

## Стойкость к высокотемпературному окислению материалов на основе МАХ-фаз систем Ti—Al—(C, N)

А. В. Старостина<sup>1, 2</sup>, Т. А. Прихна<sup>2</sup>, В. Б. Свердун<sup>2</sup>,  
В. Е. Моциль<sup>2</sup>, М. В. Карпец<sup>3</sup>, Д. В. Туркевич<sup>2</sup>, Т. В. Басюк<sup>2</sup>,  
А. В. Козырев<sup>2</sup>, Д. Лицкендорф<sup>4</sup>, Т. Кабъйош<sup>5</sup>, П. Шартье<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев,  
e-mail: ardna@ukr.net

<sup>2</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев

<sup>3</sup>Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН  
Украины, Киев

<sup>4</sup>Institut für Photonische Technologien, Jena, Germany

<sup>5</sup>Universite de Poitiers, CNRS/ Laboratoire PHUMAT, France

*Изучена стойкость к окислению на воздухе методами термогравиметрии и дифференциально-термического анализа МАХ-фаз структурных типов 211 и 312 систем Ti—Al—(C, N) и твердых растворов  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$ . Установлено, что фаза  $Ti_3AlC_2$  более стабильна, чем  $Ti_2AlC$ , и данные карбиды более стабильны, чем твердые растворы  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$ . При увеличении содержания N в  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$  до 0,75 стойкость к окислению уменьшается. Уплотнение в условиях высоких давления (2 ГПа) и температур (1400 °С) изменяет кинетику окисления и повышает стойкость материалов к нему.*

**Ключевые слова:** МАХ-фазы систем Ti—Al—(C, N), термогравиметрия и дифференциальный термический анализ, высокие давления.

### Введение

МАХ-фазы — класс тройных нитридов и карбидов с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$  ( $n = 1—3$ ), где М — переходной металл; А — элемент IIIA—VIA подгрупп; X — углерод и/или азот. В настоящее время известно более 60 МАХ-фаз. МАХ-фазы имеют гексагональную кристаллическую решетку, которая также называется перовскитоподобной и состоит из  $[M_6X]$  октаэдров, разделенных прослойками элемента А [1]. Известно существование МАХ-фаз, которые имеют кубическую, или антиперовскитоподобную элементарную решетку [2]. Благодаря наличию сильных связей М—Х и более слабых между элементами М и А эти соединения обладают уникальной комбинацией свойств, поскольку сочетают в себе лучшие характеристики металлов и керамик [3]. Как металлы, они характеризуются высокими тепло- и электропроводностью, стойкостью к термоударам и разрушению, сохраняют пластичность при высоких температурах, могут обрабатываться механически. Как керамические материалы, они стойки к окислению, усталостным нагрузкам, жаростойкие, сохраняют прочность при высоких температурах, имеют низкую плотность и характеризуются низким коэффициентом трения. Наряду с этим

© А. В. Старостина, Т. А. Прихна, В. Б. Свердун, В. Е. Моциль, М. В. Карпец,  
Д. В. Туркевич, Т. В. Басюк, А. В. Козырев, Д. Лицкендорф, Т. Кабъйош,  
П. Шартье, 2013

они могут обладать слабовыраженными магнитными свойствами, высоким уровнем демпфирующих свойств, способностью к самозалечиванию, а также стойкие к радиационному облучению [4].

В настоящее время наиболее исследованными и внедренными в производство являются МАХ-фазы систем Ti—Si—C, свойства МАХ-фаз систем Ti—Al—C(N) менее изучены, хотя перспективность их эффективного применения в промышленности не вызывает сомнений. Работы, посвященные исследованию МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$ , главным образом сосредоточены на изучении методов синтеза [5—7], прочности при изгибе, сдвиге и сжатии [5, 6, 8], эластичности и электрических свойств [5—7], способности к самозалечиванию. МАХ-фазы  $Ti_2AlC$  и  $Ti_3AlC_2$  являются наиболее легкими (имеющие малую плотность) и стойкими к окислению слоистыми тройными карбидами [3].

