

DOI: 10.15593/2224-9877/2015.4.09

УДК 621.762

А.А. Сметкин, Ю.К. Майорова

Научный центр порошкового материаловедения Пермского национального
исследовательского политехнического университета, г. Пермь, Россия

СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ (ОБЗОР)

Обобщены исследования российских и зарубежных ученых по получению и оценке свойств перспективных материалов на основе бескислородной керамики – тернарных соединений, или так называемых МАХ-фаз. Наибольший опыт в получении и изучении тройных карбидов и нитридов накоплен в Дрексельском университете (США) группой исследователей под руководством М. Барсоума. Представлена общая характеристика строения тернарных соединений со слоистой структурой. Слоистые тройные карбиды и нитриды проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Такие материалы обладают малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С. Среди множества МАХ-фаз, синтезированных к настоящему времени, наибольший интерес с точки зрения свойств представляют такие материалы на основе титана, как Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 . Показаны наиболее успешные способы получения указанных материалов: механосинтез, реакционное спекание, горячее прессование, плазменно-искровое спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Дан сравнительный анализ физико-механических свойств и связь структура – свойства для материалов систем $Ti-Al-C$, $Ti-Al-N$ и $Ti-Si-C$. Указывается, что в большинстве случаев структура, обусловленная методами получения тернарных соединений, – это многофазная система. Как правило, такие материалы представляют собой тернарную матрицу с карбидными и/или нитридными включениями, а также интерметаллиды с различной степенью стехиометрии.

Ключевые слова: МАХ-фаза, титан, высокотемпературное окисление, жаростойкость, карбосилицид титана, жаропрочность, авиационное материаловедение, тройные слоистые соединения, карбиды, нитриды, свойства металлов и керамики, перспективные материалы.

A.A. Smetkin, Yu.K. Maiorova

Scientific Center of Powder Material Science,
Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON THE MAX-PHASES (REVIEW)

This review summarizes the studies of russian and foreign scientists on the preparation and evaluation of properties of advanced materials based on oxygen-free ceramics – ternary compounds or the so-called MAX-phases. The most experience in obtaining and study of the ternary carbides and nitrides has been gained in Drexel University (USA) a group of researchers under the leadership of

M. Barsoum. In this article we reviewed a general characteristic of the structure for ternary compounds with a layered structure. Layered ternary carbides and nitrides exhibit a unique combination of properties characteristic of both metals and ceramics. Such materials have low density, high thermal and electrical conductivity, strength, low modulus, excellent corrosion resistance in aggressive liquid media, resistance to high temperature oxidation and thermal shock, and easily machined, has high melting point and are stable enough at temperatures up to 1000 °C. Among the many MAX-phases synthesized to date, the greatest interest from the standpoint of the level of their properties represent such materials based on titanium as Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2 . Shown the most successful ways of obtaining these materials: synthesis, reaction sintering, hot pressing, spark-plasma sintering, self-propagating high-temperature synthesis. A comparative analysis of physical and mechanical properties and the relationship "structure-properties" for materials for Ti–Al–C, Ti–Al–N and Ti–Si–C systems is shown. Indicates that in most cases the structure due to the methods of obtaining ternary compounds, is a multiphase system. Typically, these materials are ternary matrix with carbide and/or nitride inclusions and intermetallic compounds with a different degree of stoichiometry.

Keywords: MAX-phase, titan, high-temperature oxidation, heat resistance, карбосилицид титан, thermal stability, aviation materials science, threefold layered connections, carbides, nitrides, properties of metals and ceramics, perspective materials.

Введение

В последнее время большой практический интерес с точки зрения создания материалов для будущего применения в машиностроении вызывают так называемые МАХ-материалы, получению и свойствам которых посвящено множество публикаций в зарубежной периодике.

МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрией $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3 \dots$), где М – переходный *d*-металл; А – *p*-элемент (например, Si, Ge, Al, S, Sn и др.); Х – углерод или азот (рис. 1).

Слоистые тройные карбиды и нитриды *d*- и *p*-элементов (МАХ-фазы) проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Такие материалы обладают малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С и выше [1].

Общая характеристика МАХ-фаз

МАХ-фазы классифицируют в соответствии со значениями их числа *n*: «211» для M_2AX ($n = 1$), «312» для M_3AX_2 ($n = 2$) и «413» для M_4AX_3 ($n = 3$). МАХ-фазы имеют слоистую гексагональную структуру с пространственной группой с двумя формульными единицами в элементарной ячейке (рис. 2).

Первые сообщения о синтезе МАХ-фаз содержатся в работах Новотного и др. [1], выполненных в 60-х гг. прошлого века. В числе прочих в 1967 г. был синтезирован тройной силикокарбид Ti_3SiC_2 – фаза, ставшая в последующем прототипом всего семейства и наиболее изученная к настоящему времени [1]. Особое внимание на МАХ-фазы, в частности на Ti_3SiC_2 , было обращено после открытия, что силикокарбид титана является аномально мягким материалом в сравнении с TiC , а его твердость характеризуется сильной анизотропией.

