

**Т. А. Прихна, С. Н. Дуб, А. В. Старостина,  
М. В. Карпец** (г. Киев)  
**Т. Кабьеш, П. Шартье** (г. Потье, Франция)

## **Механические свойства материалов на основе МАХ-фаз системы Ti–Al–C**

*Изучение материалов на основе МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$ , содержащих включения карбида титана, показало, что с увеличением содержания последнего от 2 до 99 % (по массе) нанотвердость и модуль Юнга увеличивались от  $2,0 \pm 0,4$  до  $23,6 \pm 1,2$  ГПа и от  $137 \pm 21$  до  $447 \pm 11$  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. Для образцов, состоящих в основном из МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$ , наблюдали 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<sup>1/2</sup> соответственно.*

**Ключевые слова:** МАХ-фаза, механические свойства, наноиндентирование, ползучесть.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Первые МАХ-фазы ( $M_{n+1}AX_n$ -фазы, где  $n$  меняется от 1 до 3,  $M$  – 3d-переходной металл,  $A$  – элемент подгруппы А, чаще всего IIIA или IVA,  $X$  – С и/или N) были синтезированы более 35 лет назад, но их характеристики изучены недостаточно [1–3]. В частности, то, что МАХ-фазы проявляют свойства, типичные как для металлов, так и для керамики, стало известно недавно благодаря исследованиям, проведенным учеными под руководством проф. Мишеля В. Барсума из Дрексельского Университета (США). Эта группа ученых обнаружила, что МАХ-фазы являются природными нанолaminaми и обладают высокими электро- и теплопроводностью (например, эти характеристики у  $Ti_3SiC_2$  лучше, чем у чистого Ti) и низкими коэффициентами трения по сравнению с известными твердыми материалами, высокой жесткостью в сочетании с низкой плотностью и большой стойкостью к повреждению. Более того, эти свойства МАХ-фазы могут сохранять и при высоких температурах, они также проявляют высокую стойкость к окислению и тепловому удару. Считают, что электропроводность этих материалов в равной степени обеспечивается ионами и вакансиями. Их способность образовывать хорошие электрические контакты объясняют тем, что наиболее

склонные к окислению элементы, входящие в состав МАХ-фаз (как правило, элементы А), из-за ограниченной подвижности не формируют толстый слой оксида на наружной поверхности материалов [3].

Материалы на основе слоистых МАХ-фаз или наноламинатная керамика – новый вид легкообрабатываемой конструкционной керамики, которую можно использовать во многих областях техники, и особенно при работе в экстремальных условиях. Считается, что данная керамика может найти широкое применение для изготовления деталей сложной формы, подверженных термическим, химическим и механическим воздействиям [4]. В настоящее время наметились следующие возможные области применения материалов и покрытий на основе МАХ-фаз: неохлаждаемые детали и узлы газотурбинного двигателя (лопатки, ротор, сопло); высокотемпературная фурнитура, различные нагревательные элементы; электрические контакты, которые работают при высоких нагрузках; термо- и коррозионностойкие покрытия многослойных термовыделяющих элементов и контейнеров отработанного ядерного топлива; детали узлов трения нефтепогружных насосов и др.

Важной особенностью материалов на основе МАХ-фаз является легкость их механической обработки, которая делает возможным изготовление различных сложных элементов. МАХ-фазы представляют собой керамический материал с высокой стойкостью к механическим повреждениям, поскольку образование микротрещин, полос сдвига и изгиба, расслоение и сминание, коробление и микроразрывы слоев действуют в качестве эффективных механизмов поглощения энергии при деформации и способствуют рассеянию механической энергии на микроуровне. Локализация механических повреждений в одном конкретном зерне препятствует макроскопическому разрушению материала в целом. Такое поведение было объяснено тем, что кристаллическая решетка МАХ-фаз допускает скольжение дислокаций только в плоскостях базиса, что наряду со слабыми связями между атомными слоями приводит к сильной анизотропии механических свойств МАХ-фаз и реализации необычного механизма пластической деформации – образованию полос изгиба (рис. 1) [5–7].

Обычно исследование ползучести материалов проводят на макрообразцах при высоких температурах, но современные нанотвердомеры, например Nano Indenter II (“MTS Systems”, США), позволяют проводить такие исследования при комнатной температуре, используя микрообразцы (тонкие пленки, отдельные включения в многофазном материале и др.). Глубина отпечатка при постоянной нагрузке на индентор непрерывно увеличивается из-за ползучести материала в месте индентирования, поэтому ее зависимость от времени выдержки индентора можно использовать для определения параметров ползучести материалов.

