

## Влияние состава и пористости спеченных титановых наноламинатов на механические свойства при высоких температурах

С. А. Фирстов, Э. П. Печковский, И. И. Иванова, Н. П. Бродниковский, В. Ф. Горбань, А. Н. Демидик

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина

*Методами микро- и макроиндентирования, 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 состоянии. Установлены закономерности, особенности и механизмы процессов деформации и разрушения каждого материала в интервале температур 20...1300°C. Определены температурно-деформационные и силовые границы их существования в пластичном состоянии. Выполнен сравнительный анализ механических свойств 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 их высокотемпературных свойств. Показано, что в результате предварительной деформации пористого материала на  $\varepsilon = 4...8\%$  может значительно повыситься его удельная высокотемпературная прочность, вплоть до превышения ее значений по сравнению с компактным материалом.*

**Ключевые слова:** спеченные титановые наноламинаты, пористость, прочность при сжатии, индентирование, энергия связи между атомами, относительная температура испытания.

### Обозначения

- $\theta$  – пористость материала
- $H_A$  – микротвердость по Мейеру
- $HV$  – макротвердость по Виккерсу
- $\Delta HV_{отн}$  – относительное снижение высокотемпературной макротвердости при выдержке под нагрузкой  $P = 10$  Н в течение  $t = 60$  мин
- $\Delta HV_{отн}^{-1}$  – мера жаропрочности при высокотемпературном макроиндентировании
- $\Delta h$  – ползучесть при микроиндентировании при комнатной температуре (глубина внедрения индентора)
- $h_c$  – ползучесть при высокотемпературном макроиндентировании (глубина внедрения индентора)
- $\sigma_{шц}$  – предел пропорциональности при одноосном сжатии
- $\sigma_{шц}/\rho$  – удельная прочность при одноосном сжатии
- $\sigma_5$  – прочность при одноосном сжатии при деформации  $\varepsilon = 5\%$
- $\sigma_5/\rho$  – удельная прочность при одноосном сжатии при деформации  $\varepsilon = 5\%$

$(\sigma_5/\rho_{\text{пор}})/(\sigma_5/\rho_{\text{комп}})$  – относительная удельная прочность пористого материала по сравнению с таковой компактного при одноосном сжатии при деформации  $\varepsilon = 5\%$

**Введение.** Одними из наиболее перспективных конструкционных материалов, в которых сочетаются низкая плотность, низкотемпературная технологичность и высокие показатели жаропрочности и жаростойкости, являются материалы на основе титана. В последнее время привлекают к себе внимание материалы нового класса – наноламинаты (их еще называют МАХ-соединения) [1–8]. Это – тройные соединения, которые отвечают формуле  $M_{n+1}AX_n$ , где  $M$  – переходный металл;  $A$  – элемент IIIA или IVA группы периодической системы элементов;  $X$  – углерод или азот (или оба);  $n = 1, 2$  или  $3$ . Существенная отличительная особенность этих материалов заключается в слоистом строении их гексагональных кристаллических решеток, в которых слои атомов элементов  $M$  и  $A$  чередуются в определенной последовательности. Атомы углерода (или азота) располагаются в октаэдрических порах между атомами титана.

Среди известных более 50 наноламинатов существуют четыре тройных карбида титана:  $Ti_2AlC$  (4,11);  $Ti_3AlC_2$  (4,5);  $Ti_3SiC_2$  (4,52);  $Ti_2SC$  (4,62) и два тройных нитрида титана:  $Ti_2AlN$  (4,31);  $Ti_4AlN_3$  (4,76), которые заслуживают внимания с точки зрения малой плотности (указана в скобках,  $г/см^3$ ), экономичности изготовления и перспективности использования.

Выполненный на основе известных данных [1, 2] анализ строения кристаллических решеток титановых наноламинатов  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$  показал, что для них характерны четыре особенности, которые способны оказывать влияние на их механические свойства:

повышенные значения отношения осей  $c/a$ : для  $Ti_3SiC_2$  имеем  $c/a = 5,76$ , для  $Ti_3AlC_2$  –  $6,04$ , для  $Ti_4AlN_3$  –  $7,82$ . Это приводит к тому, что в этих материалах дислокации способны перемещаться только в базисных плоскостях даже при высоких температурах; материалы обладают сильно выраженной анизотропией механических характеристик и повышенной чувствительностью к скорости нагружения;

присутствие слоев атомов элемента  $A$  приводит к увеличению расстояния между атомами (по сравнению с теми, которые имеют “чистые” элементы или их двойные соединения) внутри слоя и соседних слоев атомов титана. В результате снижается энергия связи между слоями разнородных атомов по сравнению с таковой между слоями атомов титана;

наличие “металлической” компоненты сил связи между атомами обуславливает возможность образования и перемещения дислокаций даже при комнатной температуре, т.е. она контролирует характеристики пластичности наноламинатов, которые могут также иметь ионный и ковалентный типы сил связи между атомами;

состав соединения. Анализ диаграмм состояния соответствующих двойных и тройных систем показал, что состав соединения определяет температуру начала его распада, происходящего по перитектической реакции [1, 2], которая, в свою очередь, контролируется температурой плавления элемента  $A$  [9–11]. Для  $Ti_3SiC_2$  температура распада  $T_p = 2300^\circ\text{C}$ ; для соеди-

нений  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$  значения температуры распада не известны, однако, судя по значительной разнице в температуре плавления алюминия ( $660^\circ C$ ) и кремния ( $1400^\circ C$ ), они должны быть значительно ниже. В связи с этим одинаковая абсолютная температура испытания  $T$  для этих материалов будет более высокой относительно температуры распада ( $T/T_p$ ) соответствующего соединения, содержащего алюминий.

Особенности строения кристаллических решеток наноламинатов обуславливают уникальное сочетание их химических, физических и механических свойств [1].

Практически все известные работы посвящены исследованию полученных путем горячего прессования материалов в компактном состоянии. Однако представляет интерес возможность их использования в пористом состоянии [12]. Пористость является дополнительным фактором, позволяющим в широких пределах регулировать соотношения характеристик прочности, пластичности и разрушения исследуемых соединений по сравнению с таковыми для однофазного компактного состояния. В противовес неизбежному снижению абсолютных значений прочности пористых наноламинатов, во-первых, можно ожидать увеличения удельных механических характеристик. Во-вторых, снижение прочности можно компенсировать путем деформационного упрочнения. Кроме того, значительным резервом повышения прочности пористых наноламинатов является создание двухфазных *in-situ* композиционных материалов, в которых второй фазой есть карбид титана  $TiC$ , обязательно образующийся в процессе многоступенчатой реакции синтеза тройных титановых карбидов-наноламинатов [1, 2].