1										18								
H	2		M = Переходный элемент первых групп										13	14	15	16	17	He
Li	Be	A = Элемент группы A										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une										

Рис. 1. Периодическая таблица элементов, образующих наноламинаты общего состава [1]

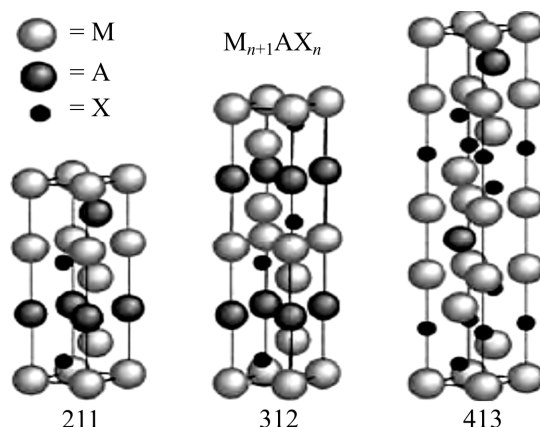


Рис. 2. Кристаллическая структура МАХ-фаз карбидов (нитридов) с переходными металлами (M) со слоями из элементов А из групп IIIA и IVA [1]

Среди множества МАХ-фаз, синтезированных к настоящему времени, наибольший интерес с позиций уровня их свойств представляют МАХ-фазы на основе титана – Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 и особенно Ti_3SiC_2 . Синтез таких соединений проводится, как правило, методами горячего изостатического прессования (ГИП), спеканием в разряде плазмы (ПИС) и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Получение МАХ-фаз

МАХ-фаза Ti_3SiC_2 впервые была синтезирована В. Ещенко и Х. Новотным еще в 1967 г. в Венском университете [2]. В 1972 г. группой ученых из Германии [1] были получены пленки этой фазы CVD-методом из газовой фазы, содержащей хлориды титана, кремния и углерода, и впервые показано, что МАХ-фаза Ti_3SiC_2 является аномально пластичным для обычных карбидов веществом.

Процесс синтеза МАХ-фаз Ti_2AlC , Ti_2AlN , $TiAlC_2$, Ti_3SiC_2 и др. хорошо отработали в Дрексельском университете (США) М. Барсоу и Т. Эль-Рахи с сотрудниками методом горячего изостатического прессования из смеси тонкодисперсных порошков (2...10 мкм) титана, углерода и карбида кремния с соотношением компонентов 3:1:1 и 5:2:1, а также в Институте перспективных технологий (Нагоя, Япония) З.М. Саном, З.Ф. Янгом и Х. Хашимото методом СВС в интервале температур 1200–1700 °С при давлении аргона 50–300 МПа [2]. Авторами работ [1, 2] налажено производство объемных заготовок с низкой пористостью (0,5–2 %); при этом было установлено, что промежуточной фазой при образовании Ti_3SiC_2 во всех случаях являлся силицид Ti_5Si_3 .

Образование МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в ходе СВС происходит поэтапно¹. На первом этапе титан взаимодействует с сажей и алюминием, образуя TiC и жидкую фазу $Ti-Al$. Температура реакции 1700–2000 °С. Далее при охлаждении зёрна TiC растворяются в жидкой фазе $Ti-Al$ с образованием Ti_3AlC_2 . Оптимальные температурные условия, при которых образуется МАХ-фаза, составляют 1350–1500 °С. При дальнейшем охлаждении материала оставшиеся зерна TiC не успевают полно-

¹ Пат. 2479384 Рос. Федерация. Способ получения материалов на основе $Ti-Al-C$ самораспространяющимся высокотемпературным синтезом или реакционным спеканием порошковой металлургией / Бажин П.М., Столин А. М.; заявитель и патентообладатель Ин-т структурн. макрокинетики и проблем материаловедения РАН. – Оpubл. 20.04.2013.

стью раствориться в Ti–Al и образуются фазы Ti_2AlC и TiC. Для системы Ti–Al–C интервал температур 1350–1500 °C выбирают при времени задержки 3–7 с после реакции горения в режиме СВС. При таких значениях времени производят горячее пластическое деформирование синтезированного материала через формующую матрицу с диаметром выходного отверстия 1–20 мм.

В работах [3, 4] показаны способы получения композиционного материала на основе Ti_3SiC_2 методами механосинтеза, горячего прессования и плазменного искрового спекания.

Свойства МАХ-фаз

Физические свойства МАХ-фаз при низких температурах (до 20 °C) были определены в работах [5, 6] и систематизированы в исследовании [1]. В табл. 1 приведены данные о механических свойствах некоторых МАХ-материалов при $t = 20$ °C в сравнении с аналогичными свойствами карбида титана, молибдена и титана. Микроструктура МАХ-материалов, синтезированных методами порошковой металлургии (горячего изостатического прессования, СВС и импульсно-разрядного синтеза), имеет слоистую природу и в зависимости от температуры и времени синтеза может быть тонкодисперсной и крупнокристаллической.

Так, в работе [7] методом импульсно-разрядного синтеза была получена структура, содержащая зерна двух типов – аксиальные и удлиненные (рис. 3, а, б).