Для научных исследований массивные образцы МАХ-фазы получают в основном методом горячего изостатического прессования, а для их промышленного производства более эффективно использование свободного спекания. Поэтому разработка методов получения МАХ-фаз при свободном спекании является актуальной и важной проблемой. В задачи настоящего исследования входило изучение механических свойств материалов на основе МАХ-фаз системы Ti–Al–C, полученных спеканием при атмосферном давлении. Были исследованы две группы материалов, состоящие из смесей:

- МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  и TiC;
- МАХ-фазы  $Ti_2AlC$ , перовскитоподобной фазы  $Ti_3AlC$  и TiC.

Образцы первой группы были подвергнуты последующей обработке при высоких давлениях (2–4 ГПа) и температурах (1300 °С) для снижения их пористости. Механические свойства, такие как твердость, микротвердость, трещиностойкость, нанотвердость, модуль Юнга, а также показатель степени для зависимости скорости деформации от напряжения (основной параметр ползучести), определяли методом индентирования с помощью инденторов Берковича и Виккерса при комнатной температуре.

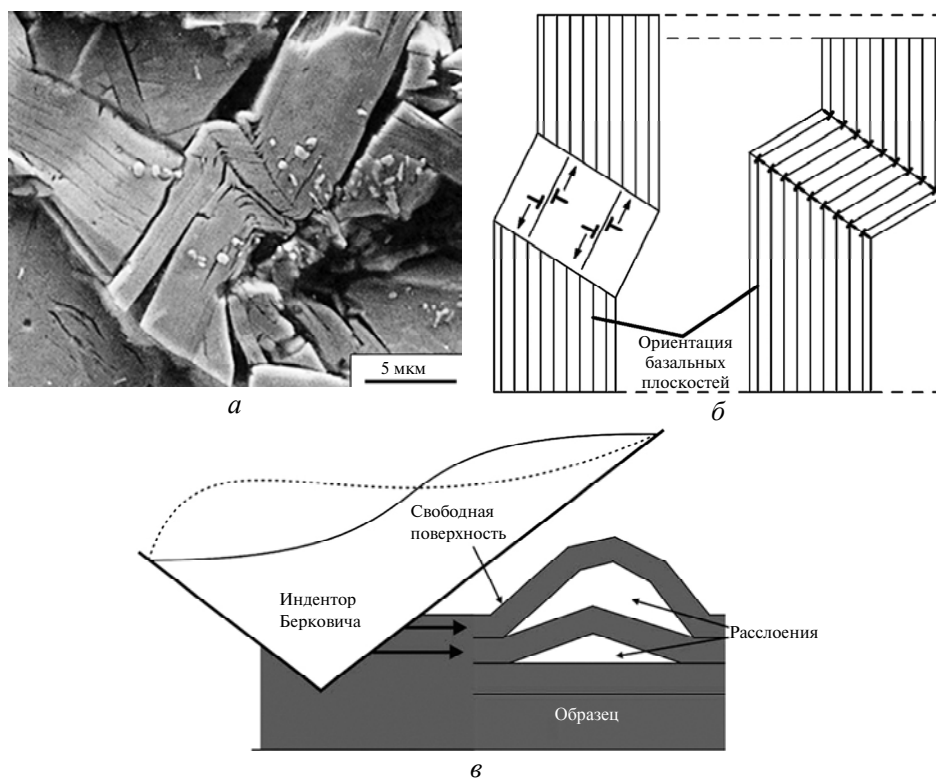


Рис. 1. Нарушение микроструктуры, вызванное разрушением МАХ-материала вокруг отпечатка индентора Виккерса: изгиб или коробление зерен [5] (а); дислокации, возникшие в материале, из которого при увеличении нагрузки формируется полоса изгиба (слева) и результирующая полоса изгиба, ограниченная дислокационными стенками (справа) [6] (б); расслоение и формирование полос изгиба на поверхности массивного  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  в том месте, где базальные плоскости кристаллической решетки фазы параллельны исследуемой поверхности [6] (в).

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование механических свойств проводили на образцах, синтезированных в вакуумной печи СШВЛ в среде аргона [8], а также на образцах уплотненных, синтезированных или термически обработанных под высоким (2–4 ГПа) квазиизостатическим давлением в аппарате высокого давления типа “наковальня с углублением” [9] при усилии прессы 2500 т.

Из смеси  $\text{TiC}/\text{TiN}_2/\text{Al}$  при молярном соотношении 1,8:2,8:1,2 были синтезированы материалы, состоящие из  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}$  и  $\text{TiC}$ .

Фазовый состав образцов контролировали при помощи рентгенофазового анализа с использованием программы PowderCell 2.4 [ftp://ftp.bam.de/Powder\_Cell/pcw23.exe] для проведения полнопрофильного анализа дифрактограмм и определения фазового состава и кристаллографических параметров.