Цель настоящей работы – установить особенности механического поведения при высоких температурах пористых титановых наноламинатов  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$ , изготовленных путем реакционного спекания, и сравнить значения механических характеристик между собой и с таковыми компактного материала.

**Материалы и методы их исследования.** Титановые наноламинаты  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$  изготовлены путем реакционного спекания порошковых смесей соответственно  $TiH_2+TiC+SiC$  (или  $Si$ ),  $TiH_2+TiC+Al$  и  $TiH_2+TiN+AlN$  (или  $Al$ ) в вакууме  $10^{-2}$  Па в интервале температур  $1300...1400^\circ C$  в течение одного–четырех часов. Превышение содержания элемента  $A$  ( $Si$  или  $Al$ ) в шихте соответствующих соединений в 1,1–1,4 раза по отношению к стехиометрическому составу обеспечило возможность получения пористых материалов с контролируемыми величиной пористости и количеством карбида титана  $TiC$  (или нитрида титана  $TiN$ ). Диаметр и высота полученных цилиндрических заготовок составляли 10 мм. Размер зерна материала находился в пределах 2–15 мкм. Фазовый состав образцов контролировали методом рентгеновского фазового анализа.

Типичная зеренная структура полученных низкопористых титановых наноламинатов  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$  представлена на рис. 1. Как показали фрактографические исследования, поры располагаются в виде тонких прослоек между небольшими несросшимися участками поверхностей соседних зерен. С увеличением пористости поры укрупняются, соединяются между собой и образуют полости.

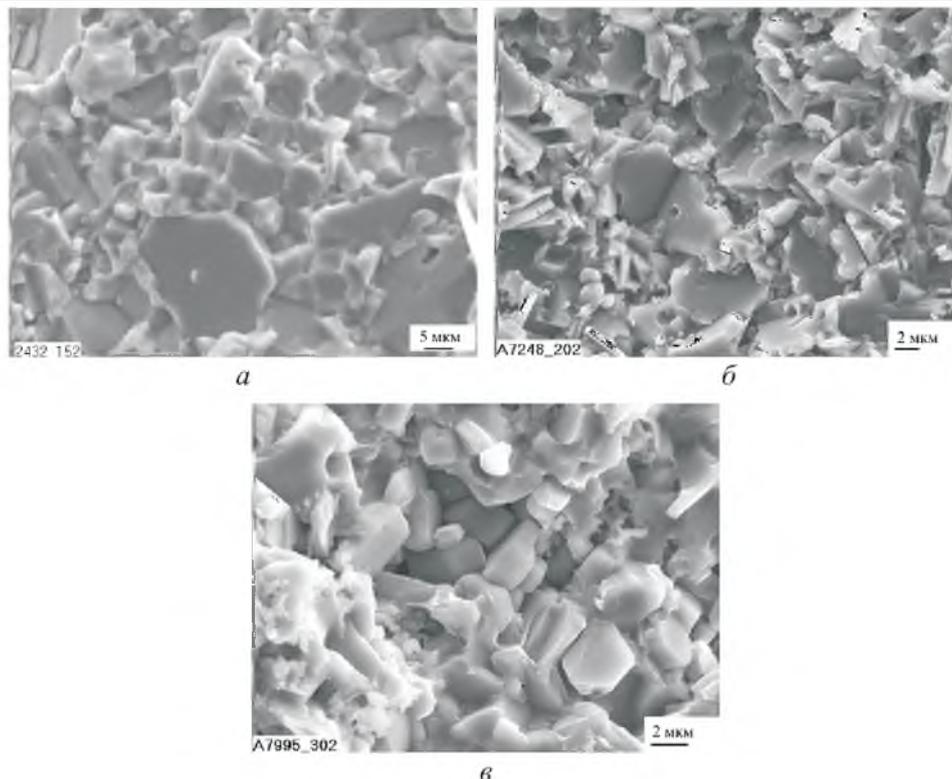


Рис. 1. Поверхность разрушения низкопористых титановых наноламинатов  $Ti_3SiC_2$  (а),  $Ti_3AlC_2$  (б),  $Ti_4AlN_3$  (в) после одноосного сжатия при комнатной температуре.

Микроиндентирование (максимальная нагрузка не превышала 1 Н) выполняли с помощью трехгранной алмазной пирамиды Берковича при комнатной температуре с автоматической записью диаграмм нагружения, выдержки и разгрузки. Точность определения глубины внедрения  $h$  индентора при нагружении и выдержке составляла  $\pm 2,5$  нм. Микротвердость определяли как работу по вытеснению единицы объема материала [13]:  $H_A = 0,125A/h^3$ , где  $A$  – полная работа нагружения, г·мкм (соответствует глубине внедрения  $h$  при максимальной нагрузке и определяется как площадь под диаграммой нагружения  $P-h$ );  $H_A$  – твердость по Мейеру, ГПа.

Макроиндентирование (нагрузка составляла 10 Н) выполняли с использованием четырехгранной пирамиды Виккерса в интервале температур 20...1200°C в вакууме. Нагружение производили вручную, выдержка под нагрузкой составляла 1 мин при кратковременном испытании и 1–60 мин – при длительном. Для расчета характеристик индентирования использовали размеры восстановленных отпечатков. Твердость определяли по формуле  $HV = 1,854 \cdot 10^{-2} P/d^2$ , где  $P = 1$  кг;  $d$  – средняя длина диагонали отпечатка, мм;  $HV$  – твердость по Виккерсу, ГПа.

Одноосное сжатие образцов ( $d = 5$  мм,  $h = 8$  мм) проводили в вакууме в интервале температур 20...1300°C со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Нагружение образца сопровождалось автоматической записью диаграммы

деформации. При анализе изменения прочности материала использовали величину предела пропорциональности  $\sigma_{\text{пл}}$ . Для уменьшения силы трения между опорами и образцом торцы последнего покрывали нитридом бора.

Структурные исследования проводили методом растровой электронной микроскопии.

**Результаты и их обсуждение. Микроинdentирование низкопористых наноламинатов.** Известно [14], что благодаря инdentированию в материале создается наиболее “мягкая” (коэффициент мягкости  $\alpha \approx 3$ ) схема напряженного состояния, которая действует в условиях, приближающихся к трехосному сжатию, что обеспечивает проявление пластичности материала в наибольшей мере. Это позволяет использовать инdentирование для оценки как прочностных, так и пластических характеристик материалов в тех температурных интервалах, где происходит хрупкое разрушение при других видах испытания [15].

