и давлении 50 МПа в течение 5 мин. Фазовый состав и кристаллическая структура образцов исследованы методом рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Микроструктура и элементный состав спеченных образцов проанализирован методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Vega3 (Tescan, Чехия), оснащенном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Твердость по Виккерсу определялась на микротвердомере КВ 30S (Pruftechnik, Германия) при нагрузке 0,98 Н для слоев Nb и 9,8 Н для слоев ТАС и времени выдержки 15 с. Вдавливания проводились вдоль поперечного шлифа спеченного образца. Для оценки прочности на изгиб проведены испытания на трехточечный изгиб на разрывной машине А1-7000М (GOTECH, Тайвань).

Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) приведены на рисунке 1. Фазовый состав исходной прекерамической бумаги представлен МАХ-фазой $Ti_3Al(Si)C_2$ (90 об.%) с гексагональной плотноупакованной решеткой, кубической фазой TiC (7 об.%) и α -Al₂O₃ (3 об.%), соответствующих порошковому наполнителю, а также аморфной фазой целлюлозных волокон. Ниобиевая фольга состоит из α -фазы Nb с объемно-центрированной

кубической решеткой. Анализ фазового состава спеченных композитов проводился на поперечном шлифе полученных образцов. После спекания были обнаружены фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ (19 об%), TiC (41 об%) и Nb (40 об%). Следует отметить отсутствие фазы Al_2O_3 из-за ее относительно низкого содержания в композите. В процессе спекания наблюдается частичное разложение МАХ-фазы до карбида титана TiC , а также взаимная диффузия освободившихся атомов Al и Si в металлические слои и ниобия в керамические слои.

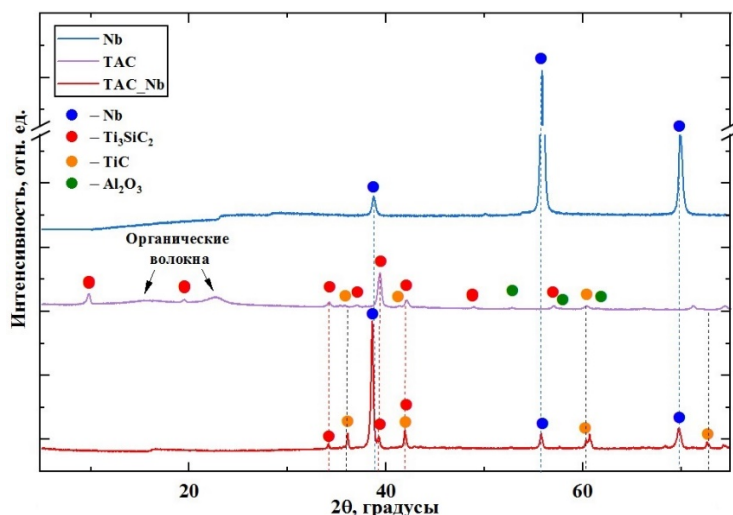


Рисунок 1 – Дифрактограммы исходной прекерамической бумаги (ТАС), ниобиевой фольги и полученного ламинированного композита $Nb/Ti_3Al(Si)C_2-TiC$ (ТАС_Nb)

На рисунке 2а показана слоистая структура спеченных композитов. Толщина ниобиевого слоя составила порядка 82 мкм, толщина керамического слоя – 95 мкм. На рисунке 2б представлена карта распределения элементов в керамическом, металлическом и диффузионном слоях. Микроструктура керамического слоя (спектр 1) представлена пластинчатыми зёрнами МАХ-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ с равномерно распределенными включениями TiC и Al_2O_3 . Диффузионный слой обогащён Al , Si и Nb и имеет столбчатую зернистую структура, толщина данного слоя составляет порядка 15 мкм.

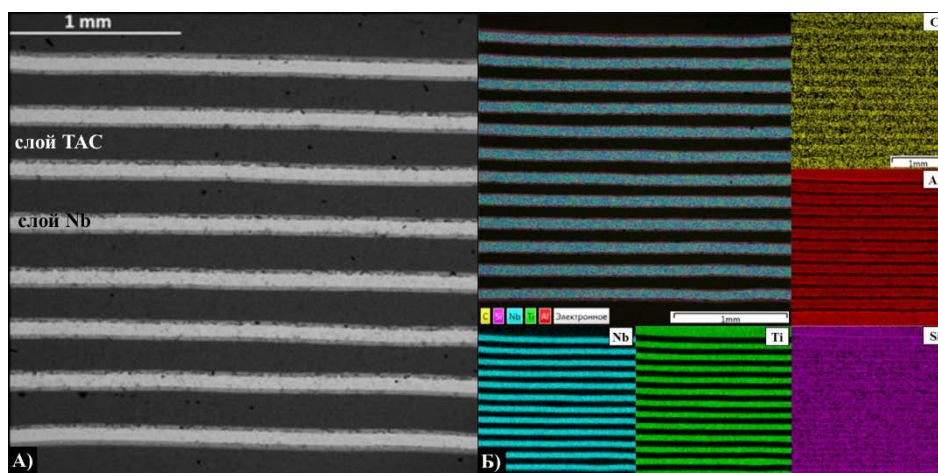


Рисунок 2 – СЭМ-изображение поперечного шлифа ламинированного композита $Nb/Ti_3Al(Si)C_2-TiC$