ров фаз, имеющих поликристаллическую структуру. Наряду с этим, структуру некоторых образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микрорентгеноспектрального анализа.

Механические характеристики, такие как макротвердость, микротвердость, нанотвердость, трещиностойкость и модуль Юнга, исследовали следующим образом:

1. Макротвердость и трещиностойкость определяли с помощью твердомера ТП-2 индентором Виккерса при нагрузке 147 Н (~ 15 кГ).

2. Испытание на микротвердость проводили индентором Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 (ЛОМО, Россия) при нагрузке 4,91 Н. Размеры отпечатков измеряли на универсальном микроскопе NU-2 ("Carl Zeiss Jena", Германия) при увеличении в 750 раз в режиме фазового контраста.

3. Значения микро- и макротвердости рассчитывали по формуле

$$H_V = 0,4636P/a^2, \quad (1)$$

где  $P$  – нагрузка на индентор;  $a$  – половина диагонали отпечатка (рис. 2).

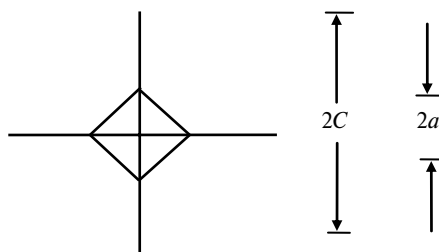


Рис. 2. Схема образования радиальных трещин из углов отпечатка индентора Виккерса.

4. Трещиностойкость  $K_{Ic}$  – важная механическая характеристика хрупких материалов, к которым относится керамика. Она характеризует сопротивление материала распространению в нем трещины. Для испытаний твердых и хрупких материалов чаще всего применяют такие методы, как трехточечный изгиб образца с трещиной в вершине надреза, внецентренное растяжение и двойное кручение. Все эти традиционные методы требуют образцов больших размеров и сложной формы. Кроме того, в вершину надреза необходимо ввести исходную трещину, что также является сложной и трудоемкой задачей. Поэтому для испытаний труднообрабатываемых материалов на трещиностойкость часто применяется метод индентирования. Этот метод основан на явлении образования в хрупких материалах радиальных трещин из углов отпечатка. Для индентора Виккерса Эванс и Чарлз [10] получили следующее уравнение:

$$\frac{K_{Ic}\Phi}{H_V a^{0,5}} = 0,15k \left( \frac{C}{a} \right)^{-1,5}, \quad (2)$$

где  $\Phi$  – постоянная Марша (~ 3);  $H_V$  – твердость по Виккерсу;  $a$  – половина диагонали отпечатка;  $C$  – средняя длина радиальных трещин, измеренная из центра отпечатка (см. рис. 2);  $k = 3,2$  (определено эмпирически, используя значение  $K_{Ic}$ , измеренное стандартными методами на макроскопических образцах). Используя определение твердости по Виккерсу (1) и полагая константу  $\Phi$  равной 3, соотношение (2) можно привести к следующему виду:

$$K_{Ic} = 7,42 \cdot 10^{-2} \left( \frac{P}{C} \right)^{1,5} . \quad (3)$$

5. Нанотвердость и модуль Юнга единичных зерен или кристаллитов определяли с помощью нанотвердомера Nano Indenter II (“MTS Systems”, США) с применением алмазного индентора, имеющего форму трехгранной пирамиды (индентор Берковича). Точность измерения перемещения вершины индентора для прибора Nano Indenter-II составляет  $\pm 0,04$  нм, нагрузка на индентор –  $\pm 75$  нН. Обычно испытания на нанотвердость проводят при однократном нагружении индентора. Испытания МАХ-фаз проводили при четырехкратном нагружении/разгрузке индентора, каждый раз до более высокой нагрузки (30, 60, 122 и 242 мН). Промежуточные циклы нагружения/разгрузки (30, 60 и 122 мН) дали информацию о потерях механической энергии при циклическом деформировании для МАХ-фаз. Твердость и модуль упругости образцов определяли при максимальной нагрузке, равной 242 мН. Участок выдержки индентора при нагрузке 242 мН в течение 10 с использовали для определения параметров ползучести образцов по методике [11], базирующейся на построении зависимостей скорости деформации под индентором Берковича от напряжения в отпечатке в двойных логарифмических координатах.