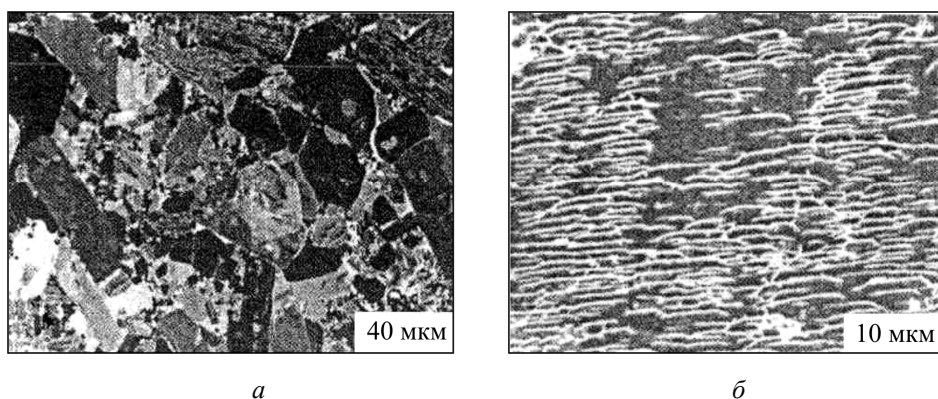


Рис. 3. Зёрна, формируемые в Ti_3SiC_2 методом импульсного разряда (а), и слоистый характер микроструктуры внутри удлиненного зерна (б) [7]

Таблица 1

Механические свойства МАХ-материалов при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]

Вещество	Модуль упругости, ГПа	Модуль сдвига, ГПа	Коэффициент Пуассона	Плотность, г/см ³
Ti ₃ SiC ₂	322 ± 2	133,6 ± 0,8	0,200 ± 0,007	4,52
Ti ₃ AlC ₂	297,5 ± 2	124 ± 2	0,200 ± 0,007	4,20
Ti ₄ AlN ₃	310 ± 2	127 ± 2	0,220 ± 0,007	4,70
TiC	456–500	193 ± 1	0,18 ± 0,01	4,92
α-Ti	116 ± 2	43,6 ± 1	–	4,50
β-Ti	126 ± 2	19 ± 1	–	–
Mo	318 ± 2	122 ± 1	–	–

М. Барсоум и др. [8] исследовали влияние типа микроструктуры Ti₃SiC₂ (тонкодисперсной и крупнокристаллической) на ползучесть при сжатии на воздухе в интервале температур $t = 1100...1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Авторами работы впервые было показано, что при относительно высоких нагрузках и температурах для образцов с тонкодисперсной микроструктурой увеличивается экспонента напряжений. Последнее предполагает изменение механизма деформации от переползания дислокаций к росту субкритических трещин. Удивительно, что образцы с тонкодисперсной микроструктурой оказались более стойкими к деформации и разрушению, чем образцы с крупнокристаллической структурой. Причину этого авторы работы [8] увидели в более высокой склонности крупных зерен к скалыванию и расщеплению. Микротвердость образцов из Ti₃SiC₂ существенно ниже микротвердости, измеренной с поверхности кристаллитов карбидов и силицидов.

Система Ti–Al–N

В работе [9] показана принципиальная возможность получения МАХ-фазы в тройной системе Ti–Al–N в режиме фильтрационного горения. В состав полученного материала, помимо Ti₂AlN, входили фазы TiN, AlN и TiAl₃. Также определены оптимальные условия получения МАХ-фазы с максимальным содержанием в конечных продуктах горения. Наибольшее содержание МАХ-фазы наблюдается в образцах, прошедших предварительную термовакuumную обработку.

Авторами работы [10] методом ГИП в среде аргона ($T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 40\text{ МПа}$, $t = 48\text{ ч}$) из смеси Ti и AlN был синтезирован материал на основе Ti₂AlN, содержащий 10–15 об. % TiN. Практически однофаз-

ный материал с содержанием до 3 мас. % TiN удалось получить методом ПИС ($T = 1450$ °С, $p = 50$ МПа, $t = 5$ мин) [11].

Исследователями в работе [12] синтез Ti_2AlN проводился методом реакционного спекания порошковых смесей, в состав которых входили фазы AlN, Ti и TiN. В результате полученных данных авторами было установлено, что оптимальный состав исходной смеси для максимального выхода целевого продукта Ti_2AlN при реакционном спекании смеси Ti + AlN – 2:1 в мольном соотношении. Определен режим, обеспечивающий выход целевого продукта Ti_2AlN более 98 % – изотермический отжиг в среде аргона при температуре 1300 °С в течение 2 ч.

Система Ti–Al–C

Изучение материалов на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , содержащих включения карбида титана, показало, что с увеличением содержания последнего с 2 до 99 мас. % нанотвердость и модуль Юнга увеличивались от $(2,0 \pm 0,4)$ до $(23,6 \pm 1,2)$ ГПа и от (137 ± 21) до (447 ± 11) ГПа соответственно. Показатель степени в уравнении ползучести для этих образцов находится в пределах от 104 до 140, что свидетельствует о слабой зависимости механических свойств материалов, а следовательно и МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , от скорости деформации [13].

Для образцов, состоящих в основном из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , наблюдается образование широких петель гистерезиса при повторном нагружении/разгрузке индентора. Это указывает на большие потери упругой энергии при циклическом деформировании и, следовательно, на перспективность применения Ti_3AlC_2 в качестве демпфирующего материала.

Микротвердость образца, состоящего на 98 % из Ti_3AlC_2 и синтезированного при атмосферном давлении, при нагрузке 4,9 Н составляла 2,1 ГПа, а его трещиностойкость была высокой (трещины из углов отпечатка отсутствовали даже при нагрузке в 149 Н). Микротвердость и трещиностойкость материала, состоящего из 71 % Ti_3AlC , 6 % Ti_2AlC и 23 % TiC, были равны $(3,0 \pm 0,6)$ ГПа и $(4,3 \pm 1,4)$ МПа·м^{1/2} соответственно [13].