Результаты микроинdentирования наноламинатов при комнатной температуре (табл. 1) показали, что титанокремнистый карбид  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  имеет наибольшие значения микротвердости  $H_A$ , поскольку, как установлено в [1, 2], в его кристаллической решетке расстояние между слоями атомов кремния и титана меньше, чем расстояние между слоями атомов алюминия и титана в  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  и  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ . Кроме того, энергия сил связи между атомами кремния в пределах слоя более высокая, чем между атомами алюминия.

Т а б л и ц а 1

Механические свойства низкопористых титановых наноламинатов  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  и  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  при микроинdentировании ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ Н}$ )

| Материал                  | $H_A$ , ГПа | $K_A$ | $\Delta h$ , нм<br>( $P = 1 \text{ Н}$ , $t = 20 \text{ с}$ ) |
|---------------------------|-------------|-------|---|
| $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ | 6,5         | 0,83  | 73  |
| $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ | 5,2         | 0,81  | 45  |
| $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ | 5,7         | 0,83  | 55  |

Из данных табл. 1 видно, что в таком же порядке располагаются наноламинаты и по величине характеристики ползучести при микроинdentировании  $\Delta h$  – глубине внедрения инdentора при выдержке под постоянной нагрузкой в течение фиксированного времени. Это связано, вероятно, с накоплением упругой деформации в процессе предшествующего нагружения и ее частичным переходом в остаточную при последующей выдержке под нагрузкой. Величина накопленной упругой деформации будет тем больше, чем больше значение нормального модуля упругости; для  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  оно наибольшее, для  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  – наименьшее [1].

Характеристика пластичности (коэффициент пластичности  $K_A$ ) практически одинакова для всех исследуемых наноламинатов (табл. 1). Исходя из способа определения этой характеристики с использованием полученных ее значений при всех видах деформации материала [16] можно отметить, что она отражает влияние нескольких факторов (упругой деформации, пластической деформации и возможного разрушения под инdentором). Эти факто-

ры в разной мере проявляются в материале, и каждое значение  $K_A$  – это суперпозиция их влияния. Их действие, различное в конкретном материале, в совокупности дает практически одинаковое значение характеристики пластичности  $K_A$ .

**Кратковременное макроинденитрование.** 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  $400^\circ C$ , у  $Ti_4AlN_3$  –  $600^\circ C$  и  $Ti_3AlC_2$  –  $700^\circ C$  (рис. 2,а). Как видно, обладая практически одинаковым характером температурной зависимости твердости, ее уровень для данных материалов значительно отличается.

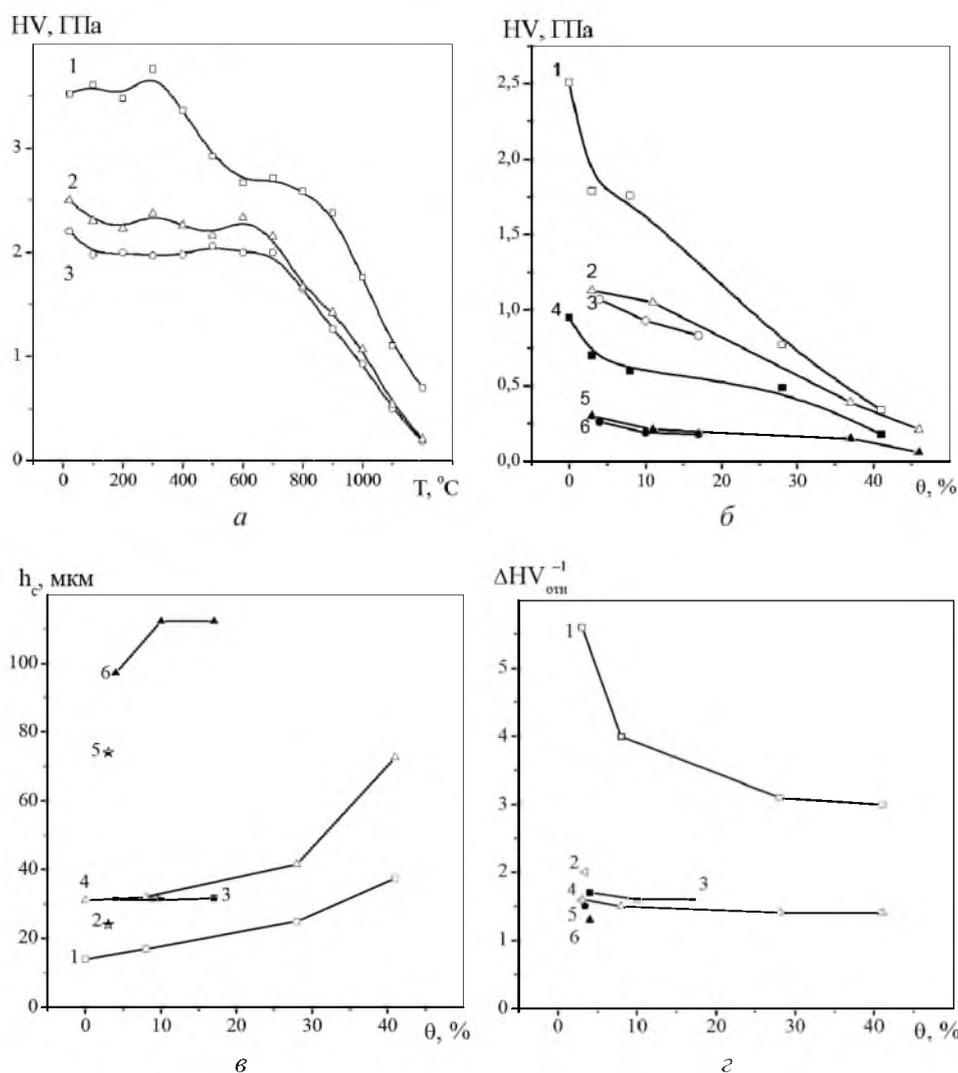


Рис. 2. Зависимости кратковременной твердости ( $P = 10$  Н,  $t = 1$  мин) от температуры (а) и пористости (б), а также ползучести при инденитровании (в) и меры жаропрочности (г) ( $P = 10$  Н,  $t = 60$  мин) от пористости для  $Ti_3SiC_2$  (1, 4);  $Ti_4AlN_3$  (2, 5) и  $Ti_3AlC_2$  (3, 6): 1–3 –  $T = 1000^\circ C$ ; 4–6 –  $T = 1200^\circ C$ .

