

УДК 539.2.669.017.620.19.621.73

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ СПЕЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ – ТИТАНОВЫХ НАНОЛАМИНАТОВ

Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П.

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*  
[fsa@ipms.kiev.ua](mailto:fsa@ipms.kiev.ua), [ep@ipms.kiev.ua](mailto:ep@ipms.kiev.ua)

Методами индентирования, одноосного сжатия, а также растровой электронной микроскопии изучено поведение структуры и механических свойств одно- и двухфазных (in-situ композитов) титановых наноламинатов  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$ , изготовленных методом реакционного спекания, в компактном и пористом состояниях. Установлены закономерности, особенности и механизмы процессов деформации и разрушения этих материалов в интервале температур 20–1300 °С. Определены температурно-деформационные и силовые границы их существования в пластичном состоянии. Выполнен сравнительный анализ механических свойств этих наноламинатов. Показано, что по увеличению прочностных характеристик и сопротивления деформации и ползучести при средних и высоких температурах наноламинаты располагаются в следующей последовательности:  $Ti_3AlC_2$  –  $Ti_4AlN_3$  –  $Ti_3SiC_2$ . Предложено объяснение полученного соотношения высокотемпературных свойств титановых наноламинатов.

На протяжении последних десяти лет идет интенсивное изучение нового класса материалов – поликристаллических наноламинатов, которые представляют собой новый тип твердых тел – машинообрабатываемые материалы, пригодные для использования при высоких температурах [1–10].

Эти вещества представляют собой тройные соединения, которые отвечают формуле  $M_{n+1}AX_n$ , где М – переходный металл, А – элемент IIIA или IVA групп, X – углерод или азот,  $n = 1; 2$  или  $3$  (их называют еще МАХ-соединениями). Они имеют гексагональную кристаллическую решетку. Уникальная отличительная особенность этих материалов состоит в слоистости строения их кристаллической решетки – закономерном расположении слоев атомов М и А элементов (отсюда название – наноламинаты), которые обладают пониженной энергией связи между собой. В результате, под действием приложенной силы они имеют возможность легко скользить относительно друг друга. Поэтому одним из основных механизмов релаксации напряжений, возникающих в наноламинатах при нагружении, является микрорасслоение [1, 2].

В данных соединениях сочетаются лучшие свойства металлов и керамики. Как металлы – они электро- и теплопроводны, легко обрабатываются резанием при комнатной температуре, хорошо противостоят распространению трещин, не чувствительны к термическому удару, пластичны при высоких температурах. Как керамика – они имеют низкую плотность, обладают высокими значениями характеристик упругости, стойки к ползучести, имеют высокую жаростойкость, сохраняют свою прочность до температур, превышающих те, при которых используются жаропрочные материалы на основе металлов, например, никелевые суперсплавы [1, 2].

Среди более 50-ти известных наноламинатов существуют 4 наноламината карбида титана (элементом X является углерод) –  $Ti_2AlC$  (4,11);  $Ti_3AlC_2$  (4,5);  $Ti_3SiC_2$  (4,52);  $Ti_2SC$  (4,62) и 2 наноламината нитрида титана (элементом X является азот) –  $Ti_2AlN$  (4,31);  $Ti_4AlN_3$  (4,76). Они заслуживают внимания с точки зрения малой плотности,

экономичности изготовления и перспективности использования (в скобках указана их плотность, г/см<sup>3</sup>).

Перспективность использования пористых наноламинатов обусловлена тем, что в противовес неизбежному снижению прочностных характеристик, возможно увеличение удельных значений механических свойств и повышение экономической эффективности его изготовления и обработки [7–9].

Высокотемпературная термомеханическая обработка пористых наноламинатов позволяет дополнительно регулировать количество, форму и распределение пор в материале, что расширяет возможности получения заданных значений характеристик прочности, пластичности и разрушения, а также их сочетаний [7–9].

В работах [7–10] показана принципиальная возможность упрочнения спеченного титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  в низко- и высокопористом состоянии путем естественного введения частиц второй фазы TiC (образование *in-situ* композитов  $Ti_3SiC_2/TiC$ ).