Скорость деформации  $\frac{d\varepsilon}{dt}$  при наноиндентировании вычисляется как  $\frac{1}{h} \frac{dh}{dt}$ ,

где  $h$  – текущая глубина отпечатка в процессе проникновения индентора. В качестве меры напряжения в отпечатке применяли среднее контактное давление (СКД), которое определяли делением нагрузки, приложенной к индентору, на площадь проекции отпечатка. В [11], где исследовали ползучесть в тонких пленках олова методом наноиндентирования, при расчете СКД не учитывали вклад упругой деформации в общее перемещение индентора. Данное допущение является приемлемым при испытании такого пластичного металла, как олово, для которого при внедрении индентора упругая деформация в контакте меньше 5 %. Но для МАХ-фазы системы Ti–Al–C вклад упругой деформации в общую деформацию в отпечатке превышает 30 % и его пренебречь уже нельзя. Поэтому текущее значение СКД находили по методике, предложенной в [12], в которой учитывается вклад упругой деформации в отпечатке в общее перемещение индентора. Основным параметром ползучести – показатель степени  $B$  для зависимости скорости деформации от напряжения  $\sigma$ , определяли из степенных уравнений вида  $\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^B$ , которые описывали полученные экспериментальные зависимости скорости деформации в отпечатке от среднего контактного давления на участке выдержки индентора при максимальной нагрузке.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3, *a, б* приведены диаграммы внедрения индентора Берковича, полученные при наноиндентировании образцов, содержащих МАХ-фазы, которые были синтезированы при атмосферном давлении в защитной среде и содержавшие \* 98 %  $Ti_3AlC_2$ , 2 % TiC с пористостью 8 % (образец 1, см. рис. 3, *a*) и 59 %  $Ti_3AlC_2$  и 41 % TiC с пористостью 16 % (образец 2, см. рис. 3, *б*). На рис. 3, *в* показаны диаграммы внедрения для образца 3 (30,3 %  $Ti_3AlC_2$  и

\* Здесь и далее содержание материалов приведено в % (по массе).

69,7 % TiC), полученного путем дополнительной обработки образца 2 при давлении 2 ГПа и температуре 1300 °С в течение 1 ч (табл. 1). Обработка образца 2 под давлением 4 ГПа при 1300 °С в течение 1 ч приводила к разложению МАХ-фазы и превращению материала в почти чистый карбид титана – образец 4 (см. табл. 1). Диаграмма внедрения для образца 4 представлена на рис. 3, *г*. В материалах с большим количеством МАХ-фазы повторные кривые нагружения–разгрузки имели гистерезисный характер (см. петлю, обозначенную стрелками 1 и 2 на рис. 3, *а*), что свидетельствует о нелинейном упругом поведении материала, а также характерные ступеньки 3, образование которых обычно связывают с возникновением в МАХ-фазах трещин или полос изгиба [6, 7]. Упругий гистерезис при повторном нагружении индентора указывает на диссипацию энергии при циклическом упругом деформировании образцов, и чем шире петля гистерезиса, тем интенсивней идет процесс диссипации. Петли нагружения–разгрузки сужаются по мере уменьшения в материалах количества МАХ-фазы и увеличения карбида титана (см. рис. 3, *б–г*). Это указывает, что нелинейная упругость образцов вызвана именно МАХ-фазой. Отсюда следует, что МАХ-фаза  $Ti_3AlC_2$  является перспективным демпфирующим материалом.

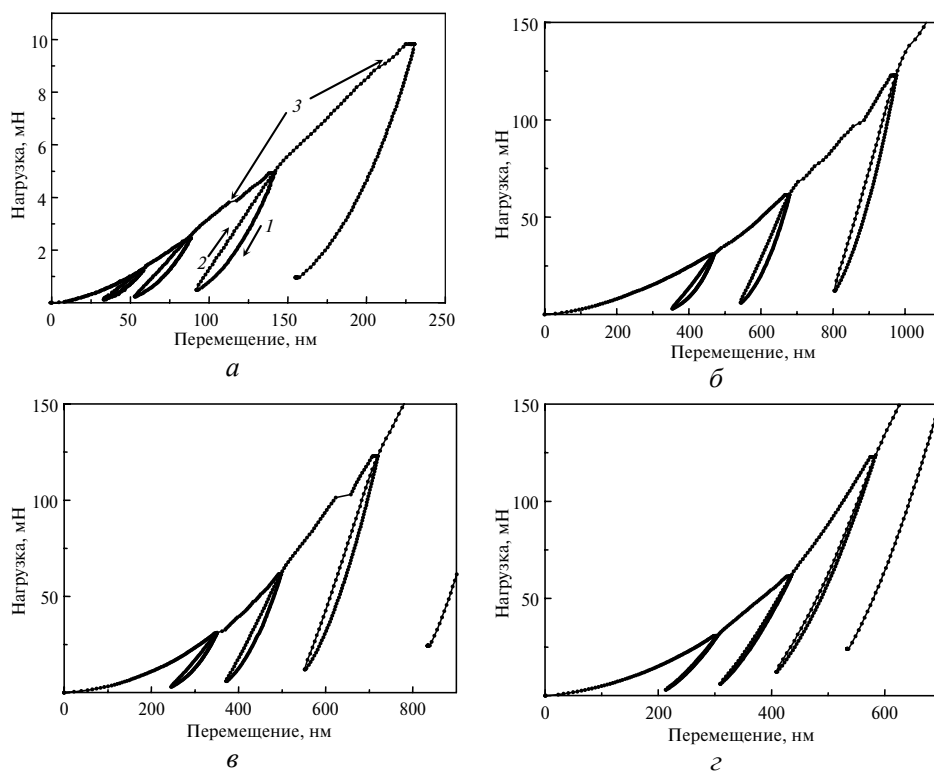


Рис. 3. Диаграммы внедрения индентора Берковича для образцов, содержащих, 96Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, 4TiC (*а*); 59Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, 41TiC (*б*); 30,3Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, 69,7TiC (*в*); 99,52TiC, 0,48C (*г*).

В табл. 1 приведены результаты исследования модуля Юнга  $E$ , нанотвердости  $H$ , и микротвердости  $H_V$  образцов 1 (почти чистая МАХ-фаза) и 2, полученных спеканием при атмосферном давлении. Видно, что твердость образцов повышается от 2 до 5,2 ГПа при увеличении содержания включений карбида титана с 2 до 41 %. Обработка образца 2 в условиях высоких давле-

ний (2–4 ГПа) и температур (1300 °С) в течение 1 ч приводит к резкому снижению пористости образцов. При этом происходит разложение МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  и образование карбида титана, причем при 4 ГПа МАХ-фаза  $Ti_3AlC_2$  полностью разлагается (образцы 3 и 4, см. табл. 1), а нанотвердость образца повышается до 24 ГПа. Лучшие результаты были получены при синтезе  $Ti_3AlC_2$  из порошков Ti, Al и C, взятых в стехиометрическом соотношении  $Ti_3Al_{1,2}C_2$ , при давлении 2 ГПа и температуре 1200 °С (время спекания – 3 ч) с последующим отжигом при температуре 1350 °С в течение 3 ч (образец 5, см. табл. 1). Этот образец содержит около 78 %  $Ti_3AlC_2$  и имеет твердость 3,3 ГПа, что хорошо совпадает с литературными данными для МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  [1]. Структура этого образца приведена на рис. 4. Трещиностойкость образцов с содержанием МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  от 60 % и выше не удалось определить даже при нагрузке 147 Н (15 кГ) из-за отсутствия трещин из углов отпечатков, что свидетельствует о высокой для керамического материала трещиностойкости (исходя из опыта работы авторов с твердыми сплавами WC–Co, это указывает на то, что трещиностойкость МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  выше 12 МПа·м<sup>1/2</sup>).

**Таблица 1. Результаты исследования механических свойств образцов  $Ti_3AlC_2$ –TiC методом индентирования**

Обра- зец	Условия получения	Этап обра- ботки	Фазовый состав, % (по массе)	Порис- тость, %	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа	$H_V$ , ГПа	$B$
					при нагрузке			
					242 мН		4,9 Н	
1	Спекание, 0,1 МПа, Ag		98 $Ti_3AlC_2$ , 2TiC	8	137±21	2,0±0,4	2,12	104
2	Спекание, 0,1 МПа, Ag		59 $Ti_3AlC_2$ , 41TiC	16	199±30	5,2±1,5	5,2	140
3	Исходный образец 2, 2 ГПа, 1300 °С, 1 ч		30,3 $Ti_3AlC_2$ , 69,7TiC	5,2	401±45	15,2±4,7	–	132
4	Исходный образец 2, 4 ГПа, 1300 °С, 1 ч		99,52TiC, 0,48C	0,05	447±11	23,6±1,2	–	112
5	2 ГПа, 1200 °С, 3 ч 0,1 МПа, 1350 °С, 3 ч	I II	77,6 $Ti_3AlC_2$ , 15,9TiC, 6,49Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		–	–	3,3	–

Примечание. Образец 1 предоставлен И. И. Ивановой, образец 2 – В. Ф. Горбанем (Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины).

Исследование ползучести в МАХ-фазах  $Ti_3AlC_2$  проводили на участке выдержки индентора при максимальной (242 мН) нагрузке в течение 10 с. Для

