

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АВИАЦИОННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Гальшев Сергей Николаевич

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМУЕМОСТЬ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ СИСТЕМЫ Ti – Al – C, ПОЛУЧЕННЫХ В
РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ДЕФОРМИРОВАНИЯ**

01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

05.16.09 - Материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научные руководители:

Зарипов Н.Г. – д. ф.–м. н. проф., УГАТУ,

Столин А.М. – д. ф.–м. н. проф., ИСМАН

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	12
1.1 МАХ-фазы и их характеристики.....	12
1.1.1 Анализ диаграмм состояний системы $Ti - Al - C$	14
1.1.2 Кристаллическое строение МАХ-фаз	18
1.1.3 Упругие свойства МАХ-фаз.....	22
1.1.4 Механические свойства и механизмы деформации.....	26
1.1.5 Свойства Ti_2AlC	34
1.2 Методы получения МАХ-фаз.....	35
1.2.1 Горячее изостатическое прессование (ГИП)	36
1.2.2 PVD напыление	37
1.3 Особенности получения МАХ-фаз методами СВС.....	38
1.3.1 Общие характеристики процесса СВС.....	38
1.3.2 Синтез МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ методами СВС	40
1.3.3 Особенности методов СВС-прессования и СВС-экструзии	47
1.3.4 Методы нанесения защитных покрытий.....	50
1.4 Постановка задачи исследования.....	52
Глава 2. Материал и методики исследования	55
2.1 Материал исследования	55
2.2 Методики эксперимента	56
2.2.1 Методика приготовления шихты.....	56
2.2.2 Методика СВС-прессования	56
2.2.3 Методика СВС-экструзии.....	57
2.2.4 Методика рентгеноструктурного анализа.....	58
2.2.5 Методика подготовки микрошлифов	58
2.2.6 Методика исследования микроструктуры	59

2.2.7 Методика измерения микротвердости	60
2.2.8 Методика гидростатического взвешивания.....	61
2.2.9 Методика нанесения ЭИЛ-покрытий	62
2.2.10 Методика испытаний на жаростойкость	63
2.2.11 Методика испытаний на длительную жаропрочность.....	63
Глава 3. Исследование формирования материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – С методом свободного СВС-сжатия	64
3.1 Исследование формирования синтезированного материала.....	68
3.2 Исследование закономерностей фазо- и структурообразования материала, полученного методом свободного СВС-сжатия	71
Глава 4. Исследование особенностей микроструктуры материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – С, полученных различными СВС-методами.....	76
4.1 Анализ наличия макроскопических дефектов.....	76
4.2 Анализ относительной плотности полученных материалов	76
4.3 Анализ фазового состава полученных материалов	77
4.4 Анализ микротвердости полученных материалов	78
4.5 Анализ микроструктуры полученных материалов.....	79
Глава 5. Исследование влияния содержания алюминия и углерода в исходной шихте на фазовый состав синтезируемого материала.....	81
5.1 Исследование влияния состава исходной шихты на фазовый состав синтезируемого материала.....	81
5.2 Исследование влияния состава исходной шихты на микроструктуру синтезируемого материала.....	83
Глава 6. Исследование возможности практического применения полученных материалов и ЭИЛ-покрытий на их основе	89
6.1 Исследование жаростойкости материалов на основе МАХ-фаз системы Ti –Al – С, полученных методом СВС-прессования	89

6.2 Исследование режимов нанесения защитных покрытий методом ЭИЛ	90
6.3 Исследование жаростойкости ЭИЛ-покрытий на основе МАХ-фаз системы Ti –Al – С.....	91
6.4 Испытание полученных покрытий на длительную жаропрочность.....	92
Выводы по работе.....	95
Приложение А (справочное).....	107

Введение

Разработка новых легких, прочных и жаропрочных материалов, удовлетворяющих современным требованиям конструкторов авиационных двигателей к наиболее нагруженным деталям авиационной техники, (прежде всего, к лопаткам и дискам проточных частей компрессора и турбины), является важнейшей задачей современного авиационного материаловедения [1].

Для этих целей в настоящее время предлагается новый класс материалов на основе МАХ-фаз, получению и свойствам которых посвящено более сотен публикаций в отечественной и зарубежной периодике. Однако существующие в настоящее время различные методы получения материалов на основе МАХ-фаз являются далекими от совершенства. Они характеризуются значительными энергетическими затратами, сложностью и многостадийностью технологических циклов, малой производительностью и не всегда обеспечивают требуемое качество материалов по структуре и свойствам, а также по чистоте. Все это требует создания и разработки новых методов и технологий их получения.

Большими возможностями в этом плане обладают методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и теплового взрыва. Эти методы, основанные на использовании внутренней химической энергии исходных реагентов, являются примером очень выгодной организации процесса синтеза с тепловой точки зрения.

Методы СВС обладают определенными преимуществами по сравнению с классическими методами получения вышеупомянутых материалов, но, к сожалению, им присущи и недостатки. Одним из минусов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является большая удельная пористость получаемых материалов, связанная с наличием примесного газовыделения в процессе синтеза. В связи с этим разрабатывается ряд методов, способных увеличить плотность продуктов синтеза практически до 100 %.

Актуальность работы

Новый класс материалов на основе МАХ-фаз обладает весьма специфическими свойствами, сочетая в себе свойства как металлических сплавов, так и керамических материалов. Подобно металлам, эти соединения показывают высокую тепловую и электрическую проводимость, а также достаточно высокую стойкость к тепловым ударам. При этом, подобно керамике они обладают высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и превосходной жаростойкостью. Сопротивление МАХ-фаз циклическим нагрузкам при температурах выше 1000 °С не уступает, а зачастую превосходит сопротивление циклическим нагрузкам большинства известных жаропрочных и жаростойких материалов, в том числе никелевых сплавов и сплавов на основе интерметаллидов. В совокупности с низким удельным весом эти свойства МАХ-фаз открывают широкие перспективы для их применения в различных отраслях промышленности.

Основным методом получения материалов на основе МАХ-фаз является горячее изостатическое прессование (ГИП), которое требует больших затрат энергии и времени, большого числа технологических операций, традиционных для порошковой металлургии: прессование, вакуумное спекание или горячее прессование, отжиг пластификатора. Альтернативой ГИП является самораспространяющийся высокотемпературный синтез, который позволяет значительно снизить энергозатраты и упростить процесс получения материалов на основе МАХ-фаз.

Важный вопрос развития технологии СВС состоит в изучении возможности прямого получения изделий заданной формы из продуктов горения. В связи с этим представляется перспективным использование методов СВС-экструзии и СВС-сжатия, которые сочетают процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза со сдвиговым пластическим деформированием горячих продуктов горения. К преимуществам этих методов можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, способствующие

«залечиванию» макротрещин и пор в деформированном материале. Использование этих методов позволяет за десятки секунд (вместо часов, как в порошковой металлургии) проводить синтез материала из порошков исходных компонентов и формировать изделие в одну технологическую стадию.

Отметим, что общие закономерности структурообразования и формирования изделий из материалов на основе МАХ-фаз, полученных с использованием методов СВС, мало изучены. Решение этих проблем представляют интерес, как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в рамках:

- поддержки со стороны Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания №11.2540.2014/К образовательным организациям высшего образования;

- ГК № 14.740.11.0821 от «01» декабря 2010 г. ФЦП «Разработка и получение методами СВС-компактирования интерметаллидов и МАХ-материалов для нанесения защитных покрытий на детали авиационных двигателей 5 и 6 поколения», 2010-2012 гг;

- программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.) (2013-2014 гг.), номер государственного контракта № 20810.

Научная новизна работы заключается в том, что представленные в диссертационной работе результаты расширяют и углубляют представления о закономерностях структурообразования и формирования материалов и изделий на основе МАХ-фаз, в частности:

1. Разработан подход к исследованию формуемости материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ с использованием метода свободного СВС-сжатия.

2. Экспериментально исследовано влияние масштабного фактора исходного образца на формуемость материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$. Изучена микроструктура и фазовый состав материалов в зависимости от времени приложения внешней нагрузки после инициирования химической реакции.

3. Проведен сопоставительный анализ материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$, полученного в условиях СВС без приложения давления, свободного СВС-сжатия, СВС-прессования и СВС-экструзии. Установлено, что наиболее интенсивная схема сдвигового пластического деформирования, которая реализуется в методе СВС-экструзии, по сравнению с другими методами СВС, позволяет получить компактный однородный по структуре материал, содержащий до 95% МАХ-фазы.

4. Изучено влияние содержания алюминия в исходной шихте на структуру и фазовый состав материалов, полученных методом СВС-прессования. Определено оптимальное содержание алюминия, позволяющее получить до 95% МАХ-фаз в синтезируемом материале при минимальном содержании карбида титана TiC около 2%.

Практическая ценность

Разработаны технологические режимы получения методом СВС-экструзии электродов из материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ с высоким содержанием МАХ-фаз (до 95%) при минимальном содержании примесей (менее 5%). Полученные электроды использовались для нанесения защитных покрытий для изделий из титановых и жаропрочных никелевых сплавов методом электроискрового легирования.

Реализация результатов

Методом СВС-экструзии изготовлена опытная партия электродов для нанесения защитных покрытий на образцы из жаропрочного никелевого сплава ЖС32У. Образцы с нанесенным защитным покрытием успешно прошли промышленные испытания на длительную жаропрочность на предприятии ОАО «ММП им. В.В. Чернышева», что свидетельствует о перспективности их дальнейшего применения. Образцы, показавшие наилучшую жаростойкость, далее были испытаны на остаточную прочность, значения которой составили от 745 МПа до 910 МПа, что удовлетворяет техническим условиям.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- Метод свободного СВС-сжатия для исследования формуемости материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ и закономерности их формуемости в зависимости от времени задержки и масштабного фактора;
- Закономерности структурообразования этих материалов в зависимости от основных параметров процессов СВС-экструзии и свободного СВС-сжатия;
- Целенаправленное получение материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ с высоким содержанием МАХ-фаз (до 95%) при минимальном содержании примесей (менее 5%);
- Результаты сопоставительного исследования особенностей микроструктуры материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$, полученных различными СВС-методами: СВС без приложения нагрузки, свободное СВС-сжатие, СВС-прессование и СВС-экструзия;
- Результаты исследований влияния содержания алюминия в исходной шихте на структуру и фазовый состав материала, полученного методом СВС-прессования;
- Технологические режимы получения электродов для ЭИЛ из материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ методом СВС-экструзии;
- Результаты испытаний служебных характеристик покрытий (жаропрочность, остаточная прочность), полученных с помощью СВС-электродов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$.

Апробация работы

Результаты работы были доложены на следующих конференциях: II конференция молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем», Звенигород, 2009; II научно-техническая конференция «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники», Пенза, 2009; III международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN-2009, Москва, 2009; Всероссийская научно-инновационная конференция студентов, аспирантов

и молодых ученых «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 2009; VI российская ежегодная конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Москва, 2009; VII всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черногоровка, 2009; IX всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черногоровка, 2011; Всероссийская молодёжная научная конференция «Мавлютовские чтения», Уфа, 2011; VII всероссийская зимняя школа-семинар аспирантов и молодых ученых, Уфа, 2011; VII всероссийская зимняя школа-семинар аспирантов и молодых ученых (с международным участием), Уфа, 2012; всероссийская молодёжная научная конференция «Мавлютовские чтения», Уфа, 2013; X всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черногоровка, 2013

Публикации

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 4 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, 11 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций.

Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных, проведены экспериментальные исследования по теме диссертации и количественная обработка полученных данных. Автор активно участвовал в постановке задач исследования, формулировке выводов и написании статей.

Обоснование и достоверность

Достоверность результатов работы обусловлена тем, что при исследовании свойств, микроструктуры полученных материалов и покрытия на их основе были использованы современные взаимодополняющие аттестованные физико-

химические методы и методики: растровая электронная микроскопия, рентгеновский спектральный микроанализ и др. исследования с использованием современного оборудования: Axiovert 200 MAT с использованием установки для измерения твердости МНТ-10, VEGA3 TESCAN, ДРОН-3 и др., а так же сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 6 глав, выводы и список литературы. Общий объем работы составляет 107 страниц, включая 36 рисунков, 15 таблиц, 1 приложение и библиографию из 100 наименования

Глава 1. Обзор литературы

1.1 МАХ-фазы и их характеристики

МАХ-фазами называют химические соединения с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где М – переходный металл, А – элемент подгруппы «А» таблицы Менделеева, Х – углерод или азот [2]. В настоящее время получено более 60 тройных карбидов и нитридов, относящихся к таким фазам.

Растущий интерес к МАХ-фазам связан необычным, а иногда и уникальным, набором механических свойств, который обусловлен природой их особого кристаллического строения, а также с подвижностью дислокаций базисных систем скольжения даже при комнатной температуре.

Эти соединения сочетают в себе достоинства как керамических, так и металлических материалов. Подобно металлам, МАХ-фазы обладают высокой электрической и тепловой проводимостью, показывая при этом высокую стойкость к тепловым ударам. С другой стороны, они имеют небольшой удельный вес, обладают высоким модулем упругости, низким тепловым коэффициентом расширения, высокой теплостойкостью и превосходной жаростойкостью.

Свойства именно этих материалов позволили М. Барзоу [3] построить диаграмму сопоставления температуры разрушения при напряжении 140 МПа за 10 000 ч (T_p) и температуры окисления на глубину 2,5 мм за 10 000 ч (T_o) для разных материалов (Рисунок 1).

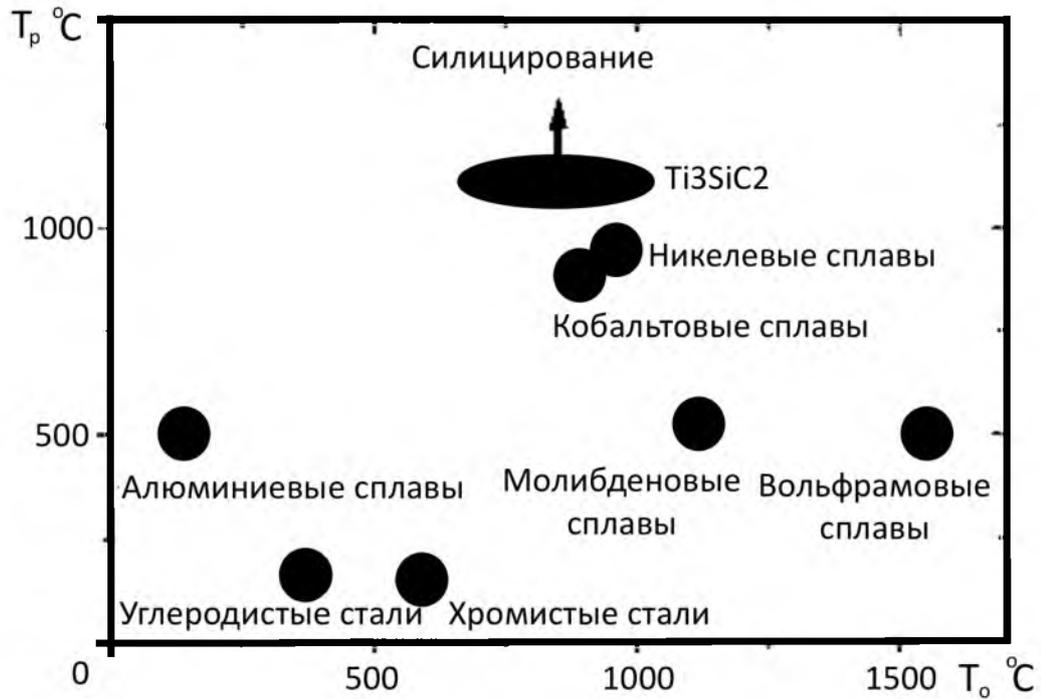


Рисунок 1 – Диаграмма сопоставления температуры разрушения T_p при нагрузке 140 МПа за 10000 ч и температуры окисления T_o на глубину 2,5 мм за 10000 ч для разных материалов [3]

Диаграмма сопоставления (T_p) \Leftrightarrow (T_o), наряду с данными о термостабильности и жаростойкости МАХ-фаз [4] в аргоне (до 1700 °С) и на воздухе (до 1200...1500 °С), соответственно, свидетельствует об их высокой перспективности для авиадвигателестроения.

Сопротивление МАХ-фаз циклическим нагрузкам при температурах выше 1000 °С зачастую превосходит сопротивление циклическим нагрузкам большинства известных жаропрочных и жаростойких материалов, в том числе широко используемых никелевых сплавов и интерметаллидов. Кроме того, МАХ-фазы имеют относительно небольшую твердость (2...8 ГПа) и высокую технологичность, т.е. возможность формообразования стандартными методами обработки давлением и механической обработки [5, 6, 7].

МАХ-фазы проявляют нелинейную упругость, рассеивая 25 % механической энергии циклического сжатия при нагрузке до 1 ГПа при комнатной температуре. При более высоких температурах происходит хрупко-

вязкий переход, и их механические свойства сильно зависят от скорости деформации [8].

Исследуемая в данной работе система Ti – Al – C является тройной системой, поэтому для анализа фазового состава в таких системах целесообразно рассмотреть двойные диаграммы состояний Ti – Al, Ti – C и Al – C.

1.1.1 Анализ диаграмм состояний системы Ti – Al – C

Система Al – C

На рисунке 2 представлена диаграмма состояний системы Al – C. Как видно, растворимость C в жидком Al чрезвычайно мала.

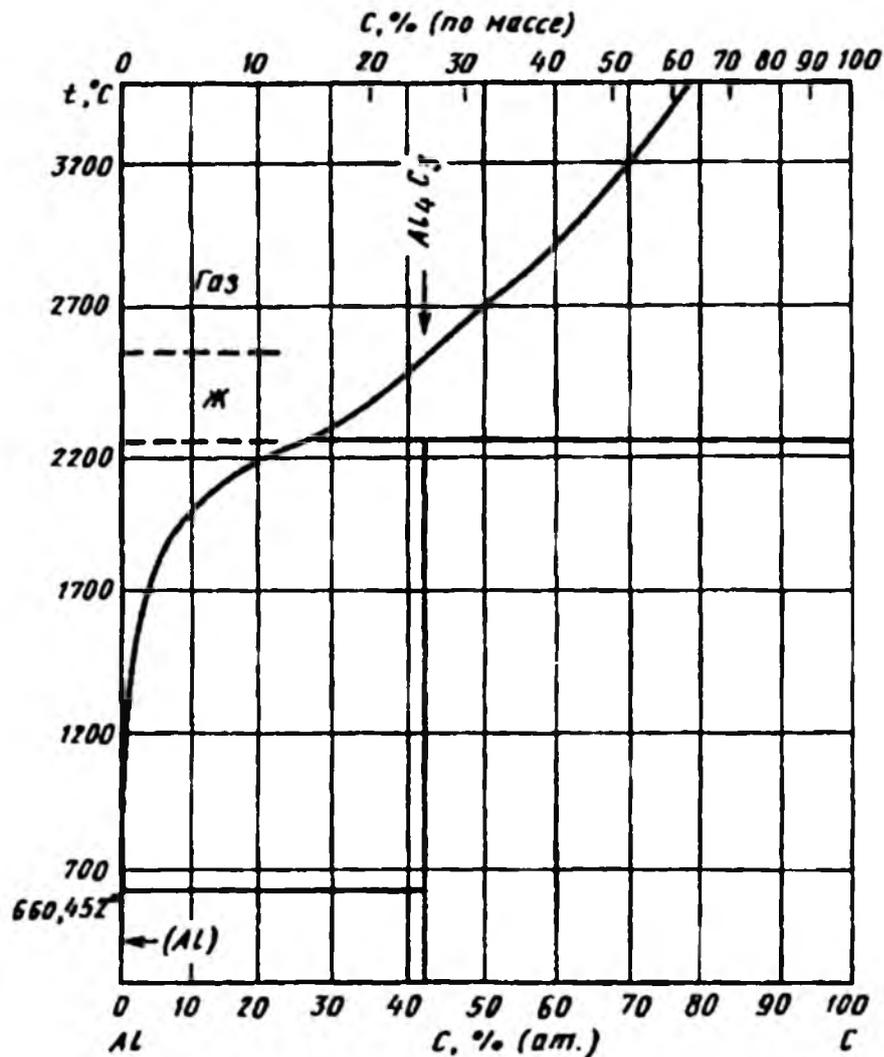


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма системы Al – C

Растворимость С в Al равна 0,03 % [0,015 % (по массе)]. В системе Al – С образуется карбид Al_4C_3 , имеющий ромбоэдрическую сингонию, с параметрами кристаллической решетки $a = 0,855$ нм, $\alpha = 22^\circ 28'$ [9].

Система Al – Ti

На основании первых исследований системы Al – Ti, была предложена диаграмма состояния, которая характеризовалась наличием широких областей твердых растворов на основе α -Ti и β -Ti и соединения TiAl (γ -фаза). Соединение $TiAl_3$ практически не имеет области гомогенности. Дальнейшие исследования показали, что в твердом состоянии протекают процессы упорядочения α -Ti, связанные с образованием новых промежуточных фаз. Более поздние исследования подтвердили существование ещё двух соединения Ti_3Al , $TiAl_2$, кроме уже известных TiAl, $TiAl_3$.

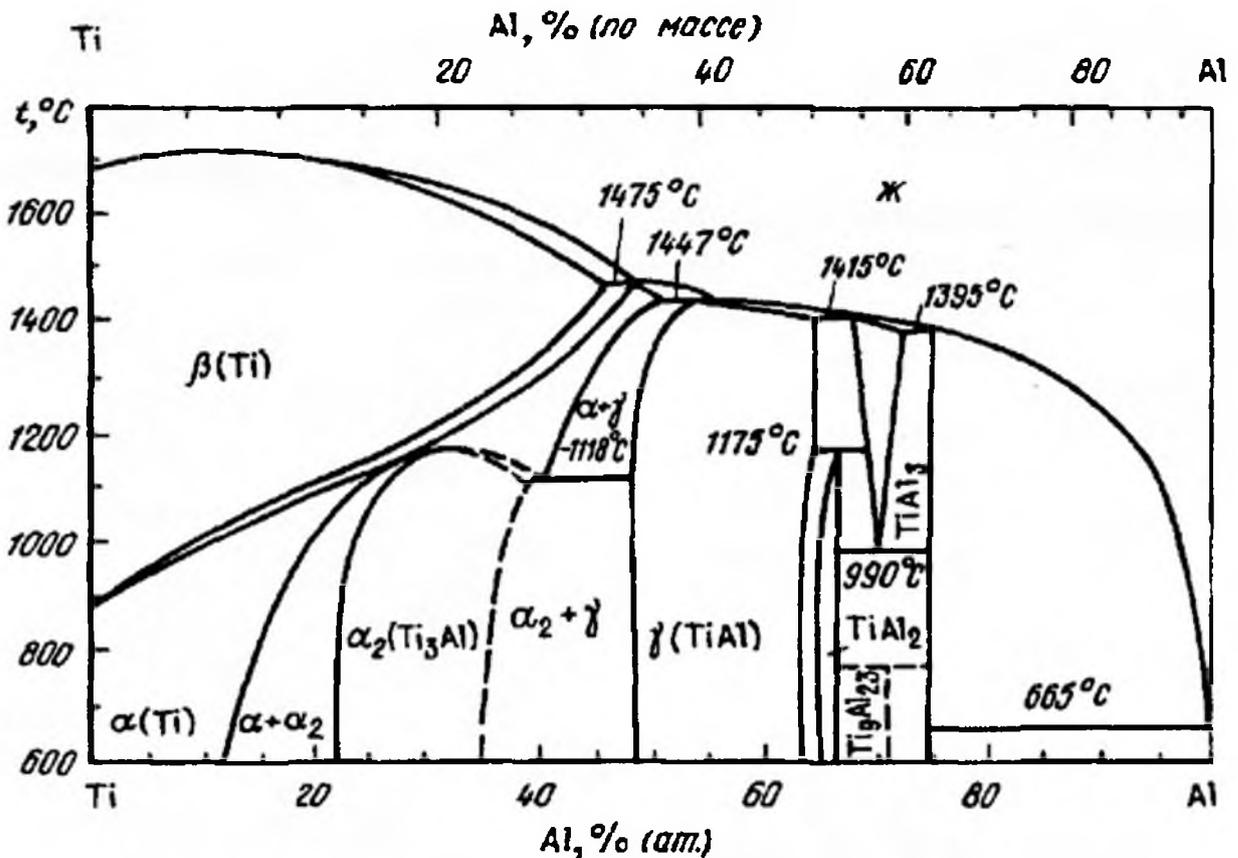


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма системы Ti – Al

В области богатой титаном образуются два интерметаллида - Ti_3Al (α_2 -фаза) и $TiAl$ (γ -фаза). Фаза α_2 (Ti_3Al) имеет ГПУ кристаллическую структуру типа Do_{19} , близкую к решетке α -фазы, но отличается от нее упорядоченным расположением атомов титана и алюминия. Периоды решетки α_2 -фазы: $a_{\alpha_2} = 2a_{\alpha}$; $c_{\alpha_2} = c_{\alpha}$ ($a_{\alpha_2} = 0,577$ нм; $c_{\alpha_2} = 0,462$ нм; $c/a = 0,795$ нм). Фаза γ ($TiAl$) обладает упорядоченной тетрагонально искаженной гранецентрированной структурой типа $L1_0$, аналогичной сверхструктуре $CuAl$, в которой слои, упакованные атомами титана, чередуются со слоями, занятыми атомами алюминия. Периоды решетки γ -фазы: $a = 0,3984...0,3949$ нм; $c = 4,4065...0,4089$ нм; $c/a = 1,020...1,035$ нм. В богатой титаном области происходит два перитектических превращения: $\beta + \alpha \rightarrow \alpha$ (при 1475 °C) и $\beta + \alpha \rightarrow \gamma$ (при 1447 °C). При более низкой температуре (1118 °C) наблюдается эвтектоидный распад α -фазы по схеме: $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$. Растворимость алюминия в α -Ti уменьшается с понижением температуры и составляет 10,9 и 7 % при температурах 900, 800 и 600 °C, соответственно.

На рисунке 3 приведен обобщенный вариант диаграммы состояния Al – Ti, подтвержденный термодинамическим расчетом в интервале температур 700...1300 °C [10].

Система Ti – C

Фазовая диаграмма C – Ti (до 70 % C) представлена на рисунке 4. В системе установлено образование одного соединения – карбида TiC (δ) со структурой типа NaCl.

Согласно [9] $TiC(\delta)$ плавится конгруэнтно при 3073 ± 25 °C при содержании 44 % C. Область гомогенности δ -фазы вблизи солидуса расположена от 32 до 50 % C. При температуре 1600 °C граница области гомогенности δ -фазы со стороны Ti проходит через состав сплавов с 30 % C; при 700 °C через состав с 37 % C (определено по концентрационной зависимости параметра решетки карбида TiC после длительного отжига и закалки). Со стороны C положение границы δ -фазы точно не установлено. Содержание C в карбиде возрастает с повышением температуры и соответствует при 1950 °C составу $TiC_{0,95}$, при

2750 °С – $\text{TiC}_{0,96}$, при температуре эвтектического превращения $\text{Ж} \rightarrow \delta + \text{C}$, равной 2782 °С, – $\text{TiC}_{0,988}$. В эвтектике при температуре 2782 °С содержится 63 ± 1 % С. Углерод понижает температуру плавления Тi от 1663 до 1653 ± 7 °С – температуры эвтектической кристаллизации $\text{Ж} \rightarrow \beta\text{-Ti} + \text{TiC}(\delta)$; в эвтектике содержится 1,5 % С (определено по зависимости интервала плавления образцов от состава при их нагреве).

