

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛАМИНИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ  
Nb/Ti<sub>3</sub>Al(Si)C<sub>2</sub>-TiC**

А.В. АБДУЛЬМЕНОВА

Томский политехнический университет

E-mail: [ava@tpu.ru](mailto:ava@tpu.ru)

**Введение.** Разработка и получение функциональных материалов с заданными свойствами, в том числе стойких к воздействию высоких температур и агрессивных сред, является актуальной задачей. Перспективными являются материалы на основе МАХ-фаз, где М – переходный металл, А – элемент IIIA–IVA подгруппы, Х – углерод, азот или бор [1]. На текущий момент среди множества синтезированных МАХ-фаз особенно устойчивыми к окислению в широком диапазоне температур являются фазы на основе алюминия, в частности Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. Однако карбоалюминид титана имеет неудовлетворительные механические характеристики при высоких температурах [2, 3]. Для улучшения механических характеристик при сохранении высокой стойкости к окислению используются различные подходы: добавки частиц, создание текстурированной структуры, армирование, добавление слоев металлов. Особый интерес представляют композиты типа металл/керамика, в которых при использовании металлов с высокой пластичностью можно получить стойкий к высоким температурам композит с улучшенными механическими свойствами. Ранее [4] было установлено, что новые ламинированные композиты Nb/Ti<sub>3</sub>Al(Si)C<sub>2</sub>-TiC продемонстрировали хрупко-пластичный характер разрушения. В тоже время отсутствуют исследования по стойкости к окислению данных материалов. Таким образом, целью настоящей работы является исследование окислительного поведения ламинированных композитов Nb/Ti<sub>3</sub>Al(Si)C<sub>2</sub>-TiC (Nb/ТАС) при высокотемпературном окислении на воздухе в диапазоне температур 800–1300 °С.

**Материалы и методы исследования.** Исходное сырье представляет собой ламинированный композит с чередующимися слоями прекерамических бумаг (~300 мкм) с порошковым наполнителем на основе МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>Al<sub>0,75</sub>Si<sub>0,25</sub>C<sub>2</sub> (ТАС) и металлических фольг Nb (~100 мкм). Спекание сформированных «стеков» производилось методом искрового плазменного спекания на установке SPS 10-4 при 1250 °С, 50 МПа и времени выдержки 5 мин. Высокотемпературные испытания на окисление на воздухе при 800–1300 °С в течение 2 ч проводили с использованием атмосферной печи STG-100-17. Образцы нагревались до определенной температуры со скоростью 8 °С/мин. Прирост массы при окислении измеряли с помощью аналитических весов CP124 S. Исследование фазового состава проводилось методом рентгенофазовой дифракции на XRD-7000S. Исследование микроструктуры и элементного состава проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega3, оснащенный детектором энергодисперсионной спектроскопии.

**Результаты.** Для анализа стойкости к окислению композитов проводилось сравнение их удельных привесов с композитной керамикой на основе ТАС без добавления слоев ниобия. Керамические образцы ТАС показали более высокую стойкость к окислению при всем диапазоне температур окисления. Анализ изменения удельного привеса свидетельствует о высокой стойкости к окислению композитов ТАС. С увеличением температуры до 1300 °С удельный привес увеличивается до ~2 мг/см<sup>2</sup>. Добавление металлических слоев Nb оказывает значительное влияние на стойкость к окислению композитов Nb/ТАС. Значения удельного привеса увеличиваются от 7,6 до 23 мг/см<sup>2</sup> с ростом температуры окисления от 800 до 1300 °С, соответственно. Визуальный контроль и анализ данных микроструктуры окисленных образцов свидетельствуют о том, что основной вклад в увеличение удельного привеса оказывает окисление ниобиевых слоев на боковой поверхности образцов.

Анализ дифрактограмм показал, что после окисления ламинированного композита Nb/ТАС при 800 °С, формируются оксидные фазы α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и r-TiO<sub>2</sub> (рутил), рисунок 1. Рефлексов от

фаз с ниобием не наблюдается ввиду недостаточного проникновения рентгеновского излучения через керамические слои (толщина верхнего слоя ТАС ~300 мкм). Однако при повышении температуры до 900 °С наблюдается появление оксидной фазы  $\gamma$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ромбической сингонии. Настоящий факт указывает на то, что образец при данной температуре частично расслоился/разрушился, и рентгеновские лучи попали в область слоев ниобия. Увеличение температуры до 1000–1100 °С не ведет к изменению фазового состава, однако с 1200 °С наблюдается появление оксидной фазы Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> с ромбической структурой. Кроме этого, с 800–1100 °С на дифрактограммах можно заметить рефлексы от фаз Ti<sub>3</sub>Al(Si)C<sub>2</sub> и TiC, которые при повышении температуры не наблюдаются, что указывает на рост оксидной пленки.

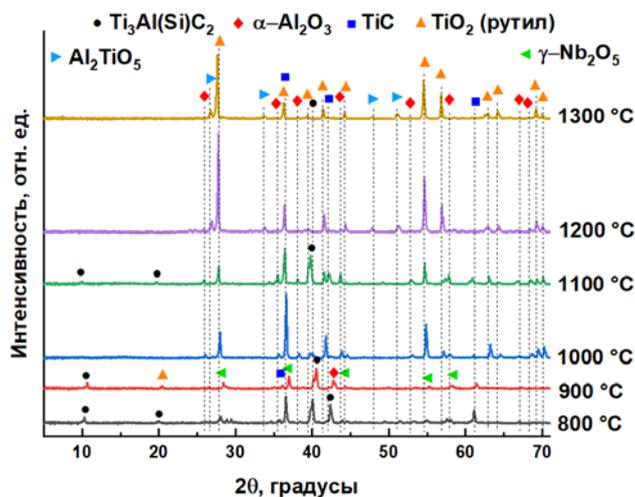


Рисунок 1 - Дифрактограммы ламинированного композита Nb/ТАС после окисления на воздухе при различной температуре в течение 2 ч