В последнее время интерес исследователей вызывает получение многокомпонентных катодов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [14–17]. В СамГТУ разработана технология получения многокомпонентных СВС-прессованных катодов для вакуумно-дуговых испарителей [16]. Разработанный технологический процесс позволяет в одну стадию получать заготовку для катода, кото-

рая в дальнейшем требует только операции шлифования. Более подробно процесс получения СВС-катодов описан в работе [17]. С помощью этой технологии были синтезированы катоды с рабочим слоем системы Ti–Al–C следующих расчетных составов: TiC_{0,5} – 20 % Al, TiC_{0,5} – 25 % Al, TiC_{0,5} – 30 % Al. В связи с этим представляло интерес изучение фазового состава и структуры полученных СВС-катодов системы Ti–Al–C.

Рентгенофазовый анализ показал, что во всех катодах системы Ti–Al–C в виде основной фазы присутствует Ti₃AlC₂. Фаза Ti₃AlC₂ имеет слоистую структуру, где слои карбида Ti₃C₂ скреплены между собой моноатомным слоем алюминия (Ti–Al-связи), имеют толщину порядка 1 нм [18]. Такая структура позволяет сочетать в себе одновременно повышенные свойства как твердости, так и пластичности. В СВС-катадах расчетного состава TiC_{0,5} – 20 % Al и TiC_{0,5} – 25 % Al помимо основной фазы присутствует и фаза карбида титана – TiC, а в СВС-катоде TiC_{0,5} – 30 % Al ее нет, но выявлена фаза интерметаллида Al₃Ti.

Из анализа микроструктуры и фазового состава рабочих слоев СВС-прессованных катодов следует, что материал катодов является многофазным, все фазы отличаются по температуре плавления. Средний размер зерен основной фазы намного больше средних размеров ячеек катодного пятна (около 1 мкм), а размер включений соизмерим с ними.

Температуры плавления фаз катодов [16]

Фаза	Температура плавления, °C
Ti	1668
TiC	3067
Al ₃ Ti	1395
Ti ₃ AlC ₂	Неизвестна*

* Ti₃AlC₂ только образуется при температуре 1500 °C, а температура его распада неизвестна.

В работе [19] проведено экспериментальное изучение влияния технологических режимов СВС на процессы фазо- и структурообразования металлокерамического материала системы Ti–Al–C. Установлено, что матрица синтезированного материала представляет собой МАХ-фазу, соответствующую составу Ti₂AlC, а включения представляют собой карбид титана с различной степенью стехиометрии. Показано, что средние размеры частиц карбида титана синтезированного

материала зависят от условий получения материала. Без предварительного подогрева исходных образцов формируются более мелкие карбидные частицы (1,37 мкм) по сравнению с размером частиц подогретых образцов (1,57 мкм). Также при предварительном подогреве образцов удается получить материал с наименьшей пористостью (5,8 %).

Система Ti–Si–C

Особое внимание заслуживают соединения из семейства MAX-фаз, которые образуются в системе Ti–Si–C. Это обусловлено тем, что в системе Ti–Si–C синтезированы сразу несколько MAX-фаз с составами $M_{n+1}AX_n$ и $M_{n+1}A_mX_n$. В системе Ti–Si–C титан принадлежит к переходным металлам, а углерод и кремний являются неметаллами [20].

В системе Si–C ряд соединений образуется только в области стехиометрического состава SiC. Эти соединения обладают преимущественно ковалентным типом химической связи и обычно классифицируются как ряд различных политипных разновидностей (модификаций) SiC: β -SiC (или 3C-SiC) с кубической кристаллической структурой (стабильная до 2000 °C); α -SiC-фазы, стабильные при более высоких температурах с гексагональной и ромбоэдрической сингониями (например, 2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC и n H-SiC, 15R, 21R и др.). Важно отметить, что структура фаз SiC подобна структуре фаз ряда соединений, которые в основном обладают ковалентным типом связей – алмазоподобным, кремниевым и др. В этом случае для алмазоподобных фаз существует ряд структурных разновидностей, которые нельзя отнести к политипным. Получение новых карбидокремниевых фаз возможно из SiC-кластеров. Следовательно, в системе Ti–Si–C возможен синтез карбидокремниевых фаз, аналогов MAX-фаз, в результате высокоинтенсивных воздействий [20].

В системе Ti–Si существуют пять соединений: Ti_3Si (прототип Ti_3P), Ti_5Si_3 (прототип Mn_5Si_3), Ti_3Si_4 (прототип Zr_5Si_4), $TiSi$ (прототип FeV) и $TiSi_2$ (прототип $TiSi_2$).

В работе [21] представлены результаты исследований по получению карбосилицида титана методами порошковой металлургии. В табл. 2 приведены основные методы получения и фазовый состав конечных продуктов.

Под руководством профессора М. Барсоума группа ученых обнаружила, что Ti_3SiC_2 обладает высокой электро- и теплопроводностью

(лучшими, чем у чистого Ti) и одним из самых низких коэффициентов трения среди твердых материалов, исследованных на данный момент. Ученые также обнаружили, что вещество обладает высокой жесткостью в сочетании с низкой плотностью и очень большой стойкостью к повреждениям. Более того, судя по всему, вещество сохраняет эти свойства при высоких температурах и проявляет высокую стойкость к окислению и тепловому удару. Неожиданной характеристикой Ti_3SiC_2 является легкость обработки, которая делает возможным изготовление различных сложных элементов [22].