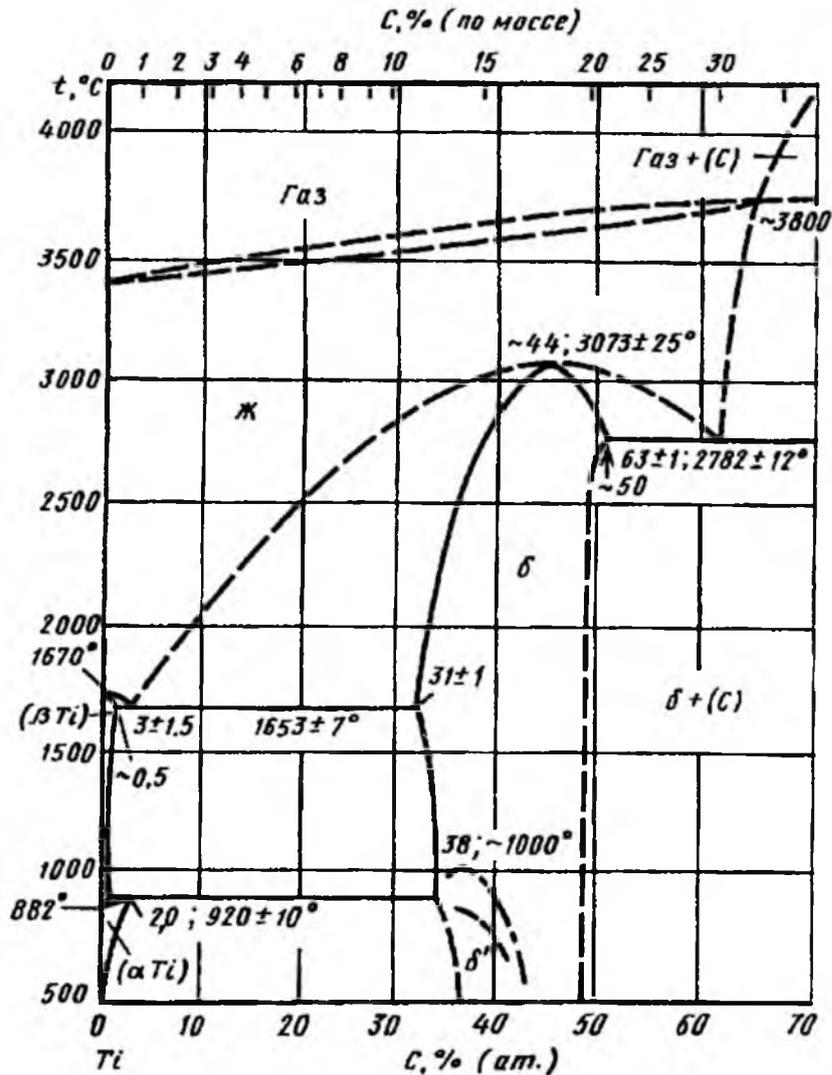


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма системы Ti – C

Растворимость С в Ti при эвтектической температуре составляет 0,55 %. Углерод повышает температуру $\alpha - \beta$ -превращения Ti от 882 (893 °С) до 920 °С – температуры перитектоидной реакции образования α -Ti. Растворимость С в β -Ti

при температуре 920 °С составляет 0,5 % и в α -Ti – 2 %. При температуре ниже 1000 °С наблюдается упорядочение в углеродной подрешетке (δ – δ' -превращение). Высокотемпературное исследование дифракции нейтронов образцов состава $TiC_{0,67}$, $TiC_{0,63}$, $TiC_{0,58}$ и $TiC_{0,53}$, показало, что максимальная температура перехода в упорядоченное состояние (785 ± 5 °С) наблюдается в образце состава $TiC_{0,63}$ (38,7 % C) [9].

Кроме двойных соединений в системе Ti – Al – C присутствуют следующие тройные фазы: Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Ti_3AlC , природа которых будет более подробно рассмотрена ниже.

1.1.2 Кристаллическое строение МАХ-фаз

Гексагональная элементарная ячейка МАХ-фаз относится к $R\bar{6}3/mmc$ -пространственной группе и имеет две формульные единицы в строении: МХ и А. (Рисунок 5)

В таблице 1 приведен ряд известных МАХ-фаз, большинство из которых были открыты в 1960-х гг. [11]. Около пятидесяти МАХ-фаз соответствуют стехиометрической формуле M_2AX , которые принято обозначать как 211. Пять фаз соответствующих стехиометрической формуле M_3AX_2 обозначают как 312, среди них Ti_3SiC_2 [12], Ti_3GeC_2 [13], Ti_3AlC_2 [14], Ti_3SnC_2 [15] и Ta_3AlC_2 [16]. Относительно недавно, с открытием соединения Ti_3AlN_4 [17, 18] появилась еще один тип МАХ-фаз соответствующих стехиометрической формуле M_4AX_3 или 413, среди которых Ta_4AlC_3 [19, 20], Nb_4AlC_3 [21] и V_4AlC_{3-x} [22].

Так же стоит заметить, что фазы Ti_3SnC_2 , Ta_3AlC_2 и V_4AlC_{3-x} до сих пор не удалось синтезировать в чистом виде. Как правило, элемент А-подгруппы относится к III и IV группам. Алюминий является наиболее распространенным и встречается в девяти МАХ-фазах, среди которых два нитрида, одна фаза типа 312 и четыре фазы типа 413. Галлий также входит в состав девяти соединений типа 211, среди которых шесть карбидов и три нитрида.

Продолжение таблицы 1.

Ga	Ge	As	Se
Ti ₂ GaC, V ₂ GaC, Cr ₂ GaC, Nb ₂ GaC, Mo ₂ GaC, Ta ₂ GaC, Ti ₂ GaN, Cr ₂ GaN, V ₂ GaN	Ti ₂ GeC, V ₂ GeC, Cr ₂ GeC, Ti ₃ GeC ₂	V ₂ AsC, Nb ₂ AsC	
In Sc ₂ InC (?), Ti ₂ InC, Zr ₂ InC, Nb ₂ InC, Hf ₂ InC, Ti ₂ InN, Zr ₂ InN,	Sn Ti ₂ SnC, Zr ₂ SnC, Nb ₂ SnC, Hf ₂ SnC, Hf ₂ SnN		
Tl Ti ₂ TlC, Zr ₂ TlC, Hf ₂ TlC, Zr ₂ TlN	Pb Ti ₂ PbC, Zr ₂ PbC, Hf ₂ PbC		

Элементарная ячейка МАХ-фаз представляет собой плотноупакованные слои М-элемента, чередующиеся со слоями чистого А-элемента. Атомы азота или углерода располагаются в октаэдрических порах между вышеупомянутыми слоями. Октаэдрическая часть элементарной ячейки М₆Х (рисунок 6) идентична структурам каменных солей, состоящих из соответствующих МХ карбидов.

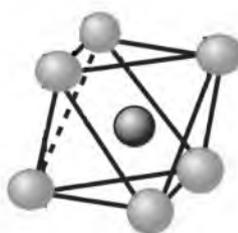


Рисунок 6 – Октаэдрическая часть элементарной ячейки МАХ-фаз

Элемент А-группы располагается в центре треугольной призмы, образованной атомами М-типа. Полость призмы несколько больше, чем полости

внутри октаэдра и поэтому легче вмещает крупный атом А-элемента [23]. В случае, когда количество атомов компонента X, $n=2$, как, например, в соединении Ti_3SiC_2 , пара атомных слоев М-типа чередуются с одним атомным слоем А-типа. При $n=3$, слоев М-типа становится четыре. Фаза Ta_4AlC_3 типа 413 существует в двух полиморфных α - и β -состояниях [24], которые имеют следующие порядки расположения слоев: $ABABACBCBC$ и $ABABABABA$, соответственно, где подчеркнутые буквы обозначают размещение А-слоя. Остальные фазы типа 413 встречаются только в α -состоянии.

На базе МАХ-фаз возможно образование твердых растворов с комбинацией как каждого из трех компонентов по отдельности, так и всех компонентов сразу. Так, например, при $1490\text{ }^\circ\text{C}$ существует непрерывный ряд твердых растворов $Ti_2AlC_{0,8-x}N_x$, где x варьируется от 0 до 0,8 [25].

Недавно подтверждено существование $Ti_3Al(C_{0,5},N_{0,5})_2$ и $Ti_2Al(C_{0,5},N_{0,5})_2$ – твердых растворов [26, 27]. Аналогичным образом существует твердый раствор $Ti_3Si_xGe_{1-x}C_2$, где x принимает значения от 0 до 1 [28]. При комбинации М-элемента известны следующие твердые растворы: $(Nb,Zr)_2AlC$, $(Ti,V)_2AlC$, $(Ti,Nb)_2AlC$, $(Ti,Cr)_2AlC$, $(Ti,Ta)_2AlC$, $(V,Nb)_2AlC$, $(V,Ta)_2AlC$, $(V,Cr)_2AlC$ [29], $(Ti,Hf)_2InC$ [30], $(Ti,V)_2SC$ [31].

МАХ-фазы по химическому и структурному строению имеют сильное сходство с соответствующими карбидами и нитридами типа МХ. Для большинства МАХ-фаз расстояние между М-элементами имеет строгую зависимость с аналогичным расстоянием в МХ-соединении [3]. Подобно тому, как описывается строение МХ-соединений [32, 33], предлагается рассматривать МАХ-фазы, как соединения, в которых А-атомы и Х-атомы располагаются между атомами М-типа. В этой схеме параметр c кристаллической решетки фазы типа 211, содержащей 4 слоя М-элемента должен быть примерно в 4 раза больше параметра a . Аналогично и для фаз типа 312 и 413, содержащих 6 и 8 атомных слоев в элементарной ячейке, соотношение c/a должно составлять соответственно примерно 6 и 8 [8]. Фактическое соотношение c/a равно 4 для фаз типа 211, для фаз типа 312 c/a составляет от 5,8 до 6 и для соединения Ti_4AlN_3 – 7,8.

1.1.3 Упругие свойства МАХ-фаз

В таблице 2 и на рисунке 7 показано, что большинство МАХ-фаз обладают высоким модулем упругости. Учитывая тот факт, что плотность некоторых МАХ-фаз относительно невысока, около $4...5 \text{ г/см}^3$, их удельная жесткость может быть довольно высокой. К примеру, удельная жесткость Ti_3SiC_2 сравнима с удельной жесткостью конструкционной керамики Si_3N_4 и примерно в три раза превосходит ту же характеристику для титана. Коэффициент Пуассона всех МАХ-фаз равен примерно 0,2, что меньше коэффициента Пуассона титана, который равен 0,3, и, очевидно, ближе к 0,19 – коэффициенту Пуассона околостехиометрического TiC .

До открытия МАХ-фаз, материалы с высокой удельной жесткостью, как правило, плохо поддавались механической обработки, иными словами обладали низкой технологичностью. Появление МАХ-фаз нарушило эту закономерность, потому что одним из основных свойств МАХ-фаз связано с простотой механической обработки, то есть высокой технологичностью. Высокая электропроводность так же позволяет обрабатывать МАХ-фазы с помощью электроэрозионным режущим инструментом.

Как правило, In , Pb и Sn -содержащие МАХ-фазы обладают меньшей жесткостью, чем те же составы с более легким А-элементом. Так, например, модули Юнга E соединений Zr_2SnC , Nb_2SnC и Hf_2SnC [34] равны, соответственно, 178, 216 и 237 ГПа, что меньше аналогичных соединений в состав которых входит алюминий (Рисунок 7). 127 ГПа – значение объемного модуля упругости соединения Zr_2InC [35], оно является наименьшим значением этого параметра известным на сегодняшний день. А значение объемного модуля упругости соединения Ta_4AlC_3 – 260 ГПа является максимальным значением данного параметра известным на сегодняшний день [36].

Таблица 2 – Характеристики упругости некоторых МАХ-фаз [8]. Объемный модуль упругости (I) определен при помощи ячейки с алмазной наковальней, Объемный модуль упругости (II) определен с помощью измерения скорости ультразвука.

Соединение	Плотность, г/см ³	Модуль сдвига, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона	Объемный модуль упругости (I)	Объемный модуль упругости (II)
Ti ₂ AlC	4.1	118	277	0.19	144	186
Ti ₂ AlC _{0,5} N _{0,5}	4.2	123	290	0.18		
V ₂ AlC	4.81	116	235	0.20	152	201
Cr ₂ AlC	5.24	102	245	0.20	138	166
Nb ₂ AlC	6.34	117	286	0.21	165	208
Ta ₂ AlC	11.46	121	292			251
Ti ₃ SiC ₂	4.52	139	343–339	0.20	190	206
Ti ₃ GeC ₂	5.02	142	340–347	0.19	169	179
Ti ₃ (Si,Ge)C ₂	4.35	136.8	322	0.18	166	183 ± 4
Ti ₃ AlC ₂	4.2	124	297	0.20	165	226 ± 3
Ti ₃ AlCN	4.5	137	330	0.21		219 ± 4
Cr ₂ GeC	6.88	80	245	0.29	165	182 ± 2
V ₂ GeC						165 ± 2
Ti ₂ SC		125	290	0.16	145	191 ± 3
Ti ₂ SnC						152 ± 3
Nb ₂ SnC			216			180 ± 5
Zr ₂ SnC			178			
Hf ₂ SnC			237			169 ± 4
Nb ₂ AsC	8.05					224 ± 2
Nb ₄ AlC ₃	6.98	127	306			
β-Ta ₄ AlC ₃	13.2	132	324			261 ± 2
Ti ₄ AlN ₃	4.7	127	310	0.22	185	216
TiC _{0,96}	4.93	205	≈500	0.19	272	

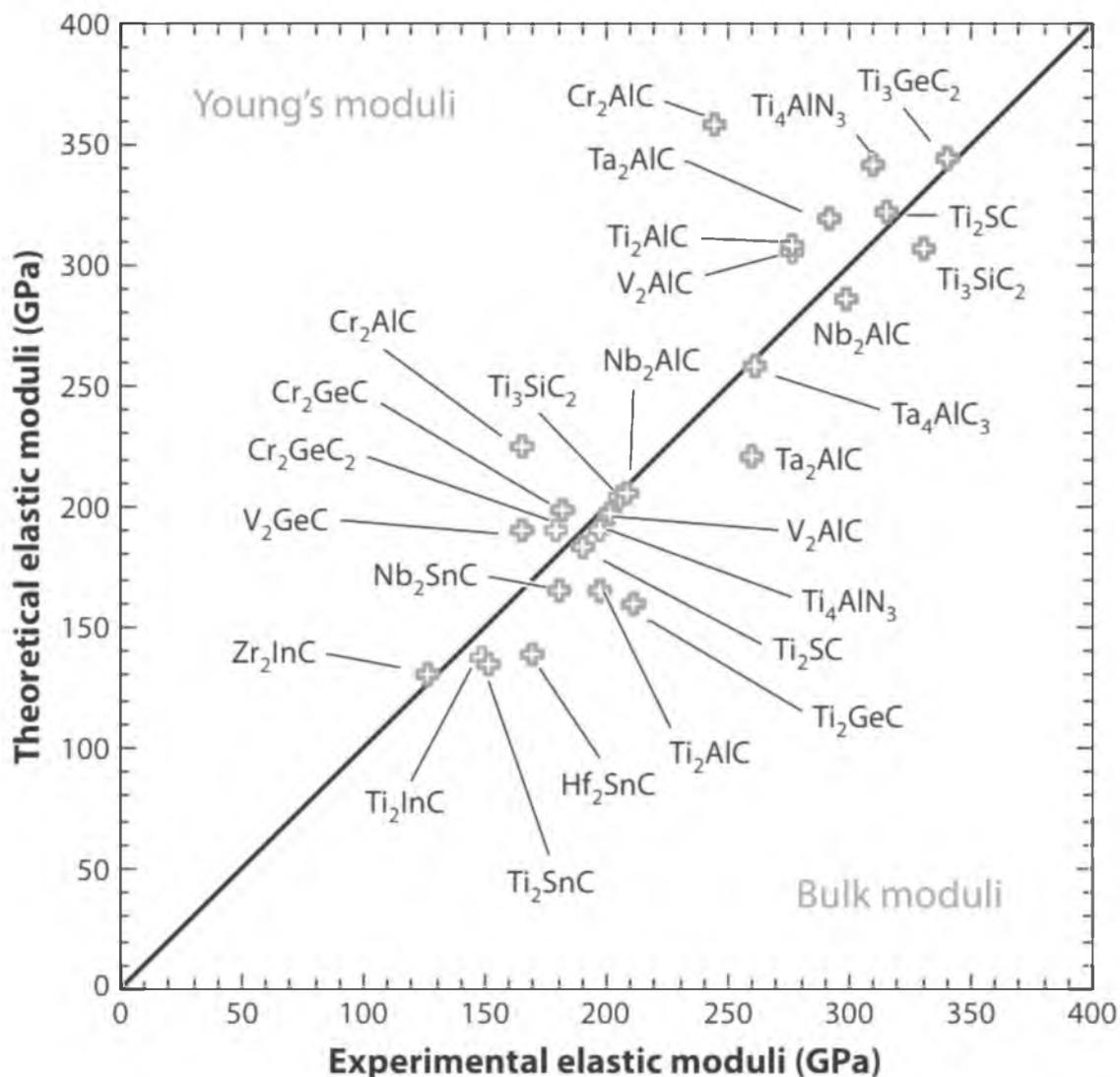


Рисунок 7 – Сравнение экспериментальных и теоретических значений объемного модуля упругости (нижняя правая половина) и модуля Юнга (верхняя левая половина) выбранных МАХ-фаз [8]

Согласование между расчетными и экспериментальными значениями модуля Юнга и объемного модуля упругости для большинства МАХ-фаз является приемлемым. Однако это исключение. Из-за наличия вакансий в испытуемом образце получаемые значения склонны к завышению.

Важным, но трудноуловимым фактором, влияющим на объемный модуль упругости МАХ-фаз, является их стехиометрический состав, а именно концентрация вакансий. Этот эффект наиболее наглядно проявляет себя для объемного модуля упругости соединения Ti₂AlN, для которого и теоретические, и экспериментальные данные показывают увеличение параметра решетки по мере

замещения азота углеродом. Учитывая, что параметр решетки уменьшается, неудивительно, что теория показывает, что такое замещение должно увеличивать значение объемного модуля упругости, тогда как экспериментально его значение убывает с ростом содержания азота. Этот парадокс разрешается, когда учитывается тот факт, что объемный модуль упругости строго зависит от концентрации вакансий и, что добавление углерода приводит к образованию вакансий на местах атомов алюминия и/или азота. Присутствие вакансий также влияет и на другие параметры, такие как, теплопроводность [37].

Другим трудноуловимым эффектом, влияющим на объемный модуль упругости, является «волнистая» форма основных плоскостей скольжения, которая образуется вследствие деформации. Подобное явление наблюдалось с помощью просвечивающей электронной микроскопии, а так же подтверждалось расчетными данными для соединения $TiNbAlC$ в твердом состоянии. «Волнистая» форма основных плоскостей скольжения приводит к большему снижению модуля объемной упругости из-за ослабления вдоль оси «с» элементарной ячейки, чем можно было бы ожидать [38].

В отличие от других слоистых материалов, таких, как графит и слюда, которые проявляют анизотропию упругих свойств, МАХ-фазы сложно назвать анизотропными материалами. Так, например, Холм и др. [39] предположил, что модули Юнга в различных направлениях для Ti_3SiC_2 почти равны, что позднее было подтверждено экспериментально [40]. То же самое касается некоторых фаз типа M_2AlC [41]. Фаза Ti_2AlC чуть более анизотропна, её модуль Юнга в различных направлениях составляет 308 и 270 ГПа, [42]. Для Ti_2SC , одной из самых жестких фаз 211-типа известных на сегодняшний день, модуль Юнга в различных направлениях, по прогнозам, составит ≈ 338 и ≈ 348 ГПа [43].

Упругие константы, перечисленные в таблице 2, были измерены с помощью акустических методов или, в случае модуля объемной упругости, по методу ячейки с алмазной наковальней (diamond anvil cell, DAC). Наиболее распространенный метод определения модуля Юнга, по тангенсу угла наклона кривой зависимости напряжения от деформации, обычно приводит к результатам,

которые ниже фактических значений этого параметра МАХ-фаз. Это связано с их нелинейно-упругими свойствами даже при относительно низких нагрузках. Такое поведение является главным препятствием для точного измерения модуля Юнга МАХ-фаз при температурах выше комнатной.

Радовицом и др. [44] было сообщено об измерении модуля Юнга и модуля сдвига нескольких МАХ-фаз в диапазоне температур 300...1573 К. Эти значения были определены при очень низких нагрузках с использованием резонансной ультразвуковой спектроскопии. Авторы показали, что несколько МАХ-фаз содержащих алюминий и Ti_3SiC_2 имеют еще одну полезную характерную черту: их упругие свойства не сильно зависят от температуры. Так, например, при 1273 К модуль сдвига и модуль упругости соединения Ti_3AlC_2 составляют примерно 88 % от их значений при комнатной температуре [45]. Эти значения напоминают свойства аналогичных МХ-соединений. Однако, в отличие от соответствующих МХ-соединений, для МАХ-фаз, внутреннее трение, измеренное с помощью резонансной ультразвуковой спектроскопии, резко возрастает при температурах, близких к температурам хрупко-вязкого перехода и зависит от состава МАХ-фазы. Эти результаты были недавно подтверждены с помощью импульсного воздействия при более высоких температурах до 1773 К [46]. Характер резкого увеличения внутреннего трения не ясен. Такое увеличение может быть вызвано либо движением дислокации малой дальности, либо увеличением ангармонических колебаний атомов при высоких температурах [47].

1.1.4 Механические свойства и механизмы деформации

Как правило, в слоистых материалах, таких как МАХ-фазы, слюда, графит и др., которые, по определению, обладают анизотропией пластичных свойств, отсутствуют пять независимых систем скольжения, необходимых для изотропной пластичности. Таким образом, поликристаллические образцы этих материалов при нагружении быстро развивают большие внутренние напряжения и неравномерность напряженного состояния [48]. Благоприятно ориентированные

зерна деформируются благодаря движению дислокаций основных плоскостей скольжения, которые быстро переносят нагрузку на зерна, которые ориентированы неблагоприятно по отношению к приложенному напряжению. Важным следствием анизотропии пластичных свойств является образование полос сброса. Характерные микрофотографии полос сброса в различных масштабах показаны на рисунке 8 [49, 50, 51].

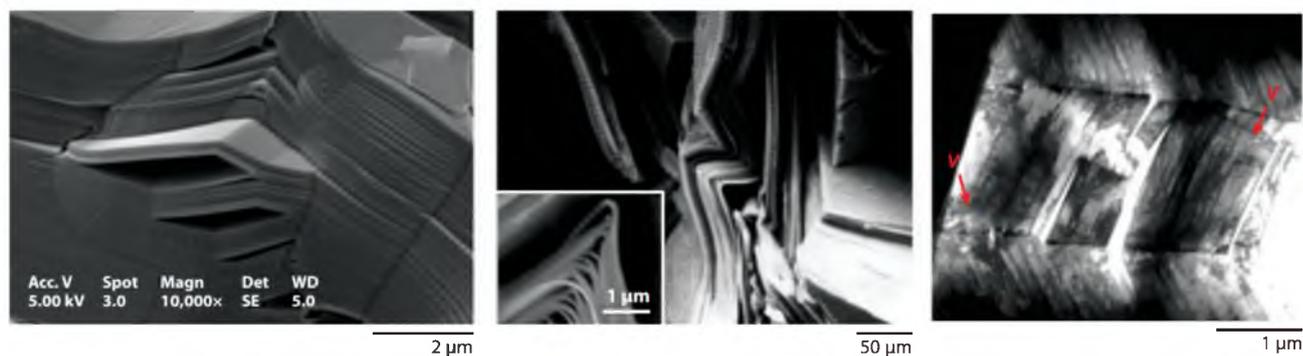


Рисунок 8 – Характерные микрофотографии полос сброса в МАХ-фазах.

Отличительной особенностью хрупко-вязкого перехода в МАХ-фазах от почти всех других кристаллических твердых тел является уменьшение вязкости разрушения, K_{Ic} , с ростом температуры [52]. Наряду с дислокационными скоплениями, полосы сброса играют ключевую роль в процессе деформации МАХ-фаз [8].

При испытаниях на сжатие образцы Ti_3SiC_2 с ориентированной микроструктурой и макроскопическим размером зерна (около 2 мм) проявили себя достаточно анизотропно [53]. Когда базисные плоскости были ориентированы под углом 45° к направлению приложения нагрузки, как показано на вставке на рисунке 9, предел текучести составил около 200 МПа, и деформация произошла по механизмам формирования классических полос сдвига. В случае же когда плоскости скольжения были ориентированы параллельно приложенной нагрузке, и деформация путем обычного скольжения дислокаций была маловероятна, на кривых «напряжение – деформация» образовались четкие максимумы при напряжениях от 230 до 290 МПа, с последующим снижением

напряжения. В последнем случае, при деформации произошло формирование полос сброса, что в конечном итоге привело к формированию полос сдвига. (рисунок 8).

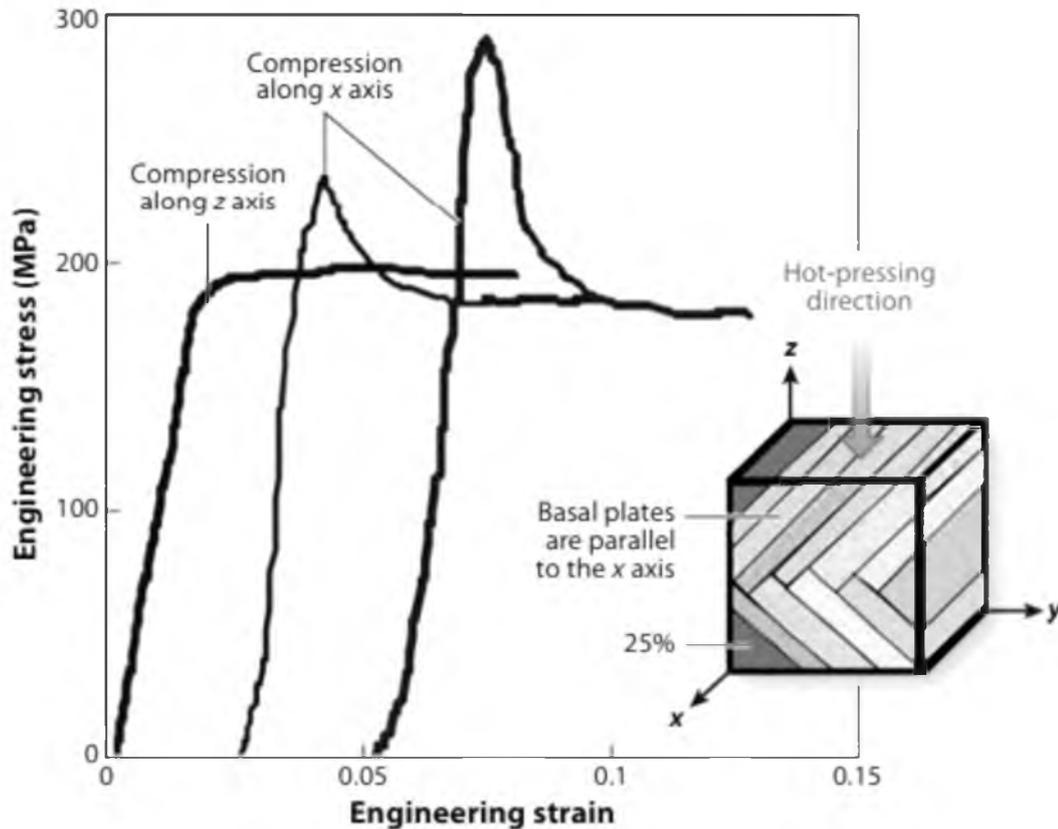


Рисунок 9 – Кривые зависимости деформации от напряжения при испытаниях на сжатие образцов Ti_3SiC_2 [54]

Это наблюдение было принято как убедительное микроструктурное доказательство того, что полосы сброса являются мощными подавителями расслоения. Это является одной из важнейших причин, по которой МАХ-фазы обладают высокой устойчивостью к разрушению по своей природе. Не все МАХ-фазы разрушаются сразу после достижения предела прочности, для некоторых, особенно для крупнозернистых фаз типа 211, напряжение после достижения своего максимального значения убывает довольно медленно [55]. Режим разрушения в этом случае, по-прежнему осуществляется по сдвиговому механизму в плоскости, находящейся под углом 45° к оси нагружения, а менее

внезапная потеря несущей способности материала вероятнее всего объясняется достаточным количеством связок, деформируемых по другому механизму. Эта тенденция растет с увеличением размера зерна и снижением уровня нагрузки. Предел прочности на сжатие, растяжение и изгиб некоторых МАХ-фаз при комнатной температуре приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Предел прочности на сжатие, растяжение и изгиб некоторых МАХ-фаз при комнатной температуре [8] с мелкозернистой (МЗ) и крупнозернистой (КЗ) микроструктурой.