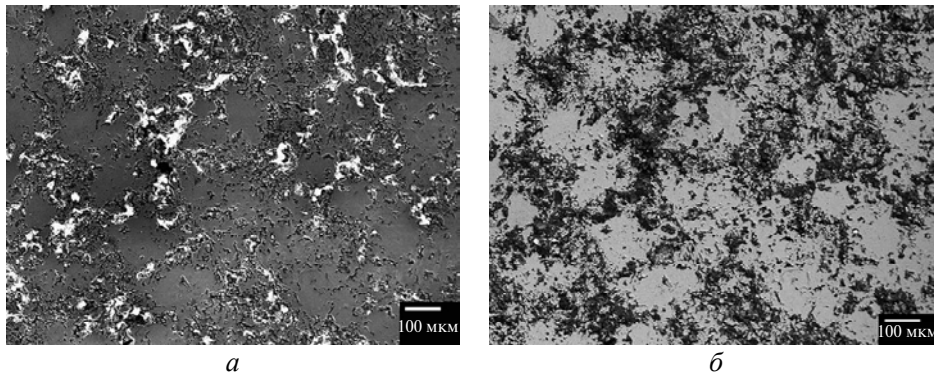


Рис. 4. Структура образца 5 (см. табл. 1) в режиме SEI (Secondary electrons) (а) и BEI (Backscattered electrons) (б).

всех исследованных (1–4) образцов как результат ползучести наблюдали рост глубины отпечатка со временем при постоянной нагрузке на индентор (рис. 5, а). Максимальную ползучесть наблюдали для образца 1, состоящего почти полностью из МАХ-фазы. Ползучесть резко снижается при увеличении содержания включений карбида титана и вызванного этим повышения твердости (см. рис. 5, а). На рис. 5, б приведена зависимость скорости деформации от напряжения в двойных логарифмических координатах для материалов  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-TiC}$ . Наклон кривых (показатель степени  $B$  в уравнении  $\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^B$ )

изменяется в интервале от 104 до 140. Очень высокий показатель степени  $B$  указывает на то, что механические свойства МАХ-фазы слабо зависят от скорости деформации. Так, нанотвердость образцов 1, 2, 3 и 4 МАХ-фазы  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  уменьшается всего на 3, 2, 8 и 2 % соответственно при уменьшении скорости деформации в отпечатке на один порядок, тогда как для поликарбоната ( $B = 26$ ) при тех же условиях нанотвердость уменьшается на 20 %. Ранее в [13] была исследована зависимость глубины отпечатка от времени выдержки индентора при максимальной нагрузке для МАХ-фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , однако зависимость скорости деформации от напряжения не определяли. Таким образом, в данной работе впервые были получены параметры ползучести для МАХ-фазы при комнатной температуре методом наноиндентирования.

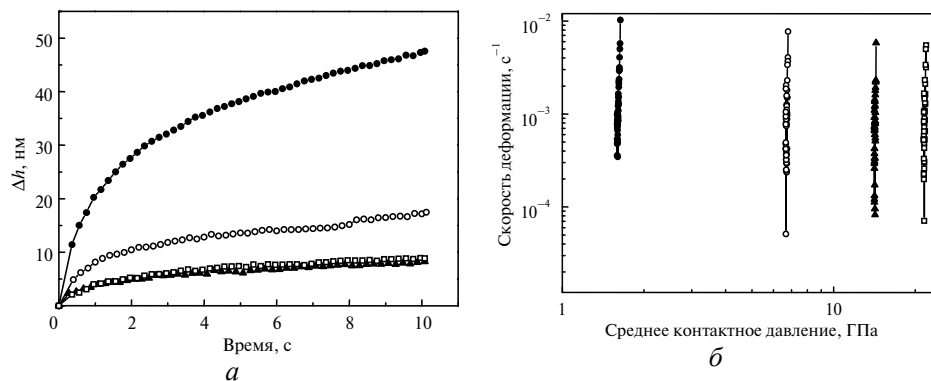


Рис. 5. Зависимости глубины проникновения индентора Берковича от времени на участке выдержки при максимальной (242 мН) нагрузке (а) и скорости деформации от среднего контактного давления (б) для образцов 1 (●), 2 (○), 3 (▲), 4 (□) (см. табл. 1).



Как показали исследования методом Ритвельда, с увеличением температуры синтеза  $T_c$  до 1500 °С происходит увеличение количества перовскитоподобной кубической фазы  $Ti_3AlC$  и снижение количества МАХ-фазы  $Ti_2AlC$  (более интенсивно) и  $TiC$  (менее интенсивно) (табл. 2), что сопровождается увеличением трещиностойкости. Дальнейшее увеличение  $T_c$  до 1600 °С приводит к стабилизации фазы  $TiC$ . При нагрузке 49 Н трещины из углов отпечатка индентора в образцах 10 и 11 отсутствовали, что делало невозможным определение их трещиностойкости. Но при нагрузке 147 Н трещиностойкость образцов 10 и 11 была определена и составила  $3,7 \pm 0,5$  и  $4,3 \pm 1,4$  МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно.