Таблица 2

Исследования по карбосилициду титана, получаемому методами порошковой металлургии [21]

Авторы	Исходные порошки	Метод синтеза	Промежуточные фазы	Вторичные фазы
Pampuch et al.	Ti/Si/C	СВС	Жидкость	TiC
Orthner et al.	Ti/Si/C	СВС/МА	$TiSi_2$, $Ti_5Si_3C_x$	TiC
Zhou et al.	Ti/Si/C	ГП	Жидкость	TiC
Zhang et al.	Ti/Si/C	ПИС	Жидкость	TiC, SiC, $TiSi_2$
Barsoum et al.	Ti/SiC/C	ГП/ГИП	TiC_x , $Ti_5Si_3C_x$	–
Wu et al.	Ti/SiC/C	Без давления	TiC_x , $Ti_5Si_3C_x$	TiC_x
Istomin et al.	Ti/SiC/C	Вакуум	TiC_x , $TiSi_2$, $Ti_5Si_3C_x$	TiC, $TiSi_2$, Ti_5Si_3
Riley et al.	Ti/SiC/C	СВС	Тв. раствор	TiC_x
Sun et al.	Ti/Si/TiC	Вакуум	TiC, $Ti_5Si_3C_x$	–
Li & Miyamoto	Ti/Si/TiC	Без давления	Жидкость	–
Gao et al.	Ti/Si/TiC	ГИП	$Ti_5Si_3C_x$	TiC_x
Yang et al.	Ti/Si/TiC	Вакуум	Ti_5Si_3 , $TiSi_2$	–
Radhakrishnan et al.	TiC/Si	Без давления / ГП	$TiSi_2$,	SiC, TiC
Li et al.	TiC/Si	Без давления	Ti_5Si_3	SiC, TiC
Hwang et al.	$TiC_{0,67}/Si$	Без давления	–	TiC_x
Córdoba et al.	TiC/Si	Без давления	–	SiC, TiC

Ti_3SiC_2 даже при комнатной температуре представляет собой необыкновенно прочный керамический материал, поскольку образование микротрещин, расслоение, отклонение трещин, перемещение и поворот отдельных зерен действуют в качестве механизмов поглощения энергии при деформации [22].

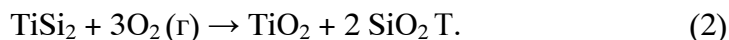
В работах [23] и [24] определяли стойкость к окислению порошков, пористых компактов и горячепрессованных (ГП) образцов Ti_3SiC_2 . Окисление образцов проводилось на воздухе в трубчатой печи типа

ПТ 0.4.4/12.5 при температурах 1000–1200 °С. В начале эксперимента и по окончании термообработки осуществлялся гравиметрический контроль прибавки массы образцов. В ходе эксперимента печь предварительно разогревалась до заданной температуры. Порошкообразные образцы насыпались на предварительно обожженную до постоянной массы подложку-лодочку, а в случае с компактными образцами исследовались их небольшие кусочки. Все образцы вместе с лодочкой помещались на нагретую подложку и вместе с ней – в зону нагрева.

По данным гравиметрических измерений авторами работ были построены зависимости изменения прибавки массы образцов от времени термообработки и сделаны выводы о том, что с увеличением температуры и времени термообработки для всех типов образцов наблюдается постепенное увеличение прибавки массы, что свидетельствует о протекании процесса окисления Ti_3SiC_2 .

На рис. 4 представлены графики зависимости прибавки массы для различных типов образцов при температуре 1100–1200 °С, которые наглядно доказывают, что пористость материала способствует снижению его стойкости к окислению. Порошки и пористые компакты не способны долго противостоять окислению. В составе порошковых образцов после окисления, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, преобладает фаза TiO_2 . Аморфный оксид кремния на рентгенограммах не обнаруживается. Лучшую стойкость к окислению на воздухе показали плотные ГП-образцы с добавками 20 об. % $TiSi_2$, для которых заметная прибавка массы наблюдается лишь при температурах выше 1100–1200 °С. Это объясняется менее развитой поверхностью контакта материала с кислородом воздуха. На поверхности ГП-образцов образуется защитный оксидный слой, который препятствует дальнейшему проникновению кислорода вглубь материала [24].

Процессы окисления Ti_3SiC_2 и $TiSi_2$ описываются выражениями



На начальном этапе процесс окисления плотных компактов Ti_3SiC_2 протекает на поверхности (рис. 5). При увеличении продолжительности и температуры термообработки происходит рост толщины оксидного слоя, который состоит из внешнего слоя на основе TiO_2 и внутреннего на основе TiO_2 и SiO_2 (рис. 6).