Достоинством такого *in-situ* композита является то, что образование карбида титана TiC является обязательным термодинамически обусловленным этапом формирования тройного соединения  $Ti_3SiC_2$  в процессе реакционного спекания порошковой смеси [1–3]. Количество и размер частиц второй фазы TiC регулируются составом и соотношением исходных ингредиентов, а также режимом спекания. Повышение прочности композита  $Ti_3SiC_2/TiC$  происходит, благодаря присутствию частиц высокопрочной фазы TiC в менее прочной матрице  $Ti_3SiC_2$ . Наличие частиц TiC не приводит к значительному снижению высокотемпературной пластичности, т. к. они являются не только дополнительными концентраторами напряжения, но и эффективным препятствием для распространения микротрещин, возникающих при нагружении, они затрудняют достижение микротрещинами критического размера за счет дополнительного межфазного микрорасслоения.

В настоящей работе на трех титановых наноламнатах  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$ , изготовленных методом реакционного спекания порошковых смесей соответствующих двойных соединений  $TiH_2$ , TiC, SiC, TiN и Al, выявлены закономерности, особенности и механизмы деформации и разрушения в интервале температур 20–1300 °C в различных условиях нагружения. Установлены физические основы одновременного повышения характеристик низкотемпературной пластичности, высокотемпературной прочности и сопротивления разрушению.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

**Идентифирование.** Для температурных зависимостей макротвердости рассматриваемых пористых наноламинатов общим признаком является наличие атермического участка, за которым происходит резкий спад твердости: у  $Ti_3SiC_2$  в области 400 °C, у  $Ti_4AlN_3$  – 600 °C и  $Ti_3AlC_2$  – 700 °C (рис. 1, а).

Можно допустить, что более низкий уровень твердости наноламинатов, содержащих в качестве элемента А алюминий ( $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$ ), по сравнению с  $Ti_3SiC_2$ , обусловлен меньшей энергией связи атомов алюминия между собой и со слоями атомов титана, чем у атомов кремния [1, 2]. Кроме того, они имеют более высокую относительную температуру испытания  $T/T_{\text{распада}}$  и, следовательно, более активное протекание деформации по диффузионным механизмам [9].

Увеличение пористости титановых наноламинатов приводит к снижению абсолютных значений высокотемпературной кратковременной твердости, однако, не изменяет относительного соотношения их значений (рис. 1, б).

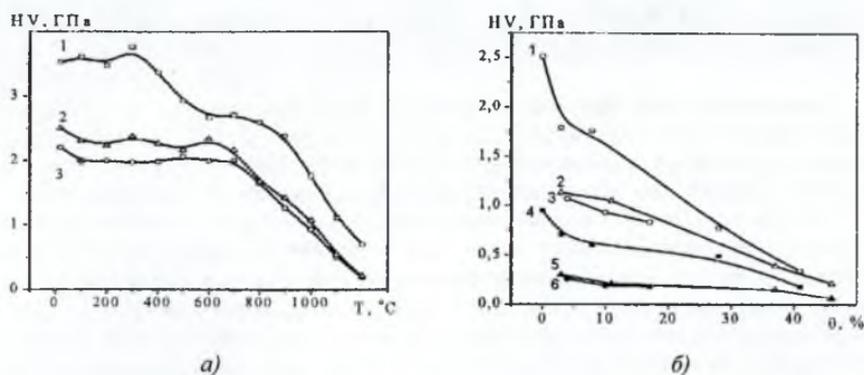


Рис. 1. Зависимости кратковременной твердости ( $P = 10$  Н,  $t = 1$  мин) трех наноламинатов от температуры (а) и пористости (б): 1, 4 –  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ; 2, 5 –  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ ; 3, 6 –  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . 1–3 –  $T = 1000$  °С; 4–6 –  $T = 1200$  °С

Анализ кривых ползучести (увеличение глубины внедрения индентора при выдержке под постоянной нагрузкой) и одновременно происходящее снижение твердости (рис. 2) показали, что для исследуемых наноламинатов при 800 °С величина ползучести одинакова, а при повышении температуры индентирования в пределах 800–1200 °С она немонотонно возрастает. По увеличению склонности к высокотемпературной ползучести при индентировании наноламинаты располагаются в следующей последовательности:  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  –  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  –  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ .

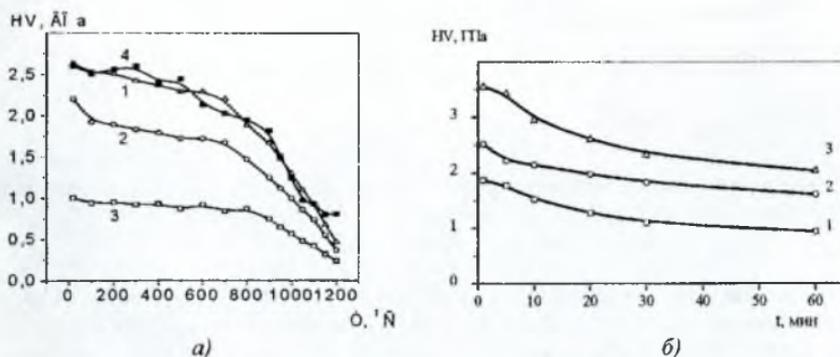


Рис. 2. Зависимость кратковременной твердости ( $P = 10$  Н,  $t = 1$  мин.) титано-кремнистого карбида  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  с различными сочетаниями пористости  $\theta$  и содержания TiC от температуры (а): 1 –  $\theta = 4$  %, TiC = 12 %; 2 –  $\theta = 13$  %, TiC = 15 %; 3 –  $\theta = 31$  %, TiC = 10 %; 4 –  $\theta = 24$  %, TiC = 30 %. Зависимость длительной твердости ( $T = 1100$  °С,  $P = 10$  Н,  $t = 1$ –60 мин.) пористого титано-кремнистого карбида  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  ( $\theta = 10$  %) от содержания TiC, % (б): 1 – 0; 2 – 65; 3 – 80

Особенно резко ползучесть увеличивается при повышении температуры в пределах 1100–1200 °С. Такой эффект может быть связан с интенсификацией одновременно действующих двух типов процессов динамического разупрочнения – внутризеренного

и межзеренного [10]. Увеличение пористости  $\theta$  интенсифицирует процесс ползучести, причем наиболее сильно при  $\theta > 30\%$ .

**Одноосное сжатие. Прочность пористых *in-situ* композитов.** В условиях одноосного сжатия титано-кремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  при 20–1300 °С температурные интервалы проявления термоактивируемых механизмов деформации сдвинуты в область более высоких температур, чем при кратковременном индентировании [6–8].

Наличие пористости в наноламинате  $Ti_3SiC_2$  ниже 10 % (так называемая «закрытая» пористость) приводит к незначительному снижению прочности (предела пропорциональности  $\sigma_{mn}$ ) и незначительному повышению пластичности (деформация до разрушения  $\epsilon$ ) при температуре выше 1100 °С (рис. 3). Понижение критической температуры перехода, при которой за хрупким разрушением появляется остаточная деформация материала, незначительное. В случае наличия пор выше 20 % («открытая» пористость) имеют место резкое снижение прочности и существенное увеличение пластичности; критическая температура перехода снижается до 700–800 °С.

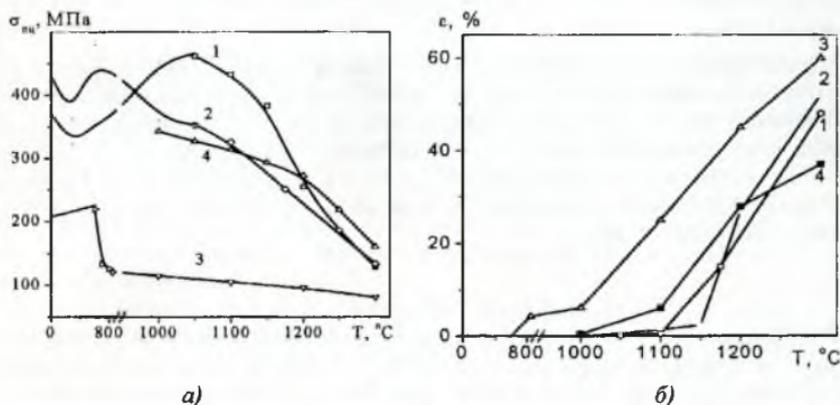


Рис. 3. Температурные зависимости прочности  $\sigma_{mn}$  (а) и пластичности  $\epsilon$  (б) при одноосном сжатии титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  с различной пористостью  $\theta$ : 1 – 3%; 2 – 8%; 3 – 28%; 4 – *in-situ* композит 70  $Ti_3SiC_2$  / 30 TiC,  $\theta = 24\%$

Изучение влияния совокупного наличия пор и частиц карбида титана TiC в титано-кремнистом карбиде  $Ti_3SiC_2$  (*in-situ* пористые композиты) на механические свойства показало следующее. При содержании TiC меньше 20 % (об.) решающим фактором, определяющим прочностные характеристики при сжатии (рис. 3) и индентировании (рис. 2), является пористость: ее увеличение приводит к снижению уровня прочности и повышению пластичности, особенно при высоких температурах. При содержании TiC в количестве 30 % (об.) и наличии открытой пористости  $\theta = 24\%$  уровень прочности при высоких температурах выше, чем у компактного однофазного  $Ti_3SiC_2$ .

