

УДК 666.3-128

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ
ЛАМИНИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

Ю.Р. Мингазова, Е.Б. Кашкаров, Д.Г. Кроткевич, А.В. Абдульменова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ebk@tpu.ru

**INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE AND DEFORMATION BEHAVIOR OF Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC
LAMINATED COMPOSITES PRODUCED BY SPARK PLASMA SINTERING**

Y.R. Mingazova, E.B. Kashkarov, D.M. Krotkevich, A.V. Abdulmenova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ebk@tpu.ru

***Abstract.** This article is devoted to the preparation of laminated composites Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC by spark plasma sintering of preceramic papers and metal foils. Sintering was carried out at a temperature of 1250 °C and a pressure of 50 MPa. After sintering, the composites demonstrate non-catastrophic failure characterized by brittle fracture of hard preceramic paper-derived layers and ductile fracture mechanism of soft Nb layers.*

Введение. МАХ-фазы представляют относительно новый класс наноламинированных материалов, в общем виде описываемых формулой $M_{n+1}AX_n$, где М – переходный металл, А – элемент преимущественно IIIA-IVA групп, X – С, N или В, n = 1-3 [1]. МАХ-фазы сочетают в себе уникальные свойства как металлов, так и керамики. Они обладают высокой температурой плавления, низкой плотностью, высокой прочностью и коррозионной стойкостью, высокой тепло- и электропроводностью. При повышенных температурах и механических нагрузках МАХ-фазы подвергаются пластической деформации [2], однако на макроскопическом уровне при комнатных температурах они демонстрируют хрупкое разрушение со степенью деформации, аналогичной традиционной керамике.

Существуют различные подходы для улучшения механических свойств материалов на основе МАХ-фаз, такие как упрочнение частицами вторичной фазы, упрочнение путем формирования твердого раствора в М, А или Х слое, армирование металлами и непрерывными волокнами. Одним из перспективных подходов является получение металлокерамических композиционных материалов с повышенной вязкостью разрушения, достигаемой за счет послойного армирования пластичными металлическими слоями [3]. Для получения таких композитов в данной работе предлагается подход, основанный на применении прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе МАХ-фаз и металлических фольг из пластичного тугоплавкого металла (Nb). Целью работы является установление закономерностей формирования микроструктуры и механических свойств металлокерамических ламинированных композитов Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC, полученных искровым плазменным спеканием.

Экспериментальная часть. Исходное сырье представляет из себя слоистый образец с чередующимися слоями прекерамических бумаг с порошковым наполнителем на основе МАХ-фазы

$Ti_3Al(Si)C_2$ (ТАС) и фольги Nb. Прекерамическая бумага была изготовлена с помощью динамического формователя листов D7 (Sumet Systems GmbH, Denklingen, Германия). Прекерамические листы бумаги и фольга чередовались послойно, т.е. на каждый слой бумаги приходился один слой Nb. Общее количество слоев 25, внешние слои ТАС. Толщина одного слоя прекерамической бумаги составляла порядка 300 мкм, а металлической фольги ~ 100 мкм. Исходный многослойный образец синтезировался методом искрового плазменного спекания (ИПС) на установке Advanced Technology SPS 10-4. Спекание осуществлялось в среде вакуума при температуре 1250 °С и давлении 50 МПа в течение 5 мин.

Исследование фазового состава образцов осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре XRD 7000S (Shimadzu, Япония). Микроструктура и элементный состав полученных материалов анализировались методом СЭМ на микроскопе Tescan Vega 3, оснащенного приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Анализ механических свойств композитов проводился методом наноиндентирования с использованием NHT-2 (CSM Instruments, Швейцария). Нагрузка при вдавливании составляла 30 мН. Твердость и модуль Юнга рассчитывали по методу Оливера-Фарра.

Результаты. Исходная прекерамическая бумага на основе ТАС состоит из кристаллических фаз $Ti_3Al(Si)C_2$ (90 об. %), TiC (7 об. %) и Al_2O_3 (3 об. %), соответствующих порошковому наполнителю, а также аморфной фазы, соответствующей органическим волокнам целлюлозы. Ниобиевая фольга состоит из чистой фазы Nb с объемно-центрированной кубической решеткой. Анализ фазового состава, спеченного ламината проводился на поперечном шлифе образца. После спекания обнаружены фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC, Nb. Соотношение $Ti_3Al(Si)C_2$ и TiC (в керамических слоях) уменьшается по сравнению с исходной прекерамической бумагой, что объясняется частичным разложением МАХ-фазы в результате спекания прекерамических бумаг и образованием реакционного слоя (РС) на границе раздела металл/керамика.