Можно допустить, что более низкий уровень твердости наноламинатов, содержащих в качестве элемента  $A$  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 атомов кремния [1, 2]. Кроме того, они имеют более высокую относительную температуру испытания  $T/T_p$  и, следовательно, более активное протекание деформации по диффузионным механизмам. Особенно четко это проявляется при сопоставлении кривых твердости для  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_3AlC_2$ , а также трех кривых при высоких температурах, когда температурные зависимости наноламинатов, содержащих алюминий, практически совпадают, располагаясь значительно ниже таковой  $Ti_3SiC_2$  (рис. 2,а).

Увеличение пористости титановых наноламинатов приводит к уменьшению абсолютных значений высокотемпературной кратковременной твердости, однако не изменяет их относительного соотношения (рис. 2,б).

**Длительное макроиндентирование.** Построены и проанализированы первичные кривые высокотемпературной ползучести  $h_c(t)$  пористых наноламинатов – зависимости размера отпечатка (диагонали  $d$ , значения которой пересчитаны в глубину внедрения  $h$  индентора) от времени, т.е. изучена кинетика внедрения индентора в материал при  $P = 10$  Н. Одновременно происходящее снижение твердости (как результат увеличения размеров отпечатка) использовалось для анализа протекания процессов релаксации напряжений в материале, свидетельствующей об уменьшении уровня упругой деформации, увеличении пластической деформации и возможном протекании разрушения.

Анализ кривых ползучести показал, что для исследуемых наноламинатов при  $800^\circ\text{C}$  величина  $h_c$  одинакова, при повышении температуры индентирования в пределах  $800...1200^\circ\text{C}$  она немонотонно возрастает. По увеличению склонности к высокотемпературной ползучести при индентировании  $h_c$  наноламинаты располагаются в следующей последовательности:  $Ti_3SiC_2$ – $Ti_4AlN_3$ – $Ti_3AlC_2$  (рис. 2,в). Такую закономерность можно объяснить в первую очередь тем, что при переходе от соединения  $Ti_3SiC_2$  к  $Ti_3AlC_2$  происходит рост относительной температуры испытания  $T/T_p$  и, следовательно, термической активации диффузионных процессов деформации.

Особенно резко ползучесть увеличивается при повышении температуры в пределах  $1100...1200^\circ\text{C}$ . Ранее [3] указывалось, что такой эффект может быть связан с интенсификацией одновременно действующих двух процессов динамического разупрочнения: внутриверного и межзеренного. При высокотемпературном механическом нагружении наноламинатов происходит снижение интегральной плотности дислокаций в результате их аннигиляции в границах образующихся дислокационных ячеек и “свала” в непрерывно образующиеся микротрещины. Соответственно уменьшается величина упругой деформации и увеличивается остаточная деформация материала, т.е. ползучесть при индентировании  $h_c$ . Увеличение пористости  $\theta$  интенсифицирует процесс ползучести (рис. 2,г), причем наиболее сильно при  $\theta > 30\%$ .

Величина эффекта относительного снижения твердости  $\Delta H$  при выдержке под нагрузкой  $P = 10$  Н в течение 60 мин для каждого материала в

интервале температур 800...1200°C представлена в табл. 2. Видно, что наибольшее снижение твердости наблюдается для  $Ti_3AlC_2$ , наименьшее – для  $Ti_3SiC_2$ , что соответствует соотношению их ползучести (рис. 2,в).

Т а б л и ц а 2

Высокотемпературная кратковременная и длительная твердость  $HV$ , а также мера жаропрочности  $\Delta H_{отн}^{-1}$  низкопористых титановых наноламинатов  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$

| Материал    | $T, ^\circ C$ , равная                  |                |                       |   |                |                       |   |                |                       |
|-------------|---|----------------|-----------------------|---|----------------|-----------------------|---|----------------|-----------------------|
|             | 800                                     |                |                       | 1000                                    |                |                       | 1200                                    |                |                       |
|             | $HV$ ,<br>ГПа                           | $\Delta H$ , % | $\Delta H_{отн}^{-1}$ | $HV$ ,<br>ГПа                           | $\Delta H$ , % | $\Delta H_{отн}^{-1}$ | $HV$ ,<br>ГПа                           | $\Delta H$ , % | $\Delta H_{отн}^{-1}$ |
| $Ti_3SiC_2$ | $\overline{3,70}$<br>$\underline{3,40}$ | 8              | 12,5                  | $\overline{2,40}$<br>$\underline{1,97}$ | 18             | 5,6                   | $\overline{1,40}$<br>$\underline{0,39}$ | 71             | 1,4                   |
| $Ti_3AlC_2$ | $\overline{2,31}$<br>$\underline{1,92}$ | 17             | 5,9                   | $\overline{1,13}$<br>$\underline{0,37}$ | 67             | 1,5                   | $\overline{0,17}$<br>$\underline{0,05}$ | 71             | 1,4                   |
| $Ti_4AlN_3$ | $\overline{2,60}$<br>$\underline{2,26}$ | 13             | 7,7                   | $\overline{1,35}$<br>$\underline{0,66}$ | 51             | 2,0                   | $\overline{0,26}$<br>$\underline{0,08}$ | 69             | 1,4                   |

**Примечание.** Над чертой приведены данные для высокотемпературной кратковременной ( $t = 1$  мин) твердости, под чертой – для длительной ( $t = 60$  мин).

Если величину  $\Delta H_{отн}^{-1}$ , обратную относительному снижению твердости наноламинатов, принять за меру их жаропрочности при индентировании, то, как следует из данных табл. 2, наиболее жаропрочным в интервале температур от 800 до 1100...1150°C является  $Ti_3SiC_2$ , наименее жаропрочным –  $Ti_3AlC_2$  (рис. 2,з). Уже при температуре несколько выше 800°C жаропрочность последнего начинает интенсивно снижаться. При температуре 1200°C значения жаропрочности у всех наноламинатов довольно низкие. Такого уровня жаропрочности достигают наноламинаты, содержащие алюминий, уже при температуре чуть выше 1000°C.

С увеличением пористости наноламинатов заметно снижается их жаропрочность (рис. 2,з). При 1200°C жаропрочность находится на одном (невысоком) уровне для всего исследуемого интервала пористости.

**Одноосное сжатие. Прочность пористых *in-situ* композитов.** Установлено [3, 12, 16], что в условиях одноосного сжатия титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  при 20...1300°C температурные интервалы проявления термоактивируемых механизмов деформации сдвинуты в область более высоких температур, чем при кратковременном индентировании.