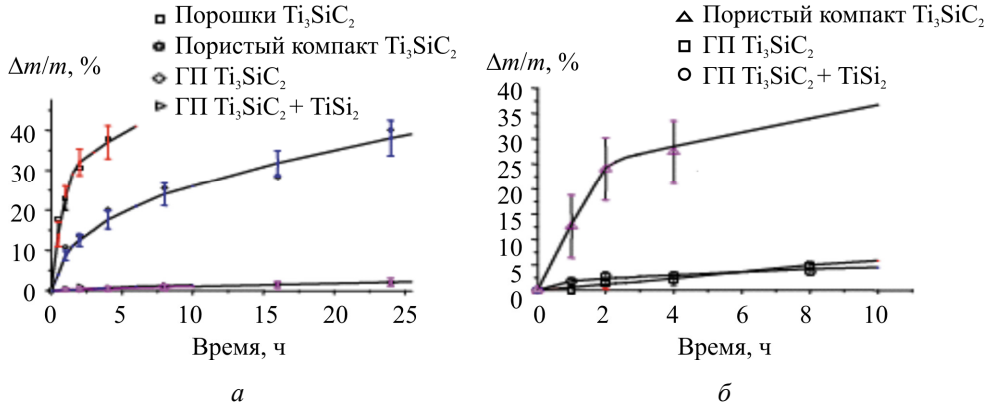


Рис. 4. Изменение прибавки массы для различных образцов на основе Ti_3SiC_2 после окисления: *a* – при 1100 °С; *б* – 1200 °С [24]

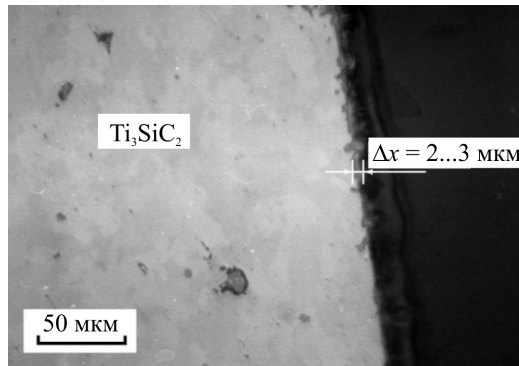


Рис. 5. Оксидный слой ГП-компакта Ti_3SiC_2 . Окисление при $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ ч}$ [26]

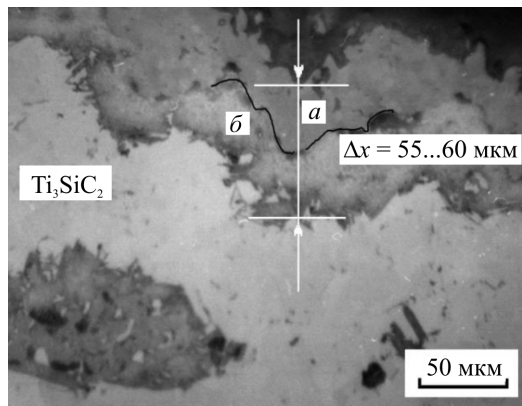


Рис. 6. Двойной оксидный слой в Ti_3SiC_2 . Окисление при $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ ч}$: *a* – внешний слой; *б* – внутренний слой [26]

В начальный момент времени окисление ГП-образцов протекает на поверхности материала. С увеличением времени термообработки наблюдается постепенное проникновение кислорода вглубь материала по межзеренным границам, что приводит к заметному увеличению толщины оксидного слоя. Независимо от состава, для образцов с добавками и без добавок $TiSi_2$ происходит формирование двойного оксидного слоя, в котором выделяются два подслоя (см. рис. б): внешний (а) и внутренний (б), с четкой границей между ними [23].

Пористые компакты и порошки на основе Ti_3SiC_2 из-за своей большой удельной поверхности не способны долго противостоять окислению. Необходимым условием хорошей стойкости к окислению на воздухе материалов на основе Ti_3SiC_2 является наличие плотной беспористой микроструктуры. Для плотных ГП-образцов на основе чистого Ti_3SiC_2 приемлемым диапазоном эксплуатации являются температуры 1000–1100 °С. Использование пассивирующей добавки $TiSi_2$ позволяет дополнительно повысить этот диапазон до температур выше 1200 °С [23].

Заключение

Обзор микроструктуры и свойств МАХ-фаз показал, что такие материалы, как $Ti-Al-C$, $Ti-Al-N$ и $Ti-Si-C$ проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Они обладают малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С и выше.

Из-за своих уникальных свойств материалы на основе МАХ-фаз перспективны для применения в деталях, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, например электрических контактах, подшипниках, нагревательных элементах, теплообменниках, пресс-оснастке, в качестве высокотемпературной керамики, защитных покрытий.

Список литературы

1. Медведева Н.И., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида Ti_3SiC_2 // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52, № 4. – С. 806–822.
2. Barsoum M. The $M_{n+1}AX_n$ phases: a new class of solids // Prog. SolidSt. Chem. – 2000. – № 28. – Р. 201–281.
3. Сметкин А.А., Каченюк М.Н. Механосинтез и характеристики порошковых композиций Ti–Si и Ti–SiC–C // Керамика и композиционные материалы: тез. докл. V Всерос. конф. – Сыктывкар, 2004. – С. 115.
4. Получение Ti_3SiC_2 / П.В. Истомина, А.В. Надуткин, Ю.И. Рябков, Б.А. Голдин // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 292–297.
5. Jeitschko W., Novotny H. Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 – ein neuer Komplexcarbid-Typ // Monatshefte fur Chemie. – 1976. – № 98. – Р. 329–337.
6. Nickl J.J., Schweitzer K.K., Luxenburg P. Gasphasen abscheidung im systeme Ti–Si–C // J. Less Common Metals. – 1972. – № 6. – Р. 335–353.
7. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. Deformation and fracture behavior of ternary compound Ti_3SiC_2 at 25–1300 °C // J. Materials Letters. – 2003. – № 57. – Р. 1295–1299.
8. Barsoum M.W., El-Raghy T. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : 1. Reaction path and microstructure evolution // J. American Ceramics Society. – 1999. – № 82. – Р. 2849–2854.
9. Определение оптимальных условий синтеза в тройной системе Ti–Al–N для получения продуктов, содержащих наибольшее количество МАХ-фаз / С.И. Колесников [и др.] // Башкир. хим. журнал. – 2012. – Т. 19, № 4. – С. 162–165.
10. Barsoum M.W., Ali M., El-Raghy T. Processing and Characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_2AlC // J. Metallurgical and Materials Transactions. – 2000. – № 31. – Р. 1857–1865.
11. Synthesis of high-purity bulk Ti_2AlN by spark plasmasintering (SPS) / M. Yan [et al.] // Ceramic Int. – 2008. – № 34. – Р. 1439–1442.
12. Лугинина М.А., Ковалев Д.Ю., Сычев А.Е. Синтез МАХ-фазы Ti_2AlN [Электронный ресурс] // ИСМАН–2015: тр. науч. конф., 11–12 марта 2015 г., Новосибирск. – URL: <http://www.ism.ac.ru/events/isman2015/pdf/Luginina.pdf> (дата обращения: 10.10.2015).