Соединение	Микроструктура	Вязкость разрушения, K_{Ic}	Предел прочности, МПа
Ti_3SiC_2	–	7	720 (изгиб)
	МЗ	8–9,5	298 (растяжение) 1050 (сжатие) 600 (изгиб)
	КЗ	8,5–16	180 (растяжение) 720 (сжатие) 350 (изгиб)
Ti_3AlC_2	–	6,9	340 (изгиб)
	МЗ	7,8	320 (изгиб)
	КЗ	9.5	169 (изгиб) 764 (сжатие)
Ti_2AlC	–	6,5	275 (изгиб) 540 (сжатие)
Ti_2AlN	–		381 (сжатие)
Ti_4AlN	–		350 (изгиб) 475 (сжатие)
$Ti_3Si_{0,95}Al_{0,05}C_2$	МЗ	6,5	458 (изгиб)
	КЗ	6,7	306 (изгиб)
Cr_2AlC	–		378 (изгиб) 1160 (сжатие)
Cr_2GeC	–		770 (сжатие)

Продолжение таблицы 3.

Ta ₂ AlC	–	7,7	360 (изгиб) 804 (сжатие)
Nb ₄ AlC ₃	–	7,1	346 (изгиб) 515 (сжатие)
β-Ta ₄ AlC ₃	–	7,7	372 (изгиб) 821 (сжатие)
Ti ₄ AlN ₃	–		350 (изгиб) 475 (сжатие) 450 (изгиб)
Ti ₂ SC	–		1,400 (сжатие)
V ₂ AlC	–	5.5	475 (сжатие) 450 (изгиб)
Ti ₂ GeC	–		1,900 (сжатие)
Ti ₃ GeC	–		1,277 (сжатие)

Как видно из таблицы 3, сжимающие напряжения зависят от размера зерна, причем для более крупнозернистого материала значение этого параметра ниже. Прочность на сжатие лежит в диапазоне от 300 МПа до почти 2 ГПа [56]. Для любой микроструктуры, прочность на изгиб, как правило, примерно в 2 раза меньше, чем прочность на сжатие. Аналогично другим конструкционным керамикам, предел прочности на разрыв является низким и колеблется от 100 МПа до 300 МПа [57]. Во всех случаях, крупнозернистый материал оказался менее прочным.

Как отмечалось выше, у всех МАХ-фаз наблюдается хрупко-вязкий переход. Температура перехода меняется от фазы к фазе, но для многих Al-содержащих фаз и Ti₃SiC₂, она составляет от 1000...1100 °С. Убывание параметра K_{1c} при температуре выше температуры хрупко-вязкого перехода [58] показывает, что полностью исключается возможность активации дополнительных систем скольжения.

До ≈900 °С, в соответствии с моделью формирования начальных полос сброса, наблюдается несколько изменений в форме петель на кривых напряжение-

деформация при циклических испытаниях на сжатие [55]. Однако при температуре больше 1000 °С, петли на кривых «напряжение – деформация» становятся открытыми (рисунок 10), и поведение материала становится сильно зависимым от скорости деформации [59]. Циклическое упрочнение при температурах до 1200 °С наблюдалось как для мелкозернистых образцов (рисунок 10), так и для крупнозернистых (рисунок 11).

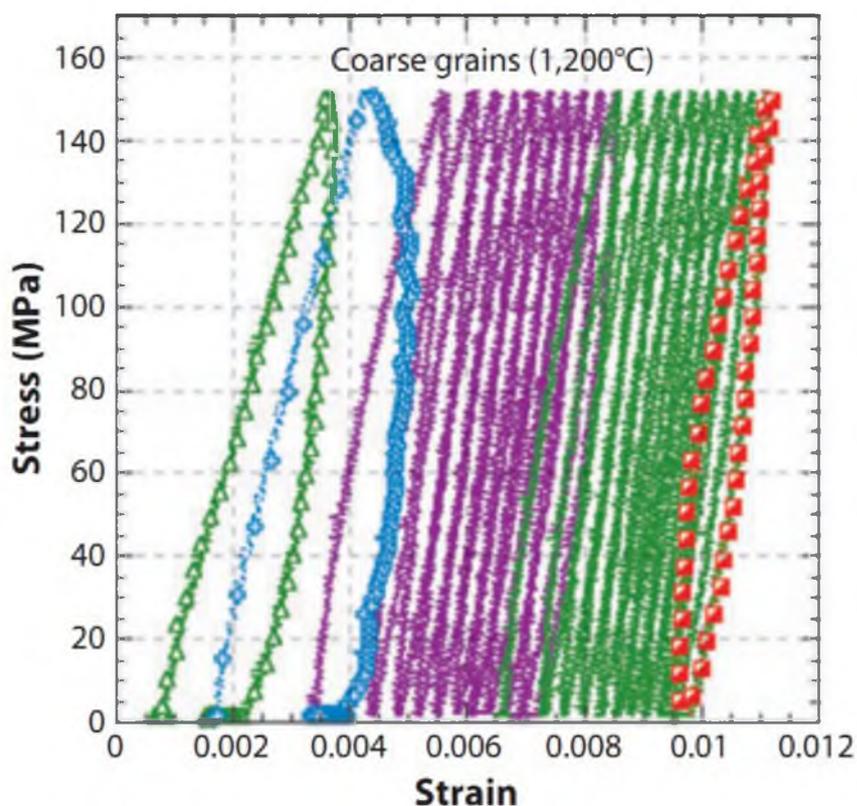


Рисунок 10 – Кривые «напряжение-деформация» циклических испытаний мелкозернистого образца Ti_3SiC_2 при температуре 1200°C [59]

Влияние циклического упрочнения на последние, однако, заметно сильнее [55]. Это означает, что циклическая нагрузка приводит к образованию микродефектов, образование полос сброса в которых происходит труднее, чем в обычных зернах. По тем же причинам, после циклического нагружения при высокой температуре, поведение крупнозернистых образцов становится сравнимым с мелкозернистыми.

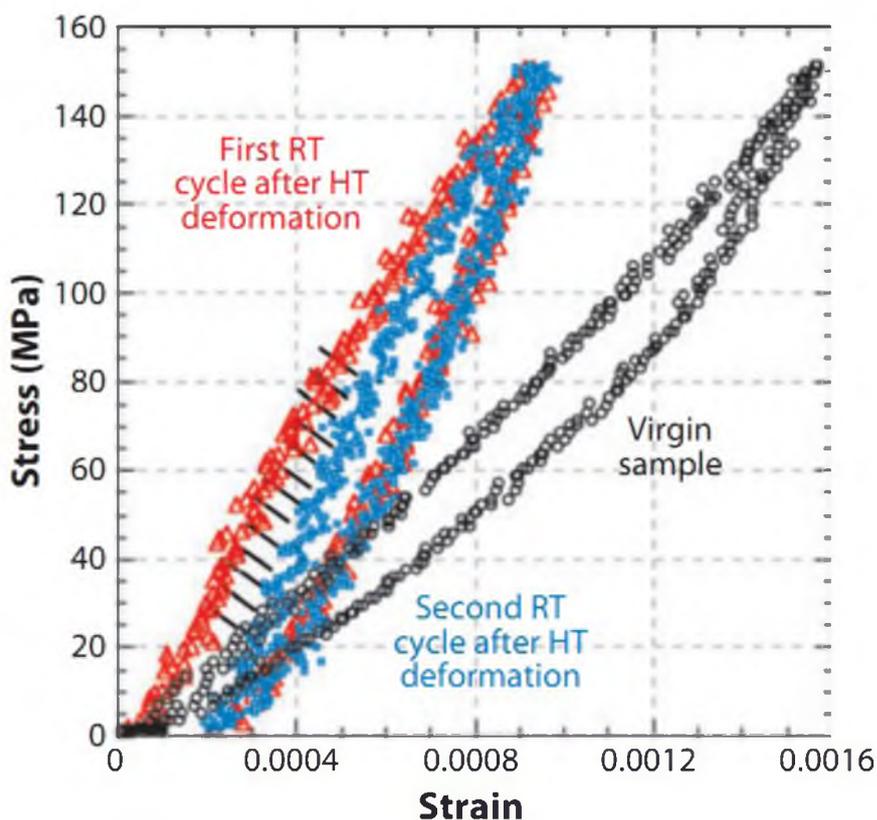


Рисунок 11 – Кривые «напряжение-деформация» циклических испытаний крупнозернистого образца Ti_3SiC_2 при температуре $1200^\circ C$ [59]

Это наглядно показано на рисунке 11, на котором изображены кривые «напряжение – деформация» для испытаний крупнозернистого Ti_3SiC_2 образца при комнатной температуре до и после деформации 2 % при $1300^\circ C$. После деформации наклон петли становится заметно круче. Эти результаты показывают, что деформация при высоких температурах эффективно уменьшает размер зерна путем образования стенок подвижных дислокаций и/или полос сброса [60].

Реакция Ti_3SiC_2 на растягивающие напряжения является строгой зависимостью от температуры и скорости деформации. Ниже температуры хрупко-вязкого перехода образцы Ti_3SiC_2 отличаются хрупкостью. Выше этой температуры они способны проявлять пластические свойства, с деформациями до разрушения в некоторых случаях вплоть до 25 %, особенно при низких скоростях деформации (рисунок 12) [61]. Деформация происходит без образования шейки, разрушение происходит в основном из-за накопления повреждений в виде пустот, пор, микротрещин и отслоений [62]. При степени деформации равной $\approx 0,5$

чувствительность к скорости деформации образцов Ti_3SiC_2 с крупнозернистой и мелкозернистой структурами достаточно высока [57, 63].

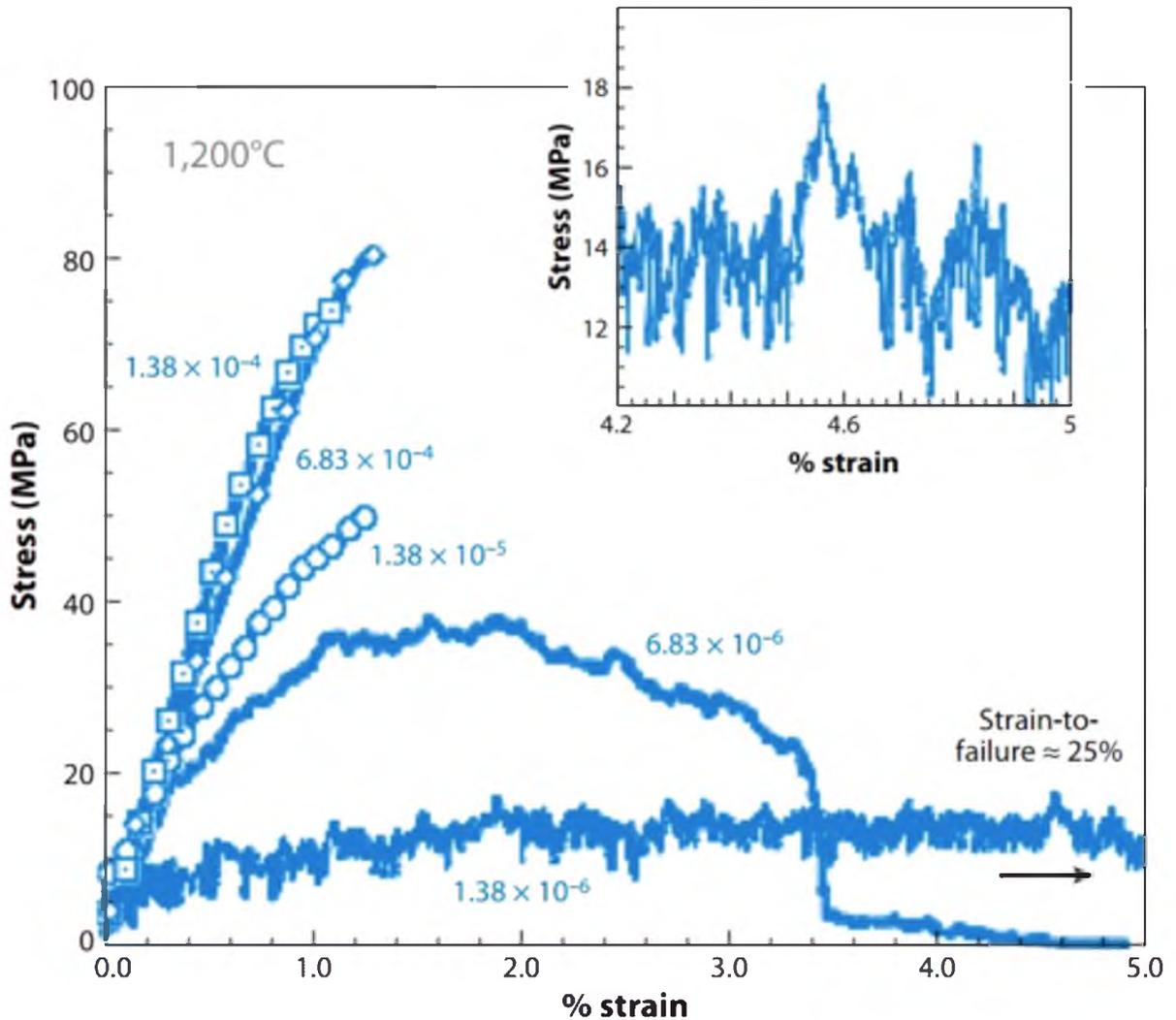


Рисунок 12 – Кривые зависимости деформации от напряжения для крупнозернистых образцов испытанных при температуре $1200^{\circ}C$ при разных скоростях деформации [61].

1.1.5 Свойства Ti_2AlC

Ti_2AlC , который при кристаллизации формирует структуру соединения Cr_2AlC , представляет особенный интерес. Атомы располагаются в следующих позициях Уайкоффа [64]: Ti в 4f, Al в 2c и C в 2a, с постоянными кристаллической решетки $a = 3,04 \text{ \AA}$ и $c = 13,60 \text{ \AA}$ [65]. Твердость, электрическая и температурная проводимость при комнатной температуре описаны Борзоум и его группой и составляют 4.5-5.5 ГПа, $2.7 \times 10^6 \dots 2.8 \times 10^6 \text{ См}$ и 33...46 Вт/К, соответственно [55]. Коэффициент Пуассона Ti_2AlC , модуль Юнга, модули сдвига и сжатия составляют 0,19 ГПа, 277 ГПа, 118 ГПа и 186 ГПа, соответственно [66].

Хочется добавить, что при комнатной температуре прочность на сжатие Ti_2AlC , полученного реакционным горячим изостатическим прессованием при 1600 °С составляет 540 МПа. Когда материал достигает температуры около 1000 °С, деформация становится пластической и сильно зависит от скорости деформации. При температуре от 1000 °С до 1300 °С предел текучести лежит в диапазоне 270...435 МПа [67]. Вонг и его группа недавно опубликовали следующие данные, полученные при комнатной температуре, прочность на сжатие и изгиб составляет 670 и 384 МПа, соответственно, вязкость разрушения $7.0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и твердость по Викерсу в диапазоне 4,2...5,7 ГПа для Ti_2AlC , полученного горячим прессованием [58].

Привлекательность Ti_2AlC для применения в области высоких температур возникает, однако, главным образом из-за его превосходного сопротивления окислению. Ранние работы [68] посвященные динамике окисления Ti_2AlC , показывают, что окисление имело место из-за проникновения кислорода внутрь материала и диффузии ионов алюминия и титана на поверхность сквозь оксидный поверхностный слой и поэтому кинетика окисления изменялась параболически до 1100 °С за короткий промежуток времени (до 20 часов). Вонг и Жоу писали о том, что Ti_2AlC подчиняется закону окисления кубических решеток в диапазоне температур от 1000 до 1300 °С, где рост оксидной плёнки регулируется пропускной способностью кислорода границами зёрен [69]. Оксидные пленки,

описанные Вонгом и Жоу, были полностью компактными, непосредственно связанными с поверхностью материала и стойкими к перепадам температур. Ещё ранее Сандбергом и его группой было показано, что компактные трещиностойкие, прочные и защищенные оксидом алюминия окисные пленки формируются на поверхности Ti_2AlC . Эти окисные пленки не давали трещин даже после 8000 циклов при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ [70]. Удивительное сопротивление термоударам защитной оксидной плёнки было объяснено тем, что коэффициенты Ti_2AlC ($8,2 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) и Al_2O_3 полностью совпадают. Позднее Бьен и его группа подтвердили [71], что остаточные сжимающие напряжения, образующиеся во время окисления Ti_2AlC совсем невелики. Они так же показали, что сопротивление окислению и трещиностойкость соединения Ti_2AlC сопоставимы и иногда даже выше, чем у самых известных материалов на базе алюминия на сегодняшний день. Эти непосредственно связанные с поверхностью материала. Окисные пленки делают соединение Ti_2AlC серьезным претендентом для применения в высокотемпературных конструкциях.

1.2 Методы получения МАХ-фаз

Наиболее часто используемым методом получения МАХ-материалов является их синтез при горячем изостатическом прессовании из смеси тонкодисперсных порошков (2...10 мкм) [72]. Также возможно получение покрытий из этих фаз методом импульсно-разрядного синтеза и PVD и CVD методами из газовой фазы, содержащей хлориды исходных компонентов и углерод [73]. Еще одним методом получения таких материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Метод СВС является более перспективным ввиду того, что остальные методы представляются очень энергоёмкими и длительными, и поэтому может применяться в промышленных масштабах. Так, например, этим методом в Институте перспективных технологий (Нагоя, Япония) в интервале температур $1200...1700\text{ }^\circ\text{C}$ при давлении аргона $50...300\text{ МПа}$ [74] налажено производство объемных заготовок размером более 1 м^3 с низкой пористостью (0,5...2 %).

Рассмотрим некоторые из методов получения МАХ-материалов более подробно.

1.2.1 Горячее изостатическое прессование (ГИП)

В работе [72] показана возможность синтеза однофазных, плотных (до 100 %) поликристаллических образцов МАХ-фазы Ti_3SiC_2 методом горячего изостатического прессования.

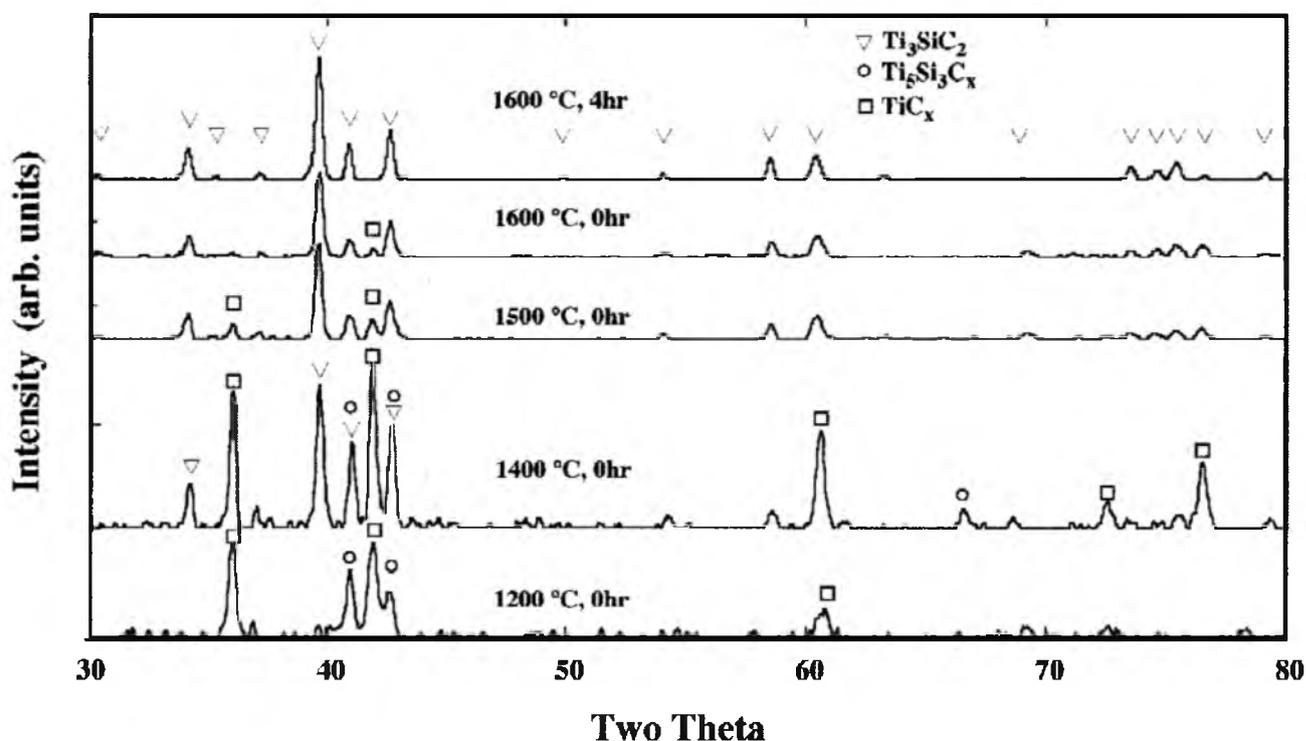


Рисунок 13 – Рентгенограммы образцов МАХ-фазы Ti_3SiC_2 полученных ГИП при разных температурах и времени прессования [72].

В работе использовались высокочистые порошки Ti, SiC и графита. Сухие порошки смешивались в течение 2 ч, и прессовались при 180 МПа в прямоугольные заготовки размером $69 \times 12 \times 12$ мм. Затем заготовки подвергались ГИП в вакууме, до тех пор, пока не достигалась температура 850 °С. Далее под давлением 40 МПа подавался аргон. После чего заготовка в аргонной атмосфере нагревалась до 1450-1700 °С. Время выдержки при этих температурах

варьировалось от нуля (нагрев выключался, как только необходимая температура была достигнута) до 24 часов. Полученные после ГИП образцы были отполированы и подвержены травлению для выявления микроструктуры раствором HF:HNO₃:H₂O в соотношении 1:1:1.

В этой работе выявлено изменение фазового состава в зависимости от температуры и времени ГИП (рисунок 13). Отмечено образование промежуточных фаз TiC_x и Ti₅Si₃C_x.

1.2.2 PVD напыление

Напыление конденсацией из паровой (газовой) фазы (англ. physical vapour deposition; сокращённо PVD) обозначает группу методов напыления покрытий (тонких плёнок) в вакууме, при которых покрытие получается путём прямой конденсации пара (газовой фазы) наносимого материала. Газовая фаза наносимого материала образуется путем испарения материала мишени при помощи термического воздействия, испарения электронным лучом, лазерным лучом или электрической дугой.

PVD-процесс применяют для создания на поверхности деталей, инструментов и оборудования функциональных покрытий – износостойких, коррозионностойких, эрозионностойких и антифрикционных. С помощью PVD-процесса получают покрытия толщиной до 5 мкм, обычно после нанесения покрытия поверхность не требует дополнительной обработки.

В работе [75] показана возможность получения в виде тонких пленок MAX-фазы Ti₂AlN при помощи распыления мишеней в пропорции 2Ti:Al, либо в результате твердотельной реакции между чередующимися слоями AlN и Ti. Отмечается, что особенности PVD-методов обусловлены физическими процессами, а также конкретными технологическими режимами. Фильтрация потока вакуумно-дуговой плазмы позволяет осаждать более однородные по составу покрытия с меньшей шероховатостью поверхности [76]. Подача высоковольтных импульсов потенциала отрицательной полярности на подложку при осаждении

позволяет снизить уровень внутренних остаточных напряжений в покрытии и улучшить адгезию к подложке за счет увеличения амплитуды импульсов потенциала, а также ограничить температуру осаждения на приемлемом уровне за счет регулировки коэффициента заполнения.

Также замечено, что при магнетронном методе относительное содержание Al в покрытии слегка превышает аналогичную величину в катоде. При вакуумно-дуговом осаждении относительное содержание Al в покрытии всегда ниже, чем в катоде, и заметно уменьшается с ростом потенциала смещения на подложке [77]. При осаждении из фильтрованной плазмы этот эффект усиливается с понижением давления рабочего газа.

1.3 Особенности получения МАХ-фаз методами СВС

1.3.1 Общие характеристики процесса СВС

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) как новый способ получения различных тугоплавких соединений, был открыт российскими учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро в 1967 году [78].

В основе СВС лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов или соединений, протекающая в режиме направленного горения. Процесс осуществляется в тонком слое шихтовой смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов к не нагретым исходным веществам. Скорость распространения реагирующего слоя и температура реакции зависят от целого ряда физико-химических параметров. К ним относятся [79]:

- термодинамические (теплота образования нового химического соединения, теплоемкости продуктов реакции, начальная температура процесса);
- физические (теплопроводность смеси порошков, плотность брикета, внешнее давление газа, форма и размер частиц, дисперсность компонентов,

степень наклепа или дефектность структуры частиц порошков, наличие внешних воздействий);

- технологические (однородность перемешивания компонентов смеси, степень активации порошков);

- химические (состав смеси, степень увлажненности порошков, концентрация в них адсорбированных примесей и газов).

Общую формулу процесса СВС можно представить в следующем виде:

$$\Sigma X_i + \Sigma Y_j = \Sigma Z_k + Q \quad (1)$$

где X_i - металл в твердом состоянии (например, Mg, Al, Ti, Zr, Nb, Cr, Mo, Ni); Y_j - неметалл в твердом, жидком или газообразном состояниях (например, C, B, Si, S, N₂, O₂, H₂); Z_k - продукты синтеза (карбиды, бориды, силициды, селениды, нитриды, оксиды, гидриды, твердые растворы, интерметаллиды (если в качестве Y_j выступает металл)); Q – тепло, выделяющееся при протекании экзотермической реакции.

Главные преимущества СВС-технологий перед другими методами получения тугоплавких соединений и материалов на их основе состоят в том, что процесс идет за счет тепла химических реакций и не требует дополнительной тепловой энергии для нагрева; производительность процесса в основном определяется скоростью горения, которая составляет 10...30 мм/с; продукты синтеза характеризуются высокой чистотой, так как температура горения составляет 2000...3000 °С и многие примеси разлагаются и/или улетучиваются; высокая температура СВС позволяет получать простые и многокомпонентные соединения в одну стадию непосредственно в волне горения. Другим достоинством СВС-технологии является возможность синтеза композиции, получение которых другими известными методами требует больших затрат и сложного дорогостоящего оборудования, либо вообще невозможно [80].

СВС-технология также успешно применяется для синтеза различных многокомпонентных МАХ-фаз.

1.3.2 Синтез МАХ-фаз системы Ti – Al – C методами СВС

Среди множества МАХ-фаз, синтезированных к настоящему времени, наибольший интерес с точки зрения их свойств представляют МАХ-фазы на основе титана – Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 .

В работе Доминика Вреля и соавторов [81] показана возможность получения МАХ-материалов на основе титана (Ti_2AlC) чистотой около 95 % СВС-методами, изучена эволюция фазового состава во время протекания постпроцессов. В первую очередь после прохождения волны горения в системе Ti – Al – C образуются алюминиды титана и TiC, затем происходит образование МАХ-фаз (Ti_2AlC , Ti_3AlC_2) в результате взаимодействия карбида и алюминида, и наконец продукт синтеза представляет собой смесь из МАХ-фаз и TiC.

Тепловые условия протекания постпроцессов оказывают существенное влияние на фазовый состав конечного продукта синтеза. В работе [81] изучен фазовый состав трех образцов различного диаметра. С уменьшением размеров образца изменяются тепловые условия протекания постпроцессов, скорость охлаждения продуктов растет. Наименьшее количество карбида титана обнаружено в образце с минимальным диаметром 10 мм.

В работах Е.А. Левашева и соавторов [82] показана возможность получения многокомпонентных МАХ-фаз системы Ti – Al – Cr – C методами СВС. Основной проблемой при синтезе МАХ-фаз является образование в продуктах синтеза фаз типа TiC, $TiAl_3$, Cr_2Al , Cr_7C_3 , которые негативно влияют на эксплуатационные характеристики синтезируемого материала. Основными причинами образования вышеупомянутых фаз является их термодинамическая устойчивость, а также локальные нарушения стехиометрического состава, связанные, например, с частичным испарением алюминия при высоких температурах, широким гранулометрическим составом углерода и т.д. Для решения этих проблем авторами предлагается варьирование фазового и гранулометрического составов исходных компонентов, что позволит улучшить диапазон эксплуатационных свойств материалов на основе МАХ-фаз, полученных методами СВС.

Для получения компактных материалов из МАХ-фаз используются различные схемы компактирования.

Технология силового СВС-компактирования успешно применяется для получения материалов на основе МАХ-фаз в трехкомпонентных системах Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC , а также в четырехкомпонентной системе $Ti_{2-x}Cr_xAlC$ [82]. При этом особое внимание уделяется и вопросам фазообразования в таких материалах.