Анализ результатов СЭМ поперечного шлифа и РС ламинированного композита, установлено, что толщина керамического слоя составила 95 ± 5 мкм, толщина ниобиевого слоя – 82 ± 2 мкм. ЭДС-картирование показало однородное распределение Nb в металлических слоях и почти равномерное распределение Ti, Al, Si и C в каждом керамическом слое. На границах раздела металл/керамика наблюдается РС толщиной $16,5 \pm 1,5$ мкм (рис. 1). Этот слой обогащен Al, Si и Nb и имеет столбчатую зернистую структуру. Элементный анализ РС показал образование сложных соединений: TiC, $(Ti,Nb)_5Si_3$, Nb_2Al , $Nb(Fe,Al)_2$, Nb_3Al , что связано с процессом взаимной диффузии атомов керамического и ниобиевого слоев.

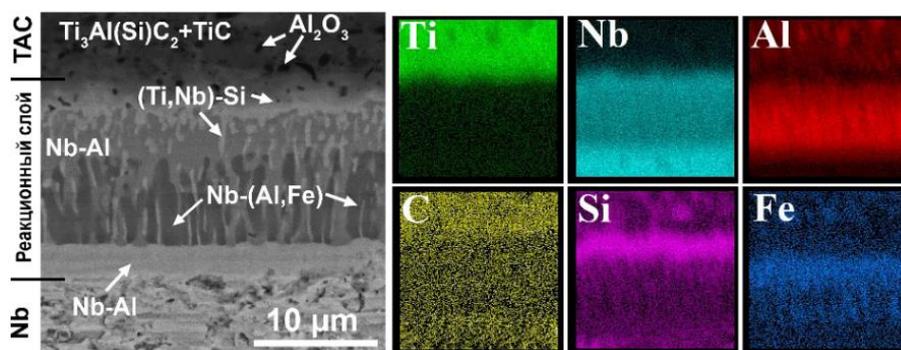


Рис. 1. СЭМ-изображение реакционного слоя с соответствующими EDS-картами

Рассмотрено деформационное поведение монолитного образца ТАС и ламинированного композита Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC. Анализ деформационных кривых и поверхностей разрушения показал изменение характера разрушения с хрупкого на хрупко-вязкое благодаря добавлению слоев Nb. Трещины отклоняются и разветвляются на границах раздела, а в слоях Nb образуются шейки, связанные с пластической деформацией при растягивающих напряжениях.

На рисунке 2 представлены результаты измерения нанотвердости и модуля Юнга вдоль поперечного шлифа полученного образца. Видно, что твердость в реакционном слое постепенно увеличивается от 1,5 до 17 ГПа при переходе от слоя Nb к слою ТАС. Это связано с образованием интерметаллида Nb-Al (7-10 ГПа) в РС и присутствием более твердых фаз (Ti,Nb)₅Si₃ (12-17 ГПа). Модуль упругости в РС увеличивается от 105±5 ГПа (слой Nb) до 400±40 ГПа (ТАС), что также хорошо коррелирует с микроструктурными изменениями в РС (рис. 2б). Таким образом, образование более твердых и хрупких фаз на границах РС/ТАС приводит к расслоению и преимущественному распространению трещин вдоль хрупкой границы при испытаниях на изгиб.

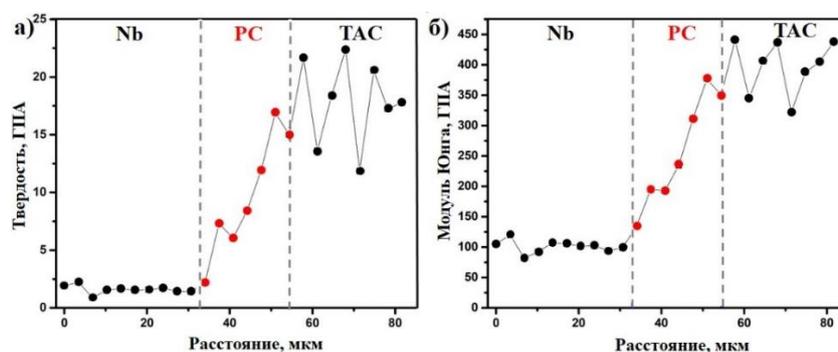


Рис. 2. Твердость при nanoиндентировании (а) и модуль Юнга (б) при переходе от слоя Nb к слою ТАС

Заключение. В рамках исследования были получены ламинированные композиты методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе МАХ-фазы Ti₃Al(Si)C₂ и металлических фольг Nb. Слоистые композиты демонстрируют хрупко-вязкое деформационное поведение, характеризующееся хрупким разрушением твердых слоев из прекерамической бумаги и вязким механизмом разрушением пластичных слоев Nb. Разрушение ламинированного композита сопровождается отклонением и разветвлением трещин на границе раздела РС/ТАС и пластической деформацией слоев Nb.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента МК-1048.2022.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. The Mn+ 1 AXn phases and their properties // Ceramics science and technology. – 2013. – P. 299-347.
2. Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases—a family of metallic ceramics // Int. Mater. Rev. – 2011. – V. 56. – P. 143.
3. Chantikul P. et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, strength method // Journal of the American Ceramic Society. – 1981. – V. 64., №. 9. – P. 539-543.