ЛАМИНИРОВАННЫЕ Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC КОМПОЗИТЫ: АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, IN SITU ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М.С. Сыртанов, Е.Б. Кашкаров, Д.Г. Кроткевич, Н. Травицкий Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия, maxim-syrtanov@mail.ru, egor_kashkarov@mail.ru, dimka.kro@gmail.com, nahum.travitzky@fau.de

В работе были исследованы новые ламинированные композиты Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC, полученные искровым плазменным спеканием (ИПС) при 1250 °C, 50 МПа в течение 5 минут. В качестве исходных материалов использовались прекерамическая бумага на основе MAX-фазы Ti₃Al(Si)C₂ и ниобиевая фольга. Анализ структурно-фазового состояния и механические свойства спеченных композитов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, включая in situ, испытаний на трехточечный изгиб. Было установлено, что в результате спекания на границах раздела прекерамическая бумага/ниобиевая фольга формируются междиффузионные слои толщиной 16.5 мкм, состоящих в основном из фаз на основе Nb-Al, Ti-Nb-Si и Nb-Si, которые обладают столбчатой микроструктурой. Композиты продемонстрировали хрупко-вязкое разрушение при прочностных испытаниях, характеризующееся множественным прогибом и разветвлением трещин на границах раздела и пластической деформацией слоев Nb. Прочность на изгиб изготовленных композитов составила ~ 350 МПа при деформации 1.5 %. In situ дифракционные измерения при нагреве в вакууме до 1400 °C с последующей выдержкой в течение 60 минут не привели к существенному изменению фазового состава композитов Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC.

Ключевые слова: прекерамическая бумага; ламинированные композиты; искровое плазменное спекание; МАХ-фазы; микроструктура; in situ дифракция.

LAMINATED Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC COMPOSITES: STRUCTURE AND PHASE STATE, MECHANICAL PROPERTIES, IN SITU SYNCHROTRON XRD

Maxim Syrtanov, Egor Kashkarov, Dmitriy Krotkevich, Nahum Travitzky Tomsk polytechnic university, 30 Lenina Ave., 634050 Tomsk, Russia, maxim-syrtanov@mail.ru, egor_kashkarov@mail.ru, dimka.kro@gmail.com, nahum.travitzky@fau.de

In this paper, new laminated Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC composites produced by spark plasma sintering (SPS) at 1250 °C, 50 MPa for 5 min were investigated. Preceramic paper based on the MAX-phase Ti₃Al(Si)C₂ and niobium foil were used as raw materials. The structural-phase state and mechanical properties of the sintered composites were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction including in situ, three-point bending tests. It was found that the interdiffusion layers with a thickness of 16.5 μ m were formed at the preceramic paper/niobium foil interfaces as a result of sintering, consisting mainly of Nb-Al, Ti-Nb-Si and Nb-Si based phases, which have a columnar microstructure. The composites exhibited brittle-ductile fracture under strength tests, characterised by multiple deflection and branching cracks at the interfaces and plastic deformation of the Nb layers. The bending strength of the manufactured composites was ~ 350 MPa at a strain of 1.5 %. In situ diffraction measurements at vacuum heating to 1400 °C followed by an exposure for 60 min did not significantly change the phase composition of the Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC composites.

Keywords: preceramic paper; laminated composites; spark plasma sintering; MAX-phases; microstructure; in situ XRD.

Введение

МАХ-фазы представляют собой относительно новый класс наноламинированных материалов, имеющих формулу М_{n+1}АХ_n, где М - переходный металл, А элементы в основном IIIА-IVА группы таблицы Менделеева, Х - атомы С, N или В, n=1-3. МАХ-фазы сочетают в себе

15-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus

свойства как керамических материалов, так и металлических [1-3]. Они имеют высокую температуру плавления, низкую плотность, высокую прочность и коррозионную стойкость, хорошую тепло- и электропроводность. При повышенных температурах и механических нагрузках МАХфазы подвергаются пластической деформации, однако при комнатных температурах они подвержены хрупкому разрушению, подобно керамике [4]. Существуют различные подходы для улучшения механических свойств материалов на основе МАХ-фазы, такие как упрочнение частицами вторичной фазы, легирование А слоя, армирование металлами и непрерывными волокнами. Одним из наиболее перспективных способов является синтез ламинированных композитов с повышенной вязкостью к разрушению [5]. Целью настоящей работы является повышение прочностных характеристик композитов на основе МАХ фаз при комнатной температуре путем получения новых ламинированных композитов из прекерамической бумаги с фазой Ti₃Al(Si)C₂ и металлической Nb фольги.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использовались прекерамическая бумага с высоким содержанием порошка МАХ фазы Ti₃Al(Si)C₂ и металлическая фольга из ниобия. Подробная информация о методе изготовления прекерамической бумаги представлена в работе [6]. Листы прекерамической бумаги имели следующий состав: 7.3 мас. % целлюлозных волокон, 87 мас. % порошка Ti₃Al_{0.75}Si_{0.25}C₂, 3 мас. % порошка Al₂O₃ и 2,7 мас. % удерживающей добавки. Исходные образцы представляют собой последовательно чередующиеся слои прекерамической бумаги с порошковым наполнителем из МАХ фазы Ti₃Al(Si)C₂ и Nb (чистота 99.95%) фольги. Общее количество слоев составляло 25, внешние слои – прекерамическая бумага. Толщина одного слоя прекерамической бумаги составляла ~ 300 мкм, а металлической фольги ~ 100 мкм.