Например, авторами работы [82] с помощью метода дифференциально-термического анализа при медленном нагреве в интервале температур 25...1400 °С было выделено две стадии процесса фазообразования в системе $Ti - Al - C$. Авторы показали, что на первой стадии происходит образование интерметаллидных соединений типа Ti_xAl_y по реакции:



Вторая стадия характеризуется образованием карбида титана с последующим его взаимодействием с интерметаллидами и расплавом алюминия с образованием тройных соединений $Ti_{x+1}AlC_x$ по следующим реакциям:



Более высокие значения скорости и температуры горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе обуславливают некоторое отличие в процессе формирования соединений $Ti_{x+1}AlC_x$ от процесса описанного выше [82]. Поскольку адиабатическая температура горения $T_{ад}$ при нормальных условиях ниже температуры плавления титана, его взаимодействие с углеродом протекает относительно медленно и осуществляется в основном через расплав алюминия, который по сути является ускорителем диффузии. При увеличении начальной температуры реакции растет адиабатическая температура

$T_{ад}$ горения смеси, достигая 2000 °С. После расплавления титана образуется титаноалюминиевый расплав, который взаимодействуя с поверхностью сажи формирует реакционную поверхность, в результате образования которой происходит насыщение расплава углеродом и последующее выделение зерен карбида титана из расплава [82]. При этом фазы $Ti_{x+1}AlC_x$ формируются как непосредственно из расплава, так и при взаимодействии расплава с карбидом титана.

Температура окружающей среды является не единственным параметром от которого зависят скорость и температура горения. Авторами [82] показана зависимость этих параметров от исходного состава шихты, который был рассчитан в соответствии со стехиометрией соединения $Ti_{2-x}Cr_xAlC$, где X – параметр зашихтовки (таблица 4).

Таблица 4 – Зависимость скорости горения $U_г$ и адиабатической температуры горения $T_{ад}$ от начальной температуры T_0 и параметра зашихтовки X [82]

Стехиометрический состав шихты	X	T_0 , К	$U_г$, см/с	$T_{ад}$, К
Ti_2AlC	0	1000	2,1	1775
$Ti_{1,5}Cr_{0,5}AlC$	0,5	1050	1,5	1773
$TiCrAlC$	1,0	1100	0,9	1776
$Ti_{0,5}Cr_{1,5}AlC$	1,5	1550	1,5	1235
Cr_2AlC	2,0	2100	1,8	861

Увеличению содержания хрома в шихте (составы $Ti_{1,5}Cr_{0,5}AlC$ и Cr_2AlC) ведет к снижению скорости горения, так максимальная скорость горения (2,1 см/с) наблюдается при синтезе Ti_2AlC без содержания хрома. Соотношение $Ti : Cr = 1 : 1$ в составе шихты ведет к снижению скорости горения более чем в 2 раза (до 0,9 см/с) по сравнению с составом без хрома. Увеличение начальной температуры T_0 приводит к росту скорости горения в ходе синтеза смесей с $X=1,5$ и 2 до 1,5 и 1,8 см/с, соответственно.

В данной же работе [82] изучено влияние параметра зашихтовки X на фазовый состав продуктов синтеза в системе $Ti - Al - Cr - C$ (таблица 5). При

отсутствии хрома в исходной шихте продукты синтеза содержат МАХ-фазы – Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , в количестве 80 и 16 %, соответственно. Обе фазы образуются в результате химического взаимодействия карбида титана с расплавом алюминия и титана. Так же в продуктах синтеза авторами обнаружено небольшое количество (4 %) нестехиометрического карбида титана TiC_x с периодом решетки 0,4312 нм и следы свободного алюминия (около 1 %), что свидетельствует о неполном превращении по реакциям (3) и (4) из-за многостадийности процессов твердофазного взаимодействия термодинамически устойчивых соединений и неравномерности распределения компонентов в шихте.

Таблица 5 – Фазовый состав продуктов синтеза системы Ti – Al – Cr – C [82]

Стехиометрический состав шихты	Фазовый состав	Массовая доля, %	Период решетки, нм
Ti_2AlC	TiC	4	a = 0,4312
	Ti_3AlC_2	80	a = 0,3069, c = 1,8524
	Ti_2AlC	16	a = 0,3062, c = 1,3644
$Ti_{1,5}Cr_{0,5}AlC$	TiC	36	a = 0,4322
	Ti_3AlC_2	52	a = 0,3071, c = 1,8556
	Cr_4Al_9	12	a = 0,9054
$TiCrAlC$	TiC	66	a = 0,4314
	$(Cr, Ti)_2AlC$	8	a = 0,2866, c = 1,2867
	Cr_4Al_9	20	a = 0,9040
	Cr_2Al	6	a = 0,2997, c = 0,8709

Продолжение таблицы 5.

Ti _{0,5} Cr _{1,5} AlC	TiC	19	a = 0,4308
	(Cr, Ti) ₂ AlC	54	a = 0,2864, c = 1,2833
	Cr ₂ Al	22	a = 0,3005, c = 0,8677
	Cr ₇ C ₃	5	a = 0,4517, b = 0,7015, c = 1,2167
Cr ₂ AlC	Cr ₂ AlC	98	a = 0,2858, c = 1,2815
	Cr ₇ C ₃	2	a = 0,4517, b = 0,7014, c = 1,2166

Как видно, введение в шихту порошка хрома до соотношения Ti : Cr = 1,5 : 0,5 (X = 0,5) приводит к образованию МАХ-фазы Ti₃AlC₂ в количестве 52 %. Период решетки карбида титана при введении хрома увеличивается, что связано с образованием в волне горения сложного титано-хромового карбида (Ti, Cr)C в результате замещения части атомов титана в решетке TiC атомами хрома. В дальнейшем сложный карбид взаимодействует с расплавом на основе титана и алюминия с образованием МАХ-фазы. Помимо основных фаз в продукте присутствует также алюминид хрома Cr₄Al₉ (около 12 %).

Наибольшим отличием по фазовому составу в сравнении с другими материалами обладают продукты синтеза при X = 1. Основными продуктами синтеза при таком исходном составе шихты являются TiC, Cr₄Al₉ и Cr₂Al, а содержание фазы (Cr, Ti)₂AlC составляет всего 8 %.

Увеличение концентрации хрома в шихте (X = 1,5) приводит к образованию МАХ-фазы (Cr, Ti)₂AlC (54 %). Доля карбида титана уменьшается до 19 % при наличии алюминида хрома Cr₂Al в количестве 22 %, что также свидетельствует о незавершенности диффузионных процессов в волне горения. Продукты синтеза при данном исходном составе шихты содержат небольшое количество карбида

хрома (Cr_7C_3), менее стабильного по сравнению с МАХ-фазой и присутствие которого нежелательно из-за охрупчивания материала и ухудшения прочностных характеристик.

При $X = 2$ материал является практически однофазным и содержит 98 % МАХ-фазы Cr_2AlC . Таким образом, наибольшее содержание МАХ-фаз достигается в образцах с $X = 0$ и 2, соответствующих стехиометрическому составу Ti_2AlC и Cr_2AlC , то есть в которых присутствует только один основной элемент - титан или хром.

Для увеличения глубины превращения и повышения содержания МАХ-фаз авторами [82] предлагается использовать методы механического активирования исходных шихтовых смесей в планетарных мельницах. Для трехкомпонентных смесей с $X = 2$ (Cr_2AlC) и $X = 0$ (Ti_2AlC) механическая активация шихтовой смеси привела к интенсификации процессов фазообразования и повышению доли Ti_2AlC до 73 %. Наибольший эффект наблюдается в четырехкомпонентной смеси с параметрами $X = 1,5, 1$ и $0,5$.

Таблица 6 – Свойства материалов, полученных методом силового СВС-компактирования [82]

Стехиометрический состав шихты	Подготовка шихты	Содержание фаз после СВС-компактирования, % масс.	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	E, ГПа	HV, ГПа	ρ^* , г/см ³	П, %
Ti_2AlC	НА	$\text{Ti}_2\text{AlC} - 15,$ $\text{Ti}_3\text{AlC}_2 - 80,$ $\text{TiC} - 4,$ $\text{Al} - 1$	312	477	4,4	3,90	11,2
	МА	$\text{Ti}_2\text{AlC} - 30,$ $\text{Ti}_3\text{AlC}_2 - 65,$ $\text{TiC} - 5$	401	443	5,5	4,15	5,8

Продолжение таблицы 6.

Ti _{1,5} Cr _{0,5} AlC	HA	Ti ₃ AlC ₂ – 52, TiC – 36, Cr ₄ Al ₉ – 12	286	434	5,7	4,30	5,5
	MA	Ti ₃ AlC ₂ – 55, (Ti, Cr) ₂ AlC – 2, TiC – 29, Cr ₄ Al ₉ – 7, Cr ₂ Al – 7	254	517	4,7	4,40	6,5
TiCrAlC	HA	(Ti, Cr) ₂ AlC – 8, TiC – 66, Cr ₄ Al ₉ – 20, Cr ₂ Al – 6	129	438	13,5	4,70	4,1
	MA	(Cr, Ti) ₃ AlC ₂ – 45, TiC – 43, Cr ₄ Al ₉ – 12, (Cr, Ti) – 1	137	334	7,5	4,40	5,4
Ti _{0,5} Cr _{1,5} AlC	HA	Cr ₂ AlC – 54, TiC – 19, Cr ₇ C ₃ – 5, Cr ₂ Al – 22	222	507	7,1	5,00	4,9
	MA	Cr ₂ AlC – 17, (Ti, Cr) ₃ AlC ₂ – 60, (Cr, Ti) ₂ AlC – 23,	383	441	5,1	4,42	4,3
Cr ₂ AlC	HA	Cr ₂ AlC – 98, Cr ₇ C ₃ – 2	459	573	4,7	4,90	4,7
	MA	Cr ₂ AlC – 100	462	516	4,0	5,02	6,8

Сравнение свойств синтезированных продуктов, полученных из механически активированной (МА) и неактивированной (НА) шихты показало, что свойства синтезированного материала сильно зависят от фазового состава (таблица 6). Наличие карбида титана в продуктах синтеза приводит к значительному снижению прочности.

1.3.3 Особенности методов СВС-прессования и СВС-экструзии

Метод СВС-прессования заключается в компактировании и обработке давлением продуктов СВС в закрытых пресс-формах. Данный метод имеет ряд технологических параметров, влияющих на формирование структуры и свойств синтезируемого материала. Одним из таких параметров, определяющих конечные свойства материалов, полученных СВС-прессованием, является момент приложения давления после окончания процесса горения [83].

На рисунке 14 приведено изменение температуры образца в процессе СВС с течением времени.

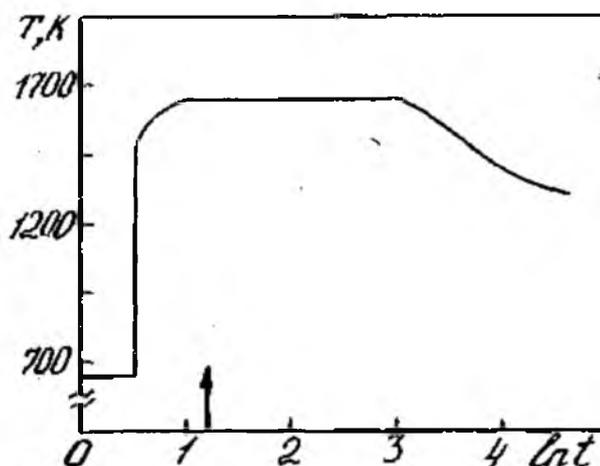


Рисунок 14 – Изменение температуры образца в процессе СВС с течением времени

Во время синтеза температура в образце возрастает до температуры плавления продуктов синтеза и остается такой довольно долгое время после завершения реакции. Однако при приложении давления в самом конце стадии сохранения максимальной температуры конечный продукт оказывается пористым [84]. По-видимому, на этой стадии заканчивается процесс кристаллизации и доля твердой фазы значительно преобладает над жидкой, вследствие чего материал теряет способность к формообразованию. Оптимальным моментом приложения давления с точки зрения формообразования является достижение температуры горения смеси. Этот момент отмечен стрелкой на рисунке 14.

Плотность полученных материалов при таких условиях практически соответствует плотности литых материалов соответствующих составов.

Технология СВС оказывает влияние на характер формируемой структуры. В отличие от литых материалов, где присутствуют главным образом крупные дендриты, СВС-материалы имеют равномерную зеренную структуру с равноосными зернами со средним размером 20...30 мкм. Дислокационная структура полученных материалов соответствует структуре обычного литого материала, который был продеформирован и затем рекристаллизован [85].

В работе [86] показана возможность получения МАХ-фаз систем $Ti - Al - C$ и $Ti - Al - Si - C$ методом СВС-прессования. Авторами были исследованы композиции системы $Ti - Al - C$ с содержанием 20, 25 и 30 % алюминия и 20, 25 и 30% силумина расчетного состава $Al - 10\% Si$ для системы $Ti - Al - Si - C$. В результате синтеза методом СВС-прессования составов системы $Ti - Al - C$ был получен двухфазный продукт, основной фазой которого является МАХ-фаза состава Ti_3AlC_2 . Помимо МАХ-фазы в продукте присутствует интерметаллид $TiAl_3$ и карбид титана TiC , присутствие которого, как было замечено ранее, значительно снижает эксплуатационные свойства материала. Массовое содержание вторых фаз в продуктах синтеза составляет около 5%.

Одной из разновидностей СВС-прессования является метод СВС-экструзии, сущность которого заключается в продавливание синтезированного материала через матрицу экструзионной пресс-формы [87.] (рисунок 15).

Этот метод используется в настоящее время для получения длинномерных изделий из хрупких и труднодеформируемых тугоплавких материалов [88]. СВС-экструзия обеспечивает синтез материала и получение изделия в одной установке и соединяет в себе достоинства как экструзии (возможность получения изделий нужного профиля с минимальной последующей обработкой), так и других СВС-технологий (экономичность, простота оборудования, малое время процесса, отсутствие необходимости высоких усилий при деформировании, отсутствие энергозатрат на внешний нагрев заготовки). Примером является изготовление электродов для электроискрового легирования, которые получают методом

СВС-экструзии [88]. Благодаря вышеперечисленным достоинствам метода, процесс производства электродов существенно упрощается, синтез материала, и формирование заготовок происходят за несколько секунд (вместо часов) в одном технологическом цикле. Использование СВС-экструзии, позволяет получать электроды из широкой гаммы тугоплавких материалов на основе карбидов и боридов переходных металлов.

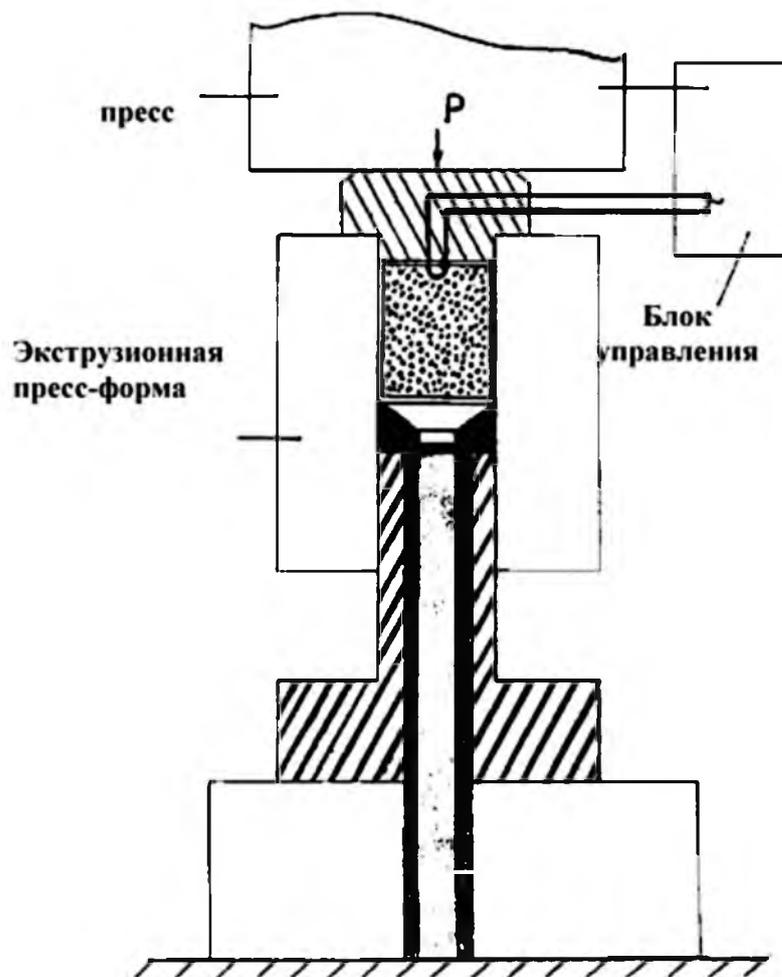


Рисунок 15 – Схема СВС-экструзии [87]

Одной из основных особенностей СВС-экструзии, так же как в процессе СВС-прессования, является время задержки перед приложением давления. Время задержки – это интервал между инициированием горения и началом приложения давления. Для обеспечения устойчивой воспроизводимости процесса, подобно СВС-прессованию, необходима область оптимальных значений этого параметра.

Физический смысл этой характеристики заключается в том, что время задержки является временем выхода реологических свойств материала на оптимальный уровень для сдвигового деформирования при уплотнении и выдавливании [89].

В работе [90] была показана возможность получения материалов на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 методом СВС-экструзии. В качестве исходного шихтового состава авторами использовался состав, соответствующий стехиометрии соединения Ti_3AlC_2 . Было показано, что во временном интервале от 2 до 5 секунд материал способен к пластическому формообразованию. Были получены длинномерные изделия длиной 420 мм и толщиной 3 мм без каких-либо макроскопических дефектов. Авторами отмечается, что при времени задержки более 5 секунд материал терял пластичность и способность к формообразованию, а при времени задержки менее 2 секунд не успевали пройти процессы фазо- и структурообразования и полученный материал также был не пригоден для получения длинномерных изделий. Основной фазой материала (95 %) изделий полученных в работе [90] является Ti_3AlC_2 , содержание вторых фаз в продуктах синтеза составляет около 5%. Относительная плотность материала полученного изделия составила около 95%.

1.3.4 Методы нанесения защитных покрытий

Во всем мире со второй половины XX века проводятся исследования по разработке эрозионно-коррозионно-стойких покрытий для деталей из жаропрочных титановых сплавов. Результаты этих исследований показали, что наилучшими эксплуатационными свойствами деталей из титановых сплавов обладают изделия, на поверхность которых нанесены эрозионно-коррозионно-стойкие покрытия на основе МАХ-фаз систем $Ti - Al - C$ и $Ti - Si - B$ [91]. В связи с этим основное применение МАХ-фаз представляется и в качестве материала защитных покрытий узлов газотурбинного двигателя. Среди существующих методов наибольшее распространение получил метод нанесения покрытий из потоков металлической плазмы вакуумной дуги [92].

Вакуумно-плазменные методы нанесения покрытий основаны на получении в вакууме пара осаждаемого материала в результате воздействия различных источников энергии (лазерного луча, электронных и ионных пучков, катодных пятен вакуумной дуги и др.) на катод или мишень, состоящие из того же материала, что и желаемое покрытие. Как упоминалось выше, наибольшее распространение получил метод формирования покрытий из потоков металлической плазмы вакуумной дуги [92]. Вакуумно-дуговой разряд представляет собой сильноточный низковольтный разряд, реализуемый в вакууме и развивающийся в парах материала эродирующего катода. Стабильное горение дугового разряда поддерживается испарением материала катода, который может быть охлаждаемым, либо неохлаждаемым. В случае охлаждаемого катода на его поверхности образуются отдельные катодные пятна, из которых происходит интенсивное испарение материала катода. Катодные пятна перемещаются по поверхности катода и их диаметр не превышает нескольких микрометров, а плотность тока в них составляет около 10^6 А/см². Во втором случае дуга горит по всей поверхности катода, а его температура может приближаться к температуре плавления материала.

Свойства вакуумно-дуговых покрытий определяются качеством процесса ионной очистки детали и зависят от следующих технологических параметров: тока дуги, потенциала смещения, давления реакционного газа, температуры детали, времени нанесения покрытия и во многом зависит от используемых катодных материалов. Режимы осаждения покрытия и его характеристики находятся между собой в достаточно сложной зависимости, поэтому их оптимальное значение определяется экспериментальным путем [93].

В работе [32] авторами отмечается возможность нанесения покрытий из МАХ-фазы Ti_3SiC_2 вакуумно-дуговым методом. Так же отмечается устойчивость полученных покрытий к коррозии, вызываемой большинством кислот, что свидетельствует о перспективности применения МАХ-фазы Ti_3SiC_2 для вакуумно-дугового напыления антикоррозионных покрытий.

Еще одной областью применения МАХ-фаз является нанесение износостойких и антифрикционных покрытий на рабочие поверхности режущего инструмента или поверхности деталей, работающих на износ [94].

Одним из способов нанесения таких покрытий является метод электроискрового легирования (ЭИЛ) [93], основанный на полярном массопереносе материала анода (легирующего электрода) на катод (деталь-заготовка). К основным достоинствам ЭИЛ следует отнести локальную обработку поверхности; высокую адгезию нанесенного материала с основой; отсутствие нагрева детали в процессе обработки; возможность использования в качестве обрабатываемых материалов, как чистых материалов, так и их сплавов, металллокерамических композиций, тугоплавких соединений; отсутствие необходимости специальной предварительной подготовки обрабатываемой поверхности. Этим методом можно в широких пределах изменять механические, термические, коррозионные и другие свойства рабочих поверхностей деталей. Кроме этого, технология ЭИЛ очень проста, а необходимое оборудование малогабаритно, надежно и транспортабельно. Производительность процесса ЭИЛ изменяется от 0,5 до 20 см²/мин. Толщина формируемых слоев находится в пределах 0,01-0,2 мм [95].

Опубликованных данных о применении МАХ-фаз в качестве электродов для ЭИЛ не обнаружено.

1.4 Постановка задачи исследования

Изучение возможности прямого получения изделий заданной формы и свойств из продуктов горения является важным вопросом развития технологии СВС. Отметим, что до сих пор общие закономерности процесса формования СВС-материалов мало изучены, хотя эта проблема весьма важна при разработке эффективных методов получения изделий сложной формы с применением процесса сдвигового пластического деформирования. Описание процесса формования можно построить на анализе специфических технологических

процессов, однако, более важным представляется подход, основанный на изучении общих особенностей процесса формования, не привязанный к конкретному технологическому оборудованию. Такой подход требует решения ряда методических вопросов, и, прежде всего, определения самой характеристики формования материала. Для решения вышеупомянутой задачи в данной работе предлагается метод свободного СВС-сжатия, который даёт возможность изучить способность продуктов СВС к формоизменению.

Анализ литературных данных показал, что МАХ-фазы являются материалами с комплексом свойств, который отвечает большинству современных требований, предъявляемых к конструкционным материалам, и в свою очередь делает их весьма перспективными для применения в машиностроении, авиа- и двигателестроении и в других отраслях промышленности. Известные способы получения МАХ-фаз включают в себя большое число операций, многие из которых сложны, энергоёмки и длительны по времени, что требует разработки новых способов получения данных соединений.

Целью данной работы является разработка технологических основ получения компактных материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ методами СВС-компактирования. Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- Изучить закономерности формуемости синтезированных продуктов методом свободного СВС-сжатия;
- Экспериментально исследовать влияние масштабного фактора исходного образца на формуемость материала на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$;
- Исследовать особенности микроструктуры материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$, полученных различными СВС-методами: СВС без приложения нагрузки, свободного СВС-сжатия, СВС-прессования и СВС-экструзии;
- Исследовать влияние химического состава исходной шихты на микроструктуру и фазовый состав полученных материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$;

– Определить технологические условия процесса получения электродов из материалов на основе МАХ-фаз методом СВС-экструзии. Изучить возможность использования СВС-электродных материалов для упрочнения поверхности металлов и сплавов методом электроискрового легирования. Провести лабораторные испытания полученных покрытий.

Глава 2. Материал и методики исследования

2.1 Материал исследования

В качестве объекта исследования были выбраны образцы материала на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$, полученные СВС-методами: СВС без приложения внешних нагрузок на воздухе, свободное СВС-сжатие, СВС-прессование, СВС-экструзия. Для приготовления исходных шихтовых заготовок использовалась смесь порошков титана (ПТМ), алюминия (АСД-4) и технический углерод (П803) (таблица 7).

Таблица 7 – Параметры используемых порошков

Марка порошка	Чистота	Дисперсность
ПТМ	99,2	<63 мкм
АСД-4	98%	<10 мкм
П803	99,9 %	<0,1 мкм

Исходный состав шихты соответствовал стехиометрическому соотношению компонентов МАХ-фазы Ti_2AlC (2:1:1). Методом СВС-прессования также были получены материалы с соотношением компонентов $Ti:Al:C$ в исходной шихте равным 2:1,25:1; 2:1,5:1; 2:2:1 и 2:1,3:0,6. Составы 2:1,25:1; 2:1,3:0,6 так же использовались при получении ЭИЛ-электродов методом СВС-экструзии.

Исходный образец во всех случаях представлял собой таблетку цилиндрической формы из прессованной шихты. Диаметр таблетки был равен 30 мм, высота - 30 мм. Методом свободного СВС-сжатия были исследованы образцы двух дополнительных типоразмеров (диаметр x высота): 15 x 15 мм, 30 x 15 мм.

Относительная плотность исходной шихтовой таблетки для всех образцов составляла 60%.

2.2 Методики эксперимента

2.2.1 Методика приготовления шихты

Подготовительные операции приготовления шихты (сушка, дозировка, смешение) проводились по традиционной схеме для СВС [85]. Порошки загружали в контейнеры высотой слоя 2...3 см и предварительно просушивали в сушильных шкафах при температуре 100 °С в течение 6...8 часов. Сажу просушивали при температуре 100 °С в течение 2...3 часов, высота насыпного слоя составляла 4...5 см. Просушенные порошки дозировались на технических весах ВЛТК-2, обеспечивающих точность взвешивания не ниже ± 100 мг.

Смешение шихты осуществлялось в шаровых мельницах при соотношении массы шихты и массы шаров 1:3,5. Использовались шары диаметром 10 мм из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Смешивание производили при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение 24 часов. Скорость вращения барабана равнялась 0,56...0,65 об/мин. Выгрузку шихты с целью отсева шаров проводили в корзину из сетки № 2,5, которая устанавливалась на контейнер. Далее порошки помещались в сушильный шкаф для удаления остатка влаги и просушивались в течение 2...4 часов.

2.2.2 Методика СВС-прессования

Метод СВС-прессования имеет следующую последовательность операций. Исходная шихтовая таблетка размещается в стальной пресс-форме (рисунок 16). Между исходной таблеткой и стенкой пресс-формы в качестве теплоизолятора была проложена асбестовая ткань. При помощи вольфрамовой спирали в верхней части таблетки инициируется волна горения в режиме СВС. По истечению времени задержки после инициации на плунжер пресса подается давление. Далее, полученный образец извлекается из пресс-формы.

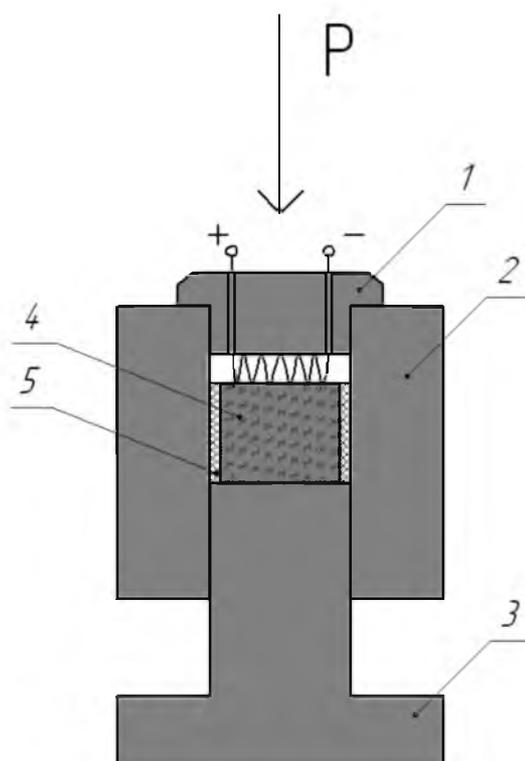


Рисунок 16 – Схема СВС-прессования

(1 – Иницирующее устройство с вольфрамовой спиралью, 2 – Пресс-форма, 3 – Пуансон, 4 – Шихтовая таблетка, 5 – Асбестовая ткань)

2.2.3 Методика СВС-экструзии

Метод СВС-экструзии (Рисунок 15, стр. 53) имеет следующую последовательность операций. Пуансон пресс-формы устанавливают на цилиндрическую подставку со сквозным отверстием. На основании пуансона устанавливают упор, затем пуансон отделяют от пресс-формы. Внутри контейнера устанавливают матрицу, вслед за которой помещается теплоизолированная заготовка. Сверху пресс-форму закрывают крышкой с иницирующим устройством, которую поворачивают относительно оси для смыкания с контейнером при помощи штифтов. Затем убирают упор, в результате чего иницирующая спираль касается шихтовой заготовки. Собранный пресс-форму устанавливают под плунжер пресса, вилку цепи иницирующей спирали вставляют в розетку, расположенную на прессе. Включают вытяжную

вентиляцию, закрывают защитные двери на прессе. На манометре пресса выставляют давление прессования. При помощи дроссельного вентиля задают скорость перемещения плунжера пресса. На блоке автоматического управления выставляют времена инициирования, задержки и прессования, напряжение инициирования. Процесс СВС-экструзии начинается автоматически после нажатия кнопки «пуск» на блоке автоматического управления и заканчивается после возвращения ползуна пресса в исходное положение. По окончании процесса пресс-форму разбирают, извлекают экструдированный материал с пресс-остатком, после чего его отделяют при помощи пинцета [96].