При сравнении кинетики окисления при одинаковых температурах Wang и Zhou [9, 10] определили, что параболические константы при окислении  $Ti_3SiC_2$  на 2—4 порядка выше, чем в случае  $Ti_3AlC_2$ . Повышенная стойкость к высокотемпературному окислению объясняется формированием непрерывной пленки  $Al_2O_3$ , которая плотно прилегает к неокисленному  $Ti_3AlC_2$ , хотя на поверхности пленки  $Al_2O_3$  образуется неплотный слой рутила  $TiO_2$  [4]. Таким образом, плотная пленка из  $Al_2O_3$ , которая формируется между рутилом и МАХ-фазой, защищает материал от дальнейшего окисления при высокой температуре. Наличие совершенной границы раздела  $Ti_3AlC_2—Al_2O_3$  установлено с помощью трансмиссионной электронной микроскопии [3].

Исследование стойкости к окислению  $Ti_2AlC$  в вакууме  $10^{-2}$  Па показало, что данная фаза сохраняет свои функциональные характеристики до 1848 К. Исследование процесса окисления на воздухе до 1643 К свидетельствовало о том, что масса образца постоянно возрастала согласно параболическому закону. При нагреве до 1300 °С  $Ti_2AlC$  оставалась гомогенной и в диапазоне температур 700—1300 °С имела стехиометрический состав, близкий к  $Ti_2AlC_{0,69}$  [9]. Показано, что  $Ti_2AlC$  плавится инконгруэнтно при  $1625 \pm 10$  °С. Сведения об исследовании стабильности при нагреве на воздухе твердых растворов  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$  в литературе отсутствуют.

В настоящей работе методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА) исследована стойкость МАХ-фаз структурных типов 312 и 211 системы Ti—Al—C и твердых растворов  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$  к окислению при нагреве на воздухе.

#### Методика экспериментов

Образцы МАХ-фазы структурного типа 312 синтезировали при 1350 °С на протяжении 120 мин из порошков TiC—TiN<sub>2</sub>—Al, смешанных в высокоинтенсивном планетарном активаторе в мольном соотношении 2 : 1 : 1,25, то есть в расчете на состав  $Ti_3Al_{1,25}C_2$ . Фазовый состав образцов после синтеза при атмосферном давлении Ag был следующим: 92%  $Ti_3AlC_2$  и 8%  $Al_2O_3$ .

Исходные образцы МАХ-фаз твердых растворов получали при давлении Ag 0,1 МПа из смесей Ti, TiC, Al и AlN, взятых в стехиометрических соотношениях, —  $Ti_2Al_{1,1}C$ ,  $Ti_2Al_{1,1}C_{0,25}N_{0,75}$ ,  $Ti_2Al_{1,1}C_{0,5}N_{0,5}$ ,  $Ti_2Al_{1,1}C_{0,75}N_{0,25}$ ,  $Ti_2AlC_{0,8}$  и  $Ti_2Al(C_{0,75}N_{0,25})_{0,9}$  при 1400 °С в течение

240 мин. Рентгенографические исследования образцов исходных МАХ-фаз структурного типа 211 и их растворов с использованием метода Ритвельда показали, что в их составе содержится до 92% фазы 211 [11].

Синтез МАХ-фазы 312 в вакууме  $10^{-3}$  Па и в атмосфере Ar при 0,1 МПа проводили в вакуумной печи сопротивления СШВ-1,25/25-11 с вольфрамовыми нагревателями в тиглях из оксида алюминия. Образцы твердых растворов 211 спекали в потоке Ar в печи Norbotherm с графитовым нагревателем в графитовых тиглях, покрытых гексагональным VN.

Уплотнение образцов МАХ-фаз и твердых растворов осуществляли в условиях высоких квазиизостатических давлений, для создания которых использовали аппараты высокого давления типа наковальни с углублением (2—5,5 ГПа, температуры до 1350 °С). Для изоляции образца от графитового нагревателя использовали гексагональный нитрид бора.