13. Механические свойства материалов на основе МАХ-фаз системы Ti–Al–C / Т.А. Прихна [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2012. – № 2. – С. 47.

14. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурированные пленки // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 501–509.

15. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.

16. Получение многокомпонентных СВС-прессованных катодов на основе тугоплавких соединений титана для нанесения вакуумно-дуговых покрытий / А.Ф. Федотов [и др.] // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 1. – С. 46–51.

17. СВС-прессование металлокерамических заготовок многокомпонентных катодов для нанесения ионно-плазменных покрытий / А.П. Амосов [и др.] // Заготовительные производства в машиностроении. – 2011. – № 8. – С. 43–45.

18. Dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 / M. Naguib [et al.] // Advanced materials. – 2011. – Vol. 23, iss. 37. – P. 4248–4253.

19. Получение материалов на основе МАХ-фазы Ti_2AlC методами СВС / С.Н. Галышев, Н.Г. Зарипов [и др.] // Композиты и наноструктуры. – 2012. – № 2. – С. 5–10.

20. Структура и свойства сплавов титана, обработанных плазмой электрического взрыва проводника и потоком электронов / Ю.Ф. Иванов [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 5/2. – С. 130–139.

21. Kero I., Antti M.L., Oden M. Synthesis of Ti_3SiC_2 by Reaction of TiC and Si Powders // Proceedings of the 32nd International Conference on Advanced Ceramic and Composites Site, January 2008. – Daytona Beach, 2008. – P. 1–20.

22. Лилиенберг Т., Хьортстам О., Вольпони С. Нанотехнология: от малых размеров к большим возможностям // АББРевю. – 2003. – № 2. – С. 49–53.

23. Керамические материалы на основе Ti_3SiC_2 / А.В. Надуткин, П.В. Истомина, Ю.И. Рябков, Б.А. Голдин // Керамика и композиционные материалы: докл. VI Всерос. науч. конф., 25–28 июня 2007 г. – Сыктывкар, 2007. – С. 49–52.

24. Надуткин А.В., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Окисление на воздухе материалов на основе Ti_3SiC_2 // Керамика и композиционные материалы: докл. VI Всерос. науч. конф., 25–28 июня 2007 г. – Сыктывкар, 2007. – С. 53–56.

References

1. Medvedeva N.I., Eniashin A.N., Ivanovskii A.L. Modelirovanie elektronnoy stroeniya, khimicheskoy svyazi i svoystv troynogo silikokarbida Ti_3SiC_2 [Modelling of electronic structure, chemical bonding and properties of triple silicocarbide Ti_3SiC_2]. *Zhurnal strukturnoy khimii*, 2011, vol. 52, no. 4, pp. 806-822.

2. Barsoum M. The $Mn+1AX_n$ phases: a new class of solids. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, no. 28, pp. 201-281.

3. Smetkin A.A., Kacheniuk M.H. Mekhanosintez i kharakteristiki poroshkovykh kompozitsii Ti–Si i Ti–SiC–C [Mechanosynthesis powder compositions and characteristics of Ti-Si and Ti-SiC-C]. *Tezisy dokladov V Vserossiyskoy konferentsii “Keramika i kompozitsionnye materialy”*. Syktyvkar, 2004, p. 115.

4. Istomin P.V., Nadutkin A.V., Riabkov Iu.I., Goldin B.A. Polucheniye Ti_3SiS_2 [Getting Ti_3SiS_2]. *Neorganicheskie materialy*, 2006, vol. 42, no. 3, pp. 292-297.

5. Jeitschko W., Novotny H. Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 – ein neuer Komplexcarbidgebiet. *Monatshefte fur Chemie*, 1976, no. 98, pp. 329-337.

6. Nickl J.J., Schweitzer K.K., Luxenburg P. Gasphasen abscheidung im systeme Ti–Si–C. *Journal of the Less Common Metals*, 1972, no. 6, pp. 335-353.

7. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. Deformation and fracture behavior of ternary compound Ti_3SiC_2 at 25–1300 °C. *Journal Materials letters*, 2003, no. 57, pp. 1295-1299.

8. Barsoum M.W., EL-Raghy T. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 :1. Reaction path and microstructure evolution. *Journal American Ceramics Society*, 1999, no. 82, pp. 2849-2854.