На рисунке 3а приведена деформационная кривая для монолитного образца ТАС, демонстрирующая хрупкий механизм разрушения с относительной деформацией $\sim 0,2\%$. В свою очередь ламинированный композит на основе $Nb/Ti_3Al(Si)C_2-TiC$ имеет хрупко-вязкий

механизм разрушения с относительной деформацией более 1%, что связано со слоистой структурой данного образца и наличием вязкого слоя Nb. Зарождение трещины в ламинированном образце происходит при нагрузке 250 МПа и деформации 0,2%, при дальнейшей деформации прочность увеличивается до 350 МПа. Траектория распространения трещины имеет зигзагообразный характер, т.е. наблюдаются отклонения и разветвления трещин вблизи границы реакционного слоя (рисунок 3б). Повторяющиеся параллельные и вертикальные трещины приводят к удлинению пути трещины, тем самым рассеивая энергию разрушения. Кроме того, в слое Nb наблюдается образование шейки, что связано с пластическим течением под действием растягивающего напряжения.

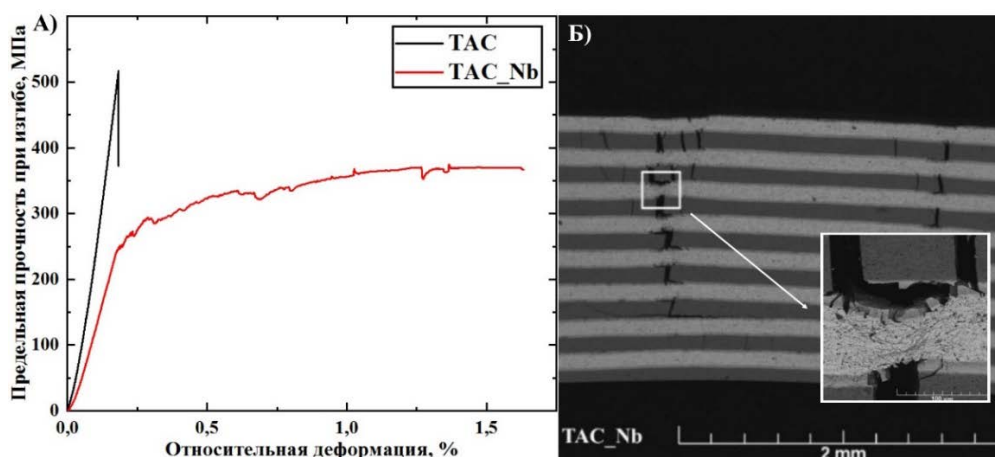


Рисунок 3 – а) Диаграмма разрушения композитов TAC и TAC_Nb; б) Механизм разрушения TAC_Nb

При измерении твердости методом Виккерса вдоль поперечного шлифа, индентирование проводилось послойно. Среднее значение твердости керамического слоя составило 13,7 ГПа, металлического – 0,9 ГПа. Высокое значение твердости керамических слоев объясняются частичным распадом MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и присутствием TiC и Al_2O_3 .

Таким образом, в рамках проведенной работы получены новые ламинированные композиты $Ti_3Al(Si)C_2/Nb$ методом искрового плазменного спекания при температуре 1250 °С и давлении 50 МПа в течение 5 мин. Исследование полученных образцов показало, что слоистая структура композита обеспечивает хрупко-вязкое деформационное поведение, что в свою очередь значительно увеличивает вязкость разрушения ламинированного композита в сравнении с монолитной керамикой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента, проект МК-1048.2022.4.

Список литературы

1. Barsoum M. W. The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates //Progress in solid state chemistry. – 2000. – Т. 28. – №. 1-4. – С. 201-281.
2. Radovic M. et al. Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti_3SiC_2 in tension //Acta materialia. – 2002. – Т. 50. – №. 6. – С. 1297-1306.
3. Krotkevich D. G. et al. Preceramic paper-derived $Ti_3Al(Si)C_2$ -based composites obtained by spark plasma sintering //Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 9. – С. 12221-12227.
4. Zhou Y. C., Chen J. X., Wang J. Y. Strengthening of Ti_3AlC_2 by incorporation of Si to form $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2$ solid solutions //Acta materialia. – 2006. – Т. 54. – №. 5. – С. 1317-1322.
5. Bai Y. et al. Developing high toughness laminated HfB₂-SiC ceramics with ductile Nb interlayer //Ceramics International. – 2019. – Т. 45. – №. 16. – С. 20977-20982.