

УДК 666.3-13

**Окислительное поведение ламинированных композитов Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC
при высоких температурах**А.В. Абдульменова

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050E-mail: ava75@tpu.ru**The oxidation behavior of Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC laminated composites at high temperatures**A.V. Abdulmenova

Scientific Supervisor: Ph.D. E.B. Kashkarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ava75@tpu.ru

Abstract. In the present study, the oxidation behavior of Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC laminated composites at high temperatures was investigated. Alternating layers of preceramic papers (~300 μm) with a powder filler based on the MAX phase Ti₃Al_{0.75}Si_{0.25}C₂ (TAC) and Nb foil (~100 μm) were synthesized by spark plasma sintering. The samples were oxidized in air at 800–1300 °C for 2h. The Nb layers on the lateral surface have a significant effect on the oxidation resistance of the composite. A comprehensive analysis including SEM, XRD and weight gain analysis of the samples under high-temperature oxidation was performed.

Key words: composite materials, high-temperature oxidation, MAX-phase, Niobium.

Введение

Исследование и получение материалов с определенными свойствами, устойчивых к высоким температурам и агрессивным средам, является актуальной задачей. Особый интерес представляют композиты на основе МАХ-фаз, где в основном М – переходный металл, А – элемент IIIA–IVA подгруппы, Х – углерод или азот [1]. Среди множества синтезированных МАХ-фаз особенно устойчивыми к окислению являются алюминий содержащие, включая Ti₃AlC₂. Тем не менее, карбоалюминид титана имеет недостаточные механические характеристики при низких температурах. Для улучшения механических свойств при сохранении устойчивости к окислению используются различные методы, такие как добавки частиц (Al₂O₃, SiC), текстурирование, армирование волокнами (SiC). Другим способом является создание металлокерамических композитов. При использовании пластичных и тугоплавких металлов могут быть получены ламинированные композиты, стойкие к высоким температурам и с улучшенными механическими свойствами. Ранее было показано, что новые ламинированные композиты Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC демонстрируют хрупко-пластичный механизм разрушения вместо чисто хрупкого [2]. Однако до настоящего времени не проводились исследования по устойчивости данных материалов к высоким температурам. В настоящей работе исследуется окислительное поведение ламинированных композитов Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC (Nb/ТАС) при высокотемпературном окислении на воздухе в диапазоне температур 800–1300 °С.

Экспериментальная часть

Исходный материал представляет собой «стек», состоящий из чередующихся слоев прекерамических бумаг толщиной около 300 мкм с порошковым наполнителем на основе МАХ-фазы Ti₃Al_{0.75}Si_{0.25}C₂ (ТАС) и металлических фольг ниобия толщиной около 100 мкм. Синтезирование образцов проводилось методом искрового плазменного спекания на установке SPS 10-4 при температуре 1250 °С, давлении 50 МПа и времени выдержки 5 мин.

Для высокотемпературных испытаний на окисление использовалась атмосферная печь STG-100-17. Образцы окислялись на воздухе в диапазоне температур 800–1300 °С в течение 2 ч со скоростью нагрева 8 °С/мин. Прирост массы при окислении измерялся с помощью аналитических весов CP124 S. Фазовый состав исследовался методом рентгенофазовой дифракции на XRD-7000S. Микроструктура и элементный состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega3 с детектором энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Результаты

Для оценки устойчивости композитов к окислению было проведено сравнение их удельных привесов с монолитной керамикой на основе ТАС без добавления слоев ниобия (рис. 1). Керамические образцы показали более высокую стойкость к окислению при всех температурах. При увеличении температуры до 1300 °С удельный прирост массы увеличивается до примерно 2 мг/см². Добавление металлических слоев ниобия оказывает значительное влияние на устойчивость к окислению композитов Nb/ТАС. Значения прироста массы увеличиваются от 7,6 до 23 мг/см² с ростом температуры окисления от 800 до 1300 °С, соответственно. Визуальный контроль и анализ микроструктуры окисленных образцов указывают на то, что основной вклад в увеличение прироста массы оказывает окисление ниобиевых слоев на боковой поверхности образцов.