9. Kolesnikov S.I. [et al.]. Opredeleniye optimal'nykh uslovii sinteza v troynoi sisteme Ti–Al–N dlia polucheniya produktov, sodержashchikh naibol'shee kolichestvo MAX-faz [Determination of optimal conditions of synthesis in the ternary Ti-Al-N to obtain a product containing the largest

number of MAX-phases]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*, 2012, vol. 19, no. 4, pp. 162-165.

10. Barsoum M.W., Ali M., El-Raghy T. Processing and Characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_2AlC . *Journal Metallurgical and Materials Transactions*, 2000, no. 31, pp. 1857-1865.

11. Yan M. [et al.]. Synthesis of high-purity bulk Ti_2AlN by spark plasmasintering (SPS). *Ceramics International Journal*, 2008, no. 34, pp. 1439-1442.

12. Luginina M.A., Kovalev D.Iu., Sychev A.E. Cintez MAKh-fazy Ti_2AlN [Elektronnyi resurs]. *Trudy nauchnoi konferentsii Instituta strukturalnoi makrokinetiki i problem materialovedeniia Rossiiskoi akademii nauk - 2015*, 11-12 marta 2015 goda. Novosibirsk, available at: <http://www.ism.ac.ru/events/isman2015/pdf/Luginina.pdf> (accessed 10 October 2015).

13. Prikhna T.A. [et al.]. Mekhanicheskie svoistva materialov na osnove MAKh-faz sistemy $Ti-Al-C$ [The mechanical properties of materials on the basis of the MAX-phase system $Fe-Al-C$]. *Sverkhтвердые материалы*, 2012, no. 2, p. 47.

14. Levashov E.A., Shtanskii D.V. Mnogofunktsional'nye nanostrukturirovannye plenki [Multifunctional nanostructured films]. *Uspekhi khimii*, 2007, vol. 76, no. 5, pp. 501-509.

15. Amosov A.P., Borovinskaia I.P., Merzhanov A.G. Poroshkovaia tekhnologiia samorasprostraniia iushchegosia vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder technology SHS materials]. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007. 567 p.

16. Fedotov A.F. Poluchenie mnogokomponentnykh SVS-pressovannykh katodov na osnove tugoplavkikh soedinenii titana dlia naneseniia vakuumno-dugovykh pokrytii [Obtaining multi SHS pressed cathodes based on refractory titanium compounds for the application of vacuum-arc coating]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Poroshkovaia metallurgii i funktsional'nye pokrytiia*, 2011, no. 1, pp. 46-51.

17. Amosov A.P. [et al.]. SVS-pressovanie metallokeramicheskikh zagotovok mnogokomponentnykh katodov dlia naneseniia ionno-plazmennykh pokrytii [SHS-pressing sintered preforms multi cathodes for applying ion-plasma coatings]. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii*, 2011, no. 8, pp. 43-45.

18. Nagub M. [et al.]. Dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced materials*, 2011, vol. 23, iss. 37, pp. 4248-4253.

19. Galyshev S.N., Zaripov N.G. [et al.]. Poluchenie materialov na osnove MAKh-fazy Ti_2AlC metodami SVS [Preparation of materials based on the MAX-phase Ti_2AlC SHS]. *Kompozity i nanostruktury*, 2012, no. 2, pp. 5-10.

20. Ivanov Iu.F. [et al.]. Struktura i svoistva splavov titana, obrabotannykh plazmoi elektricheskogo vzryva provodnika i potokom elektronov [The structure and properties of titanium alloys processed by the plasma electric explosion of wire and the flow of electrons]. *Izvestiia vuzov. Fizika*, 2012, vol. 55, no. 5/2, pp. 130-139.

21. Kero I., Antti M.L., Oden M. Synthesis of Ti_3SiC_2 by Reaction of TiC and Si Powders. *Proceedings of the 32nd International Conference on Advanced Ceramic and Composites Site*, January 2008. Daytona Beach, 2008, pp. 1-20.

22. Lilienberg T., Kh'ortstam O., Vol'poni S. Nanotekhnologiya: ot malykh razmerov k bol'shim vozmozhnostiam [Nanotechnology: from small size to big possibilities]. *ABB Reviu*, 2003, no. 2. pp. 49-53.

23. Nadutkin A.V., Istomin P.V., Riabkov Iu.I., Goldin B.A. Keramicheskie materialy na osnove Ti_3SiC_2 [Ceramic materials based Ti_3SiC_2]. *Doklady VI Vserossiiskoi nauchnoi konferencii "Keramika i kompozitsionnye materialy"*, 25-28 iyunia 2007 goda. Syktyvkar, 2007, pp. 49-52.

24. Nadutkin A.V., Istomin P.V., Riabkov Iu.I. Okislenie na vozdukh materialov na osnove Ti_3SiC_2 [The oxidation in air-based materials Ti_3SiC_2]. *Doklady VI Vserossiiskoi nauchnoi konferencii "Keramika i kompozitsionnye materialy"*, 25-28 iyunia 2007 goda. Syktyvkar, 2007, pp. 53-56.

Получено 28.10.2015

Об авторах

Сметкин Андрей Алексеевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Майорова Юлия Константиновна (Пермь, Россия) – магистрант кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: july.majorova2014@yandex.ru.

About the authors

Andrei A. Smetkin (Perm, Russian Federation) – Ph. D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department “Materials, Technologies and Designing of Machines”, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Iulia K. Maiorova (Perm, Russian Federation) – Master Student, Department “Materials, Technologies and Designing of Machines”, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: july.majorova2014@yandex.ru.