2.2.4 Методика рентгеноструктурного анализа

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился с использованием дифрактометра ДРОН-3. В аппарате ДРОН-3 используется монохроматическое излучение, источником которого является рентгеновская трубка. Фокусирующий графитовый монохроматор служит для монохроматизации дифрагированного рентгеновского излучения. Дифрактограммы снимались с использованием $Cu_{K\alpha}$ -излучения, при $U = 40$ кВ, $I = 30$ мА, углах $15^\circ \dots 115^\circ$, времени экспозиции равном 3 секунды, шаге сканирования $\Delta\theta = 0,1^\circ$ и щелях: Соллера - $2'30''$, вертикальной щели 2/1, горизонтальной щели 2 и вертикальной щели 0,25/2.

2.2.5 Методика подготовки микрошлифов

Приготовление металлографических шлифов состояло из следующих операций:

1. Шлифование. Шлифовку проводили вручную на металлографической шлифовальной бумаге различной зернистости с постепенным переходом от более грубого к более мелкому абразиву. При переходе к последующему номеру бумаги со шлифа тщательно удаляли наждачную пыль, а направление шлифовки меняли на 90° , благодаря чему добивались устранения рисок от предыдущей более грубой бумаги.

2. Полирование. Полировка осуществлялась на алмазных пастах, нанесенных на фильтровальную бумагу, с постепенным уменьшением её зернистости. При переходе к последующему номеру пасты со шлифа тщательно удаляли остатки пасты, а направление шлифовки меняли на 90° . После полирования шлиф промывали спиртом и сушили прикладыванием к фильтровальной бумаге.

3. Травление. Травление проводилось водным раствором концентрированных плавиковой (HF) и азотной (HNO₃) кислот. Соотношение компонентов травителя составляло 1:1:1. Время травления составляло 5 секунд, после чего образцы промывались проточной водой.

2.2.6 Методика исследования микроструктуры

Рентгеноспектральный микроанализ проводился на сканирующем (растровом) электронном микроскопе VEGA3 TESCAN. Микроструктуру образцов наблюдали в режиме «BSE». Обрато рассеянные электроны регистрируются двумя полупроводниковыми детекторами, расположенными непосредственно над образцом. В режиме «BSE» происходит суммирование сигналов двух детекторов, что позволяет свести к минимуму влияние рельефа на растровое изображение, в результате чего суммарный сигнал зависит, главным образом, от изменения среднего атомного номера, то есть от состава исследуемой области.

Структурные изменения изучались путем съемки в характеристическом излучении при увеличении до $\times 20000$. Формирование изображения получали при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ и величине тока 10...12 А.

Определение среднего размера зерна проводилось методом секущих в соответствии с ГОСТ 21073.3-75. Определение количественного содержания структурных составляющих проводилось с помощью метода наложения ортогональных сеток в соответствии с ГОСТ Р ИСО 9042-2011.

2.2.7 Методика измерения микротвердости

Определение микротвердости проводилось в соответствии с ГОСТ 9450-76. Испытание осуществляли на оптическом микроскопе Axiovert 100A с использованием установки для измерения твердости МНТ-10, вдавливанием по методу восстановленного отпечатка.

Метод заключается в нанесении на испытываемую поверхность образца под действием статической нагрузки (100 г), приложенной к алмазному наконечнику в течение 10 секунд. После снятия нагрузки и измерения параметров полученного отпечатка для четырехгранной пирамиды с квадратным основанием значения микротвердости определяли по формуле:

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{1.854 \cdot P}{d^2}, \quad (5)$$

где P - нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н;
 S - условная площадь боковой поверхности полученного отпечатка, мм²;
 d - среднее арифметическое длины обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм.

Ошибки измерений определялись по нижеприведенной схеме. В результате пяти повторных измерений в одной точке, проведенных с одинаковой точностью, получили ряд различных значений величины HV : HV_1, HV_2, \dots, HV_5 . Тогда наиболее близким к истинному значению измеряемой величины является величина, получаемая следующим путем.

Среднее арифметическое значение ряда отдельных измерений:

$$HV_{cp.} = (HV_1 + HV_2 + \dots + HV_n) / n \quad (6)$$

Среднее квадратичное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (HV_{\text{н.д.}} - HV_n)^2}{n(n-1)}} \quad (7)$$

Истинное значение измеренной величины HV лежит в интервале от $HV_{\text{ср.}} - \Delta HV$ до $HV_{\text{ср.}} + \Delta HV$, где ΔHV называется доверительным интервалом. Вероятность этого события обозначается P и называется доверительной вероятностью. Доверительный интервал рассчитывается по формуле:

$$\Delta HV = s t_{p,n} \quad (8)$$

где $t_{p,n}$ - коэффициент Стьюдента, зависящий от доверительной вероятности P и числа измерений n .

$$HV = (HV_{\text{ср.}} \pm \Delta HV) \quad (9)$$

Число измерений $n=5$, доверительная вероятность $P=0,95$, коэффициент Стьюдента $t_{p,n} = 2,8$.

2.2.8 Методика гидростатического взвешивания

Для измерения плотности образцов использовали гидростатический метод, соответствующий ГОСТ 20018-74. Испытуемый образец дважды взвешивался на аналитических весах на воздухе, и погруженном в дистиллированную воду. Если масса образца на воздухе P , а в жидкости Q , то $P - Q$ масса вытесненной жидкости. Зная плотность жидкости ρ , вычисляется ее объем, вытесненной образцом, или объем образца по формуле:

$$V = \frac{P - Q}{\rho}, \quad (10)$$

и его плотность:

$$\rho_1 = \frac{P}{V} = \frac{P}{P - Q} \cdot \rho, \quad (11)$$

или с учетом поправки на плотность воздуха при данной температуре λ :

$$\rho_1 = \frac{P}{P - Q} \cdot (\rho - \lambda) + \lambda, \quad (12)$$

Образец подвешивался на волоске. Масса волоска выверялась и учитывалась при вычислении плотности. Значения λ , ρ брались из справочника.

Для контроля проводились измерения плотности в 96 % спирте, позволяющие исключить влияние пузырьков воздуха, которые могут налипнуть на образцы. Относительная ошибка не превышала 11 %.

2.2.9 Методика нанесения ЭИЛ-покрытий

Электроискровую обработку проводили с использованием установки «Корона-1103», которая имеет энергию импульса и длительности импульса от 0,1 до 0,6 Дж и 50 мкс соответственно. Параметры режимов установки «Корона-1103» приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Режимы нанесения покрытий

Обозначение режима	P-3	P-4	P-5	P-6
Энергия импульса, Дж	0,3	0,4	0,5	0,6

Кинетику массопереноса при ЭИЛ исследовали гравиметрическим методом. Массу катода и анода измеряли через каждые 30 секунд легирования с помощью весов ВЛДП-200 с погрешностью $\pm 2 \times 10^{-4}$ г. По результатам измерений были построены соответствующие графические зависимости массы электродов и подложек на единицу площади от продолжительности ЭИЛ.

2.2.10 Методика испытаний на жаростойкость

Для определения жаростойкости полученных материалов и покрытий на их основе в соответствии с ГОСТ 9.312-89 были проведены испытания на жаростойкость «по привесу массы».

В процессе исследования образцы взвешивались на весах с точностью $\pm 10^{-6}$ г через 1, 2, 5, 10, 25, 50 и 100 часов отжига при температуре 950 °С.

2.2.11 Методика испытаний на длительную жаропрочность

Длительную жаропрочность образцов из сплава ЖС32У с защитным ЭИЛ-покрытием на основе полученных материалов определяли в соответствии с ГОСТ 10145-81 при статическом одноосном растяжении в течении 45 часов (40 часов – контрольное время, 5 часов – дополнительное время) под нагрузкой 300 МПа при температуре 970 °С.

Глава 3. Исследование формирования материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C методом свободного СВС-сжатия

Одним из основных вопросов при разработке процесса СВС-экструзии является оценка формуемости продуктов горения, которая определяется комплексом их реологических, теплофизических и физико-механических свойств [96]. Ранее в [97] в результате обобщения имеющихся экспериментальных данных было сформулировано основное условие, определяющее способность продуктов горения к экструдированию. Это условие заключается в том, что при температуре экструзии материал должен содержать достаточное количество фазы, обеспечивающей возможность пластического деформирования всего объема материала. Необходимое количество такой фазы может быть различным для разных материалов. Так, например, для системы TiC- Ni содержание 20% никеля можно считать некоторой условной границей, обеспечивающей способность материала к экструзии [98]. Первоначально наиболее распространенными объектами исследования были синтетические твердые инструментальные материалы (СТИМы) [97], содержащие износостойкую составляющую (TiC, TiB, TiB₂, Cr₃C₂, TaC и др.) и связующий металл или сплав (Ni, Co, Ti, сталь и др.). Пластичность такого рода материалов обусловлена именно наличием связки, которая при достаточно высоких температурах играет роль пластичной фазы, облегчающей скольжение частиц твердой основы. При этом возможно деформирование этого материала как вязкопластичного тела и, как следствие, формование из него изделия.

Способность продуктов горения к формованию как вязкого или вязкопластичного тела происходит в определенном температурном интервале переработки. Для большого круга СВС-материалов этот диапазон определяется разностью температур горения и живучести. Отметим, что температура живучести является условной технологической характеристикой и соответствует температуре, выше которой материал обладает способностью к пластическому деформированию, а ниже - затвердевает. Специальные исследования показали,

что температура живучести СВС-материалов составляет $0,7 - 0,9 T_{пл}$ металлической связки, а не твердой основы. Если этот интервал переработки является узким, то процесс формования является “жестким”, что означает низкую воспроизводимость процесса и жесткие технологические требования к оборудованию. Увеличение температурного интервала переработки создает благоприятные условия для выбора оптимальных технологических параметров.

Оценка формуемости (способности к переработке) является основной проблемой в области технологии СВС-экструзии. Формуемость порошкового материала показывает его способностью сохранять приданную ему в результате обработки давлением форму в заданном интервале пористости. При получении изделий из СВС-материалов объектами деформирования являются уже не порошки в холодном состоянии, а горячий продукт горения, который подвергается высокотемпературному сдвиговому деформированию. При формовании материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на его способности к макроскопическому течению. Сама способность к макроскопическому течению зависит как от уровня реологических свойств (предела текучести, сдвиговой и объемной вязкости), так и от влияния на них структурных процессов и условий деформирования. Отметим, что до сих пор общие закономерности процесса формования СВС-материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ мало изучены, хотя эта проблема весьма важна при разработке эффективных методов получения изделий сложной формы с применением процесса сдвигового пластического деформирования. Исследование основных особенностей и закономерностей формования СВС-материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ является необходимым условием успешной реализации СВС-технологий на практике.

Описание процесса формования можно построить на анализе специфических технологических процессов экструзии, прессования или штамповки. Однако, более важным представляется подход, основанный на изучении общих особенностей процесса формования, не привязанный к конкретному технологическому оборудованию. Такой подход требует решения

ряда методических вопросов, и прежде всего определения самой характеристики формования материала. Сущность предлагаемого метода заключается в сдвиговом деформировании СВС-материала непосредственно после синтеза под действием постоянного невысокого давления ($\sim 10-100$ МПа) в условиях свободного одноосного сжатия. Основной характеристикой такого процесса может быть кривая зависимости степени деформации от времени задержки перед приложением давления. Целесообразность и преимущества такого подхода к оценке формуемости материалов очевидна: он позволяет резко сократить объем экспериментальных исследований при отработке технологических режимов получения новых материалов методом СВС-экструзии, а также позволяет дать рекомендации и прогнозы по использованию новых вариантов экспериментальных схем технологических процессов.

Следует отметить также еще одно преимущество метода СВС-сжатия. Обычно, при СВС-компактировании используются специальные пресс-формы, которые должны выдерживать достаточно высокие давления (~ 1000 МПа) и высокие тепловые нагрузки (~ 2000 °С). Метод СВС-сжатия предусматривает возможность уплотнения без применения специальных пресс-форм.

Процесс получения образцов для исследований осуществлялся в следующей последовательности. Таблетка цилиндрической формы размещалась в середине стальной подложки (Рисунок 17), в качестве которой использовался лист из стали 3 квадратной формы. В верхней части таблетки инициировалась волна горения в режиме СВС при помощи вольфрамовой спирали. Далее осуществлялось прессование под давлением $P=15$ МПа.

Одним из важнейших технологических параметров, определяющих способность материала к формованию, является время задержки (время от начала инициирования химической реакции до приложения давления к синтезированному материалу). Оптимальное значение времени задержки τ_D было принято в диапазоне от 0 до 10 секунд [84]. Материал находился под давлением в течении $\tau_E = 30$ секунд. В качестве критерия формуемости СВС-материалов была выбрана степень деформации, определяемая по формуле:

$$\psi = (S_k - S_n) / S_k, \quad (13)$$

где S_k – площадь горизонтального сечения деформированного СВС-материала,

S_n – площадь горизонтального сечения исходной шихтовой заготовки.

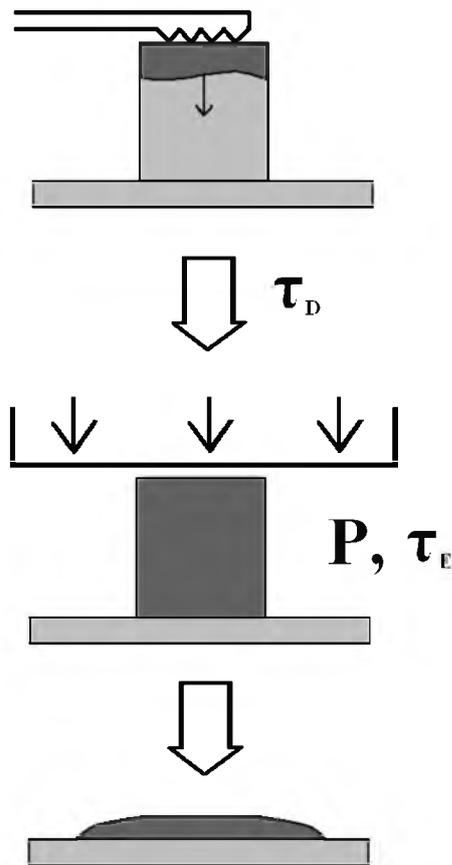


Рисунок 17 – Схема свободного СВС-сжатия

Исследование формруемости синтезированного материала на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ позволило выявить его способность к макропластическому течению при небольших давлениях (~ 10 МПа). Температура горения шихтовой смеси, соответствующей стехиометрическому составу соединения Ti_2AlC , измерялась вольфрам-рениевой термопарой и составляла 1837 °С, что является выше температуры плавления отдельных реагентов (Al, Ti)

во время синтеза ($T_{пл Al}=660\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{пл Ti}=1677\text{ }^{\circ}\text{C}$ [99]). Это приводит к тому, что при синтезе выбранного материала образуется промежуточная жидкая фаза, которая придает способность продуктам горения к пластическому высокотемпературному деформированию.

По краям полученного образца образуется дефектный слой, содержащий большое количество макротрещин (рисунок 18). Поверхностный слой синтезированного материала остывает быстрее, и к моменту приложения давления уже является хрупким. Во время приложения давления внутренняя часть материала имеет высокую температуру и по этому деформируется пластично, внешний слой успевает остыть и по-этому в процессе деформации растрескивается, образуя дефектный слой.

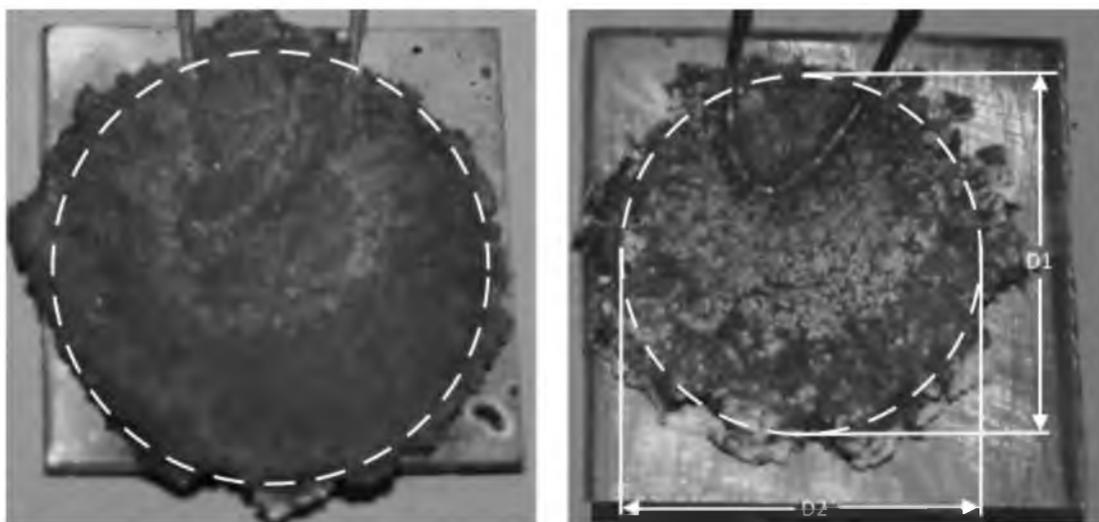


Рисунок 18 – Образцы полученный методом свободного СВС-сжатия

3.1 Исследование формирования синтезированного материала

Исследование закономерностей формирования синтезированного материала на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ позволило выявить его способность к макропластическому течению. Пластичное состояние синтезированного материала (способность к формоизменению) напрямую зависит от времени

задержки перед приложением к нему давления. Так же существенное влияние на формуемость материала в процессе СВС-сжатия оказывает масштабные факторы – диаметр поперечного сечения и высота исходного образца. В связи с этим была исследована зависимость степени деформации от времени задержки при приложенном давлении 15 МПа для трех типов образцов. Образцы первого типа (исходные) имели размеры диаметр x высота – 15 x 15 мм, второго – 30 x 15 мм, третьего – 30 x 30 мм (рисунок 19).

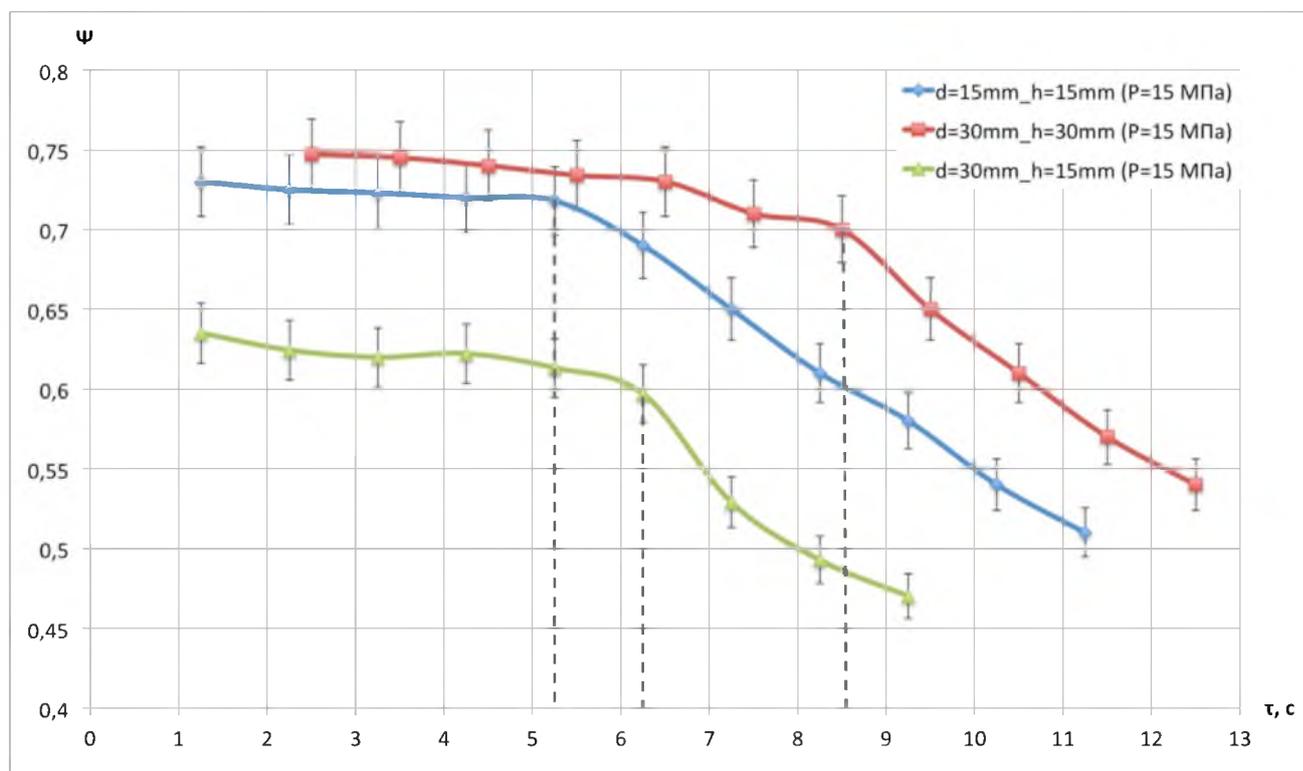


Рисунок 19 – Зависимости степени деформации от времени задержки

С увеличением времени задержки степень деформации синтезированного материала уменьшается. Увеличение времени задержки приводит к увеличению теплопотерь, синтезированный материал остывает, в результате чего образуются малопластичные наружные слои, которые препятствуют процессу сдвигового деформирования материала.

Вне зависимости от размеров и формы образцов, все кривые имеют общий характер. На всех кривых различаются два участка, которые разделены на рисунке пунктирными линиями. На первом участке, при малых временах задержки способность материала к высокотемпературному деформированию максимальна. Изменение степени деформации на данном участке для всех кривых незначительно и не превышает 5% (0,72-0,73), то есть на этом временном интервале материал обладает достаточными пластическими свойствами для формования. Если этот интервал узкий, то можно прогнозировать, что технологический процесс получения изделий будет «жестким», поскольку трудно удовлетворить условию попадания времени задержки в этот интервал.

При дальнейшем увеличении времени задержки на втором участке происходит резкое снижение степени деформации, что свидетельствует о потере материалом способности к деформированию. Этому интервалу соответствует низкая воспроизводимость технологического процесса, поскольку малым изменениям времени задержки будут соответствовать сильные изменения способности к высокотемпературному деформированию.

Увеличение диаметра исходной таблетки до 30 мм при неизменной высоте приводит к общему снижению пластичности, степень деформации уменьшается на 10%. Это может быть связано со снижением истинной нагрузки на образец из-за увеличения площади приложения давления при прессовании.

Далее были исследованы образцы (третьего типа) с диаметром 30 мм и высотой 30 мм. Общее значение достигаемой степени деформации образцов третьего типа по сравнению с образцами второго типа на 12% больше. Это можно объяснить тем, что образцы третьего типа имеют больший объем материала, способного к деформированию. Увеличение диаметра образца приводит к снижению достигаемой степени деформации, а увеличение высоты - к её увеличению. Таким образом, очевидно влияние масштабного фактора на количественные характеристики процесса формования.

Критическое время задержки для образцов второго типа увеличивается на 1 секунду, для образцов третьего типа на 3 секунды. Это обусловлено тем, что

образцы больших размеров имеют большую массу. Поэтому при их синтезе выделяется большее количество тепла, образцы за счет конвективно-кондуктивного охлаждения медленнее остывают, и, как следствие, дольше остаются в температурном интервале формуемости.

Установленные особенности влияния на формуемость геометрических размеров и времени задержки были положены в основу при разработке метода СВС-экструзии для получения электродов из материала на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C.

3.2 Исследование закономерностей фазо- и структурообразования материала, полученного методом свободного СВС-сжатия

Для образцов диаметром 30 мм, полученных при временах задержки 2,5; 4,5; 6,5; 8,5; 10,5 и 12,5 секунд был проведен количественный рентгенофазовый анализ (Рисунок 20).

Анализ показал, что в синтезированном материале присутствуют 3 фазы: Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и TiC . Соотношение МАХ-фаз и карбида титана на всем интервале времени задержки принципиально не меняется (Таблица 9), варьируясь от 85:15 до 80:20, соответственно. Таким образом, показано, что для образцов диаметром 30 мм и высотой 30 мм время задержки перед деформированием при СВС-сжатии практически не влияет на качественный и количественный фазовый состав синтезированного материала.

Таблица 9 – Массовая доля фаз в образцах диаметром 30 мм и высотой 30 мм в зависимости от времени задержки τ_D

τ_D , с	2,5	4,5	6,5	8,5	10,5	12,5
Ti_3AlC_2 , %	54	44	46	54	51	51
Ti_2AlC , %	31	42	34	27	31	32
TiC , %	15	14	20	19	18	17

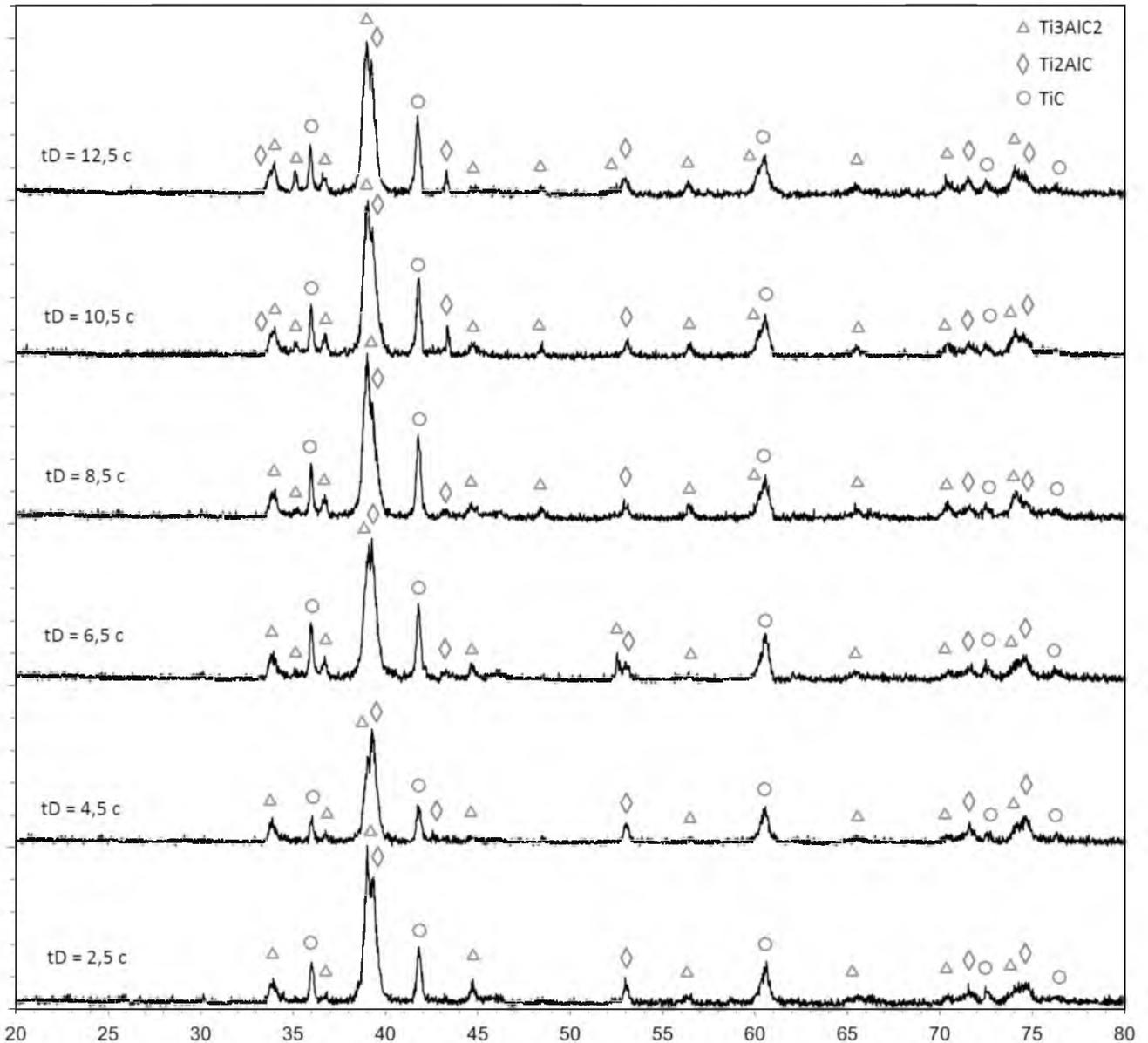
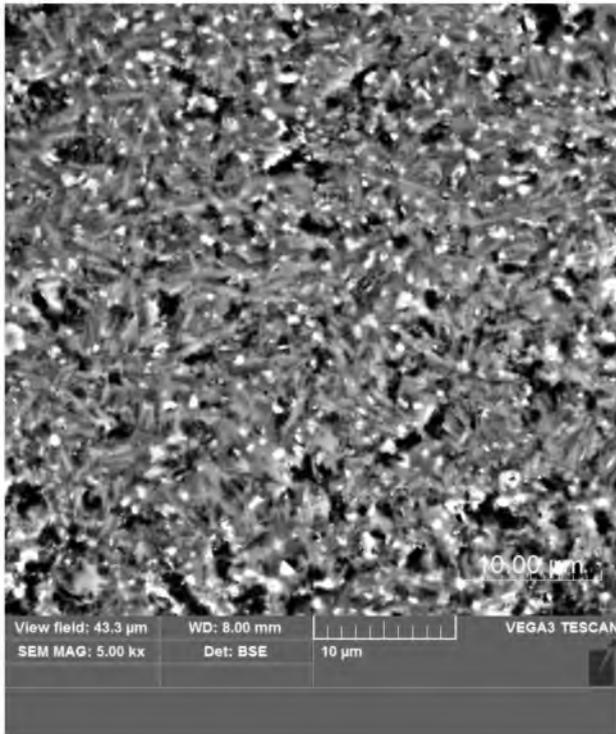
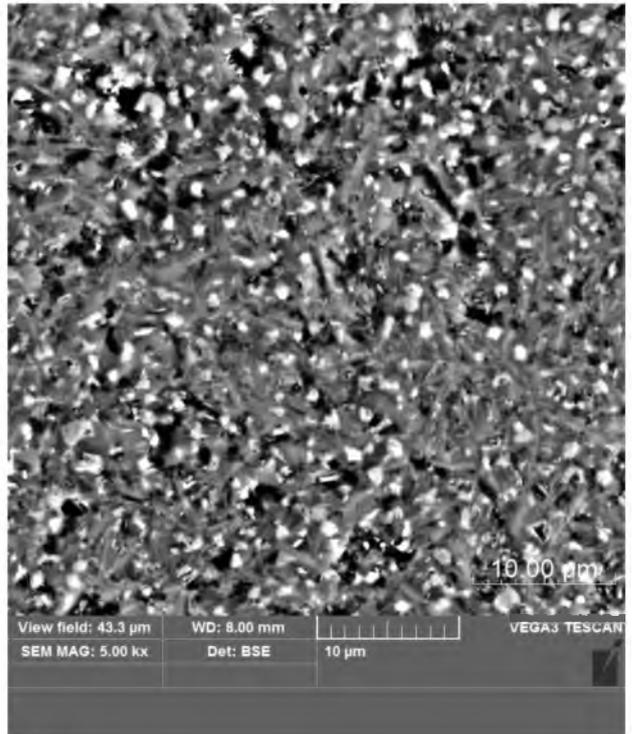


Рисунок 20 – Рентгенограммы образцов диаметром 30 мм и высотой 30 мм полученных при временах задержки 2,5; 4,5; 6,5; 8,5; 10,5 и 12,5 секунд.

Для образцов третьего типа была исследована микроструктура деформированного материала. На рисунках 21, 22 и 23 приведены фотографии микроструктуры образцов полученных при временах задержки 2,5; 4,5; 6,5; 8,5; 10,5 и 12,5 секунд соответственно.

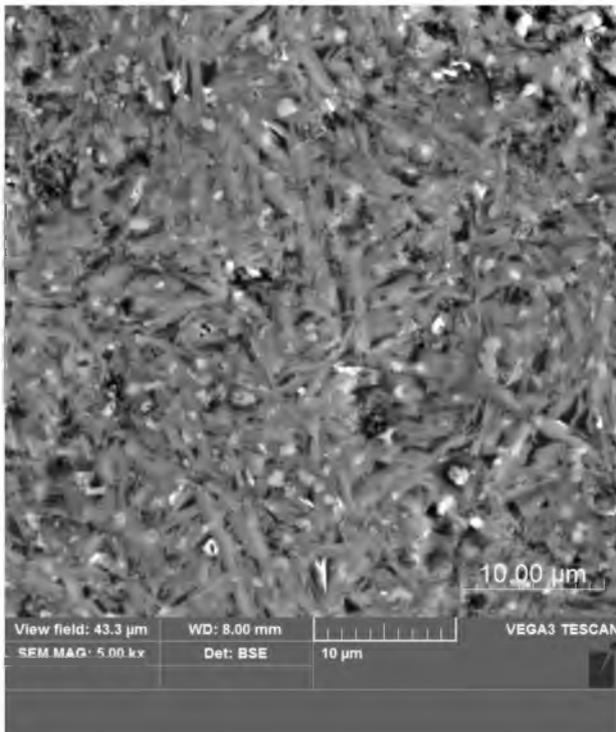


(a)

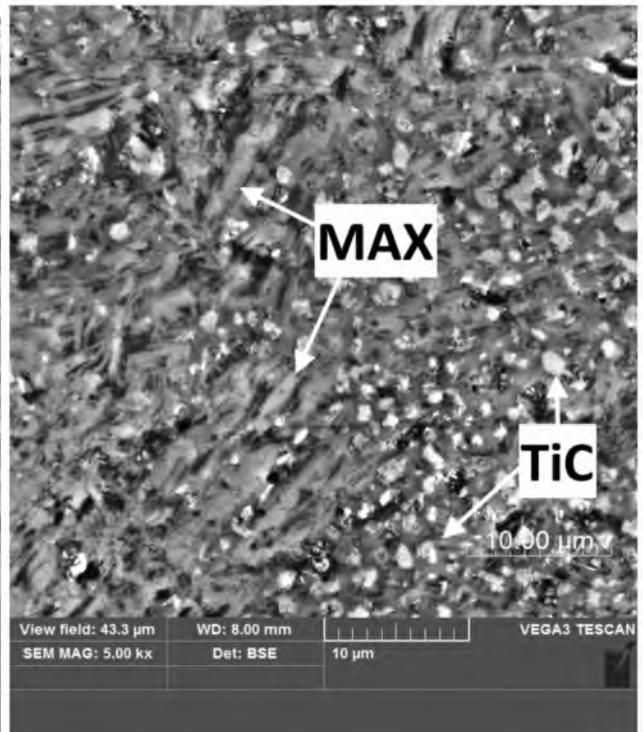


(б)

Рисунок 21 – Микроструктура образцов диаметром 30 мм и высотой 30 мм, полученных при временах задержки: (а) 2,5 с, (б) 4,5 с



(a)



(б)

Рисунок 22 – Микроструктура образцов диаметром 30 мм и высотой 30 мм, полученных при временах задержки: (а) $\tau_D = 6,5$ с, (б) $\tau_D = 8,5$ с

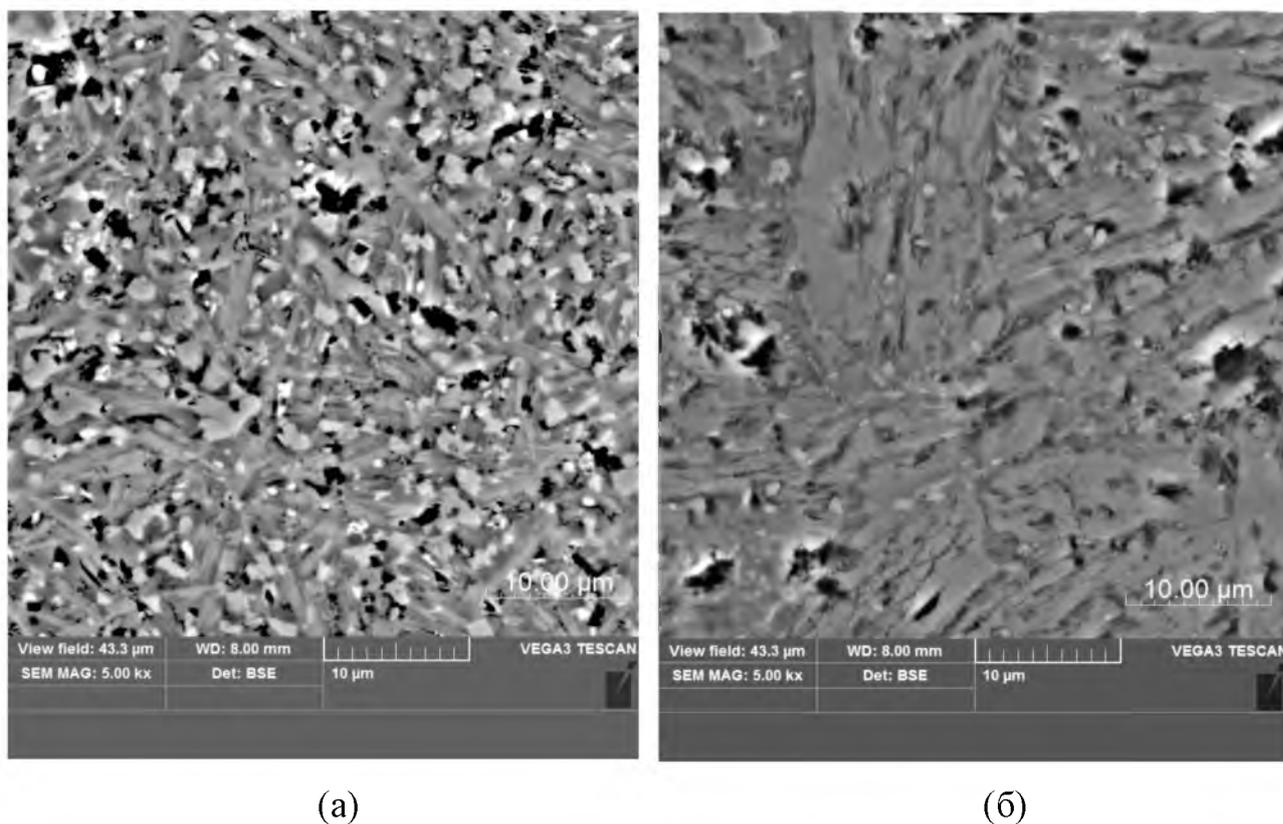


Рисунок 23 – Микроструктура образцов диаметром 30 мм и высотой 30 мм, полученных при временах задержки: (а) $\tau_D = 10,5$ с, (б) $\tau_D = 12,5$ с

В микроструктуре полученных материалов присутствует 3 вида структурных составляющих: светлые глобулярные включения, включения вытянутой формы и темные области. Учитывая результаты РФА, результаты масс-спектрального анализа, а так же особенности морфологии МАХ-фаз, описанные в работах [56, 71] было установлено, что светлые глобулярные включения представляют собой частицы карбида титана, зерна вытянутой формы представляют собой МАХ-фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , а темные участки – это поры.

Методом металлографического анализа установлено, что с увеличением времени задержки происходит «огрубление» внутреннего строения материала, средние размеры частиц карбида титана увеличиваются более чем в 2 раза с 0,85 до 2,35 мкм, ширина зерен МАХ-фаз увеличивается более чем в 5 раз с 0,59 до 3,31 мкм (Таблица 10).

Таблица 10 – Средние размеры структурных составляющих (TiC и MAX-фаз) в зависимости от времени задержки τ_D

τ_D , с	2,5	4,5	6,5	8,5	10,5	12,5
d_{TiC} , мкм	0,85±0,06	1,14±0,07	1,56±0,05	1,81±0,03	2,13±0,06	2,35±0,07
d_{MAX} , мкм	0,59±0,09	0,74±0,02	1,57±0,06	2,14±0,1	2,63±0,08	3,31±0,04

Подобная динамика изменения микроструктуры материала обусловлена различными тепловыми условиями её формирования. Несмотря на то, что тепловые условия практически не влияют на фазовый состав, интенсивность теплоотвода оказывает существенное влияние на формирование размера структурных составляющих синтезированного материала. При малых временах задержки формирование структуры материала происходит в условиях более интенсивного теплоотвода, так как взаимодействие синтезированного материала с поверхностью массивного плунжера пресса происходит раньше. При этом образованные зерна карбида титана и MAX-фаз не успевают вырасти до более крупных размеров. С увеличением времени задержки перед приложением внешнего давления, продукты синтеза находятся более длительное время при высокой температуре до соприкосновения с плунжером пресса, что приводит к росту частиц карбида титана и MAX-фазы.

Глава 4. Исследование особенностей микроструктуры материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C, полученных различными СВС-методами

Для определения особенностей микроструктуры материалов на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C был проведен сопоставительный анализ материалов полученных следующими методами: СВС без приложения внешней нагрузки, свободное СВС-сжатие, СВС-прессование и СВС-экструзия. В качестве критерия оценки были выбраны следующие характеристики: наличие макроскопических дефектов, плотность (пористость), фазовый состав, микроструктура материала и микротвердость.

4.1 Анализ наличия макроскопических дефектов

Материалы полученные методом свободного СВС-сжатия и СВС без приложения внешнего давления из-за контакта с окружающей средой покрываются белой оксидной пленкой на поверхности материала. Так же на поверхности периферийной части материала, полученного методом СВС-сжатия наблюдаются макроскопические трещины, образующие дефектный слой, который не превышает 10% объема материала.

Методы СВС-прессования и СВС-экструзии позволяют получить материал практически без дефектного слоя и макроскопических трещин, а также позволяют избежать образования оксидной пленки на поверхности материала, что связано с отсутствием прямого контакта материала с окружающей средой.

4.2 Анализ относительной плотности полученных материалов

Метод СВС без приложения внешнего давления не позволяет получить компактный материал (Таблица 11). В результате использования этого метода

получаемый материал обладает большой макроскопической пористостью, а его относительная плотность составляет не более 50%.

Использование приложения внешней нагрузки непосредственно после синтеза позволяет значительно увеличить плотность получаемого материала. Максимальное значение этого параметра достигается в случае использования СВС-экструзии и составляет более 95%.

Таблица 11 – Относительная плотность полученных материалов

	СВС без внешней нагрузки	СВС-сжатие	СВС-прессование	СВС-экструзия
ρ (%)	47±1	93±2	95±1	98±1

4.3 Анализ фазового состава полученных материалов

Рентгенограммы полученных материалов приведены на рисунке 24. Результаты количественного анализа приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Количественное содержание (%) фаз в полученных материалах

	СВС без внешней	СВС-сжатие	СВС-прессование	СВС-экструзия
Ti ₃ AlC ₂	44	54	38	53
Ti ₂ AlC	32	31	31	42
TiC	24	15	31	2
Ti ₅ Al ₁₁	-	-	-	3

Минимальное количество МАХ-фаз образуется в материале, полученном методом СВС-прессования и составляет 69%. Материал полученный методом СВС-экструзии обладает максимальным суммарным содержанием МАХ-фаз, которое достигает 95%, что свидетельствует о наиболее благоприятных температурных условиях для образования МАХ-фаз при использовании этого метода. Кроме того, вероятно, что высокая степень деформации материала при СВС-экструзии способствует образованию МАХ-фаз за счет дополнительного механического перемешивания в процессе обработки.

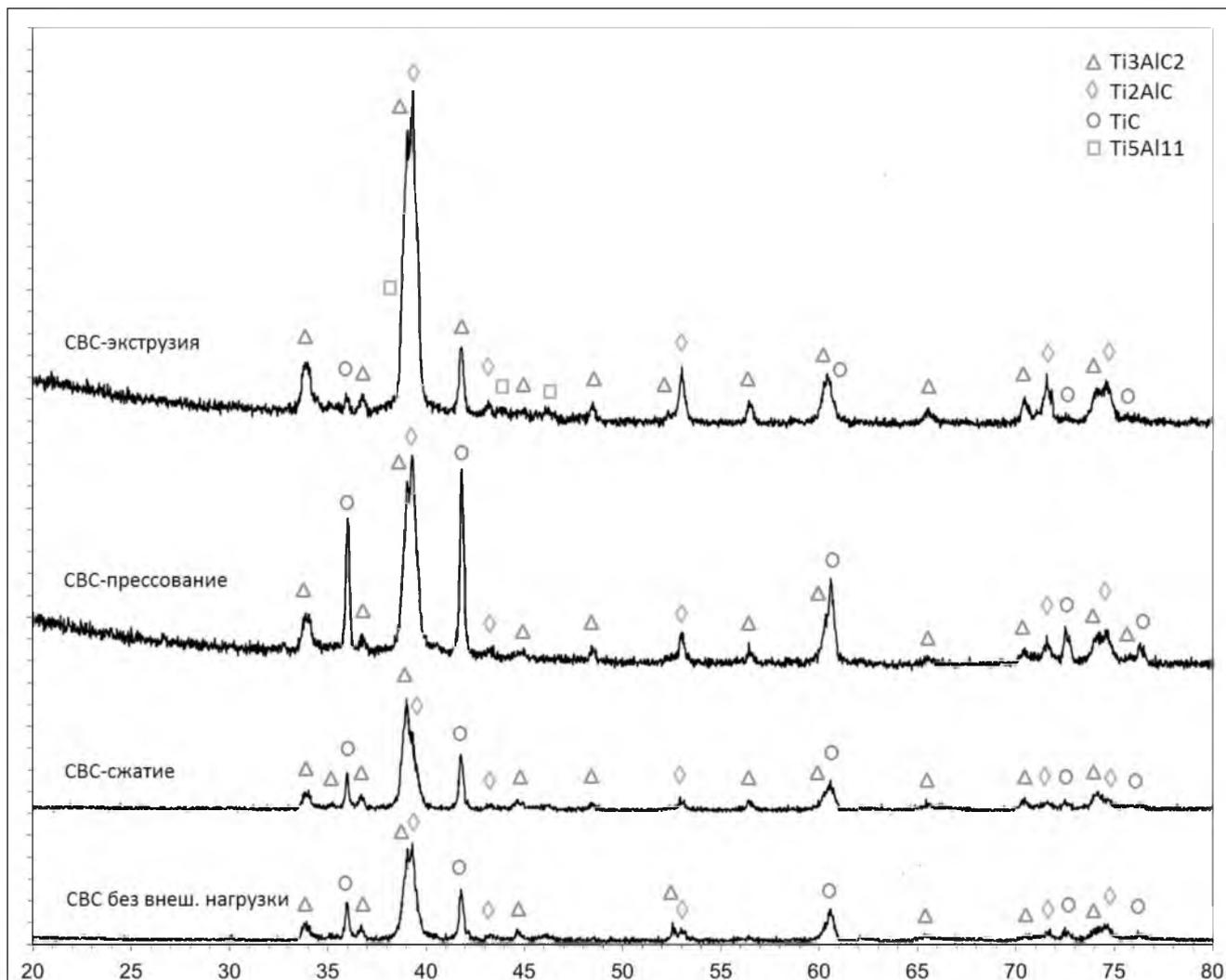


Рисунок 24 – Рентгенограммы материалов полученных различными CBC-методами.

4.4 Анализ микротвердости полученных материалов

Результаты количественного рентгенофазового анализа косвенно подтверждаются результатами по измерению микротвердости (Таблица 13). Микротвердость полученных материалов определяется содержанием самой твердой фазой – TiC (HV=30 ГПа). Поэтому материалы содержащие большее количество карбида титана обладают большей микротвёрдостью. Тогда как микротвердость материала полученного CBC-экструзией с минимальным

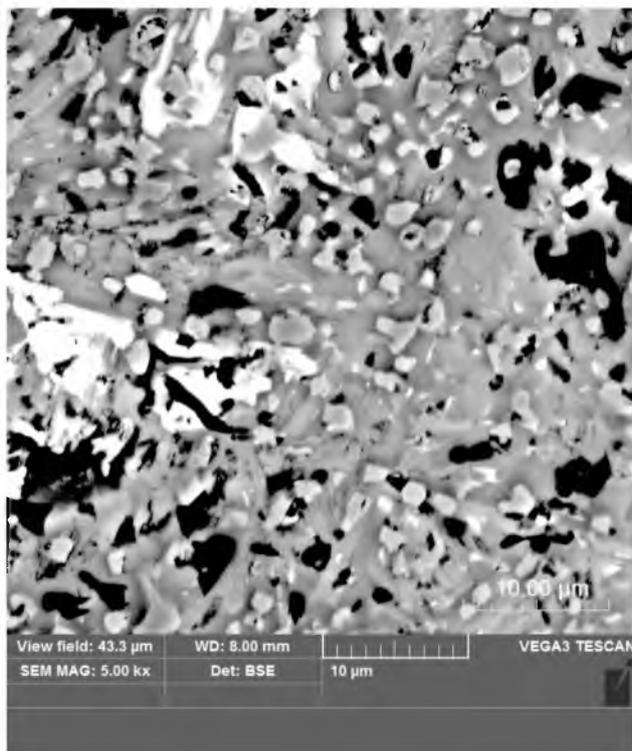
содержанием карбида сопоставима с микротвёрдостью чистых МАХ-фаз ($HV_{Ti_3AlC_2}=4,9$ ГПа, $HV_{Ti_2AlC}=4,5$ ГПа).

Таблица 13 – Относительная плотность полученных материалов

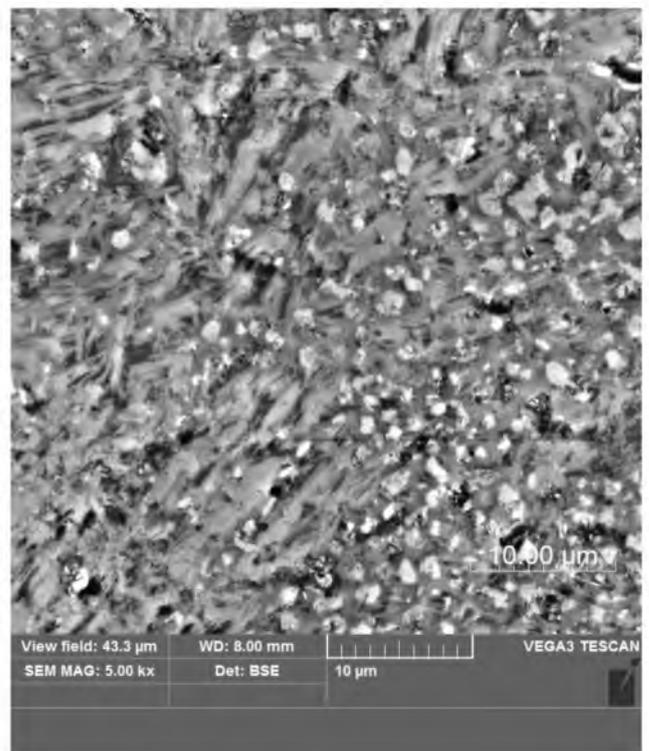
	СВС без внешней нагрузки	СВС-сжатие	СВС-прессование	СВС-экструзия
HV, МПа	$8,3 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,3$	$9,8 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,5$

4.5 Анализ микроструктуры полученных материалов

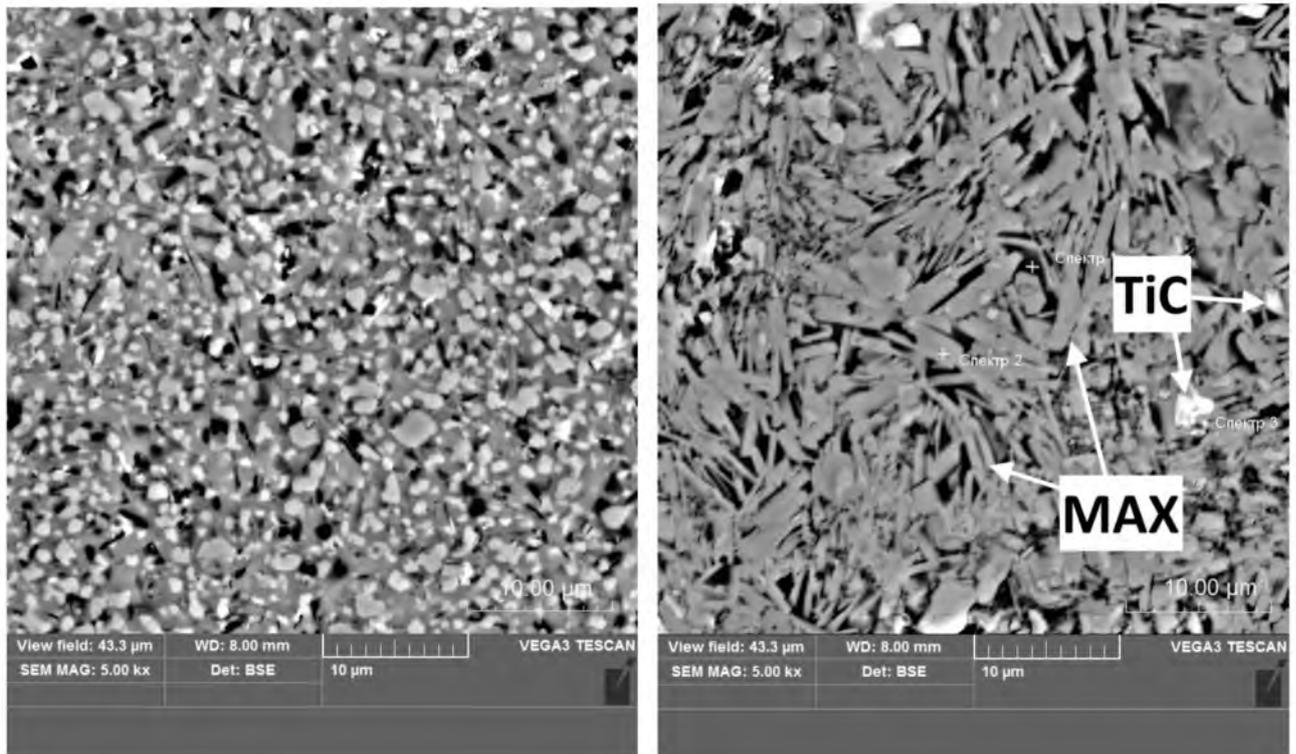
Результаты металлографического анализа так же подтверждают данные рентгенофазового анализа. Микроструктура полученных материалов имеет характерную морфологию. С помощью масс-спектрального анализа было установлено, что вытянутые зерна представляют собой МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , светлые глобулярные включения – карбид титана TiC , темные области на рисунках 25 а). б), в) – поры, а темно-серая фаза на рисунке 25 г) – алюминид титана.



(а)



(б)



(b)

(g)

Рисунок 25 – Микроструктура материалов полученных методами: (а) СВС без внешней нагрузки, (б) Свободное СВС-сжатие, (в) СВС-прессование, (г) СВС-экструзия

Глава 5. Исследование влияния содержания алюминия и углерода в исходной шихте на фазовый состав синтезируемого материала

Для уменьшения содержания карбида титана, как нежелательной примеси (в некоторых случаях), и увеличения содержания МАХ-фазы в синтезированном материале, было исследовано влияние состава исходной шихты на фазовый состав и микроструктуру материала, полученного методом СВС-прессования. Для этого было решено исследовать материалы, полученные с повышенным содержанием алюминия и пониженным содержанием углерода в исходной шихте. Исследуемые составы приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Исходный состав шихты исследуемых образцов

Обозначение	2-1-1	2-1,25-1	2-1,5-1	2-2-1	2-1,3-0,6
Соотношение компонентов Ti:Al:C	2:1:1	2:1,25:1	2:1,5:1	2:2:1	3:2:1

5.1 Исследование влияния состава исходной шихты на фазовый состав синтезируемого материала

Рентгенофазовый анализ (рисунок 26) материалов вышеупомянутых составов показал, что в полученных материалах присутствует 6 фаз: Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , TiC , $TiAl$, Ti_5Al_{11} и $TiAl_3$. Результаты количественного анализа приведены в таблице 15.

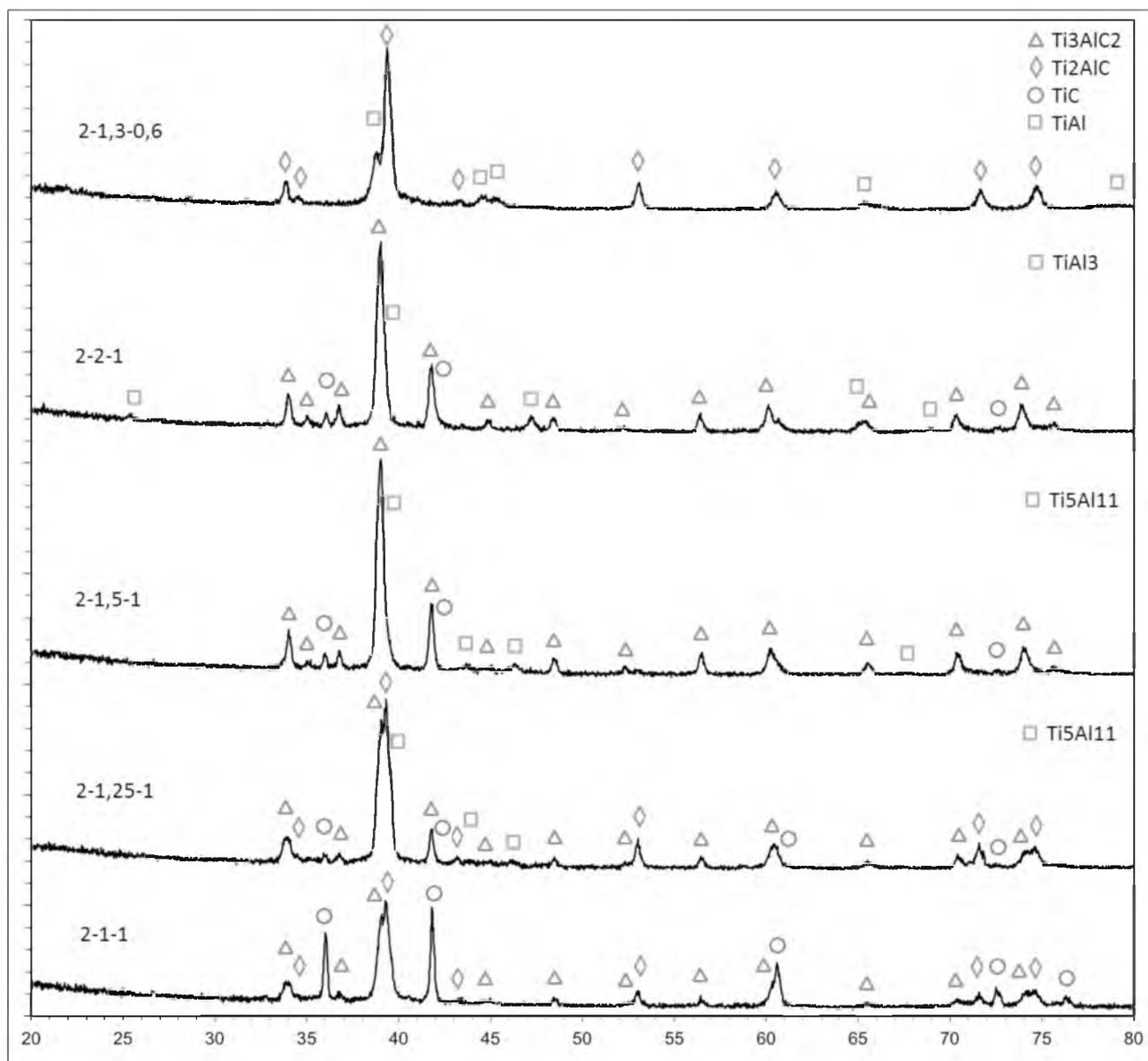


Рисунок 26 – Рентгенограммы образцов с соотношением компонентов Ti:Al:C в исходной шихте: 2:1:1, 2:1,25:1, 2:1,5:1, 2:2:1, 2:1,3:0,6

Таблица 15 – Количественное содержание (%) фаз в полученных материалах

	2-1-1	2-1,25-1	2-1,5-1	2-2-1	2-1,3-0,6
Ti_3AlC_2	38	48	89	88	-
Ti_2AlC	31	47	-	-	76
TiC	31	2	7	7	-
$TiAl$	-	-	-	-	24
Ti_5Al_{11}	-	3	4	-	-
$TiAl_3$	-	-	-	5	-

5.2 Исследование влияния состава исходной шихты на микроструктуру синтезируемого материала

Анализ микроструктуры в режиме фазового контраста показал, что большая часть объема материала 2-1-1 (рисунок 27) представляет собой структурную составляющую серого цвета с включениями различного контраста (светло-серый и темно-серый).

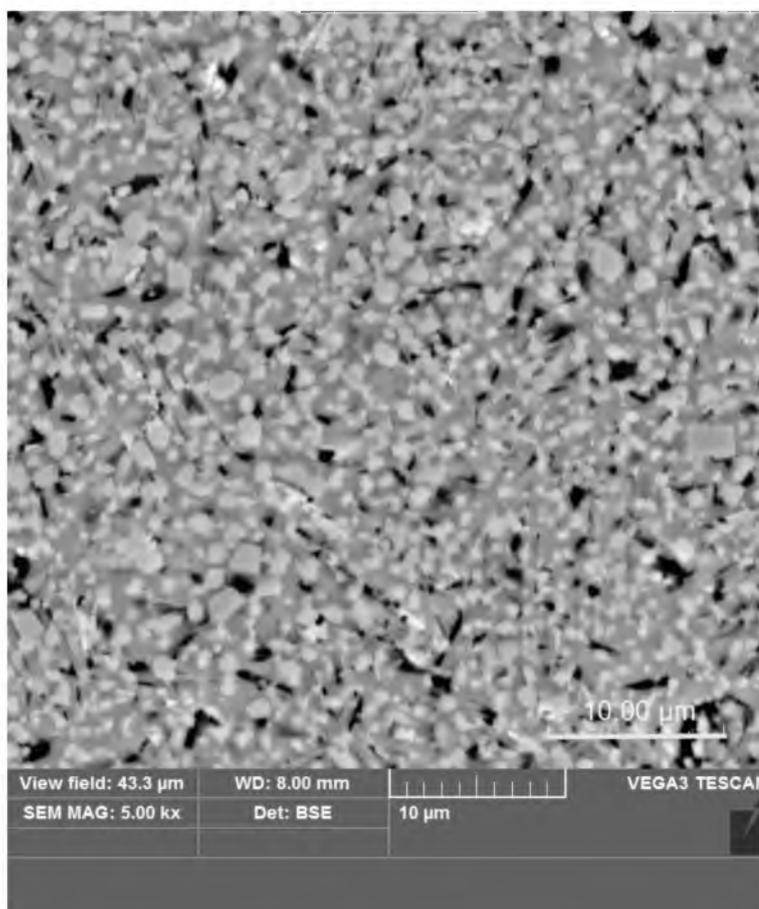


Рисунок 27 – Микроструктура материала 2-1-1

С помощью энергодисперсионного анализа удалось установить, что химический состав основной структурной составляющей соответствует составу МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 . Светло-серые включения соответствуют химическому составу карбида титана TiC , средний размер которых равен $1,4 \pm 0,3$ мкм. Включения темно-серого цвета являются порами. Методом наложения ортогональных сеток было установлено, что количественное соотношение

суммарного содержания МАХ-фаз к содержанию карбида титана TiC равно 65:35, что хорошо коррелируется с данными количественного рентгенофазового анализа (Таблица 15), отклонение не превышает 5%.

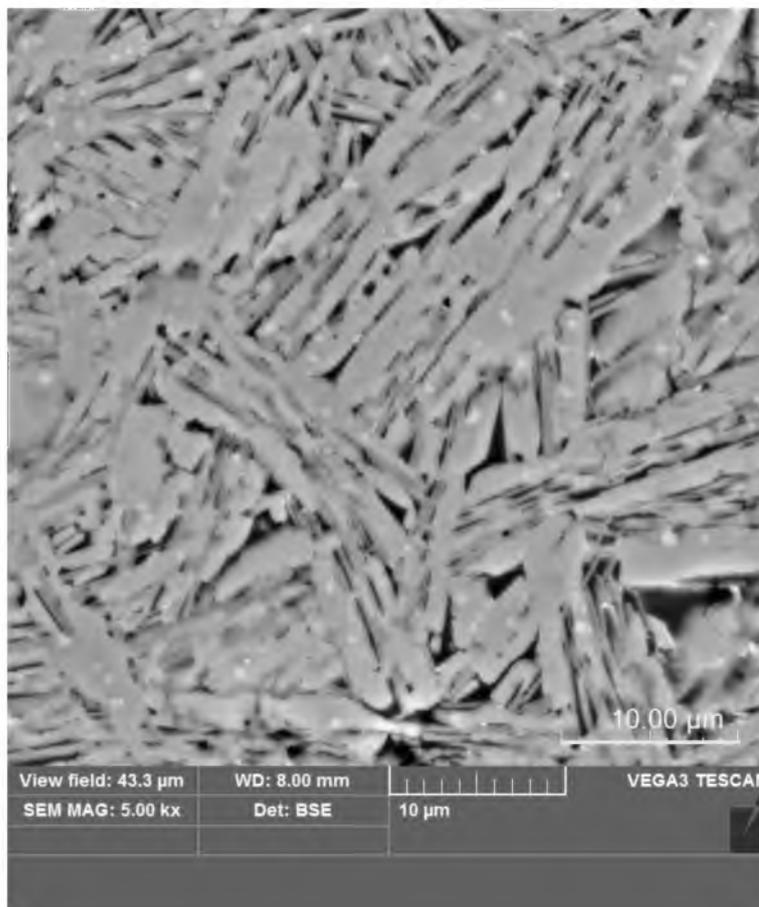


Рисунок 28 – Микроструктура материала 2-1,25-1

Увеличение содержания алюминия до 1,25 доли приводит к значительному изменению внутреннего строения материала (Рисунок 28). По данным энергодисперсионного анализа микроструктура материала 2-1,25-1 представляет собой вытянутые зерна МАХ-фаз, средний размер которых равен $13 \pm 0,3$ мкм, между которыми располагается алюминид титана Ti_5Al_{11} . Различить зерна МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 на фотографиях микроструктуры материала не удастся, что скорее всего связано со схожим химическим составом этих фаз. Материал 2-1,25-1 содержат значительно меньше карбида титана. Методом наложения

ортогональных сеток удалось установить, что количественное соотношение МАХ-фазы : Ti-Al : TiC составляет 91% : 5% : 4%, соответственно. Полученные данные совпадают с данными количественного рентгенофазового анализа, отклонение не превышает 5%.

Микроструктура материала 2-1,5-1 (Рисунок 29), имеет аналогичную морфологию и представляет собой вытянутые зерна МАХ-фаз в матрице из алюминида титана с включениями карбида титана TiC, расположенными в зазорах между зернами МАХ-фаз.

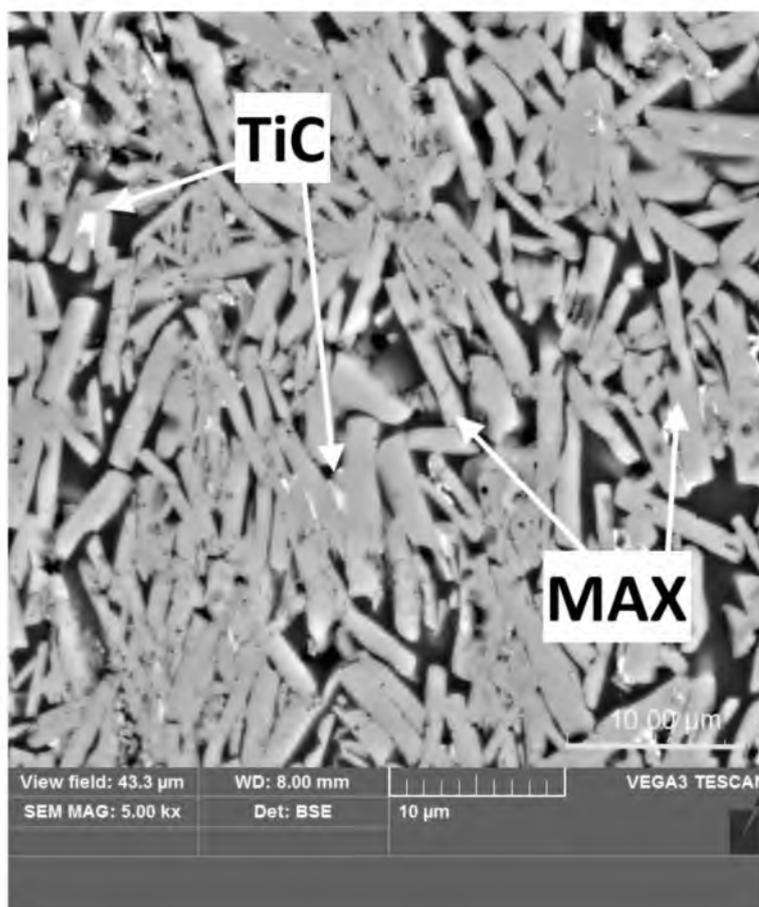


Рисунок 29 – Микроструктура материала 2-1,5-1

Увеличение содержания алюминия до 1,5 доли приводит к увеличению доли связки алюминида титана. Средние размеры частицы МАХ-фаз равны 8 ± 2 мкм. Количественное соотношение МАХ-фаз, алюминида титана и карбида титана соответственно равно 83:8:7. Отклонение от данных, полученных

количественным рентгенофазовым анализом (Таблица 15) не превышает 10%. Также рентгенофазовым анализом установлено, что все зерна МАХ-фаз принадлежат фазе Ti_3AlC_2 , а фаза Ti_2AlC практически не образуется.

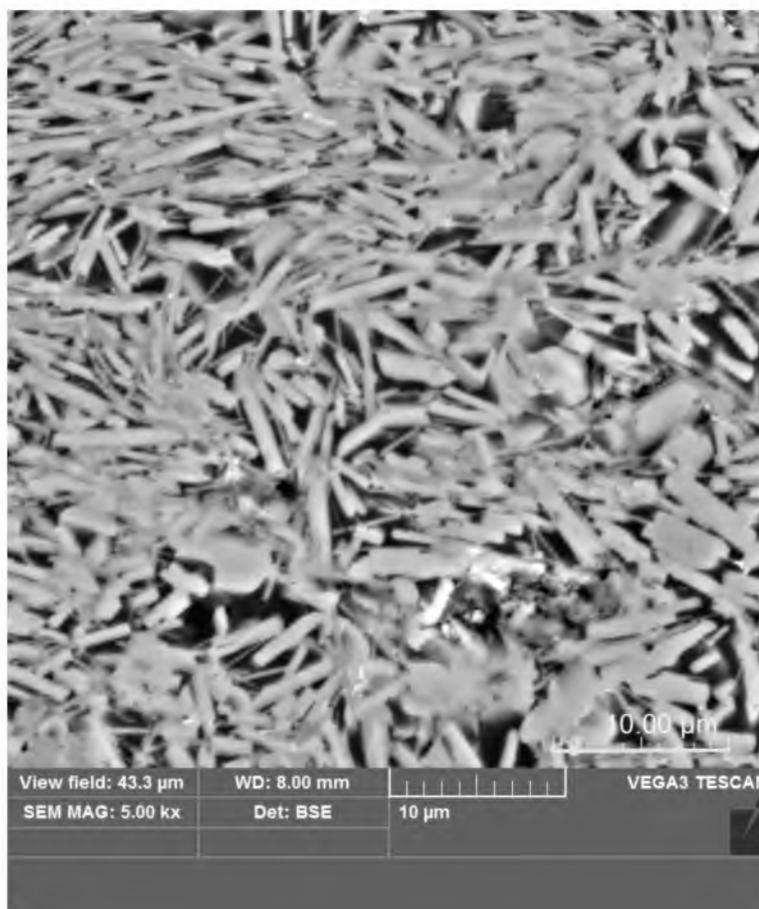


Рисунок 30 – Микроструктура материала 2-2-1

Увеличение содержания алюминия до 2 долей приводит к уменьшению вытянутых зерен МАХ-фаз (Рисунок 30) до $5,2 \pm 0,2$ мкм, при этом частицы карбида титана TiC практически не встречаются. Соотношение фаз МАХ : $Ti-Al$: TiC , установленное методом наложения ортогональных сеток, составляет 84:14:2, при этом отклонение от данных рентгенофазового анализа (Таблица 15) не превышает 10%. Так же как и в материале 2-1,5-1 МАХ-фаза Ti_2AlC практически не образуется.

С целью дальнейшей минимизации количества карбида титана TiC в синтезируемом материале, который в некоторых случаях является нежелательной

примесью, был получен материал аналогичный материалу 2-1,25-1 с пониженным содержанием углерода – 2-1,3-0,6.

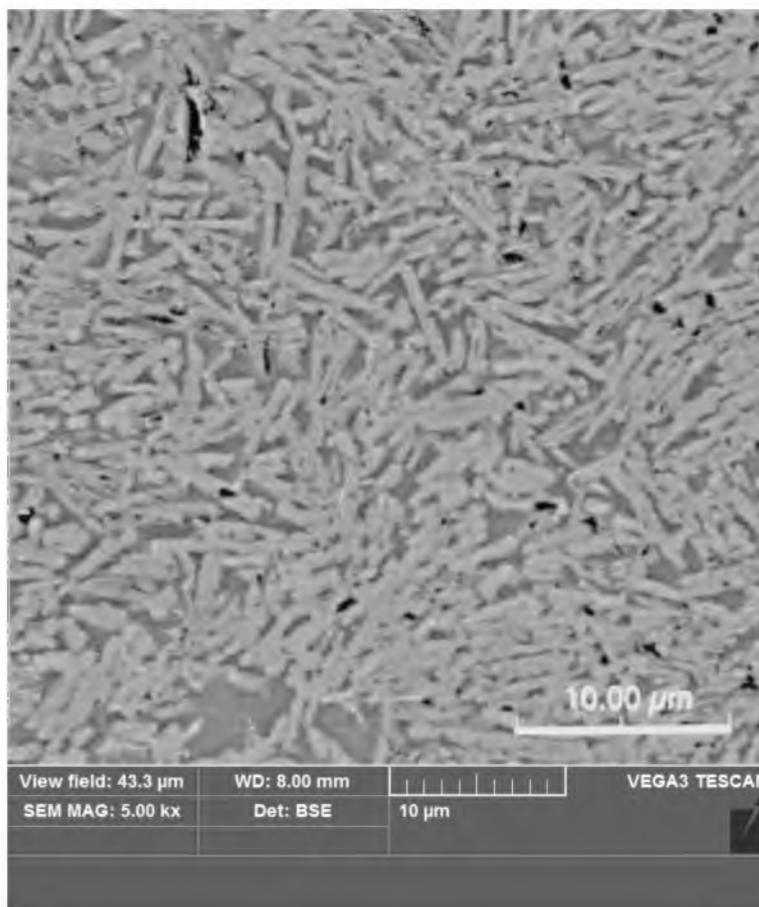


Рисунок 31 – Микроструктура материала 2-1,3-0,6

Микроструктура, полученного материала аналогична микроструктуре материалов, рассмотренных выше, и представляет собой вытянутые включения МАХ-фаз в алюминидной матрице (рисунок 31). Округлые включения карбида титана TiC на полученных изображениях микроструктуры не выявлены. Количественное соотношение фаз МАХ : $Ti-Al$, полученное методом наложения ортогональных сеток, составляет 79:21. Отсутствие карбида титана подтверждается и данными рентгенофазового анализа (Таблица 15), отклонение от которых не превышает 5%. Так же методом рентгенофазового анализа установлено, что в материале 2-1,3-0,6, в отличие от материалов 2-1,5-1 и 2-2-1, МАХ-фаза Ti_3AlC_2 не образуется.

Таким образом, максимальное содержание МАХ-фаз достигнуто в материале 2-1,25-1 и суммарно составляет 95% при содержании карбида титана 2-4%. Использование соотношения 2-1,3-0,6 в исходной шихте позволяет получать материал без нежелательного (в некоторых случаях) карбида титана. То есть вышеупомянутые составы представляют наибольший интерес с точки зрения практического применения.

Глава 6. Исследование возможности практического применения полученных материалов и ЭИЛ-покрытий на их основе

6.1 Исследование жаростойкости материалов на основе МАХ-фаз системы Ti –Al – С, полученных методом СВС-прессования

Материалы, полученные методом СВС-прессования с различным соотношением компонентов в исходной шихте были испытаны на жаростойкость при температуре 950 °С в течении 188 часов. По результатам испытаний были построены кривые зависимости удельного прироста массы на единицу площади dm/dS от времени t (рисунок 32).

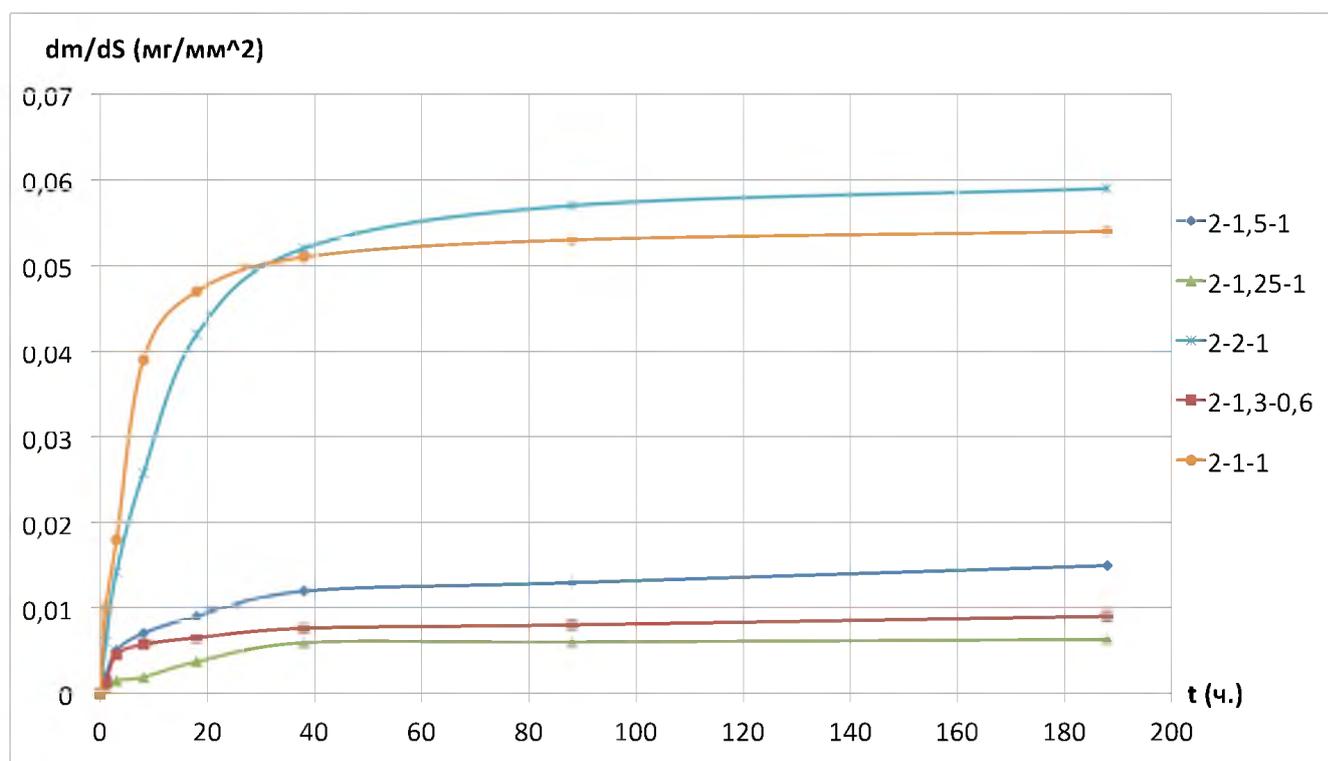


Рисунок 32 – Удельный прирост массы образцов полученных материалов при испытаниях на жаростойкость при 950°С в течении 188 часов

Лучшие показатели жаростойкости наблюдаются у материалов 2-1,25-1 и 2-1,3-0,6. Прирост массы для этих материалов по истечению 188 часов отжига не превышает 0,01 мг/мм², что более чем в 2 раза меньше соответствующей характеристики жаропрочных титановых сплавов [100]. Самые низкие показатели

жаростойкости наблюдаются у материалов 2-1-1 и 2-2-1, прирост массы которых составляет более $0,05 \text{ мг/мм}^2$. Такое изменение жаростойкости в зависимости от химического состава исходной шихты, полученных материалов, объясняется количеством жаростойких МАХ-фаз, большее количество которых обеспечивает лучшую жаростойкость.

6.2 Исследование режимов нанесения защитных покрытий методом ЭИЛ

Методом СВС-экструзии из материалов с лучшими показателями жаростойкости 2-1,25-1 и 2-1,3-0,6 были изготовлены электроды, для дальнейшего нанесения защитных покрытий методом ЭИЛ на подложку из титанового сплава ВТ-6 и никелевого жаропрочного сплава ЖС32У для проведения испытаний на жаропрочность и длительную прочность, соответственно.

Для определения оптимального режима нанесения защитных покрытий была исследована зависимость массопереноса dm/dS от времени t обработки (рисунок 33) при разных режимах нанесения (Таблица 8, стр. 67). Верхние кривые на графике соответствуют прибыли массы катода (подложки), нижние – убыли массы анода (электрода). Опираясь на полученные зависимости можно сделать вывод, что режим Р-6 с энергией импульса 0,6 Дж обеспечивает максимальный массоперенос за минимальное время.

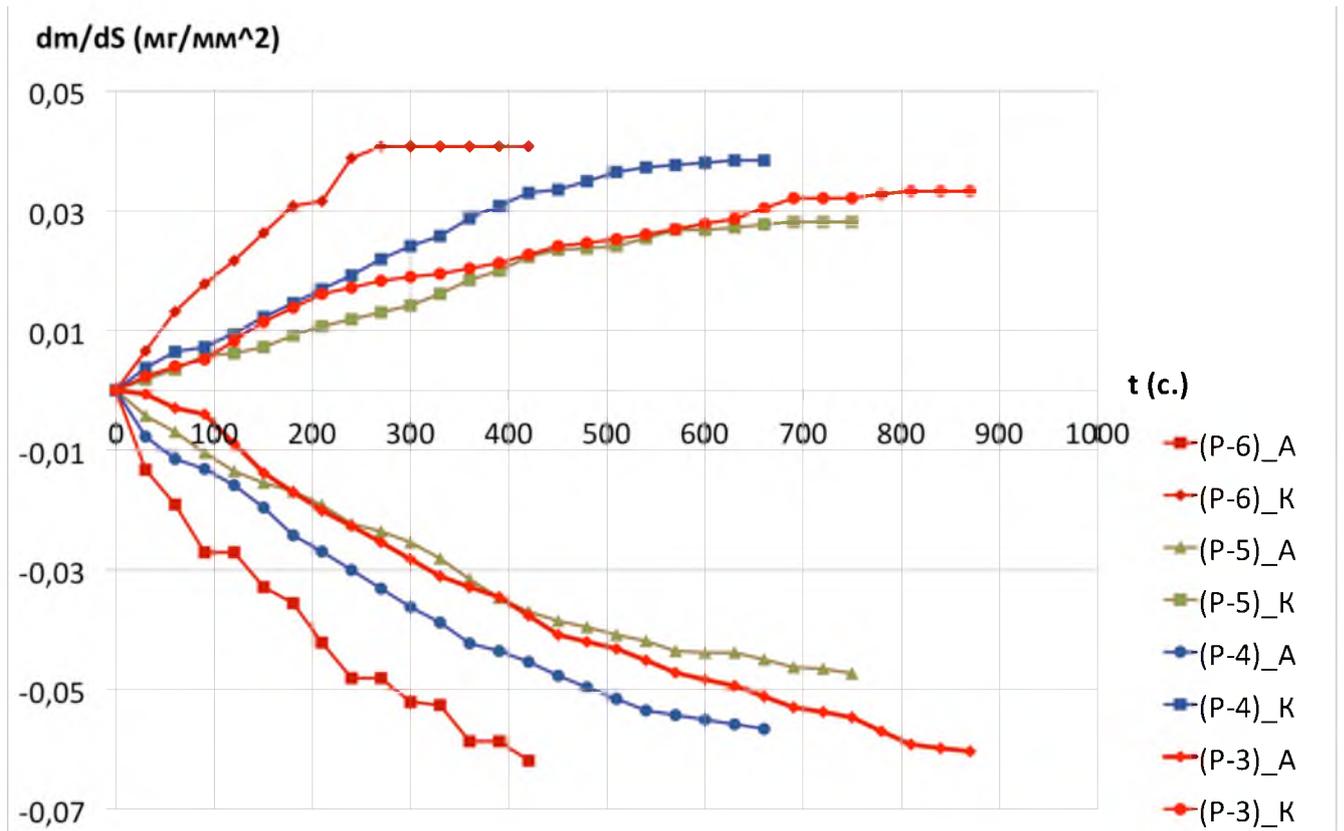


Рисунок 33 – Зависимость массопереноса от времени ЭИЛ-обработки

6.3 Исследование жаростойкости ЭИЛ-покрытий на основе МАХ-фаз системы Ti – Al – C

С помощью полученных электродов из материалов 2-1,25-1 и 2-1,3-0,6 на образцы из сплава ВТ-6 были нанесены защитные покрытия. Исследование жаростойкости образцов сплава ВТ-6 с защитными покрытиями из полученных материалов показало, что прирост массы образцов из сплава ВТ-6 с покрытием в несколько раз меньше прироста массы образца без покрытия (рисунок 34). Характер наклона кривых, соответствующих образцам с покрытием после 40 часов отжига практически не меняется, то есть по истечению этого времени окисление практически прекращается, тогда как масса образца без покрытия, судя по кривой, продолжает непрерывно расти, что в свою очередь свидетельствует о перспективности применения полученных покрытий в качестве жаростойких.