Синтез ламинированных композитов осуществлялся методом искрового плазменного спекания в вакууме на установке SPS 10-4 (GT Advanced Technologies, США) при температуре 1250 °С и давлении 50 МПа в течение 5 мин. Фазовый состав и кристаллическая структура синтезированных композитов анализировались на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Микроструктуру и элементный состав изготовленных образцов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega3 (Tescan, Чехия), оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа. Оценка твердости по Виккерсу спеченных образцов проводилась на микротвердомере KB 30S (Pruftechnik, Германия) при нагрузке 0,98 Н для слоев Nb и 9,8 Н для слоев Ti₃Al(Si)C₂. Анализ механических свойств в реакционных слоях композитов проводился методом наноиндентирования с использованием NHT-2 (CSM Instruments, Швейцария). Нагрузка составляла 30 мН. Для оценки прочности на изгиб изготовленных композитов были проведены испытания на трехточечный изгиб с использованием разрывной машины Al-7000M (GOTECH, Тайвань). Для механических испытаний были подготовлены прямоугольные бруски размером $18 \times 2 \times 1.7$ мм³. In situ дифракционные измерения проводились были проведены на станции "Прецизионная дифрактометрия II" Института ядерной физики СО РАН на канале № 6 синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3. Экспериментальные образцы были исследованы при длине волны 1,0084 Å в процессе линейного нагрева в вакууме в диапазоне температур 25-1400 °C со скоростью 10 °С/мин с последующей выдержкой в течении 30 мин.

Результаты и их обсуждение

Исходная прекерамическая бумага состоит из кристаллических фаз $Ti_3Al(Si)C_2$ (90 об.%), TiC (7 об.%) и α -Al₂O₃ (3 об.%),

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus

которые соответствуют порошковому наполнителю, и аморфной фазы целлюлозных волокон (рис. 1). После спекания были обнаружены фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC, Nb и небольшое количество Al_2O_3 . Содержание фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ уменьшается наряду с ростом TiC (в керамических слоях), что связано с частичным разложением MAX-фазы в результате спекания и образованием реакционного слоя на границе раздела металл-керамика.



Рис. 1. Дифрактограммы исходной прекерамической бумаги, ниобиевой фольги и ламинированного комозита

На рис. 2 представлены СЭМ изображения слоистой структуры спеченных композитов. Толщина ниобиевых слоев составляла 82±2 мкм, толщина керамических слоев - 95±5 мкм (без реакционного слоя). Анализ карт распределения элементов показывает однородное распределение ниобия в металлических слоях и почти равномерное распределение Ti, Al, Si и C в каждом керамическом слое. Также обнаружено присутствие Fe в керамических слоях, что обусловлено наличием его в исходном порошке наполнителе. Микроструктура керамических слоев представляет собой ламели МАХ-фазы Ti₃Al(Si)C₂ с равномерно распределенными частицами ТіС и Al₂O₃. На границах раздела металл/керамика сформировались реакционные слои толщиной 16.5±1.5 мкм. Они обогащены Al, Si и Nb и имеют столбчатую структуру. Элементный анализ контрастных областей реакционных слоев соединений: TiC, (Ti,Nb)5Si3, Nb2Al, ука-



Рис. 2. СЭМ изображения поперечных шлифов ламинированного композита (а) и реакционного слоя (б) с картами распределения элементов

образование зывает на сложных Nb(Fe,Al)₂, Nb₃Al. Верхний слой состоит в основном из фаз ТіС и (Ті,Nb)5Si3 и образуется в результате распада МАХ-фазы по следующей реакции Ti₃Al(Si)C₂+Nb → (Ti,Nb)5Si3+TiC+Al. Al и Si из керамических слоев диффундируют в Nb, образуя фазы Nb₂Al, Nb(Fe,Al)₂, Nb₃Al и (Ti,Nb)5Si3 (светлые области). Формирование последней наблюдается преимущественно по границам зерен интерметаллической фазы Nb₂Al. По-видимому, это обусловлено низким пределом растворимости Si или Al в фазах Nb-Al и Nb-Si coответственно.