Верхние оксидные слои для ламинированных композитов ТАС/Nb после высокотемпературного окисления показаны на рисунке 2. На поверхности внешнего слоя ТАС при температурах ниже 1200 °С образуются оксиды TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Средняя толщина оксидных слоев увеличивается с 1,5 до 2,5 мкм при повышении температуры окисления с 800 до 1100 °С, соответственно. Хорошо видно, что на поверхности образуется тонкий непрерывный защитный слой, обеспечивающий хорошую стойкость к окислению. Это также подтверждает, что значительно более высокий удельный прирост массы ламинированных композитов обусловлен боковым окислением слоев ниобия. Повышение температуры окисления до 1200 и 1300 °С приводит к образованию сложной многослойной оксидной структуры, состоящей из внешнего TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, прерывистого слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и пористого слоя TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Средняя толщина оксидных слоев составила 110 и 230 мкм для образцов, окисленных при 1200 и 1300 °С, соответственно.

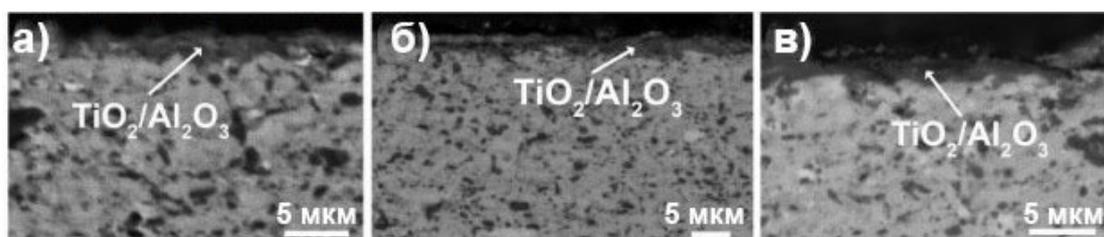


Рисунок 2 - СЭМ-изображения поперечных сечений ламинированных композитов Nb/ТАС после высокотемпературного окисления при различных температурах в течение 2 часов: а) 800 °С; б) 900 °С; в) 1100 °С

По данным элементного состава при окислении ниобия в боковых частях металл-керамического композита формируется слой  $Nb_2O_5$ , рисунок 3. Данный факт также подтверждается наличием фазы  $Nb_2O_5$  на дифрактограммах, рисунок 1. В результате образования оксида, при высоких температурах, происходит значительное объемное расширение Nb. За счет этого, по мере роста оксидного слоя  $Nb_2O_5$  вглубь материала происходит его растрескивание при достижении определенных толщин. Дальнейшее окисление может приводить к релаксации напряжений, создаваемых в керамических слоях путем расслоения композита и/или образования трещин в керамических слоях.

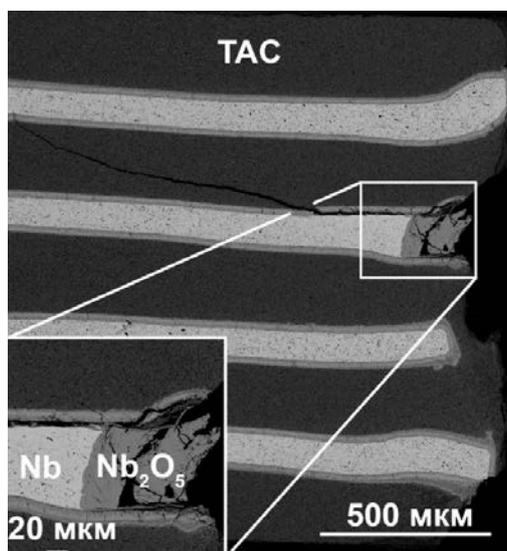


Рисунок 3 – СЭМ изображение поперечного сечения образца после окисления в течение 2 ч. при температуре 1000 °С

**Заключение.** Окисление поверхностных керамических слоев ТАС в ламинированных композитах Nb/Ti<sub>3</sub>Al(Si)C<sub>2</sub>-TiC приводит к образованию тонкого оксидного слоя TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах до 1100 °С. В результате окисления при более высоких температурах образовывается многослойная оксидная структура, состоящая из фаз TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. Окисление внутренних слоев Nb с поперечной поверхности приводит к значительному объемному расширению из-за образования оксидного слоя Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и оказывает существенное влияние на стойкость к окислению полученных композитов. Нестабильное поведение, вызванное окислением внутренних слоев Nb, может быть смягчено путем создания композита Nb/Ti<sub>3</sub>Al(Si)C<sub>2</sub>-TiC с керамическим слоем ТАС на боковой поверхности.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-19-00109.*

#### 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. – Vol. 28, No. 1–4. – P. 201–281.
2. Fu L., Xia W. MAX phases as nanolaminate materials: chemical composition, microstructure, synthesis, properties, and applications // Advanced Engineering Materials. – 2021. – Vol. 23, No. 4. – P. 2001191.
3. Kewate O.J., Punniyakoti S. Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phase and Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene-based composites towards supercapacitor applications: A comprehensive review of synthesis, recent progress, and challenges // Journal of Energy Storage. – 2023. – Vol. 72. – P. 108501.
4. Kashkarov E.B., Krotkevich D.G., Abdulmenova A.V., Ivashutenko A.S., Perevislov S.N., Lider A.M., Travitzky N. Spark plasma sintering of Nb/Ti<sub>3</sub>Al(Si)C<sub>2</sub>-TiC laminated composites // Materialia. – 2023. – Vol. 27. – P. 101673.