Различие в значениях высокотемпературной удельной прочности  $\sigma_{nu}/\rho$  для  $Ti_3SiC_2$  при разных величинах пористости незначительное (рис. 4). При этом высокотемпературная удельная прочность пористого *in-situ* композита 70 $Ti_3SiC_2$ /30TiC ( $\theta = 24\%$ ) существенно выше, чем пористых однофазных материалов, а также компактного материала. Соотношение прочности при одноосном сжатии исследуемых пористых наноламинатов остается таким же, как и при индентировании (рис. 4). При этом преимущество

пористого *in-situ* композита  $70\text{Ti}_3\text{SiC}_2/30\text{TiC}$  ( $\theta=24\%$ ) по сравнению с двумя другими нанолaminaтами по прочности  $\sigma_{\text{м}}/\rho$  и удельной прочности  $\sigma_3/\rho$  остается значительным.

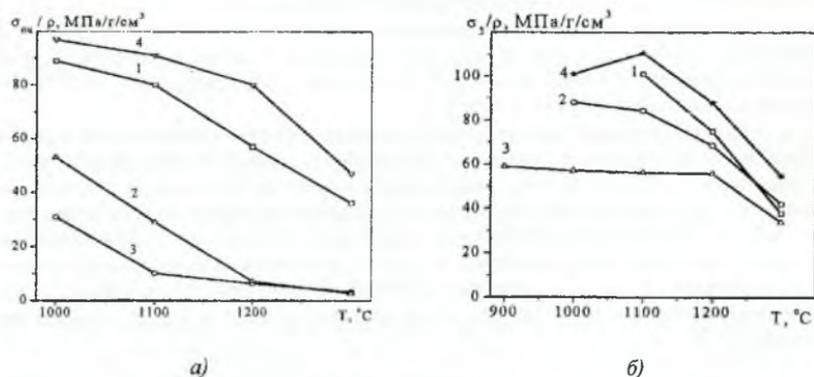


Рис. 4. Температурные зависимости удельной прочности  $\sigma_{\text{м}}/\rho$  нанолaminaтов с пористостью  $\theta = 10\%$  (а): 1 –  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ; 2 –  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ ; 3 –  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ; 4 – *in-situ* композит  $70\text{Ti}_3\text{SiC}_2/30\text{TiC}$ ,  $\theta = 24\%$ ; и удельной прочности  $\sigma_3/\rho$  деформированного ( $\varepsilon = 5\%$ ) титано-кремнистого карбида  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  с различной пористостью (б): 1 – 3%; 2 – 8%; 3 – 28%; 4 – *in-situ* композит  $70\text{Ti}_3\text{SiC}_2/30\text{TiC}$ ,  $\theta = 24\%$

Так же, как и при индентировании, титановые нанолaminaты, содержащие в качестве элемента А алюминий ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  и  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ ), имеют более низкие значения характеристик высокотемпературной прочности, чем соединение  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , содержащее кремний.

**Деформационное упрочнение пористых нанолaminaтов.** Сопоставление эффекта высокотемпературного деформационного упрочнения однофазного  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  и *in-situ* пористого композита  $70\text{Ti}_3\text{SiC}_2/30\text{TiC}$  ( $\theta = 24\%$ ) между собой показало следующее (рис. 4, б).

Высокотемпературная деформация  $\varepsilon = 5\%$  пористых материалов приводит к существенному повышению их прочности. При  $T = 1200\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$  для  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  с пористостью  $\theta = 8\%$  прочность  $\sigma_3$  выше, а для  $\theta = 28\%$  она приближается к таковой для компактного однофазного  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Относительная величина эффекта повышения прочности возрастает с увеличением пористости. Наличие карбида титана  $\text{TiC}$  в пористом  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (*in-situ* композит  $\theta = 24\%$ ,  $\text{TiC} - 30\%$ ) дает еще больший эффект.