Фазовый анализ образцов и исследование их кристаллических структур при комнатной температуре выполняли методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3М. Съемку дифрактограмм проводили в диапазоне углов  $2\theta = 18\text{--}88^\circ$  со скоростью 0,05 град/мин, время экспозиции — 2 с. Обработку дифракционных данных осуществляли методом Ритвельда с использованием программы PowderCell. Плотность образцов оценивали методом гидростатического взвешивания. Пористость (аддитивную) определяли с учетом результатов количественного фазового анализа (полученных методом Ритвельда).

### Результаты и обсуждение

Термобарической обработкой исходных образцов при 2 ГПа и 1400 °С, в течение 60 мин удалось снизить пористость твердых растворов  $Ti_2Al(C, N)$  с 60 до 1—2% без изменения их фазового состава. После обработки  $Ti_3AlC_2$  при 2 ГПа и 1100 и 1400 °С пористость материала снизилась с 14 до 4 и 2% соответственно, но при этом несколько уменьшилось количество фазы 312 — до 81 и 90% соответственно за счет увеличения количества TiC.

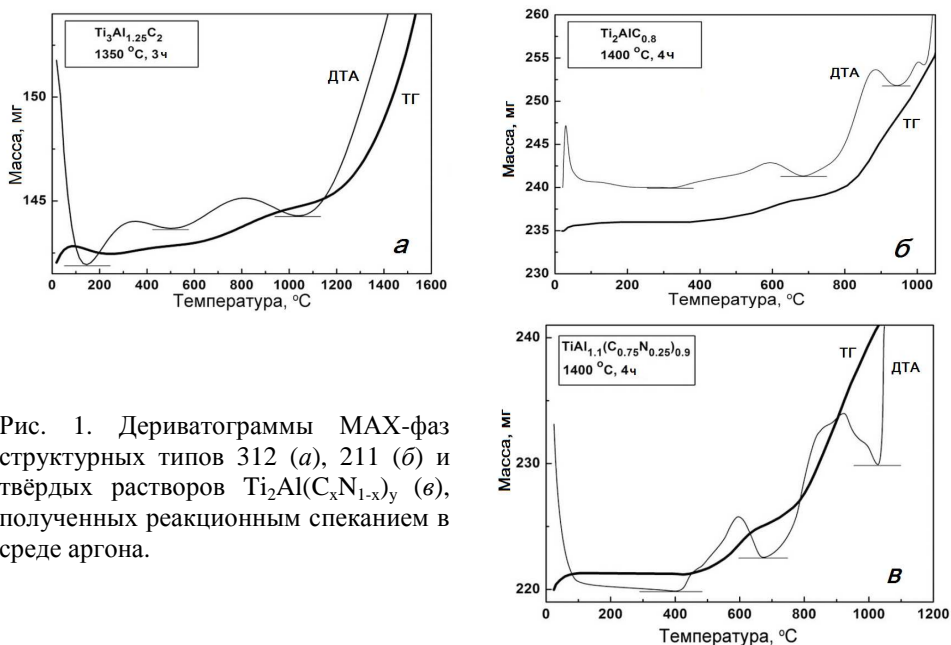


Рис. 1. Дериватограммы МАХ-фаз структурных типов 312 (а), 211 (б) и твёрдых растворов  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$  (в), полученных реакционным спеканием в среде аргона.