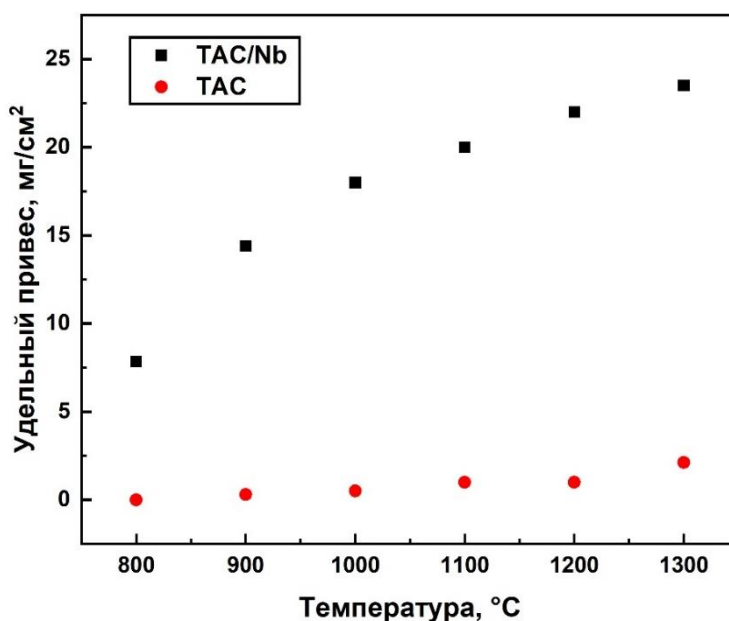


Рис. 1. Удельные привесы ламинированных металлокерамических композитов Nb/ТАС и монолитной керамики ТАС после окисления на воздухе в течение 2 ч при различных температурах

При окислении ламинированного композита Nb/ТАС при 800 °С образуются оксидные фазы α -Al₂O₃ и γ -TiO₂ (рутил). При повышении температуры до 900 °С появляется оксидная фаза γ -Nb₂O₅ ромбической сингонии, что свидетельствует о частичном расслоении/разрушении образца. При дальнейшем увеличении температуры до 1000–1100 °С фазовый состав не изменяется, но при 1200 °С появляется оксидная фаза Al₂TiO₅ с ромбической структурой. Кроме того, на дифрактограммах при 800–1100 °С наблюдаются рефлексы от фаз Ti₃Al(Si)C₂ и TiC, которые не идентифицируются при дальнейшем повышении температуры, указывая на рост оксидной пленки.

При температурах до 1200 °С на поверхности ламинированного композита Nb/ТАС образуются оксиды TiO₂/Al₂O₃. Толщина оксидных слоев увеличивается с 1,5 до 2,5 мкм при повышении температуры окисления с 800 до 1100 °С. Тонкий непрерывный защитный слой

обеспечивает хорошую стойкость к окислению верхних слоев ТАС. При повышении температуры окисления до 1200 °С образуется сложная многослойная оксидная структура, включающая внешний $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{TiO}_5$, прерывистый слой Al_2O_3 и пористый слой $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{TiO}_5$. Средняя толщина оксидных слоев составляет 110 и 230 мкм для образцов, окисленных при 1200 и 1300 °С, соответственно.

При окислении ниобия в боковых частях металлокерамического композита образуется слой Nb_2O_5 , как показано на рисунке 2. При высоких температурах происходит значительное объемное расширение ниобия из-за образования оксида. По мере увеличения толщины оксидного слоя Nb_2O_5 вглубь материала происходит его растрескивание при достижении определенных толщин. Дальнейшее окисление может привести к релаксации напряжений, создаваемых в керамических слоях путем расслоения композита и/или образования трещин в керамических слоях.

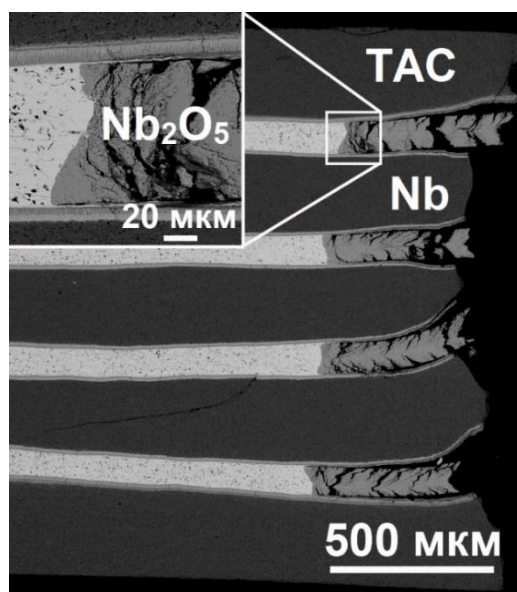


Рис. 2. СЭМ-изображение поперечного сечения образца Nb/ТАС после двухчасового окисления при 800 °С

Заключение

Окисление поверхностных керамических слоев в композитах Nb/ $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2\text{-TiC}$ приводит к формированию тонкого оксидного слоя $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температурах до 1100 °С. При более высоких температурах образуется многослойная оксидная структура, состоящая из фаз TiO_2 , Al_2TiO_5 , Al_2O_3 и SiO_2 . Окисление боковых слоев Nb оказывает значительное объемное расширение из-за образования оксидного слоя Nb_2O_5 и существенно влияет на стойкость к окислению композитов. Нестабильное поведение, вызванное окислением Nb, может быть уменьшено путем добавления керамического слоя ТАС на боковую поверхность композита Nb/ $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2\text{-TiC}$.

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

Список литературы

1. Barsoum M.W. The $\text{M}_{\text{N}+1}\text{AX}_\text{N}$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Progress in solid state chemistry. – 2000. – Vol. 28, № 1–4. – P. 201–281.
2. 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/ $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{Si})\text{C}_2\text{-TiC}$ laminated composites // Materialia. – 2023. – Vol. 27. – P. 101673.