Испытания на трехточечный изгиб показали деформационное поведение композита нехарактерное для хрупких материалов (рис. 3a). По сравнению с композитом на основе Ti₃Al(Si)C₂, композиты Nb/ Ti₃Al(Si)C₂ демонстрируют хрупко-вязкий механизм разрушения при деформации более 1% благодаря своей слоистой структуре с слоями Nb. Образование трещин происходит при нагрузке 250 МПа и деформации 0.2%, при дальнейшей деформации прочность на изгиб увеличивается до 350±20 МПа при деформации

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus

1.5%. Необходимо отметить, что значение прочности меньше, чем у образцов Ti₃Al(Si)C₂ (~520 МПа). Однако, деформация образцов Ti₃Al(Si)C₂ составляет лишь 0,2%, что значительно хуже, чем у ламинированных композитов.

На рис. За показаны две кривые деформации композита Nb/ Ti3Al(Si)C2 (обозначенные как 1 и 2), которые представляют две стадии деформации с общей деформацией 1.6 и 2.3 %, соответственно. Анализ поверхностей разрушения после механических испытаний показывает послойное разрушение, где трещины отклоняются и раздваиваются на границах раздела, а в слоях Nb образуются шейки, связанные с пластической деформацией при растягивающих напряжениях (рис. 3б и 3г). Такое поведение ламинированных композитов можно объяснить относительно хрупкой природой слоев МАХ-фазы и вязкой природой слоев Nb. На рис. Зв показаны результаты измерений микротвердости по сечению композита. Хорошо видно, что значения твердости значительно изменяются от слоя к слою, средняя твердость керамических слоев составляет 13,7 ГПа, металлических слоев - 0,9 ГПа, что хорошо соответствует чистому Nb. Твердость керамического слоя выше, чем для чистой фазы Ti₃Al(Si)C₂, и обусловлена присутствием более твердых фаз ТіС и Al₂O₃.

Дополнительно была проведена оценка структурной стабильности ламинированных композитов при линейном нагреве до 1400 °С в вакууме с последующей выдержкой в течение 60 мин., которые представлены на рис. 4. Анализ дифрактограмм при указанных условиях показал, что значительного изменения фазового состава ламинированного композита не происходит как в процессе нагрева, так и в результате высокотемпературной выдержки. Наблюдается лишь рост интенсивности рефлексов фазы Nb, а также уменьшение ширины на полувысоте, что свидетельствует об отжиге металлической фазы, уменьшении размеров ОКР и снятии внутренних напряжений.



Рис. 3. Кривые напряжение-деформация (а) и распределение твердости (в) для композита Nb/TAC. СЭМ-изображения поверхности разрушения при деформациях 1.6 % (б) и 2.3 % (г)

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus



Рис. 4. Дифрактограммы ламинированного композита при линейном нагреве 25-1400 °C (а) с последующей выдержкой в течение 60 мин (б)

Заключение

Были получены новые ламинированные композиты Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC методом искрового плазменного спекания прекерамической бумаги и металлической фольги. Композиты демонстрируют некатастрофическое разрушение, характеризующееся хрупким разрушением твердых слоев из прекерамической бумаги и вязким механизмом разрушения слоев Nb. Изготовленные композиты Nb/Ti₃Al(Si)C₂-TiC демонстрируют прочность на изгиб ~350 МПа при деформации 1.5%. Механизмы упрочнения связаны с блокированием трещин в основном за счет прогиба, разветвления и частичного отслоения слоя на границах керамика/металл из-за образования более хрупких силицидных и карбидных фаз в реакционном слое. Реакционный слой образуется в результате интердиффузии между металлическими и керамическими слоями и играет важную роль в деформации композита. Ламинированные композиты демонстрируют структурную стабильность при высокотемпературном нагреве до 1400 °C в вакууме с последующей выдержкой в течение 60 мин.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00109).

Библиографические ссылки

- Mathis T.S., Maleski K., Goad A., Sarycheva A., Anayee M., Foucher A.C., Hantanasirisakul K., Shuck C.E., Stach E.A., Gogotsi Y. Modified MAX phase synthesis for environmentally stable and highly conductive Ti3C2 MXene. *ACS Nano* 2021; 15(4): 6420-6429.
- Sun Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews* 2011; 56: 143-166.
- Lyu J., Kashkarov E.B., Travitzky N., Syrtanov M.S., Lider A.M. Sintering of MAX-phase materials by spark plasma and other methods. *Journal of Materials Science* 2021; 56: 1980-2015.
- 4. Radovic M., Barsoum M.W., El-Raghy T., Wiederhorn S.M., Luecke W.E. Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti_3SiC_2 in tension. *Acta Materialia* 2002; 50: 1297-1306.
- Bai Y., Sun M., Cheng L., Fan S. Developing high toughness laminated HfB2-SiC ceramics with ductile Nb interlayer. *Ceramics International* 2019; 45: 20977-20982.
- Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Sedanova E.P., Ivashutenko A.S., Lider A.M., Travitzky N. Fabrication of paper-derived Ti₃SiC₂-based materials by spark plasma sintering. *Advanced Engineering Materials* 2020; 22: 2000136.

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus