

Т. А. Прихна*, А. В. Старостина (г. Киев, Украина)
Д. Лицкендорф (г. Йена, Германия)
И. А. Петруша, С. А. Ивахненко, А. И. Боримский,
Ю. Д. Филатов, М. Г. Лошак, М. А. Серга, В. Н. Ткач,
В. З. Туркевич, В. Б. Свердун, С. А. Клименко,
Д. В. Туркевич, С. Н. Дуб, Т. В. Басюк, М. В. Карпец,
В. Е. Мощиль, А. В. Козырев, В. В. Ковыляев,
Г. Д. Ильницкая (г. Киев, Украина)
Т. Кабъйош, П. Шартъе (г. Пуатье, Франция)
* prikhna@mail.ru

**Исследование стойкости к окислению,
механических характеристик материалов
на основе МАХ-фаз систем Ti–Al–(C, N)
и возможности их использования
в качестве инструментальных связок
и для полирования**

Изучение стойкости к окислению на воздухе методами термogrавиметрии и дифференциально термического анализа показало, что высокоплотные образцы Ti_3AlC_2 более стабильны, чем Ti_2AlC и твердые растворы $Ti_2AlC_{1-x}N_x$, причем, при увеличении азота в составе твердых растворов (до $x = 0,75$), стойкость к окислению снижается. Материал, содержащий 89 % (по массе) Ti_3AlC_2 (остальное Al_2O_3 и TiC), плотностью 99 % от теоретической имел прочность при изгибе $R_{bm} = 500$ МПа, при сжатии $R_{cm} = 700$ МПа, трещиностойкость $K_{Ic} = 10,2$ МПа·м^{0,5}, твердость HRA = 70 ГПа, HV = 4,6 ГПа, модуль Юнга – 149,4±28,7 ГПа. После спекания МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с алмазами или c-BN (50 % (по массе)) в термобарических условиях при 5,5–7,7 ГПа и 1350–1960 °С в течение 0,07–1,0 ч она распадается с образованием TiC и TiAl или TiB₂, а на границе раздела с алмазами формируется тонкий слой Al_4C_3 . Разложение Al_4C_3 в композиционном материале в результате взаимодействия с влагой воздуха приводит к образованию трещин по периметру алмазов, что вызывает полное разрушению материала в течение 1–2 недель. Порошок Ti_3AlC_2 оказался эффективным для финишного полирования ювелирных природных и синтетических кристаллов и конкурентоспособным по отношению к алмазам марки АСМ 2/1 по производительности и качеству обработки.

Ключевые слова: МАХ-фаза, система Ti–Al–(C, N), алмаз, кубический нитрид бора, дифференциальный термический анализ, термогравиметрия, высокое давление, инструментальная связка, полирование, механические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазы – класс тройных нитридов и карбидов с общей формулой $M_{n+1}AX_n$ (n изменяется от 1 до 3, М – переходной металл, А – эле-

мент подгруппы А, X – углерод или азот) впервые были синтезированы в 60-х годах прошлого столетия, но название МАХ-фазы и их классификацию впервые предложил В. Барсум из Дрекслерского университета (США) [1]. В настоящее время известно более чем 60 МАХ-фаз. МАХ-фазы имеют гексагональную кристаллическую решетку, которая состоит из $[M_6X]$ октаэдров, разделенных прослойками элемента А. Данный тип решетки также называется перевскитоподобный, поэтому МАХ-фазы еще называют нанослоистыми фазами или наноламинатными. Но некоторые МАХ-фазы имеют кубическую или антипероскитоподобную элементарную решетку [2]. Благодаря наличию сильных связей М–Х и более слабых между элементами М и А эти соединения обладают уникальной комбинацией свойств, так как в них сочетаются лучшие характеристики металлов и керамик [3–5]:

- как металлы характеризуются высокими тепло- и электропроводностью, стойкостью к термоударам и разрушению, пластичные при высоких температурах, могут обрабатываться механически;

- как керамические материалы стойки к окислению, усталостным нагрузкам, жаростойкие, сохраняют прочность при высоких температурах, имеют низкий удельный вес и характеризуются низким коэффициентом трения;

- наряду с этим могут обладать слабовыраженными магнитными свойствами, высоким уровнем демпфирующих свойств, способностью к самозалечиванию [6].

Материалы на основе МАХ-фаз находят широкое применение в различных областях, таких как энергетика, авиация, космонавтика, электротехника и др., могут использоваться в инструменте для сухого сверления бетона, в подшипниках скольжения, в оборудовании для исследований в области физики высоких энергий, в качестве огнеупорных материалов и нагревательных элементов, сопел высокотемпературных газовых горелок, в качестве материалов, стойких к радиационному облучению, для противозрывных газовых сенсоров в шахтах, коррозионностойких фильтров, деталей узлов трения нефтепогруженных насосов, форсунок для жидкого топлива, компонентов и лопаток газовых турбин, абразивно-стойких узлов и элементов химического оборудования, теплообменников, электрических контакторов и др. [7].

В настоящее время наиболее исследованными являются МАХ-фазы систем Ti–Si–C, свойства же МАХ-фаз систем Ti–Al–C(N) исследованы значительно меньше, хотя перспективность их эффективного применения в промышленности не вызывает сомнений. В системе Ti–Al–C существуют три МАХ-фазы структурных типов 211, 312, и 311 (кубическая), а в системе Ti–Al–N – МАХ-фазы 211, 312 и 413. МАХ-фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 являются наиболее легкими (с малым удельным весом) и стойкими к окислению слоистыми тройными карбидами. [3].

В результате изучения окисления Ti_3AlC_2 в изотермических условиях в области от 1000 до 1400 °С в течение 20 ч была продемонстрирована высокая стойкость данного соединения к окислению и обнаружено, что процесс окисления происходит согласно параболическому закону [8]. При сравнении кинетики окисления Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 при одинаковых температурах было установлено, что параболические константы при окислении Ti_3SiC_2 на 2–4 порядка выше, чем при окислении Ti_3AlC_2 [8, 9]. 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 [6]. Таким образом, плотная пленка из Al_2O_3 , которая формируется между рутилом и

MAX-фазой, защищает материал от дальнейшего окисления при высокой температуре. Наличие совершенной границы раздела Ti_3AlC_2/Al_2O_3 было установлено с помощью трансмиссионной электронной микроскопии [3].

Окалина, образующаяся на Ti_3AlC_2 при температуре выше $1300\text{ }^\circ\text{C}$, – плотная, хорошо прилегает к поверхности материала и защищает материал от окисления при термоциклировании. Внутренний слой окалины, сформированной при температуре ниже $1300\text{ }^\circ\text{C}$ представляет собой сплошной слой $\alpha-Al_2O_3$, а наружный меняется от рутила TiO_2 при температурах ниже $1200\text{ }^\circ\text{C}$ до смеси Al_2TiO_5 и TiO_2 при $1300\text{ }^\circ\text{C}$. После окисления при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ окалина состоит из Al_2TiO_5 и, преимущественно, из $\alpha-Al_2O_3$, но адгезия окалины к материалу меньше, чем в случае окисления при более низких температурах. Аналогичное поведение при окислении проявляет и Ti_2AlC [3, 8]. Стойкость к окислению Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 выше, чем Cr_2AlC , Ti_3SiC_2 и $Ti_3(Si_{0.9}Al_{0.1})C_2$ и сопоставима со стойкостью $NiAl$.

Систематическое исследование при более низких температурах [10] показало, что окисление Ti_3AlC_2 начинается при $400\text{ }^\circ\text{C}$, прибавление массы происходит интенсивнее при $550\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$, чем при $700\text{ }^\circ\text{C}$, т. е. аномально высокое кинетическое окисление происходит вблизи температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$. Это объясняется формированием трещин из-за разности коэффициентов термического расширения при окислении слоев TiC и образовании анатаза, имеющего больший объем. Такое же аномальное окисление при низких (500 и $600\text{ }^\circ\text{C}$) температурах наблюдается и при окислении Ti_2AlC . Данные материалы интенсивнее окисляются во влажной атмосфере при таких же температурах, так как водяной пар обуславливает формирование трещин в оксидном слое и препятствует образованию защитной окалины из Al_2O_3 . Таким образом, водяной пар слегка усиливает окисление Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , что, возможно, происходит из-за увеличения массопереноса при росте кислородных вакансий [11]. Замечено также влияние на процесс окисления TiC , находящегося в виде отдельных включений в структуре материала: стойкость к окислению Ti_3AlC_2 оказалась намного выше, чем у материала, содержащего карбид титана, т. е. TiC оказывает такое же негативное влияние на стойкость Ti_3AlC_2 , как и на Ti_3SiC_2 .

Борьба с интенсивным окислением при низких температурах было предложено путем предварительного окисления этих материалов при $1000\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч на воздухе для формирования защитного слоя. Предварительное окисление также повышало коррозионную стойкость материалов [3].

Недавние исследования [12–17] также показали, что MAX-фаза Ti_3SiC_2 уступает стойкости к окислению Ti_3AlC_2 . Авторы [8] показали, что стабильность фазы Ti_3AlC_2 во многом зависит от окружающей среды. Было установлено, что MAX-фаза Ti_3AlC_2 ($Ti_3AlC_{1.9}$) стабильна на воздухе до $1360\text{ }^\circ\text{C}$; при нагревании до $1900\text{ }^\circ\text{C}$ появление жидкой фазы не наблюдали; при нагревании на воздухе на поверхности Ti_3AlC_2 формируется непрерывный слой окалины Al_2O_3 .

Исследование стойкости к окислению Ti_2AlC в вакууме (10^{-2} Па) показало, что данная MAX-фаза сохраняет свои функциональные характеристики при температурах до 1848 K . Изучение процесса окисления на воздухе показало, что масса образца до температуры 1643 K постоянно возрастает согласно параболическому закону; Ti_2AlC остается гомогенной в диапазоне температур от 700 до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и имеет стехиометрический состав близкий к $Ti_2AlC_{0.69}$ [8]; при $1625\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ Ti_2AlC плавится инконгруэнтно. Сведения об

исследовании стабильности при нагревании на воздухе твердых растворов $Ti_2Al(C_x, N_{1-x})_y$ в литературе отсутствуют.

В [3] приведены сведения о значениях механических характеристик, полученные для МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 различными исследователями.

Таблица 1. Механические характеристики МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 [3]

Фаза	Микротвердость по Виккерсу, ГПа	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	Модуль Юнга
Ti_2AlC	2,8–4,5	275	540–763	6,5	277,6*
Ti_3AlC_2	2,2–3,46	320–375	560–764	7,2–9,46	297,5**

* Метод резонансной ультразвуковой спектроскопии.

** Импульсный эхо-ультразвуковой метод.

В Институте проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины были исследованы абразивные свойства МАХ-фаз тройных соединений системы Ti–Al–C и Ti–Al–N (Ti_2AlC , Ti_3AlC и Ti_2AlN) зернистостью 160/125 при обработки стекла К8 [18]. Как показали результаты исследований, эти материалы по относительной абразивной способности*, которая составляла для Ti_3AlC – 1,84, Ti_2AlC – 1,97, Ti_2AlN – 2,1, уступали только алмазу марки АСО (3,34), карбиду бора (2,5), β -В (2,6) и β -BN (2,7). При этом относительная потеря абразивной способности находилась в обратной зависимости от модуля упругости [18].

Известно использование фазы Ti_3SiC_2 в качестве связующего в алмазном инструменте для сухого сверления бетона [7], однако, как показывают результаты рентгенографического исследования, после синтеза МАХ-фаза практически не обнаруживается на рентгенограмме, но ее использование позволяет равномерно распределить в структуре композиционного материала фазы, которые хорошо закрепляют алмазные зерна и обеспечивают эффективную работу инструмента.

В настоящей работе методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) исследована стойкость МАХ-фаз структурного типа 312 и 211 систем Ti–Al–C и твердых растворов $Ti_2Al(C_x, N_{1-x})_y$ к окислению при нагревании на воздухе. Исследовано взаимодействие на границе раздела Ti_3AlC_2 –алмаз и Ti_3AlC_2 –сBN в области давлений 5,5–7,7 ГПа, температур 1350–1960 °С и выдержек при данных условиях 0,7–60 мин и возможность использования данной фазы в качестве связующего в режущем инструменте. Изучена возможность использования порошка из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 для полирования.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходные образцы МАХ-фаз и твердых растворов были синтезированы из смесей Ti, TiC, Al и AlN (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 давлении Ag – 0,1 МПа, температуре – 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

* За единицу абразивной способности принимали величину съема стекла К8 электрокорундом.

составе данных материалов содержится до 92 % фазы 211 [19]. Результаты рентгенографического исследования также позволили сделать вывод о существовании непрерывного ряда твердых растворов $Ti_2Al(C, N)$.

Образцы МАХ-фазы 312 синтезировали при 1350 °С на протяжении 120 мин из $TiC/TiN_2/Al$, смешанных в высокоинтенсивном планетарном активаторе в мольном соотношении 2/1/1,25, т. е. в расчете на $Ti_3Al_{1,25}C_2$. Фазовый состав образцов после синтеза при атмосферном давлении Ag был следующим: 92 % Ti_3AlC_2 и 8 % Al_2O_3 **.

Было использовано следующее прессовое и печное оборудование: синтез МАХ-фазы 312 проводили в вакуумной печи сопротивления СШВ-1,25/25-11 с вольфрамовыми нагревателями в вакууме 10^{-3} Па и в атмосфере Ag при 0,1 МПа в тиглях из оксида алюминия; образцы твердых растворов МАХ-фаз структурного типа 211 спекали в потоке Ag в печи Norbotherm с графитовым нагревателем в графитовых тиглях, покрытых гексагональным BN.

Уплотнение образцов МАХ-фаз и твердых растворов осуществляли методом горячего прессования при 30 МПа и в условиях высоких квазиизостатических давлений 2 ГПа при 1350–1400 °С. Для изоляции образца от графитового нагревателя использовали гексагональный нитрид бора.

Взаимодействие на границе МАХ-фаза 312–алмаз или МАХ-фаза 312–сBN исследовали после нагрева при 1350–1960 °С в течение 0,07–1,0 ч под давлением 5,5–7,7 ГПа, причем в случае синтеза при низких (до 1350 °С) температурах композиты были в контакте с нитридом бора, при высоких (до 1960 °С) – в контакте с графитом.

Горячее прессование проводили на гидравлическом прессе ДО-043 усилием 25 МН. Для создания высоких квазиизостатических давлений и высоких температур были использованы аппараты высокого давления (АВД) типа “наковальни с углублением” (2,0–5,5 ГПа, температуры до 1350 °С) и “горюид” (до 7,7 ГПа, температуры до 1960 °С).

Фазовый анализ образцов и исследование их кристаллических структур при комнатной температуре проводили методом рентгеновской порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3М. Съемку дифрактограмм проводили в диапазоне углов $2\Theta = 18–88^\circ$ со скоростью 0,05 град/мин, время экспозиции составляло 2 сек. 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 с использованием метода Ритвельда.

Структуру материалов и состав также исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss EVO 50XVP (Carl Zeiss, Германия, разрешающая способность – 2 нм при 30 кВ), оснащенный энерго-дисперсионным анализатором рентгеновских спектров INCA 450 (“Oxford Instruments”, Англия).

Для анализа наноструктуры использовали также Оже-спектрометр Scanning Auger Microprobe (SAM) JAMP-9500F, Оже-анализатор оборудован устройством для ионного травления аргоном непосредственно в вакуумной камере, т. е. существует возможность стравливания окисленного слоя и проведение количественного анализа включений размером 10 нм в диаметре и на глубину всего около двух атомных ячеек.

** Здесь и далее фазовый состав приведен в % (по массе).

Механические характеристики, такие как макротвердость, микротвердость, нанотвердость, трещиностойкость, параметр ползучести, модуль Юнга, прочность на изгиб и сжатие, исследовали в Алмазной испытательной лаборатории Института сверхтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины.

Механические характеристики определяли следующим образом. Твердость по Роквеллу определяли с помощью прибора ТК-2М при нагрузке 600 и 1500 Н. После десяти индентирований алмазный наконечник проверяли на эталоне и в случае необходимости перешлифовывали. Макротвердость по Виккерсу и трещиностойкость по Палмквисту определяли с помощью твердомера ТП-2 индентором Виккерса при нагрузке 147 Н (15 кг). Испытание на микротвердость проводили индентором Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 (ЛОМО, Россия) при нагрузке 4,9 Н. Размеры отпечатков измеряли на универсальном исследовательском микроскопе NU-2 ("Carl Zeiss Jena", Германия) при увеличении в 750 раз в режиме фазового контраста.

Вязкость разрушения или трещиностойкость определяли как методом индентирования, так и методом трехточечного изгиба образца с трещиной в вершине надреза, т. е. согласно ГОСТ 25.506–85. Для второго метода расстояние между опорами $L = 15$ мм, поперечное сечение образца $t = 5$ мм и $b = 5,00$ мм, длина образца $L_1 = 20$ мм, глубина надреза $l = 1,43$ мм.

Для определения прочности при изгибе образцы полученных композитов размером $5 \times 5 \times 20$ мм шлифовали, что предусмотрено ГОСТ 20019–74. Определение предела прочности при изгибе (R_{bm}) проводили на приборе FP-10 со шкалой 400 кГс, расстояние между нижними опорами, на которые устанавливали исследуемый образец, составляло $l = 15$ мм. Прочность определяли по уточненной формуле, которую применяют при соотношении $h/l > 0,15–0,20$:

$$R_{bm} = \frac{3Pl}{2bh^2} \left(1 - \frac{4h}{3\pi l} \right),$$

где b и h – ширина и высота образца, соответственно; P – разрушающая нагрузка [19].

Границу прочности на сжатие определяли на разрывной машине Р-5. Образец размещали между твердосплавными вставками с алюминиевыми прокладками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термобарическая обработка и стойкость к окислению на воздухе

Термобарическая обработка исходных образцов при $p = 2$ ГПа, $T = 1400$ °С в течение 1 ч позволила снизить пористость твердых растворов $Ti_2Al(C, N)$ с 60 % до 1–2 % без изменения их фазового состава, как показали результаты рентгенофазового анализа. После обработки Ti_3AlC_2 при 2 ГПа, 1100 и 1400 °С пористость материала снизилась от 14 до 4 и 2 % соответственно, но при этом несколько уменьшилось количество фазы 312 – до 81 и 90 % соответственно (за счет увеличения количества TiC). В термобарически обработанных образцах Ti_3AlC_2 , которые содержали 45 % TiC, после нагрева на воздухе до 1250 °С (после ДТА-исследования) количество фазы 312 восстановилось до 85 % (остальное – 11 % Al_2O_3 и 4 % TiO_2), т. е. TiC в составе образцов после ДТА методом рентгеновской дифракции не обнаруживали.

Результаты ТГ неуплотненных образцов растворов МАХ-фаз $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$ ($x = 1,0, 0,5, y = 0,8, 0,9$, пористость – 60 %) показали, что увеличение массы

после нагрева до 1300 °С составляло 8,5–9,5 %, а неуплотненных образцов Ti_3AlC_2 (исходная пористость которых была 11 %) – 3,5 %. На рис. 1 и 2 приведены результаты ТГ и ДТА 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 $Ti_2Al(C_xN_{1-x})$ ($x = 1,0, 0,5, 0,25$). Как показали результаты рентгенографических исследований, окисленный слой содержал TiO_2 и Al_2O_3 . С увеличением содержащего азота от $x = 0$ до $x = 0,75$ ($y = 1$) стойкость к окислению снижалась. “Всплеск” на кривой ДТА (см. рис. 2) при температуре 920 °С для $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$ свидетельствует о некотором термодинамическом эффекте, имеющем место при данной температуре, причем при увеличении количества

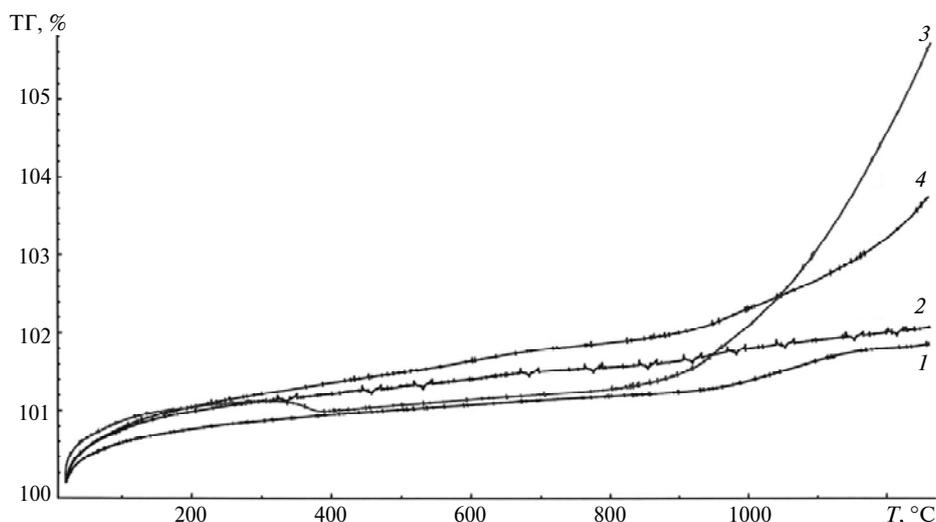


Рис. 1. ТГ-кривые образцов Ti_3AlC_2 (312) (1) и карбонитридов Ti_2AlC (2), $Ti_2AlC_{0,25}N_{0,75}$ (3), $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$ (211) (4), уплотненных при 2 ГПа, 60 мин, 1200 (1) и 1400 (2–4) °С, полученные при нагревании образца на воздухе до 1300 °С.

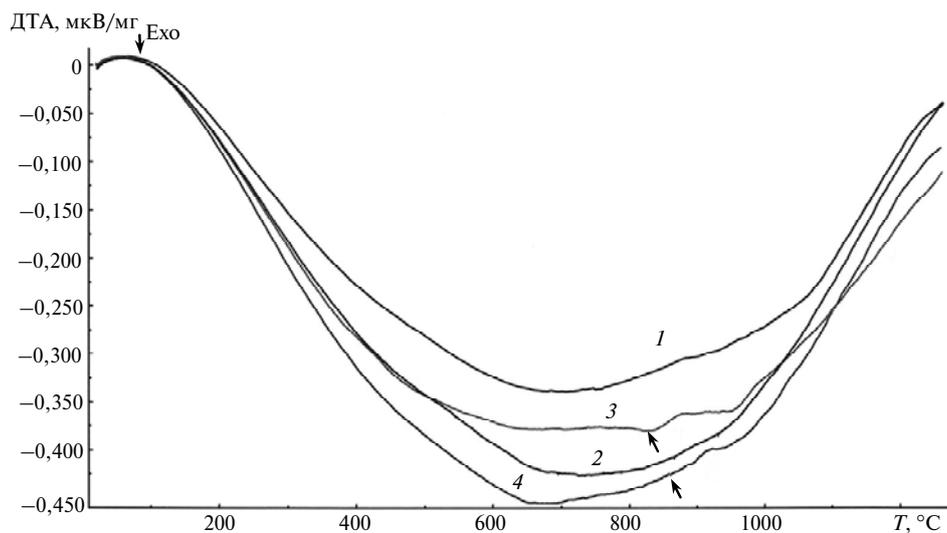


Рис. 2. ДТА-кривые образцов Ti_3AlC_2 (312) (1) и карбонитридов Ti_2AlC (2), $Ti_2AlC_{0,25}N_{0,75}$ (3), $Ti_2AlC_{0,5}N_{0,5}$ (211) (4), уплотненных при 2 ГПа, 60 мин, 1200 (1) и 1400 (2–4) °С, полученные при нагревании образца на воздухе до 1300 °С.

азота в твердом растворе этот эффект наблюдается при более низких температурах – при 870 °С для $Ti_2AlC_{0,25}N_{0,75}$. Для образцов, не содержавших азот (Ti_2AlC и Ti_3AlC_2), данный термодинамический эффект вообще не наблюдали – изменения кривых ДТА плавное.

ДТА и ТГ исследование показали, что при увеличении количества слоев, содержащих Ti в структуре МАХ-фаз системы Ti–Al–C, стойкость к окислению возрастает. Так, 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.

Взаимодействие на границе раздела Ti_3AlC_2 –алмаз и Ti_3AlC_2 –cBN

Была проверена возможность использования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в качестве связующего для композиционного режущего и абразивного инструментов на основе алмаза и кубического нитрида бора. Для этого полученные порошки МАХ-фазы Ti_3AlC_2 смешивали с крупными (АС65 630/500) и мелкими (АСМ 7/5) алмазами, а также с порошками кубического нитрида бора (7/5) и спекали при давлении 7,7 и 5,5 ГПа и при температурах 1960, 1400 и 1350 °С в течение 0,7, 5, 15 и 60 мин. Результаты исследования структуры методами рентгеновского фазового анализа и микрорентгеноспектрального анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа позволяют сделать следующие выводы. При использовании относительно низких давлений 5,5 ГПа и температур 1400 °С уже при выдержке 5 мин наблюдается частичная графитизация алмаза. Кроме того, согласно рентгенографическим исследованиям, в данных условиях МАХ-фаза разлагается на TiC, Al_2O_3 , Al_3Ti , TiB_2 , C (графит). Борид титана образовался в результате взаимодействия МАХ-фазы с нитридом бора, с которым она контактировала при спекании. При более длительном спекании (в течение 15 мин) в таких же *p*, *T*-условиях в продуктах разложения МАХ-фазы отсутствовал Al_3Ti и заметно было присутствие AlN, т. е. материал состоял из TiC, Al_2O_3 , AlN, TiB_2 и C (графит). Частичное разложение крупных кристаллов алмазов было заметно в поляризованном свете. Спекание Ti_3AlC_2 с крупными алмазами (с несколькими кристаллами) при 7,7 ГПа, 1960 °С в течение 0,7 мин не приводило к разложению кристаллов алмаза, но МАХ-фаза разлагалась с образованием TiC и TiAl (примерное соотношение TiC:TiAl – 7:3). Исследование образцов, полученных спеканием МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с большим (50 %) количеством алмазов при давлении 7,7 ГПа и температуре 1960 °С в течение 0,7 мин, показало, что вокруг зерен алмазов формируется широкие области (темно-серого цвета на рис. 3, б), включающие Al, C и O, которые при исследовании методами SEM образцов с крупными алмазами были едва заметны, например на рис. 3, а. На рентгенограммах образцов, спеченных с большим количеством алмазов, было заметно присутствие карбида алюминия, например, образец, спеченный при 7,7 ГПа, 1960 °С в течение 0,7 мин (см. рис. 3 в, г) состоял из 32 % TiC, 15 % Al_4C_3 и 3 % Al_2O_3 и 50 % алмаза. Очевидно, МАХ-фаза взаимодействовала с мелкими несовершенными алмазами в процессе спекания с образованием карбида алюминия. После нахождения на воздухе карбид алюминия разлагался под действием влаги воздуха с образованием оксида или гидроксида алюминия и выделением метана и/или углекислого газа. В результате этого на границе алмаз–матрица формируются трещины, которые хорошо заметны на рис. 3 в, г. Спустя некоторое время (1–2 недели) после хранения на воздухе все образцы, содержавшие большое количество мелких алмазов, превратились в порошок. Образцы разрушались, поскольку происходило взаимодействие карбида

алюминия с влагой воздуха с образованием оксида или гидроксида алюминия и метана или углекислого газа.

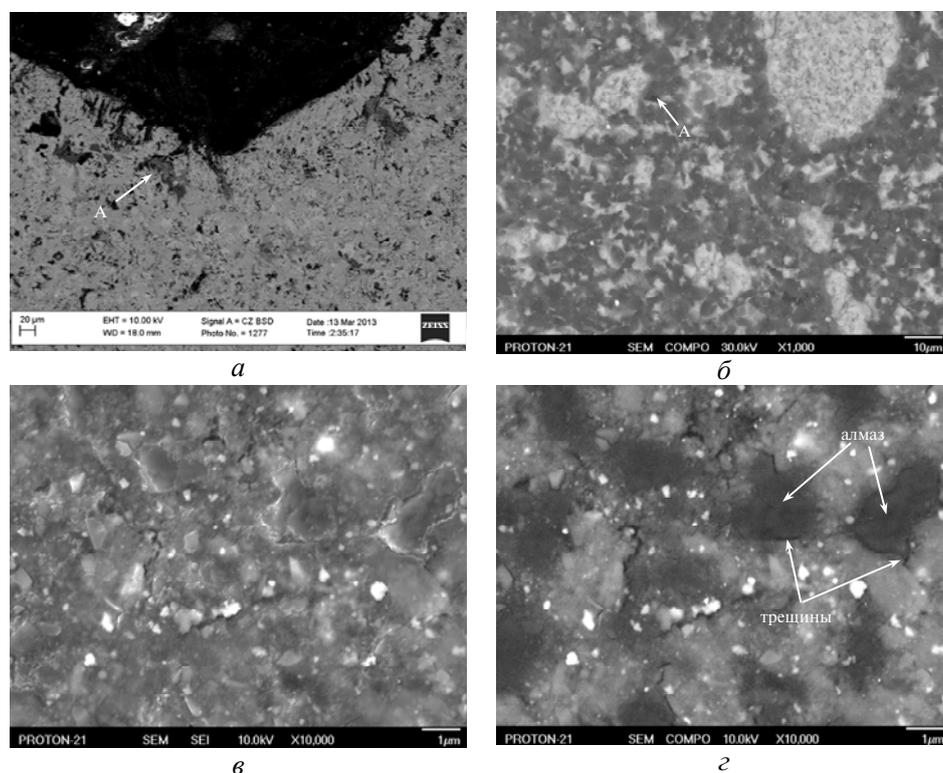


Рис. 3. Структура образцов после спекания МАХ-фазы Ti_3AlC_2 с крупными алмазами при 5,5 ГПа, 1400 °С в течение 5 мин (а), с мелкими алмазами (50 %) при 7,7 ГПа, 1960 °С в течение 0,7 мин (б–г); А – фаза, содержащая Al, C и O (смесь Al_4C_3 и Al_2O_3).

Таким образом, МАХ-фазы, в состав которых входит алюминий, очевидно, непригодны для использования в качестве связующего в композиционном материале с алмазами. В частности, в диапазоне изменения давлений 5,5–7,7 ГПа, температур 1350–1960 °С и выдержек 0,7–60 мин не удалось синтезировать стабильные композиты МАХ-фаза–алмаз.

Исследование возможности использования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в качестве связующего в инструменте на основе кубического нитрида бора (сBN) показало следующее. В материале, полученном путем спекания 50 % кубонита с Ti_3AlC_2 фазой при 5,5–7,7 ГПа, в области температур 1350–1960 °С и выдержек 0,7–60 мин, МАХ-фаза отсутствовала, а матрица состояла из карбида и диборида титана (соотношение $TiC:TiB_2$ составляло (3–3,5):1) и небольшого (~ 2–3 %) количества Al_2O_3 . Полученные композиты оказались стойкими к воздействию воздуха и воды. Однако образцы, содержавшие 50 % сBN, оказались непригодными для использования в качестве режущего инструмента (например, для обработки стали и алюминия) ввиду того, что имели недостаточную твердость, а также вступали в реакцию с обрабатываемыми материалами. В то же время, нужно отметить, что зерна кубического нитрида бора были надежно закреплены в результате спекания с МАХ-фазой Ti_3AlC_2 .

Использование порошкообразного Ti_3AlC_2 для финишной обработки природных и синтетических кристаллов

Содержание МАХ-фазы Ti_3AlC_2 в материалах, изготовленных путем синтеза в атмосфере Ar при 0,1 МПа и вакууме (10^{-3} Па), составляло 95 и 98 % соответственно. При этом пористость материалов была довольно высокой (13 и 22 % соответственно) и данные материалы легко перевести в порошкообразное состояние путем размола. Впервые показано, что после размола и классификации порошкообразный Ti_3AlC_2 можно применять для финишной обработки кристаллов изумрудов, сапфиров, бериллов, фианитов, гранатов, монокристаллического карбида кремния. Производительность съема при этом превышала производительность съема алмазными порошками АСМ 2/1 или находилась на том же уровне, а шероховатость поверхности отвечала всем требованиям, которые предъявляются к полированным поверхностям декоративно-художественных и ювелирных изделий из природного и синтетического камня, а именно: $Ra = 0,01-0,02$ мкм, $R_{max} = 0,10-0,15$ мкм. Закономерности финишной обработки вышеперечисленных природных и синтетических прозрачных кристаллических материалов исследовали при полировании блоков диаметром 60 мм из соответствующих образцов общей площадью 16,8–20,9 см² на шлифовально-полировальном станке мод. 2ШП-200М с помощью суспензии из порошков МАХ-фазы Ti_3AlC_2 зернистостью 5–75 мкм и алмазных микропорошков (АСМ 2/1) на оловянном полировальном диске диаметром 100 мм при частоте вращения притира 90 об/мин, усилие прижима детали к инструменту 43,5 Н и времени полирования 15 мин. Качество обработанных поверхностей оценивали с помощью оптического микроскопа ЛОМО МЕТАМР-1, оснащенного камерой Vision “STD-Res Series”, и лазерной установки для рефлектометрии.

В результате испытаний установлено, что в процессе финишной обработки прозрачных кристаллических материалов были получены следующие показатели: при полировании искусственных изумрудов ($Al_2[Be_3(Si_6O_{18})]$ плотность была 2,68 г/см³, твердость по шкале Мооса $H = 7,5-8$) и сапфиров (оксид алюминия Al_2O_3 , плотность – 3,99 г/см³, твердость $H = 9$) производительность съема при использовании Ti_3AlC_2 достигала ~ 2,6 и ~ 0,5 мг/мин соответственно, а при использовании алмазов АСМ 2/1 – 1,5 и 0,4 мг/мин соответственно. При полировании природного берилла (бериллосиликат алюминия $Al_2[Be_3(Si_6O_{18})]$, плотность 2,7 г/см³, твердость $H = 7,5-8$), фианита (оксид циркония и гафния $(Zr, Hf)O_2$, плотность – 5,7 г/см³, твердость $H = 8$), граната (иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_2[AlO_4]_3$, плотность – 4,57 г/см³, твердость $H = 8,5$) и монокристаллического карбида кремния SiC производительность съема достигала 2,6 мг/мин. Даже при обработке порошком МАХ-фазы с крупными зернами, размеры которых варьировали в широких пределах (5–75 мкм), достигалась низкая шероховатость обрабатываемых поверхностей, которая объясняется, с одной стороны, низкой твердостью МАХ-фазы, а с другой – нанослоистым перовскитоподобным строением ее элементарной ячейки, что обеспечивает расслаивание (разрушение) зерен по базальным плоскостям и, с высокой степенью вероятности, отделение в процессе полирования нанослоев, которые представляют собой нанослои карбида титана (или, так называемые, МХЭны). Таким образом, было установлено, что по производительности и качеству обработки порошки МАХ-фазы Ti_3AlC_2 удовлетворяют требованиям, предъявляемым к полировальным материалам.

Механические характеристики МАХ-фаз, уплотненных методом горячего прессования (при 30 МПа)

Использование метода горячего прессования для уплотнения МАХ-фаз позволяет довольно легко получать образцы больших размеров. Согласно рентгеновскому фазовому анализу образец МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , уплотненный в условиях горячего прессования при 30 МПа, структура которого показана на рис. 4, содержал 89 % Ti_3AlC_2 (остальное – 5 % Al_2O_3 и 6 % TiC), его плотность (аддитивная) составляла 99 %.

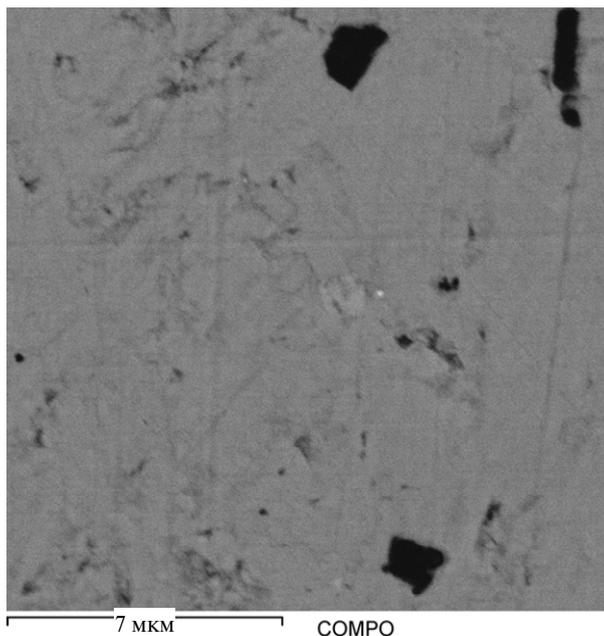


Рис. 4. Структура уплотненного методом горячего прессования (при 30 МПа, 60 мин) образца МАХ-фазы Ti_3AlC_2 : серая матрица – МАХ-фаза, темно-серые включения – Al_2O_3 .

Трещиностойкость или вязкость разрушения при нагрузке 600 Н, определенная методом Палмквиста при трехточечном изгибе, для данного материала $K_{Ic} = 10,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$. Исследование твердости при нагрузках на индентор 600 и 1500 Н показало, что твердость по Роквеллу данного материала $HRA = 70$ (при 600 Н), но определить HRC материала было невозможно, так как при нагрузке 1500 Н образцы разрушались. Предел прочности при изгибе для данных образцов достигала $R_{bm} = 503 \text{ МПа}$, предел прочности при сжатии $R_{cm} = 700 \text{ МПа}$, а модуль Юнга – $149,4 \pm 28,7 \text{ ГПа}$ (при нагрузке 49 Н). Микротвердость по Виккерсу, определенная при нагрузке 4,9 Н, составляла $4,6 \pm 0,8 \text{ ГПа}$.

ВЫВОДЫ

Образцы, изготовленные двустадийным способом синтеза плотностью 99 % (синтезированные в вакууме и уплотненные в условиях горячего прессования при 30 МПа) и содержавшие 89 % Ti_3AlC_2 имели следующие значения механических характеристик: микротвердость – $4,6 \pm 0,8 \text{ ГПа}$ (при 4,9 Н), твердость $HRA = 70$ (при 600 Н), трещиностойкость (определенную трехточечным методом) – $10,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$, модуль Юнга – $149,4 \pm 28,7$ (при 49 Н),

прочность при изгибе $R_{bm} = 500$ МПа, предел прочности при сжатии $R_{cm} = 700$ МПа.

Исследование методами ДТА и ТГ образцов твердых растворов МАХ-фаз $Ti_2Al_{1,1}(C_xN_{(1-x)})_y$ до и после термобаричного уплотнения до беспористого (99 % плотности) состояния показало:

- уплотнение существенно замедляет кинетику окисления;
- стойкость к окислению на воздухе падает по мере увеличения количества азота в их составе;
- стабильность фазы 312 системы Ti–Al–C к окислению на воздухе выше, чем 211 и твердых растворов систем Ti–Al–(C, N).

Установлена принципиальная возможность использования порошка МАХ-фазы Ti_3AlC_2 для финишной обработки природных и синтетических кристаллов, так как интенсивность съема и качество обработанной поверхности сопоставимо, а в некоторых случаях и несколько выше данных показателей для алмазов марки АСМ2/1.

Вивчення стійкості до окислення на повітрі методами термогравіметрії і диференційно термічного аналізу показало, що високоцільні зразки Ti_3AlC_2 більш стабільні, ніж Ti_2AlC і тверді розчини $Ti_2AlC_{1-x}N_x$, причому, при збільшенні вмісту азоту в складі твердих розчинів (до $x = 0,75$), стійкість до окислення знижується. Матеріал, що містить 89 % Ti_3AlC_2 (решта Al_2O_3 і TiC), щільністю 99 % від теоретичної має міцність при згинанні $R_{bm} = 500$ МПа, при стисканні $R_{cm} = 700$ МПа, тріщиностійкість $K_{Ic} = 10,2$ МПа·м^{0,5}, твердість HRA = 70 ГПа, HV = 4,6 ГПа, модуль Юнга – 149,4±28,7 ГПа. Після спікання МАХ- фази Ti_3AlC_2 з алмазами або з c-BN (50 % (за масою) в термобаричних умовах при 5,5–7,7 ГПа і 1350–1960 °C протягом 0,07–1,0 год вона розпадається з утворенням TiC і TiAl або TiB₂, а на межі розділу з алмазами формується тонкий шар Al_4C_3 . Розкладання Al_4C_3 в композиційному матеріалі в результаті взаємодії з вологою повітря призводить до утворення тріщин по периметру алмазів, що викликає повне руйнування матеріалу протягом 1–2 тижнів. Порошок Ti_3AlC_2 виявився ефективним для фінішного полірування ювелірних природних і синтетичних кристалів і конкурентоспроможним по відношенню до алмазів марки АСМ 2/1 по продуктивності та якості обробки.