**Таблица 2. Микротвердость и трещиностойкость материалов с различным содержанием МАХ-фазы  $Ti_2AlC$  и перовскитоподобной кубической фазы  $Ti_3AlC$**

Образец	Этап обработки	Условия синтеза			Фазовый состав, % (по массе)			Свойства		
		$T_c$ , °С	$\tau$ , мин	среда	$Ti_3AlC$	$Ti_2AlC$	$TiC$	плотность $\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	$H_V$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
6	I	1000	60	Ar	–	–	–	–	–	–
	II	1350	15	Ar	63,35	10,92	25,73	3,85	4,1±0,2	2,2±0,2
7	I	1000	60	Ar	–	–	–	–	–	–
	II	1500	15	Ar	61,09	10,47	28,44	3,85	4,6±0,8	2,4±0,3
8		1350	15	Ar	48,01	22,47	29,52	4,43	6,7±0,1	2,9±0,2
9		1350	15	Ar	62,28	9,75	28,01	3,76	3,6±0,2	2,5±0,3
10		1400	15	Ar	69,20	5,90	24,89	3,33	2,3±0,3	нет трещин
11		1500	15	Ar	70,84	5,71	23,44	4,39	3,0±0,6	нет трещин
12		1600	5	Ar	45,56	15,95	38,50	4,97	3,7±1,0	1,7±0,2
13		1350	15	вакуум	57,33	17,61	25,07	3,44	3,4±0,5	2,0±0,2

Примечание. Давление синтеза – 0,1 МПа; трещиностойкость  $K_{Ic}$  образцов 10 и 11 при нагрузке 147 Н была  $3,67 \pm 0,48$  и  $4,33 \pm 1,4$  МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно.

## ВЫВОДЫ

Массивные образцы МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  с пористостью ~ 8 % и содержащие включения  $TiC$  были получены при свободном спекании в атмосфере аргона. Последующая обработка в течение 1 ч при температуре 1200 °С и давлении выше 2 ГПа привела к снижению пористости образца, но при этом содержание МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  в образце уменьшилось в результате ее превращения в карбид титана.

Нанотвердость и модуль Юнга  $Ti_3AlC_2$  при нагрузке 242 мН равны  $2,0 \pm 0,4$  ГПа и  $137 \pm 21$  ГПа соответственно. По мере увеличения доли карбида титана в составе материала нанотвердость и модуль Юнга увеличивались. Показатель степени  $B$  в уравнении ползучести, определенный на основании зависимости глубины проникновения индентора от времени выдержки под нагрузкой, для МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  составляет 104, т. е. во много раз превосходит этот показатель для металлов, например для олова, что свидетельствует о высокой устойчивости  $Ti_3AlC_2$  к ползучести и низкой чувствительности

к скорости деформации. Материалы с большим (70 %) содержанием МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  обладают высокой ( $> 12 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) трещиностойкостью.

В результате проведенного исследования с применением циклического наноиндентирования впервые в материалах с большим количеством МАХ-фазы  $Ti_3AlC_2$  на диаграммах вдавливания при повторном нагружении и разгрузке были обнаружены петли гистерезиса, которые являются результатом нелинейного упругого поведения. Ширина петель максимальна для образца чистой МАХ-фазы и сужается с уменьшением ее содержания. Имеющиеся место характерные ступеньки на диаграмме вдавливания, вызванные внезапным увеличением глубины отпечатка, могут свидетельствовать о разрушении материала в результате расслоения по плоскостям базиса и образования полос изгиба возле отпечатка.

*Вивчення матеріалів на основі МАХ-фази  $Ti_3AlC_2$ , що містять включення карбіду титану, показало, що зі збільшенням вмісту останнього від 2 до 99 % (по масі) нанотвердість і модуль Юнга збільшувалися від  $2,0\pm 0,4$  до  $23,6\pm 1,2$  ГПа та від  $137\pm 21$  до  $447\pm 11$  ГПа відповідно. Показник ступеня в рівнянні повзучості для цих зразків знаходиться в межах від 104 до 140, що свідчить про слабку залежність механічних властивостей матеріалів, а отже й МАХ-фази  $Ti_3AlC_2$ , від швидкості деформації. Для зразків, що складаються в основному з МАХ-фази  $Ti_3AlC_2$ , спостерігали утворення широких петель гистерезису при повторному навантаженні/розвантаженні індентора. Це вказує на більші втрати пружної енергії при циклічному деформуванні і, отже, на перспективність застосування  $Ti_3AlC_2$  як демпфуючого матеріалу. Мікротвердість зразка, що складається на 98 % з  $Ti_3AlC_2$  і синтезованого при атмосферному тиску, при навантаженні 4,9 Н становила 2,1 ГПа, а його тріщиностійкість була високою (тріщини з кутів відбитка були відсутні навіть при навантаженні в 149 Н). Мікротвердість і тріщиностійкість матеріалу, що містить 71 %  $Ti_3AlC$ , 6 %  $Ti_2AlC$  і 23 %  $TiC$ , були рівні  $3,0\pm 0,6$  ГПа і  $4,3\pm 1,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  відповідно.*