Наличие пористости в наноламине  $Ti_3SiC_2$  ниже 10% (так называемая “закрытая” пористость) приводит к незначительному снижению прочности (предела пропорциональности  $\sigma_{пл}$ ) и незначительному повышению пластичности (деформация до разрушения  $\epsilon$ ) при температуре выше 1100°C (рис. 3,а,б). Однако понижение критической температуры перехода, при которой за хрупким разрушением появляется остаточная деформация материала, оказывается незначительным. В случае наличия пор выше 20%

(“открытая” пористость) наблюдается резкое снижение прочности и существенное увеличение пластичности; критическая температура перехода снижается до 700...800°C (рис. 3,а,б).

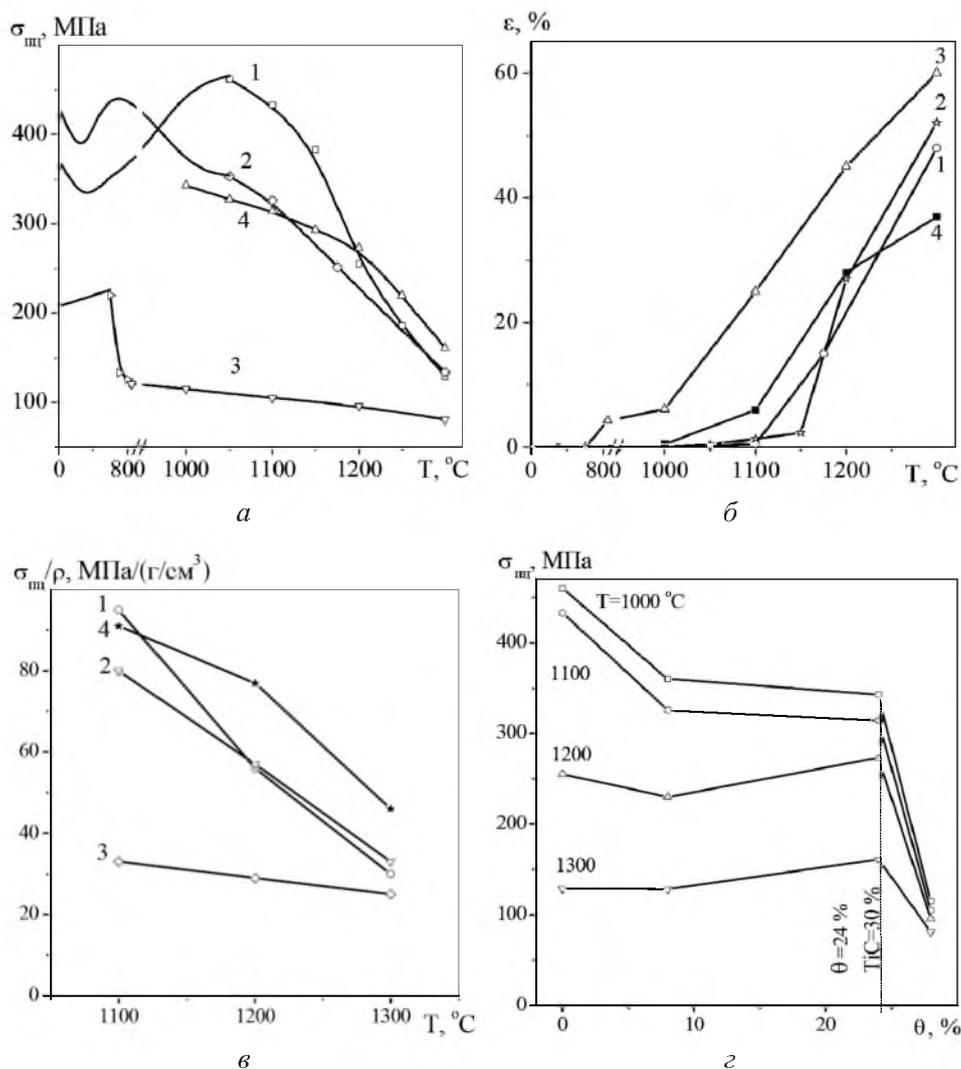


Рис. 3. Температурные зависимости прочности  $\sigma_{\text{м}}$  (а), пластичности  $\epsilon$  (б) и удельной прочности  $\sigma_{\text{м}}/\rho$  (в) при одноосном сжатии титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  с различной пористостью и *in-situ* композита  $70Ti_3SiC_2/30TiC$  ( $\theta = 24\%$ ), а также зависимость прочности  $\sigma_{\text{м}}$  от пористости  $\theta$  (г) при высоких температурах: 1 –  $\theta = 3\%$ ; 2 –  $\theta = 8\%$ ; 3 –  $\theta = 28\%$ ; 4 –  $\theta = 24\%$ , TiC = 30%.

В соответствии с [17] пластифицирующий эффект пористости в наноламинатах объясняется следующим образом. Наличие мостиков-перешейков между зернами пластинчатой формы в высокопористом титанокремнистом карбиде  $Ti_3SiC_2$  является существенной структурной особенностью, которая определяет его поведение от начальных этапов пластической деформации вплоть до разрушения в интервале температур 20...1300°C. Деформация

материала сосредоточивается в первую очередь в этих перешейках, главным образом в тех, площадь поперечного сечения которых наименьшая. Во время нагружения движущиеся дислокации могут выходить на свободную поверхность пор, что исключает создание повышенной концентрации напряжения на границах зерен и последующее их микрорасслоение. Следовательно, в этих местах исчезает необходимость в релаксации напряжения путем энергоемкого процесса расслоения зерен, вследствие чего высокопористый материал приобретает дополнительный запас пластичности.

Изучение влияния совокупного наличия пор и частиц карбида титана TiC в титанокремнистом карбиде  $Ti_3SiC_2$  (*in-situ* пористые композиты) на его механические свойства показало следующее. При содержании TiC меньше 20% (об.) решающим фактором, определяющим прочностные характеристики при сжатии и их температурную зависимость, является пористость: ее увеличение приводит к снижению уровня прочности и повышению пластичности, особенно при высоких температурах (рис. 3,а,б). При содержании TiC в количестве 30% (об.) и наличии открытой пористости  $\theta = 24\%$  уровень прочности при высоких температурах выше такового в компактном однофазном  $Ti_3SiC_2$ .

Различие в значениях высокотемпературной удельной прочности  $\sigma_{\text{пл}}/\rho$  для  $Ti_3SiC_2$  при разной пористости незначительное (рис. 3,в). При этом высокотемпературная удельная прочность пористого *in-situ* композита  $70Ti_3SiC_2/30TiC$  ( $\theta = 24\%$ ) существенно выше, чем пористых однофазных материалов, а также компактного материала (рис. 3,в,г).

