

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, 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/см³).

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 в 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).

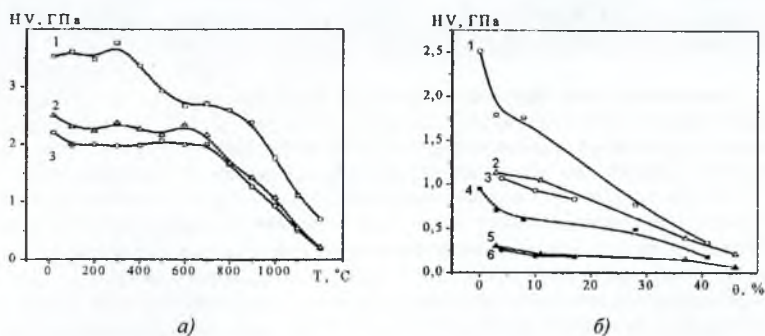


Рис. 1. Зависимости кратковременной твердости ($P = 10$ Н, $t = 1$ мин) трех наноламинатов от температуры (а) и пористости (б): 1, 4 – Ti_3SiC_2 ; 2, 5 – Ti_4AlN_3 ; 3, 6 – Ti_3AlC_2 . 1–3 – $T = 1000$ °С; 4–6 – $T = 1200$ °С

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: Ti_3SiC_2 – Ti_4AlN_3 – Ti_3AlC_2 .

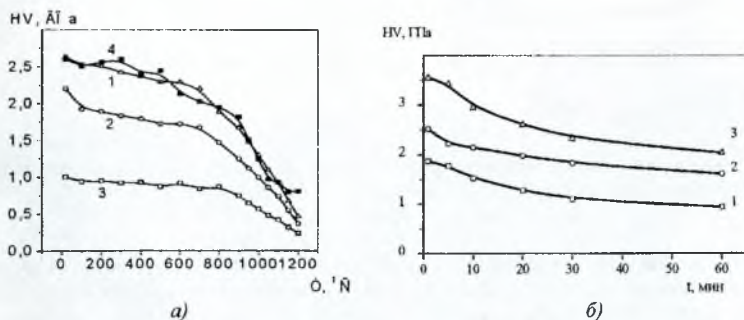


Рис. 2. Зависимость кратковременной твердости ($P = 10$ Н, $t = 1$ мин.) титано-кремнистого карбида Ti_3SiC_2 с различными сочетаниями пористости θ и содержания TiC от температуры (а): 1 – $\theta = 4$ %, TiC = 12 %; 2 – $\theta = 13$ %, TiC = 15 %; 3 – $\theta = 31$ %, TiC = 10 %; 4 – $\theta = 24$ %, TiC = 30 %. Зависимость длительной твердости ($T = 1100$ °С, $P = 10$ Н, $t = 1$ –60 мин.) пористого титано-кремнистого карбида Ti_3SiC_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 θ 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 σ_{mn}) и незначительному повышению пластичности (деформация до разрушения ϵ) 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.

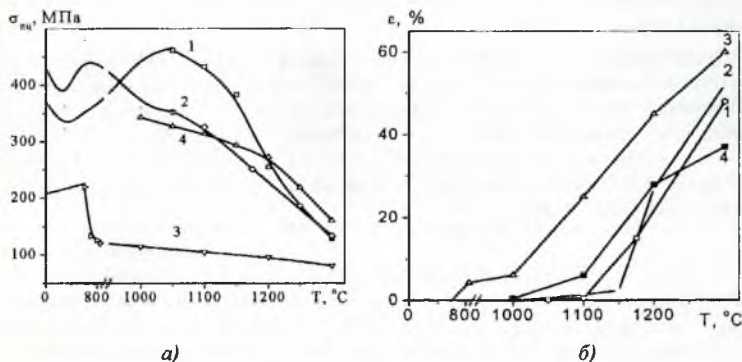


Рис. 3. Температурные зависимости прочности σ_{mn} (а) и пластичности ϵ (б) при одноосном сжатии титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 с различной пористостью θ : 1 – 3%; 2 – 8%; 3 – 28%; 4 – *in-situ* композит 70 Ti_3SiC_2 / 30 TiC, $\theta = 24\%$

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 σ_{nu}/ρ 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 наноламинатами по прочности $\sigma_{\text{пл}}/\rho$ и удельной прочности σ_3/ρ остается значительным.

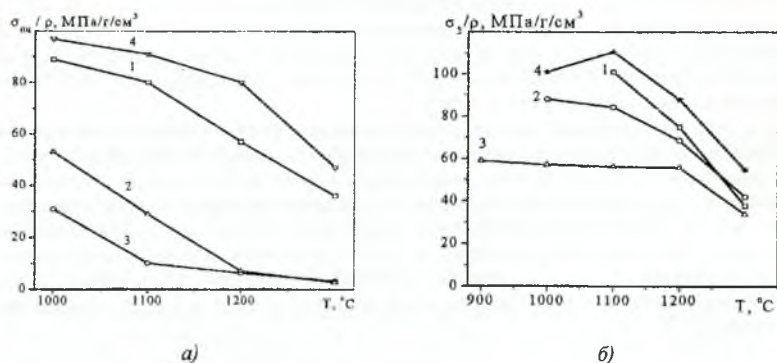


Рис. 4. Температурные зависимости удельной прочности $\sigma_{\text{пл}}/\rho$ наноламинатов с пористостью $\theta = 10\%$ (а): 1 – Ti_3SiC_2 ; 2 – Ti_4AlN_3 ; 3 – Ti_3AlC_2 ; 4 – *in-situ* композит $70\text{Ti}_3\text{SiC}_2/30\text{TiC}$, $\theta = 24\%$; и удельной прочности σ_3/ρ деформированного ($\varepsilon = 5\%$) титано-кремнистого карбида Ti_3SiC_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 наноламинаты, содержащие в качестве элемента *A* алюминий (Ti_3AlC_2 и Ti_4AlN_3), имеют более низкие значения характеристик высокотемпературной прочности, чем соединение Ti_3SiC_2 , содержащее кремний.

Деформационное упрочнение пористых наноламинатов. Сопоставление эффекта высокотемпературного деформационного упрочнения однофазного Ti_3SiC_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 Ti_3SiC_2 с пористостью $\theta = 8\%$ прочность σ_3 выше, а для $\theta = 28\%$ она приближается к таковой для компактного однофазного Ti_3SiC_2 . Относительная величина эффекта повышения прочности возрастает с увеличением пористости. Наличие карбида титана TiC в пористом Ti_3SiC_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 σ_3/ρ (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 σ_3/ρ 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 (наноламинатов) Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и Ti_4AlN_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.