Особенно значительно эффект высокотемпературного деформационного упрочнения проявляется на температурной зависимости удельной прочности  $\sigma_3/\rho$  (рис. 4, б). Для материала с  $\theta = 8\%$  значение этой характеристики выше такового для компактного материала уже при температуре  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Величина  $\sigma_3/\rho$  даже для материала с  $\theta = 28\%$  при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  практически такая же, как и для компактного. Удельная прочность композита  $70\text{Ti}_3\text{SiC}_2/30\text{TiC}$  ( $\theta = 24\%$ ) значительно выше, чем для компактного материала при всех высоких температурах.

Таким образом, изучение механических свойств титановых пористых МАХ-соединений (нанолaminaтов)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  и  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  в условиях различных способов

нагружения в интервале температур 20–1300 °С показало, что по возрастанию характеристик твердости и жаропрочности, а также увеличению сопротивления деформации и ползучести они располагаются в следующей последовательности:  $Ti_3AlC_2$  –  $Ti_4AlN_3$  –  $Ti_3SiC_2$ . При низких и средних температурах значения характеристик твердости и прочности наноламинатов, которые в качестве элемента А содержат алюминий ( $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$ ), значительно ниже, чем  $Ti_3SiC_2$ , при высоких температурах (>1000 °С) они практически одинаковы и близки к  $Ti_3SiC_2$ .

С учетом особенностей строения кристаллических решеток изученных титановых наноламинатов предложено объяснение установленных соотношений их высокотемпературных свойств. В соответствии с ним ответственными за более низкие значения механических характеристик наноламинатов, содержащих алюминий, являются два фактора: первый – более низкая энергия связи атомов алюминия между собой и с атомами титана в их кристаллических решетках; второй – более высокая относительная температура испытания  $T/T_{распада}$  (за счет более низкой температуры распада  $T_{распада}$ ), что обеспечивает повышенную активность протекания деформации по диффузионным механизмам.

### Список литературы

1. Barsoum M. W. The  $M_{N+1}AX_N$  Phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates // *Prog. Solid St. Chem.* – 2000. – 28. – P. 201-281.
2. Barsoum M. W., El-Raghy T. and Radovic M.  $Ti_3SiC_2$ : A layered machinable ductile carbide // *Interceram.* – 2000. – 49, No. 4. – P. 226-233.
3. Yong Du, Julius C. Schuster, Hans J. Seifert, and Fritz Aldinger Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2000. – 83, No. 1. – P. 197-203.
4. Li J.F., Pan W., Sato F., and Watanabe R. Mechanical properties of polycrystalline  $Ti_3SiC_2$  at ambient and elevated temperatures // *Acta Mater.* – 2001. – 49. – P. 937-945.
5. Kooi B. J., Poppen R. J., Carvalho N. J. M., et al.  $Ti_3SiC_2$ : A damage tolerant ceramic studied with nano-indentations and transmission electron microscopy // *Acta Mater.* – 2003. – 51. – P. 2859-2872.
6. Бродниковский Н. П., Печковский Э. П., Фирстов С. А. и др. Механическое поведение титано-кремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  в зависимости от структурного состояния и условий деформирования // *Металлофизика и новейшие технологии* – 2003. – 25, № 9. – С. 1179-1200.
7. Firstov S. A. and Pechkovsky E. P. Structure and mechanical properties of sintered compact and porous nanolaminates ( $Ti_3SiC_2$ ) in the temperature range 20-1300 °C // 2004 Powder Metallurgy World Congress, 17-21 Oct. 2004. – Vienna. – 2004. – 4. – P. 725-730.
8. Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Фирстов С.А. и др. Микро- и макроиндентирование титано-кремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  // *Порошк. металлургия*. – 2005. – №3/4. – С. 93-105.
9. Firstov S. A., Pechkovsky E. P., Ivanova I. I., Brodnikovsky N. P., Gorban' V. F., Demidik A. N. High-Temperature Mechanical Properties of Powder Metallurgy Porous Lightweight Titanium Nanolaminates // *High Temperature Materials and Processes.* – 2006. – V. 25, No. 1-2. P. 47-58.
10. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Прочность и пластичность спеченных материалов на основе наноламината  $Ti_3SiC_2$  // *Успехи физики металлов*. – 2006. – 7. – С. 243-281.