Соотношение прочности при одноосном сжатии исследуемых пористых наноламинатов остается таким же, как и при индентировании (рис. 4,а,б). При этом преимущество по прочности  $\sigma_{\text{пл}}$  и удельной прочности  $\sigma_{\text{пл}}/\rho$  пористого *in-situ* композита  $70Ti_3SiC_2/30TiC$  ( $\theta = 24\%$ ) по сравнению с двумя другими наноламинатами остается значительным (рис. 4,в).

Так же, как и при индентировании, титановые наноламинаты, содержащие в качестве элемента А алюминий ( $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$ ), имеют более низкие значения характеристик высокотемпературной прочности, чем соединение  $Ti_3SiC_2$ , содержащее кремний. Это подтверждает высказанное ранее предположение об определяющей роли двух факторов: величины энергии связи атомов элемента А (алюминия) между собой внутри слоев и со слоями атомов элемента М (титана) и относительной температуры испытания  $T/T_p$ .

Промежуточное положение нитрида  $Ti_4AlN_3$  в этом ряду можно объяснить следующим. С одной стороны, из-за наличия слоев атомов алюминия в кристаллической решетке это соединение становится менее прочным по сравнению с титанокремнистым карбидом  $Ti_3SiC_2$ . С другой стороны, благодаря высокой энергии связи слоев атомов азота, содержащихся в кристаллической решетке, со слоями атомов титана прочность нитрида  $Ti_4AlN_3$  больше, чем карбида  $Ti_3AlC_2$ .

**Деформационное упрочнение пористых наноламинатов.** Ранее [3, 12] было показано, что компактный и пористый титанокремнистый карбид  $Ti_3SiC_2$  в условиях одноосного сжатия при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$  претерпевает значительное деформационное упрочнение, которое происходит на протяжении деформации  $\varepsilon = 5...10\%$ , после чего наступает динамическое

разупрочнение. В результате диаграммы деформации  $S - \varepsilon$  этих материалов приобретают вид кривых с максимумом при  $\varepsilon = 5...10\%$ .

В настоящей работе значения эффекта высокотемпературного деформационного упрочнения однофазного  $Ti_3SiC_2$  и *in-situ* пористого композита  $70Ti_3SiC_2/30TiC$  ( $\theta = 24\%$ ) сопоставляются между собой (рис. 4, 5). Видно, что высокотемпературная деформация  $\varepsilon = 5\%$  пористых материалов приводит к существенному повышению их прочности (рис. 3,а,б; 5,а). При  $T = 1200...1300^\circ C$  для  $Ti_3SiC_2$  с пористостью  $\theta = 8\%$  прочность  $\sigma_5$  выше, а с  $\theta = 28\%$  она приближается к таковой 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 с  $\theta = 24\%$ ,  $TiC - 30\%$  (об.)) дает еще больший эффект.

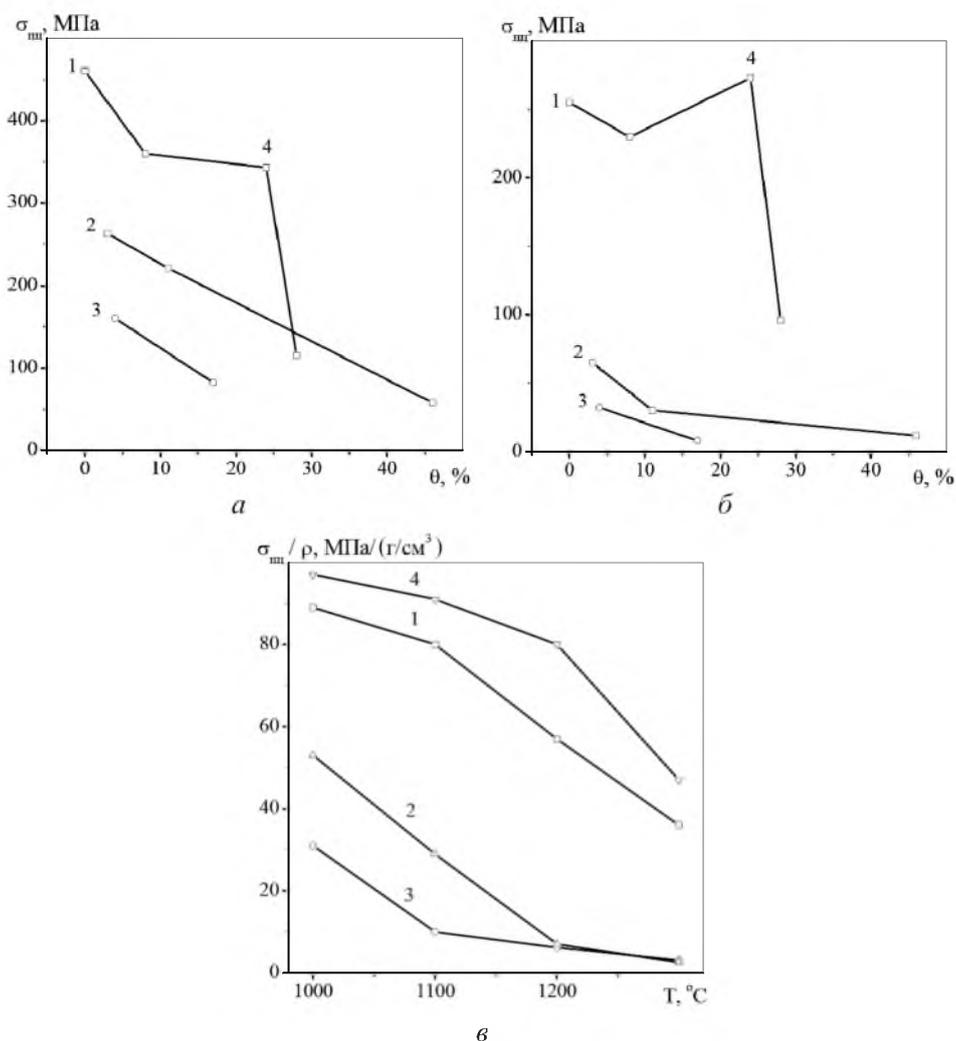


Рис. 4. Зависимости прочности  $\sigma_{\text{мц}}$  от пористости  $\theta$  наноламинатов при одноосном сжатии при  $1000$  (а) и  $1200^\circ C$  (б), а также температурные зависимости удельной прочности  $\sigma_{\text{мц}}/\rho$  наноламинатов с пористостью  $\theta = 10\%$  и *in-situ* композита  $70Ti_3SiC_2/30TiC$  ( $\theta = 24\%$ ) (в): 1 –  $Ti_3SiC_2$ ; 2 –  $Ti_4AlN_3$ ; 3 –  $Ti_3AlC_2$ ; 4 –  $70Ti_3SiC_2/30TiC$ .