Ключові слова: МАХ-фази систем Ti–Al–(C, N), алмази, високі тиски, кубічний нітрид бору, диференційний термічний аналіз і термогравіметрія, інструментальні зв'язки, полірування, механічні характеристики.

Thermogravimetry and differential thermal analysis have been used to study the resistance to the air oxidation of high-density samples of Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and $Ti_2Al(C_{1-x}N_x)$ solid solutions. It has been shown that the Ti_3AlC_2 samples are more stable than Ti_2AlC and $Ti_2Al(C_{1-x}N_x)$ solid solutions and as the nitrogen content of the solid solution increases to $x = 0.75$, the oxidation resistance decreases. The following characteristics have been exhibited by the material containing 89 wt % Ti_3AlC_2 (the rest being Al_2O_3 and TiC) having density 99% of theoretical: bending strength $R_{bm} = 500$ MPa, compressive strength $R_{cm} = 700$ MPa, fracture toughness $K_{Ic} = 10.2$ MPa·m^{0.5}, hardness HRA = 70 GPa, $H_V = 4.6$ GPa, Young modulus 149.4±28.7 GPa. After sintering with diamonds or cBN (50 wt %) at 5.5–7.7 GPa and 1350–1960 °C for 0.07–1.0 h the Ti_3AlC_2 MAX phase decomposes to form TiC and TiAl or TiB₂ and a thin layer of Al_4C_3 forms at the interface with diamond. The Al_4C_3 decomposition in a composite material due to the interaction with the air moisture results in the crack initiation along the diamond perimeter, which brings about the material fracture in 1–2 weeks. It has been found that the Ti_3AlC_2 powder is efficient for polishing natural and synthetic jewelry crystals and competitive in polishing efficiency and quality with ACM 2/1 grade diamond.

Keywords: MAX phase, Ti–Al–(C, N) system, diamond, cubic boron nitride (cBN), differential thermal analysis, thermogravimetry, high pressure, tool bond, polishing, mechanical characteristics

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. *Du Yu-Lei*. Electronic structure and elastic properties of Ti_3AlC from first-principles calculations // *Chin. Phys. Lett.* – 2009. – **26**, N 11, art. 117102.
3. *Wang X. H., Zhou Y. C.* Layered machinable and electrically conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 ceramics: a review // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2010. – **26**, N 5. – P. 385–416.
4. *Прихна Т. А., Дуб С. Н., Старостина А. В. и др.* Механические свойства материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti-Al-C$ // *Сверхтв. материалы.* – 2012. – № 2. – С. 38–48.
5. *Старостина А.В., Прихна Т. А., Карпец М. В. и др.* Синтез тройных соединений системы $Ti-Al-C$ в условиях высоких давлений и температур // *Там же.* – 2011. – № 5. – С. 32–41.
6. *Song G. M., Sloof W. G., Li S. B., Van der Zwaag S.* Crack helling of advanced machinable high temperature Ti_3AlC_2 ceramics // *Proc. The First Int. Conf. on Self Healing Materials, Noordwijk aan Zee, The Netherlands, 18–20 April, 2007.* – P. 96.
7. *Sun Z. M.* Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // *Int. Mat. Rev.* – 2011. – **56**, N 3. – P. 143–166.
8. *Wang X. H., Zhou Y. C.* Oxidation behavior of Ti_3AlC_2 at 1000–1400 °C in air // *Corros. Sci.* – 2003. – **45**, N 5. – P. 891–907.
9. *Wang X. H., Zhou, Y. C.* Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process // *Acta Mater.* – 2002. – **50**. – P. 3141–3149.
10. *Wang X. H., Zhou Y. C.* Oxidation behavior of Ti_3AlC_2 powders in flowing air // *J. Mater. Chem.* – 2002. – **12**. – P. 2781–2785.
11. *Lin Z. J., Li M. S., Wang J. Y., Zhou Y. C.* Influence of water vapor on the oxidation behavior of Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC // *Scripta Mater.* – 2008. – **58**. – P. 29–32.
12. *Oo Z., Low I. M., O'Connor B. H.* Dynamic study of the thermal stability of impure Ti_3SiC_2 in argon and air by neutron diffraction // *Physica B.* – 2006. – **385–386**. – P. 499–501.
13. *Wu E. D., Kisi E. H., Kennedy S. J., Studer A. J.* In-situ powder diffraction study of Ti_3SiC_2 synthesis // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. – **84**, N 10. – P. 2281–2288.
14. *Gao N. F., Miyamoto Y., Zhang D.* On physical and thermochemical properties of high-purity Ti_3SiC_2 // *Mater. Lett.* – 2002. – **55**, N 1–2. – P. 61–66.
15. *Eklund P., Virojanadara C., Emmerlich J. et al.* Photoemission studies of Ti_3SiC_2 and nanocrystalline-TiC/amorphous-SiC nanocomposite thin films // *Phys. Rev. B.* – 2006. – **74**, N 4, art. 045417.
16. *Emmerlich J., Music D., Eklund P. et al.* Thermal stability of Ti_3SiC_2 thin films // *Acta Mater.* – 2007. – **55**. – P. 1479–1488.
17. *Wang X. H. and Zhou Y. C.* Stability and selective oxidation of aluminium in nano-laminate Ti_3AlC_2 upon heating in argon // *Chem. Mater.* – 2003. – **15**. – P. 3716–3720.
18. *Ивченко В. И., Косолапова Т. Я.* Исследование абразивных свойств тройных соединений в системах $Ti-Al-C$ и $Ti-Al-N$ // *Порошк. металлургия.* – 1976. – № 8. – С. 56–59.
19. *Cabioch T., Eklund P., Mauchamp V., Jaouen M.* Structural investigation of substoichiometry and solid solution effects in $Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$ compounds // *J. Eur. Cer. Soc.* – 2012. – **32**. – P. 1803–1811.

Ин-т сверхтвердых материалов

Поступила 10.12.13

им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Institut für Photonische Technologien

Universite de Poitiers, CNRS/ Laboratoire PHYMAT,

UMR 6630 CNRS-Universite de Poitiers