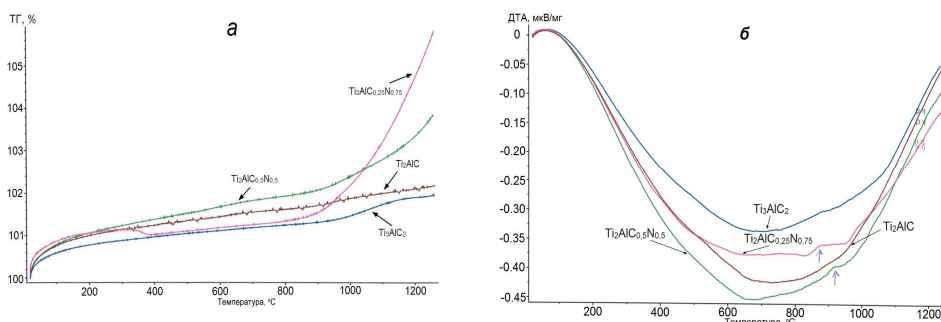


Рис. 2. Термогравиметрические (а) и кривые дифференциально-термического анализа (б) образцов  $Ti_3AlC_2$  (312) и карбонитридов  $Ti_2AlC_xN_{(1-x)}$  (211), уплотненных при 2 ГПа в течение 60 мин и 1200 и 1400 °С соответственно, полученные при нагреве до 1300 °С.

При проведении ДТА после нагрева на воздухе до 1250 °С в термобарически обработанных образцах  $Ti_3AlC_2$ , которые содержали 45% TiC, количество фазы 312 восстановилось до 85% (остальное — 11%  $Al_2O_3$  и 4%  $TiO_2$ ).

Результаты термогравиметрии (рис. 1) неуплотненных образцов растворов МАХ-фаз  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$  ( $x = 0; 0,25, y = 0,8; 0,9$  (пористостью 60%) показали, что увеличение массы после нагрева до 1300 °С составляло 8,5—9,5%, а неуплотненных образцов  $Ti_3AlC_2$  (исходная пористость которых 11%) — 3,5%. На рис. 2 приведены результаты термогравиметрии и дифференциального термического анализа образцов МАХ-фаз, уплотненных в термобарических условиях. После термобарического уплотнения потеря массы при нагреве до 1300 °С уменьшилась до 1% для  $Ti_3AlC_2$  и до 1,5—5,8% — для  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$  ( $x = 0,25; 0,5; 1,0$ ). Как показали данные рентгенографических исследований, окисленный слой содержал  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ . С увеличением содержания азота от  $x = 0$  до 0,75 ( $y = 1$ ) стойкость к окислению снижалась. Выявленный на кривой ДТА (рис. 2, б) эффект при температуре 920 °С для  $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$  по мере увеличения количества азота до  $Ti_2AlC_{0,25}N_{0,75}$  сдвигается в сторону низких температур — до 870 °С. Для образцов, не содержащих азот —  $Ti_2AlC$  и  $Ti_3AlC_2$ , данный эффект на кривых ДТА не наблюдался.

Исследования методами ТГ и ДТА показали, что при увеличении количества слоев карбида титана в структуре МАХ-фаз системы Ti—Al—C стойкость к окислению возрастает. Таким образом, фаза  $Ti_3AlC_2$  оказалась более стойкой, чем  $Ti_2AlC$  и твердые растворы  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$ , как до, так и после термобарической обработки. Уплотнение изменило кинетику окисления и повысило высокотемпературную стойкость материала на воздухе.

### Выводы

Исследование методами ДТА и ТГ образцов твердых растворов МАХ-фаз  $Ti_2Al_{1,1}(C_xN_{1-x})_y$  как до, так и после термобарического уплотнения до беспористого состояния (99% от теоретической плотности) показало, что уплотнение существенно замедляет кинетику окисления и стойкость к окислению на воздухе снижается по мере увеличения количества азота в их составе. Стабильность фазы 312 системы Ti—Al—C к окислению на воздухе оказалась выше, чем у фазы 211 и твердых растворов систем Ti—Al—(C, N).