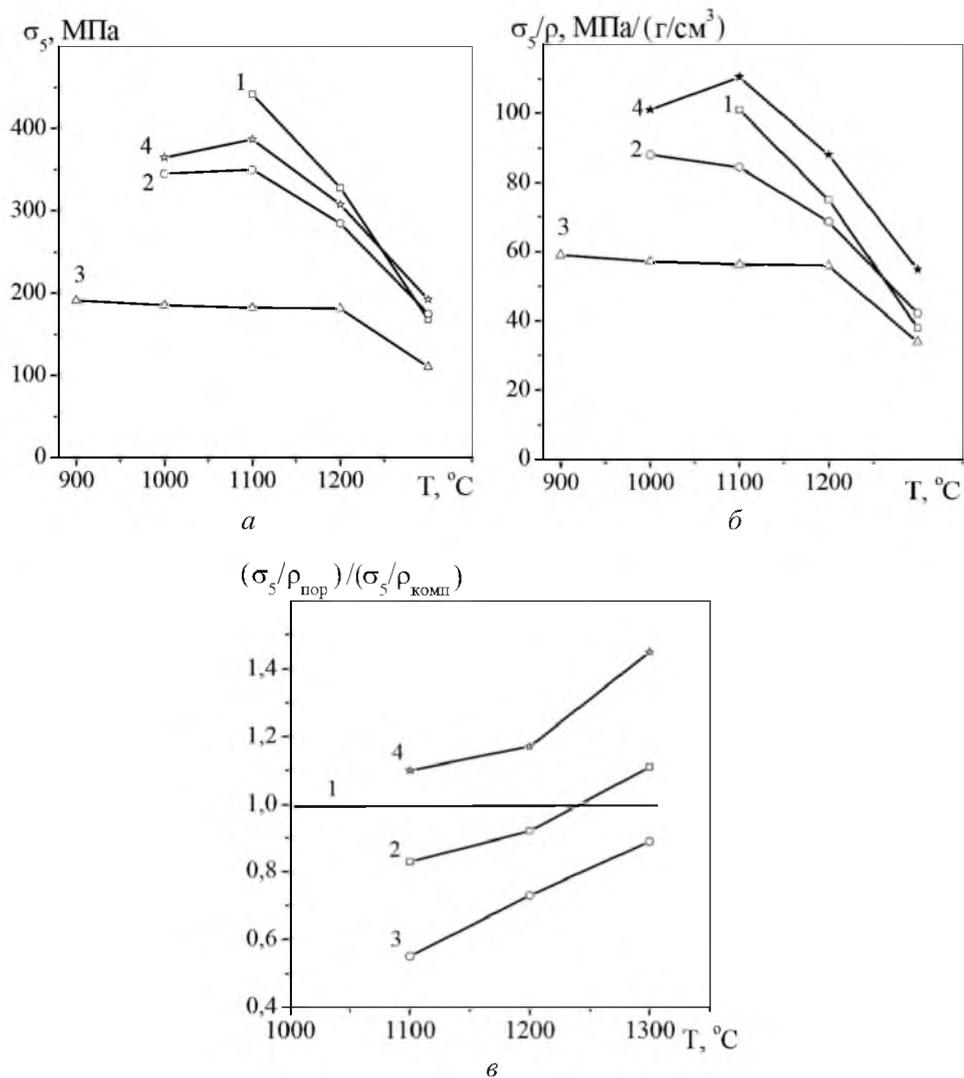


Рис. 5. Температурные зависимости прочности  $\sigma_5$  (а), удельной прочности  $\sigma_5/\rho$  (б) и относительной удельной прочности  $(\sigma_5/\rho_{пор})/(\sigma_5/\rho_{комп})$  (в) деформированного титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  с различной пористостью и пористого *in-situ* композита  $70Ti_3SiC_2/30TiC$  ( $\theta = 24\%$ ),  $\varepsilon = 5\%$ : 1 –  $\theta = 3\%$ ; 2 –  $\theta = 8\%$ ; 3 –  $\theta = 28\%$ ; 4 –  $\theta = 24\%$ ,  $TiC = 30\%$ .

Особенно значительно эффект высокотемпературного деформационного упрочнения проявляется на температурной зависимости удельной прочности  $\sigma_5/\rho$  (рис. 3,б; 5,б,в). Для материала с  $\theta = 8\%$  значение этой характеристики выше такового для компактного материала уже при температуре  $1250^\circ C$ . Для материала с  $\theta = 28\%$  при  $1300^\circ C$  величина  $\sigma_5/\rho$  практически такая же, как и для компактного. Удельная прочность композита *in-situ*  $70Ti_3SiC_2/30TiC$  ( $\theta = 24\%$ ) значительно выше, чем компактного материала, при всех высоких температурах. Это следует из температурной зависимости относительной удельной прочности  $(\sigma_5/\rho_{пор})/(\sigma_5/\rho_{комп})$  (отношение удельной прочности пористого материала к удельной прочности компактного материала) – рис. 5,в.

**Заключение.** Изучение механических свойств титановых пористых МАХ-соединений (наноламинатов)  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$  методами микроиндентирования, а также кратковременного и длительного макроиндентирования в интервале температур 20...1200°C 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 наноламинатов, которые в качестве элемента *A* содержат алюминий ( $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$ ), значительно ниже, чем  $Ti_3SiC_2$ , при высоких (> 1000°C) они практически равны между собой и близки к  $Ti_3SiC_2$ .

При высоких температурах увеличение пористости титановых наноламинатов приводит к снижению абсолютных значений характеристик твердости (кратковременная твердость, ползучесть, жаропрочность), однако не изменяет их относительного положения.

В условиях одноосного сжатия пористого титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  при  $T = 20...1300^\circ C$  наличие пористости меньше 10% приводит при температуре выше 1100°C к незначительному снижению прочности  $\sigma_{\text{пл}}$ , в то время как наличие пористости выше 20% – к ее резкому снижению.