**Ключові слова:** МАХ-фаза, механічні властивості, наноіндентування, повзучість.

*By studies of materials based on the  $Ti_3AlC_2$  MAX phase containing inclusions of titanium carbide it has been shown that as a titanium carbide content increases from 2 to 99 %, the nanohardness and Young modulus of the material increase from  $2.0\pm 0.4$  to  $23.6\pm 1.2$  GPa and from  $137\pm 21$  to  $447\pm 11$  GPa, respectively. The exponent in the equation of creep for these samples has been found to vary from 104 to 140, which indicates that mechanical properties of the material and, hence, of the  $Ti_3AlC_2$  MAX phase depend on the strain rate only slightly. The formation of broad hysteresis loops has been observed in the cyclic loading/unloading of the indenter for samples consisting mainly of the  $Ti_3AlC_2$  MAX phase. This points to serious losses in elastic energy of the MAX phase in strain cycling and, hence, the prospects of the MAX phase application as a damping material. It has been found that the microhardness of a sample consisting of 98 %  $Ti_3AlC_2$  produced by sintering under a load of 4.9 N was 2.1 GPa and its fracture toughness was high (no cracks from the indent corners were observed even under a load of 149 N). Microhardness and fracture toughness of the material consisting of 71%  $Ti_3AlC$ , 6 %  $Ti_2AlC$ , and 23%  $TiC$  were  $3.0\pm 0.6$  GPa and  $4.3\pm 1.4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , respectively.*

**Keywords:** MAX-phase, mechanical properties, nanoindentation, creep.

1. Barsoum W. The  $M_{n+1}AX_n$ : a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid St. Chem. – 2000. – **28**. – P. 201–281.
2. Купарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
3. Лиштенберг Т., Хьортстам О., Вольнонио С. Нанотехнология: от малых размеров к большим возможностям // АББ Ревю. – 2003. – № 2. – С. 49–53.
4. Истомин П. В., Надуткин А. В., Сметкин А. А. Деформация и разрушение керамических наноламинатов на основе карбидосилицида титана // VII Всерос. науч. конф. “Керамика и композиционные материалы”, Сыктывкар, Россия, 21–25 июня 2010 г.: Тез. докл. – С. 38.

5. *El-Raghy T., Zavaliangos A., Barsoum M. W., Kalidindi S. R.* Damage mechanisms around hardness indentations in  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – **80**, N 2. – P. 513–516.
6. *Kooi B. J., Poppen R. J., Carvalho N. J. M. et al.*  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ : a damage tolerant ceramic studied with nanoindentations and transmission electron microscopy // *Acta Materialia*. – 2003. – **51**. – P. 2859–2872.
7. *Molina-Aldareguia J. M., Emmerlich J., Palmquist J.-P. et al.* Kink formation around indents in laminated  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  thin films studied in the nanoscale // *Scripta Mater.* – 2003. – **49**. – P. 155–160.
8. *Старостина А. В., Прихна Т. А., Карпец М. В. и др.* Синтез тройных соединений системы Ti–Al–C в условиях высоких давлений и температур // *Сверхтв. материалы*. – 2011. – № 5. – С. 32–41.
9. *Prikhna T. A., Gawalek W., Savchuk Ya. M. et al.* The inclusions of Mg-B ( $\text{MgB}_{12}$ ?) as potential pinning centers in high pressure-high temperature synthesized or sintered magnesium diboride // *Supercond. Sci. Technol.* – 2007. – **20**. – P. S257–S263.
10. *Evans A. G., Charles E. A.* Fracture toughness determination by indentation // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1976. – **59**, N 7–8. – P. 371–372.
11. *Raman V., Berriche R.* An investigation of the creep processes in tin and aluminium using a depth-sensing indentation technique // *J. Mater. Res.* – 1992. – **7**. – P. 627–638.
12. *Dub S., Novikov N., Milman Yu.* The transition from elastic to plastic behaviour in Al–Cu–Fe quasicrystal studied by cyclic nanoindentation // *Phil. Mag. A*. – 2002. – **82**, N 10. – P. 2161–2172.
13. *Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Самелюк А. В., Фирстов С. А.* Ползучесть титано-кремнистого карбида  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  в условиях микроиндентирования при комнатной температуре // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2005. – **27**, № 3/4. – С. 335–354.

Ин-т сверхтвердых материалов

Поступила 12.08.11

им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Ин-т проблем материаловедения

им. И. Н. Францевича НАН Украины

Universite de Poitiers, CNRS/ Laboratoire PHYMAT