1. Barsoum W. The  $M_{n+1}AX_n$ : A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid State Chem. — 2000. — **28**. — P. 201—281.
2. Du Yu-Lei. Electronic structure and elastic properties of  $Ti_3AlC$  from first-principles calculations // Chin. Phys. Lett. — 2009. — **26**, No. 11. — P. 117102.
3. Wang X. H. Layered machinable and electrically conductive  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3AlC_2$  ceramics: A review / X. H. Wang and Y. C. Zhou // J. Mater. Sci. Technol. — 2010. — **26**, No. 5. — P. 385—416.
4. Song G. M. Crack helling of advanced machinable high temperature  $Ti_3AlC_2$  ceramics / [G. M. Song, W. G. Sloof, S. B. Li, S. Van der Zwaag] // Proc. of the First Internat. conf. on Self Healing Materials, Noordwijk aan Zee, the Netherlands, 18—20 April 2007. — P. 96.
5. Tzenov N. V. Synthesis and characterization of  $Ti_3AlC_2$  / N. V. Tzenov, M. W. Barsoum // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — **83**, No. 4. — P. 825—832.
6. Wang X. H. Microstructure and properties of  $Ti_3AlC_2$  prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in situ hot pressing process / X. H. Wang, Z. Y. Zhou // Acta Mater. — 2002. — **50**, No. 12. — P. 3143—3151.
7. Zhai H. X. Tribophysical properties of polycrystalline bulk  $Ti_3AlC_2$  / [H. X. Zhai, Z. Y. Huang, M. X. Ai et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2005. — **88**, No. 4. — P. 3270—3274.
8. Bao Y. W. Shear strength and shear failure of layered machinable  $Ti_3AlC_2$  ceramics / [Y. W. Bao, J. X. Chen, X. H. Wang et al.] // J. Euro. Ceram. Soc. — 2004. — **24**, No. 5. — P. 855—860.
9. Wang X. H. Oxidation behavior of  $Ti_3AlC_2$  at 1000—1400 °C in air / X. H. Wang and Y. C. Zhou // Corros. Sci. — 2003. — **45**, is. 5. — P. 891—907.
10. Wang X. H. Microstructure and properties of  $Ti_3AlC_2$  prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process / X. H. Wang and Y. C. Zhou // Acta Mater. — 2002. — **50**. — P. 3141—3149.
11. Cabioc'h T. Structural investigation of substoichiometry and solid solution effects in  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$  compounds / [T. Cabioc'h, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen] // J. of the European Ceramic Society. — 2012. — No. 32. — P. 1803—1811.

### Стійкість до високотемпературного окиснення матеріалів на основі МАХ-фаз систем Ti—Al—(C, N)

О. В. Старостіна, Т. А. Прихна, В. Б. Сverdun, В. Є. Мощіль, М. В. Карпець, Д. В. Туркевич, Т. В. Басюк, А. В. Козирев, Д. Ліцкендорф, Т. Каб'юш, П. Шарт'є

*Вивчено стійкість до окиснення на повітрі методами ТГ та ДТА МАХ-фаз структурних типів 211 і 312 систем Ti—Al—(C, N) і твердих розчинів  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$ . Встановлено, що фаза  $Ti_3AlC_2$  більш стабільна, ніж  $Ti_2AlC$ , і дані карбіди більш стабільні, ніж тверді розчини  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$ . При зростанні вмісту N в  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$  до 0,75 стійкість до окиснення знижується. Уціління в умовах високих тиску (2 ГПа) і температур (1400 °C) змінює кінетику окиснення й підвищує стійкість матеріалів до нього.*

**Ключові слова:** МАХ-фази систем Ti—Al—(C, N), термогравіметрія і диференційно-термічний аналіз, високі тиски.

### High temperature oxidation resistance of materials based on MAX-phases of Ti—Al—(C, N) system

A. Starostina, T. Prikhna, V. Sverdun, V. Moshchil, M. Karpets, D. Turkevich, T. Basyuk, A. Kozyrev, D. Litzkendorf, T. Cabioc'h, P. Chartier

*The study of the oxidation resistance in air (by TG and DTA) of MAX-phases of 211 and 312 structural-types of Ti—Al—(C, N) systems and  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$  solid solutions allowed us to conclude that  $Ti_3AlC_2$  is more stable than  $Ti_2AlC$  and that these carbides being more stable than  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$  solid solutions. When the N content was increased in  $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$  from 0,75% (at.), the oxidation resistance decreased. High-pressure (2 GPa) and high temperature (1400 °C) densification changed the kinetics of oxidation and improved oxidation resistance.*

**Keywords:** MAX-phases of Ti—Al—(C, N) systems, thermogravimetry and differential thermal analysis high pressures.