Изучение влияния совокупного наличия пор и частиц карбида титана TiC в титанокремнистом карбиде  $Ti_3SiC_2$  (*in-situ* пористые композиты) показало, что при содержании TiC меньше 20% (об.) решающим фактором, определяющим прочность  $\sigma_{\text{пл}}$  и ее температурную зависимость, является пористость. Увеличение пористости приводит к значительному снижению уровня прочности  $\sigma_{\text{пл}}$ , особенно при высоких температурах. Прочность  $\sigma_{\text{пл}}$  титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  с пористостью  $\theta = 24\%$ , содержащего карбид титана TiC в количестве 30% (об.), при высоких температурах выше, чем компактного материала.

Различие между значениями высокотемпературной удельной прочности  $\sigma_{\text{пл}}/\rho$  титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  с разной пористостью меньше, чем между значениями прочности  $\sigma_{\text{пл}}$ . При этом высокотемпературная удельная прочность  $\sigma_{\text{пл}}/\rho$  пористого композита  $70Ti_3SiC_2/30TiC$  ( $\theta = 24\%$ ) значительно выше таковой однофазного материала как в пористом, так и в компактном состоянии.

Титановые МАХ-соединения, содержащие в качестве элемента *A* алюминий ( $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_4AlN_3$ ), имеют более низкие значения высокотемпературной прочности  $\sigma_{\text{пл}}$  по сравнению с титанокремнистым карбидом  $Ti_3SiC_2$ , содержащим кремний.

Взаимное расположение зависимостей прочности  $\sigma_{\text{пл}}$  от температуры и пористости для изученных пористых наноламинатов  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_4AlN_3$  и  $Ti_3AlC_2$  при одноосном сжатии такое же, как и при индентировании. При этом значения прочности  $\sigma_{\text{пл}}$  и удельной прочности  $\sigma_{\text{пл}}/\rho$  пористого *in-situ* композита  $70Ti_3SiC_2/30TiC$  ( $\theta = 24\%$ ) значительно выше.

Существенный эффект высокотемпературного деформационного упрочнения проявляется на температурной зависимости удельной прочности  $\sigma_5/\rho$ . Для материала с  $\theta = 8\%$  уже при 1250°C значение этой характеристики выше, чем для компактного материала, а для материала с  $\theta = 28\%$  при 1300°C

величина  $\sigma_5/\rho$  такая же, как и для компактного. Удельная прочность  $\sigma_5/\rho$  пористого композита  $70\text{Ti}_3\text{SiC}_2/30\text{TiC}$  ( $\theta = 24\%$ ) значительно выше таковой компактного материала при всех высоких температурах.

Предложено объяснение влияния пористости на характеристики прочности и пластичности титановых наноламинатов и их расположение относительно друг друга. В пористых наноламинатах при высокотемпературном индентировании или сжатии одновременно действуют два процесса динамического разупрочнения (релаксации напряжений): внутризеренный и межзеренный. Внутризеренное разупрочнение обусловлено термоактивируемыми механизмами деформации, которые при высоких температурах обеспечивают снижение интегральной плотности дислокаций в результате их аннигиляции в границах образующейся ячеистой структуры, а также “свала” в микротрещины. При межзеренном разупрочнении релаксация напряжений происходит путем непрерывного образования и распространения межзеренных микротрещин по механизму микрорасслоения. В результате одновременного действия обоих механизмов снижается величина упругой деформации (значит, и напряжения) и возрастает остаточная деформация материала.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда “Державний фонд фундаментальних досліджень України” (договор № Ф7/241-2001).

## Резюме

Методами мікро- і макроіндентування, одноосьового стиску, а також растрової електронної мікроскопії вивчено поведінку структури і механічних властивостей одно- і двофазних (*in-situ* композитів) титанових наноламінітів  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  і  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ , виготовлених шляхом реакційного спікання, у компактному і пористому стані. Установлено закономірності, особливості і механізми процесів деформації і руйнування кожного матеріалу в інтервалі температур 20...1300°C. Визначено температурно-деформаційні і силові межі їхнього існування в пластичному стані. Виконано порівняльний аналіз механічних властивостей наноламінітів. Показано, що за збільшенням характеристик міцності і опору деформації і повзучості при середніх і високих температурах наноламініти розташовуються наступним чином:  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ – $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$ – $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Запропоновано пояснення отриманого співвідношення високотемпературних властивостей титанових наноламінітів. Показано, що внаслідок деформації пористого матеріалу його питома високотемпературна міцність зростає на 4...8% аж до перевищення її значень у порівнянні з компактним матеріалом.

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. Бродниковский Н. П., Печковский Э. П., Фирстов С. А. и др. Механическое поведение титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  в зависимости от структурного состояния и условий деформирования // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – **25**, № 9. – С. 1179 – 1200.
4. 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.
5. Molina-Aldareguia J. M., Emmerlich J., Palmquist J.-P., et al. Kink formation around indents in laminated  $Ti_3SiC_2$  thin films studied in the nanoscale // Scripta Mater. – 2003. – **49**. – P. 155 – 160.
6. 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.
7. Lis J., Pampuch R., Piekarczyk J., and Stobierski L. New ceramics based on  $Ti_3SiC_2$  // Ceramics Int. – 1993. – **19**. – P. 219 – 234.
8. Okano T., Yano T., and Iseki T. Synthesis and mechanical properties of  $Ti_3SiC_2$  ceramic // Trans. Met. Soc. (Japan). – 1993. – **14A**. – P. 597 – 608.
9. Du Yong, Schuster J. C., Seifert H. J., and Aldinger F. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium–silicon–carbon system // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – **83**, No. 1. – P. 197 – 203.
10. Hayes F. H. Titanium–aluminum–carbon system // Ternary Alloys / G. Petzow and G. Effeuberg (Eds.). – 1990. – **3**. – P. 557 – 566.
11. Барабани О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. Кристаллическая структура металлов и сплавов. – Киев: Наук. думка, 1986. – 598 с.
12. 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.
13. Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. – 230 с.
14. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. Т. I, II (3-е изд.). – М.: Машиностроение, 1974. – 472 с.
15. Мильман Ю. В. Новые методики микромеханических испытаний материалов методом локального нагружения жестким индентором // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. – Київ: Наук. думка, 1998. – С. 637 – 656.

16. Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Самелюк А. В., Фирстов С. А. Ползучесть титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  в условиях микроиндентирования при комнатной температуре // Металлофизика и новейшие технологии – 2005. – 27, № 3. – С. 335 – 354.
17. Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Фирстов С. А. и др. Микро- и макроиндентирование титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  // Порошк. металлургия. – 2005. – № 3/4. – С. 93 – 105.

Поступила 14. 06. 2005