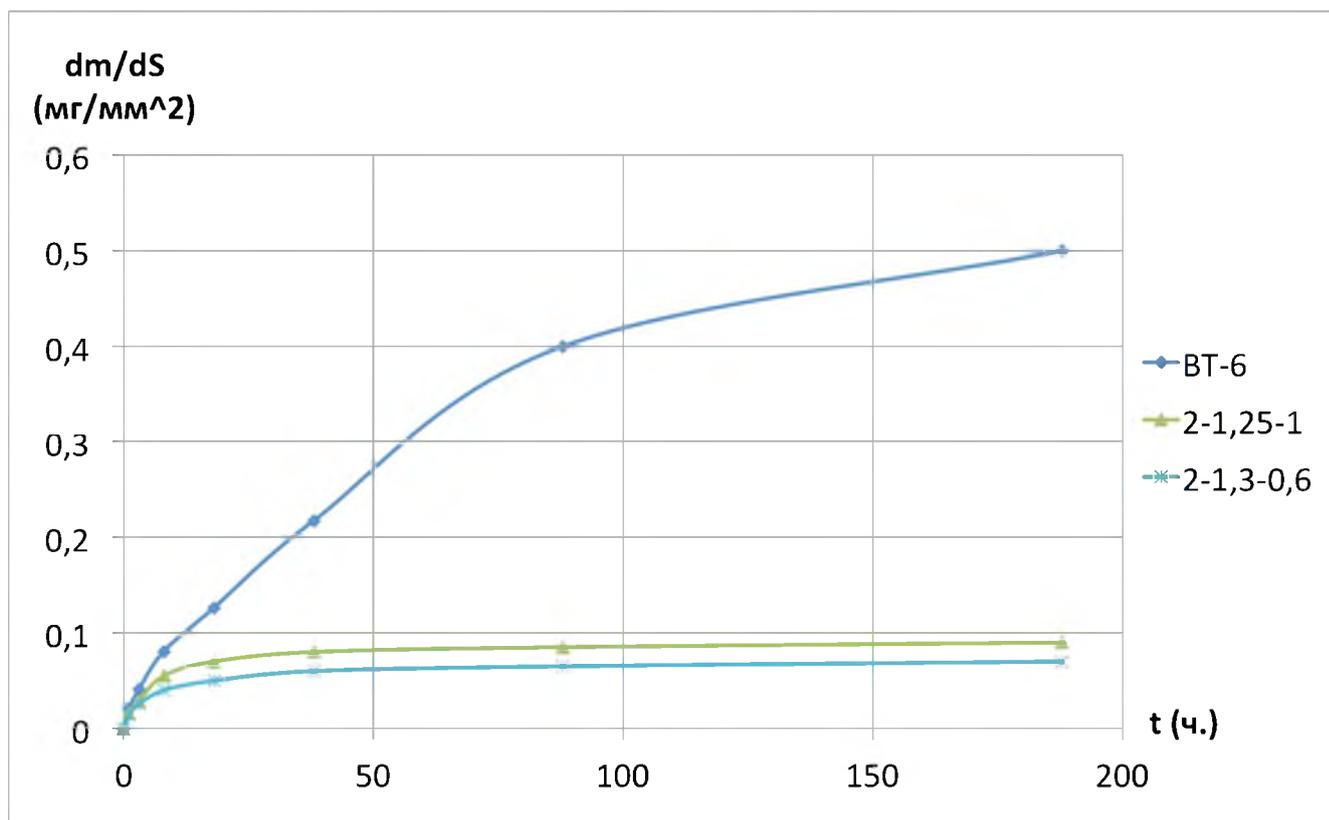


Рисунок 34 – Удельный прирост массы образцов ВТ-6 с защитным ЭИЛ-покрытием при испытаниях на жаростойкость при 950°C в течении 188 часов

6.4 Испытание полученных покрытий на длительную жаропрочность

В научно-техническом конструкторском центре на базе предприятия ОАО «ММП им. В.В. Чернышева» образцы никелевого сплава ЖС32У с защитными ЭИЛ-покрытиями из материалов 2-1,25-1 и 2-1,3-0,6 успешно прошли испытания на длительную жаропрочность при температуре 970°C в течении 45 часов под нагрузкой 300 МПа без разрушения. Тогда как образцы без покрытия в процессе испытаний разрушились, что так же свидетельствует о перспективности полученных покрытий в качестве жаропрочных. Образцы с покрытием далее были испытаны на остаточную прочность, значения которой соответственно составили 760 МПа и 910 МПа. По результатам был составлен акт испытаний (Приложение А).

Для образца с покрытием 2-1,3-0,6 в режиме фазового контраста была исследована микроструктура, химический состав полученного покрытия был изучен с помощью масс-спектрального анализа (рисунок 35). Для определения глубины диффузии кислорода было исследовано распределение основных химических элементов по сечению покрытия (рисунок 36).

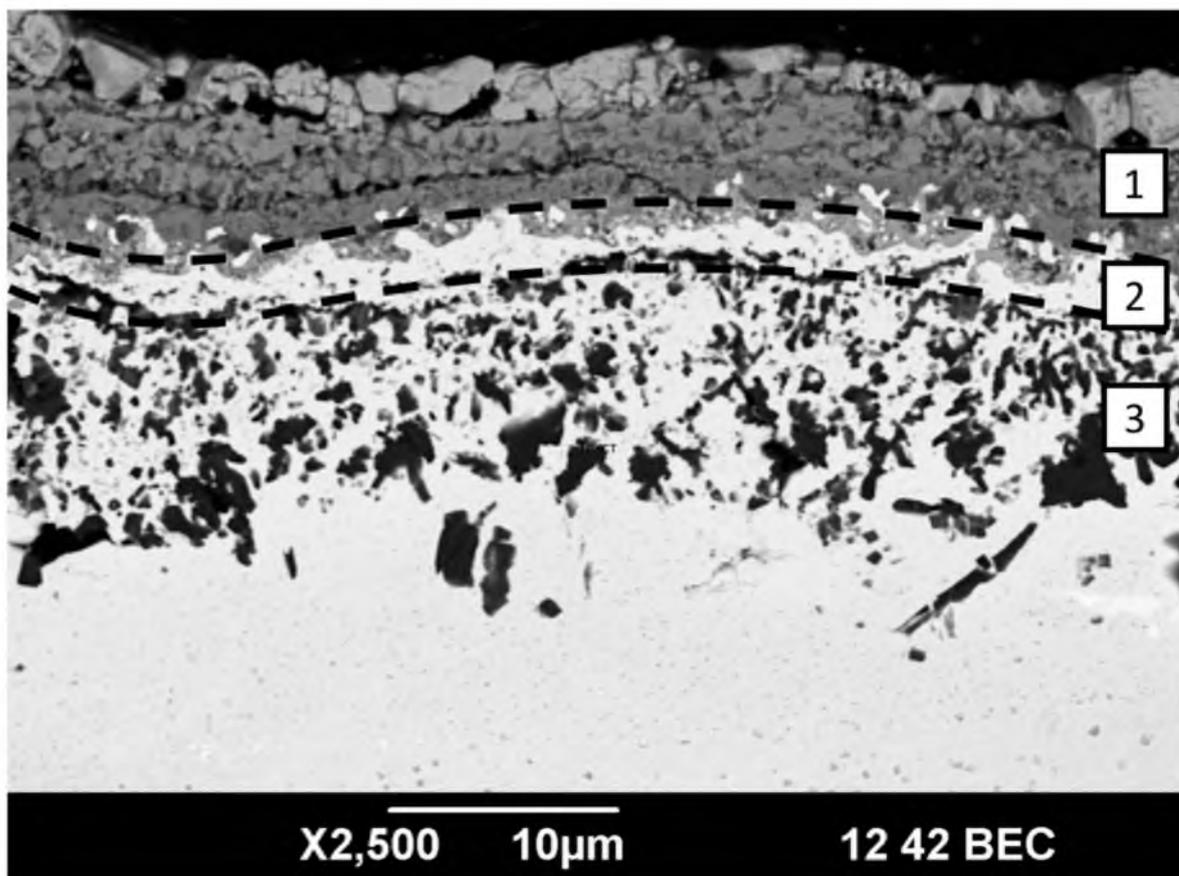


Рисунок 35 – Микроструктура защитного ЭИЛ-покрытия после испытаний на длительную жаропрочность

Полученное покрытие после испытаний на длительную жаропрочность состоит из двух явно выраженных слоев. Методом энергодисперсионного анализа установлено, что внешний слой (обозначен цифрой 1 на рисунке) по химическому составу соответствует МАХ-фазам системы $Ti - Al - C$ и оксидам титана и алюминия. Толщина внешнего слоя составляет около 10 мкм. Далее следует тонкий слой (обозначен цифрой 2 на рисунке), химический состав которого соответствует оксиду хрома, который по всей видимости входит в состав

покрытия во время ЭИЛ обработки. Толщина второго слоя составляет около 4 мкм. Затем следует окисленный слой подложки (обозначен цифрой 3 на рисунке), который представляет собой темные включения оксида алюминия в матрице подложки сложного химического состава на основе никеля. Толщина окисленного слоя составляет не более 15 мкм. Общая толщина покрытия составляет около 14 мкм.

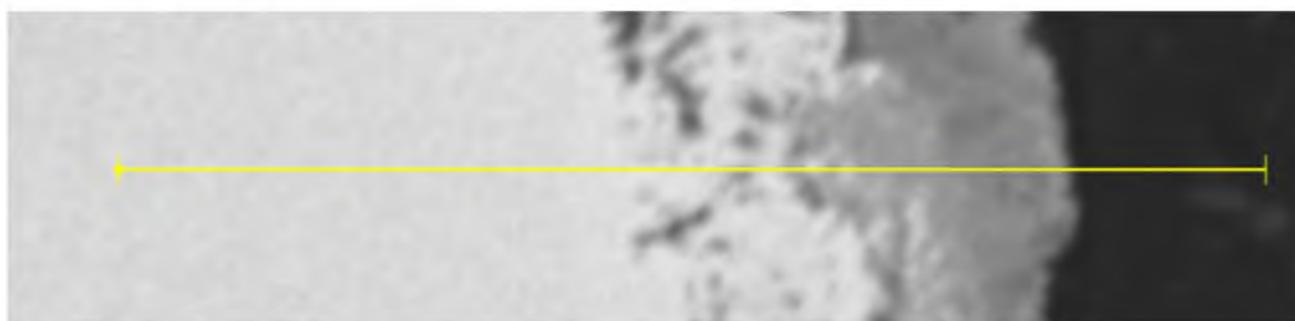


Рисунок 36 – Распределение сечения защитного ЭИЛ-покрытия по химическому составу

Распределение химических элементов по сечению покрытия показывает, что дальше окисленного слоя кислород в материал не проникает, что связано с образованием нескольких оксидных слоев, каждый из которых являются надежной защитой от высокотемпературного окисления.

Выводы по работе

1. Разработан подход для изучения формуемости материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$ с использованием метода свободного СВС-сжатия. Изучены закономерности фазообразования полученных материалов. Определен оптимальный интервал времени задержки (основного технологического параметра) перед приложением нагрузки. Полученные результаты позволяют качественно подойти к решению проблем получения изделий в условиях сочетания процессов СВС и высокотемпературного деформирования синтезированного материала.

2. Показано, что масштабный фактор влияет на тепловые условия процессов формования и структурообразования синтезированных материалов на основе МАХ-фазы системы $Ti - Al - C$ при свободном СВС-сжатии. Установлено, что формуемость образцов диаметром 30 мм выше, чем для образцов диаметром 15 мм на всем интервале времени задержки. Разница максимальных значений степени деформации, при этом, составляет 25%. Кроме того, увеличение габаритных размеров исходного образца приводит к увеличению критического времени задержки более чем в 1,5 раза.

3. Исследованы особенности микроструктуры материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$, полученных различными СВС-методами: СВС без приложения нагрузки, свободного СВС-сжатия, СВС-прессования и СВС-экструзии. Показано, что наиболее интенсивная схема сдвигового пластического деформирования, которая реализуется в процессе СВС-экструзии, по сравнению с другими методами СВС, позволяет получить компактный однородный по структуре материал, содержащий более 95% МАХ-фазы.

4. Исследовано влияние содержания алюминия в исходной шихте на микроструктуру и фазовый состав материалов на основе МАХ-фаз системы $Ti - Al - C$, полученного методом СВС-прессования. Максимальное содержание МАХ-фаз (95%) удалось достичь в материале с соотношением компонентов $Ti:Al:C$ равным 2:1,25:1 при содержании карбида титана TiC около 2%.

5. Показана возможность использования полученных материалов и защитных ЭИЛ-покрытий на их основе в качестве жаростойких. Жаростойкость материалов с соотношением исходных компонентов Ti:Al:C равным 2:1,25:1 и 2:1,3:0,6 более чем в два раза превосходит показатели аналогичных сплавов на основе системы Ti – Al.

6. Образцы сплава ЖС32У с защитными покрытиями из полученных материалов успешно прошли испытания на длительную жаропрочность в течении 45 часов при температуре 970 °С. Изучение микроструктуры покрытия после испытаний показало, что глубина окисленного слоя составляет не более 15 мкм.

Список литературы

1. Новиков, А.С. Получение, свойства и перспективы применения МАХ-материалов на основе титана / А.С. Новиков, А.Г. Пайкин, В.А. Шулов // Упрочняющие технологии и покрытия – 2006. – №11. – С. 24.
2. Sun, Z.M. Structure and bulk modulus of M_2AlC ($M = Ti, V, \text{ and } Cr$) / Z.M. Sun, R. Ahuja, L. Sa, J.M. Schneider // J. Applied Physics Letters – 2003. – V. 83. – № 6. – P. 1-3.
3. Barsoum, M.W. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials / M.W. Barsoum, T. El-Raghy // Am. Sci. – 2000. – V. 89. – P. 336-345.
4. Stoltz, S.E. Core level and Ti_3SiC_2 by high resolution photoelectron spectroscopy / S.E. Stoltz, H.I. Starnberg, M.W. Barsoum // J. Physics and Chemistry of Solids – 2003. – V. 64. – P. 2321-2328.
5. Tzenov, N.V. Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2 / N.V. Tzenov, M.W. Barsoum // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83. – P. 825-832.
6. Zhou, A.G. A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 / A.G. Zhou, C.A. Wang, Y. Huang – Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process, 2003. – V. 352. – P. 333-339.
7. Hendaoui, A. SHS of High-Purity MAX Compounds in the Ti – Al – C System / A. Hendaoui, M. Andasmas, A. Amara, A. Benaldjia, P. Langlois, D. Vrel // International Journal of Self- Propagating High-Temperature Synthesis – 2008. – V. 17. – № 2. – P. 129-135.
8. Barsoum, M. The Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases / M. Barsoum, M. Radovic // Ann. Rev. Mater. Res. – 2011. – V.41. – P. 1-33.
9. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
10. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. Учебник для вузов / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов – М.: МИСИС, 1999. – С. 153-160.

11. Nowotny, H. Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den Elementen C, Si, Ge, Sn / H. Nowotny // Prog. Solid State Chem. – 1970. – V. 2. – P. 27-62.
12. Jeitschko, W. Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 : ein neuer Komplexcarbidgebietstyp / W. Jeitschko, H. Nowotny // Mon. Chem. – 1967. – V. 96. – P. 329-337.
13. Wolfsgruber, H. Die Kristallstruktur von Ti_3GeC_2 / H. Wolfsgruber, H. Nowotny, F. Benesovsky // Mon. Chem. – 1967. – V. 98. – P. 2401-2405.
14. Pietzka, M.A. Summary of constitution data of the system Al-C-Ti / M.A. Pietzka, J. Schuster // J. Phase Equilib. – 1994. – V. 15. – P. 392-400.
15. Dubois, S. A new ternary nanolaminate carbide: Ti_3SnC_2 . / S. Dubois, T. Cabioch, P. Chartier, V. Gauthier, M. Jaouen // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – V. 90. – P. 44-48.
16. Etzkorn, J. Ta_3AlC_2 and Ta_4AlC_3 : single-crystal investigations of two new ternary carbides of tantalum synthesized by the molten metal technique. Inorg. / J. Etzkorn, M. Ade, H. Hillebrecht // Chem. – 2007. – V. 46. – P. 1410-1418.
17. Barsoum, M.W. High-resolution transmission electron microscopy of Ti_4AlN_3 , or $Ti_3Al_2N_2$ revisited / M.W. Barsoum, L. Farber, I. Levin, A. Procopio, T. El-Raghy, A. Berner // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – V. 82. – P. 2545-2547.
18. Rawn, C.J. Structure of Ti_4AlN_{3-x} : a layered $M_{n-1}AX_n$ nitride / C.J. Rawn, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, A.T. Procopio, C.M. Hoffman, C.R. Hubbard // Mater. Res. Bull. – 2000. – V. 35. – P. 1785-1796.
19. Hu, C. Physical and mechanical properties of bulk Ta_4AlC_3 ceramic prepared by an in situ reaction synthesis/hot-pressing method / C. Hu, Z. Lin, L. He, Y. Bao, J. Wang // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – V. 90. – P. 2542-2548.
20. Manoun, B. High-pressure X-ray study of Ta_4AlC_3 / B. Manoun, S.K. Saxena, T. El-Raghy, M.W. Barsoum // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 2019-2102.
21. Hu, C. Nb_4AlC_3 : a new compound belonging to the MAX phases / C. Hu, F. Li, J. Zhang, J. Wang, Y.C. Wang J., Zhou // Scr. Mater. – 2007. – V. 57. – P. 893-896.

22. Etzkorn, J. V_2AlC , V_4AlC_{3-x} (x approximate to 0.31), and $V_{12}Al_{13}C_8$: synthesis, crystal growth, structure, and superstructure / J. Etzkorn, M. Ade, H. Hillebrecht // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 7646-7653.
23. Jeitschko, W. Ti_2AlN , eine stickstoffhaltige H-Phase / W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky // *Mon. Chem.* – 1963. – V. 94. – P. 1198-2000.
24. Eklund, P. Ta_4AlC_3 : phase determination, polymorphism and deformation / P. Eklund, J.P. Palmquist, J. Howing, D.H. Trinh, T. El-Raghy // *Acta Mater.* – 2007. – V. 55. – P. 4723-4729.
25. Pietzka, M.A. Phase equilibria in the quaternary system Ti-Al-C-N / M.A. Pietzka, J.C. Schuster // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – V. 79. – P. 2321-2330.
26. Manoun, B. Synthesis and compressibility of $Ti_3(Al_{1.0}Sn_{0.2})C_2$ and $Ti_3Al(C_{0.5},N_{0.5})_2$ / B. Manoun, S.K. Saxena, G. Hug, A. Ganguly, E.N. Hoffman, M.W. Barsoum // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – P. 1135-1223.
27. Radovic, M. Elastic properties and phonon conductivities of $Ti_3Al(C_{0.5},N_{0.5})_2$ and $Ti_2Al(C_{0.5},N_{0.5})$ solid solutions / M. Radovic, A. Ganguly, M.W. Barsoum // *J. Mater. Res.* – 2008. – V. 23. – P. 1517-1521.
28. Ganguly, A. Synthesis and mechanical properties of Ti_3GeC_2 and $Ti_3(Si_xGe_{1-x})C_2$ ($x = 0.5, 0.75$) solid solutions / A. Ganguly, Zhen T., M.W. Barsoum // *J. Alloy. Compd.* – 2004. – V. 376. – P. 287-295.
29. Schuster, J.C. The ternary systems: Cr-Al-C, V-Al-C and Ti-Al-C and the behavior of the H-phases / J.C. Schuster, H. Nowotny, C. Vaccaro // *J. Solid State Chem.* – 1980. – V. 32. – P. 213-219.
30. Barsoum, M.W. Fabrication and electrical and thermal properties of Ti_2InC , Hf_2InC and $(Ti,Hf)_2AlC$ / M.W. Barsoum, J. Golczewski, H.J. Siefert, F. Aldinger // *J. Alloy. Compd.* – 2002. – V. 340. – P. 173-179.
31. Nowotny, H. Structural chemistry of complex carbides and related compounds / H. Nowotny, J.C. Schuster, P. Rogl // *J. Solid State Chem.* – 1982. – V. 44. – P. 126-133.
32. Pierson, H.O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides / H.O. Pierson. – Westwood, NJ: Noyes, 1996. – P. 214-215.

33. Cottrell, A. Chemical Bonding in Transition Metal Carbides / A. Cottrell. – London: Inst. Mater., 1995. – P. 271-273.
34. El-Raghy, T. Synthesis and characterization of Hf_2PbC , Zr_2PbC and M_2SnC ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Nb}$ or Zr) / T. El-Raghy, S. Chakraborty, M.W. Barsoum // J. Eur. Ceram. Soc. – 2000. – V. 20. – P. 2619-2625.
35. Manoun, B. Compression of Zr_2InC to 52 GPa / B. Manoun, S.K. Saxena, R. Gulve, H.P. Liermann, E.L. Hoffman // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85. – P. 1514-1516.
36. Manoun, B. High-pressure X-ray study of Ta_4AlC_3 / B. Manoun, S.K. Saxena, T. El-Raghy, M.W. Barsoum // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 201-202.
38. Scabarozi, T. Electronic and thermal properties of $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_2$, $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ and Ti_2AlN / T. Scabarozi, A. Ganguly, J.D. Hettinger, S.E. Lofland, S. Amini // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 104. – P. 73-76.
39. Manoun, B. On the compression behavior of $(\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2\text{AlC}$ and $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{AlC}$ to quasi-hydrostatic pressures above 50 GPa / B. Manoun, F. Zhang, S.K. Saxena, S. Gupta, M.W. Barsoum // J. Phys. Condens. Matter – 2007. – V. 19. – P. 246-255.
40. Holm, B. Ab initio calculations of the mechanical properties of Ti_3SiC_2 / B. Holm, R. Ahuja, B. Johansson // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 79. – P. 1450-1452.
41. Murugaiah, A. Spherical nanoindentations in Ti_3SiC_2 / A. Murugaiah, M.W. Barsoum, S.R. Kalidindi, T. Zhen // J. Mater. Res. – 2004. – V. 19. – P. 1139-1148.
42. Sun, Z.M. Calculated elastic properties of M_2AlC ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}$ and Ta) / Z.M. Sun, S. Li, R. Ahuja, J.M. Schneider // Solid State Commun. – 2004. – V. 129. – P. 589-592.
43. Zhou, Y.C. Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti_2AlC and Ti_2AlN ceramics / Y.C. Zhou, Z.M. Sun // Phys. Rev. – 2000. – V. 61. – P. 570-573.
44. Scabarozi, T.H. Thermal expansion of select MAX phases measured by high temperature X-ray diffraction and dilatometry / T.H. Scabarozi, S. Amini, O. Leaffer, A. Ganguly, S. Gupta // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 105. – P. 135-143.

45. Radovic, M. On the elastic properties and mechanical damping of Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{C}_2$ and Ti_2AlC in the 300–1573 K temperature range / M. Radovic, A. Ganguly, M.W. Barsoum, T. Zhen, P. Finkel // *Acta Mater.* – 2006. – V. 54. – P. 2757-2767.
46. Finkel, P. Low temperature dependencies of the elastic properties of Ti_4AlN_3 and $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ and Ti_3SiC_2 / P. Finkel, M.W. Barsoum, T. El-Raghy // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87. – P. 1701-1703.
47. Wang, J.Y. Recent progress in theoretical prediction, preparation, and characterization of layered ternary transition-metal carbides / J.Y. Wang, Y.C. Zhou // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2009. – V. 39. – P. 415-443.
48. Lane, N.J. High temperature neutron diffraction and the temperature dependent crystal structures of the MAX phases Ti_3SiC_2 and Ti_3GeC_2 / N.J. Lane, S.C. Vogel, M.W. Barsoum // *Phys. Rev.* – 2010. – V. 84. – P. 174-179.
49. Duval, P. Rate-controlling processes in the creep of polycrystalline ice / P. Duval, M.F. Ashby, I. Andermant // *J. Phys. Chem.* – 1983. – V. 87 – P. 4066-4074.
50. Sun, Z.M. Microstructure and mechanical properties of porous Ti_3SiC_2 / Z.M. Sun, A. Murugaiah, T. Zhen, A. Zhou, M.W. Barsoum // *Acta Mater.* – 2005. – V. 53. – P. 4359-4366.
51. Barsoum, M.W. Layered machinable ceramics for high temperature applications / Barsoum M.W., Brodtkin D., El-Raghy T. // *Scr. Metall. Mater.* – 1997. – V. 36. – P. 535-541.
52. Barsoum, M.W. Dislocations, kink bands and room temperature plasticity of Ti_3SiC_2 / M.W. Barsoum, L. Farber, T. El-Raghy, I. Levin // *Metall. Mater. Trans.* – 1999. – V. 30. – P. 1727-1738.
53. Chen, D. Cyclic fatigue-crack growth and fracture properties in Ti_3SiC_2 ceramics at elevated temperatures / D. Chen, K. Shirato, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, R.O. Ritchie // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 84. – P. 2914-2920.
54. Barsoum, M.W. Room temperature ductile carbides / M.W. Barsoum, T. El-Raghy // *Metall. Mater. Trans.* – 1999. – V. 30. – P. 363-369.

55. Barsoum, M.W. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlCN and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ / M.W. Barsoum, M. Ali, T. El-Raghy // *Metall. Mater. Trans.* – 2000. – V. 31. – P. 1857-1865.
56. 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, Y.C. Zhou // *Acta Mater.* – 2002. – V. 50. – P. 3141-3149.
57. Radovic, M. Tensile properties of Ti_3SiC_2 in the 25–1300°C temperature range / M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Seidensticker, S.M. Wiederhorn // *Acta Mater.* – 2000. – V. 48. – P.453-459.
58. Wang, P. Synthesis of Ti_2AlC by hot pressing and its mechanical and electrical properties / P. Wang, B. Mei, X. Hong, W. Zhou // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* – 2007. – V. 17. – P. 1001-1004.
59. M. Radovic, Tensile creep of coarse-grained (100–300 μm) Ti_3SiC_2 in the 1000–1200°C temperature range / M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, S.M. Wiederhorn // *J. Alloy. Compd.* – 2003. – V. 361. – P. 299-312.
60. Zhen, T. Effects of temperature, strain rate and grain size on the compressive properties of Ti_3SiC_2 / T. Zhen, M.W. Barsoum, S.R. Kalidindi // *Acta Mater.* – 2005. – V. 53. – P. 4163-4171.
61. Barsoum, M.W. Ti_3SiC_2 and ice / M.W. Barsoum, M. Radovic, P. Finkel, T. El-Raghy // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 479-481.
62. Zhen, T. Compressive creep of fine and coarse-grained T_3SiC_2 in air in the 1100 to 1300°C temperature range / T. Zhen, M.W. Barsoum, S.R. Kalidindi, M. Radovic, Z.M. Sun, T. El-Raghy // *Acta Mater.* – 2005. – V. 53. – P. 4963-4973.
63. Radovic, M. Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti_3SiC_2 in tension / M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, S.M. Wiederhorn, W.E. Luecke // *Acta Mater.* – 2002. – V. 50. – P. 1297-1306.
64. Юшкин, Н.П. Теория и методы минералогии / Н. П. Юшкин – Л.: Наука, 1977 – С. 89-97.
65. Zhou, Y.C. Deformation of polycrystalline Ti_2AlC under compression / Y.C. Zhou, X.H. Wang // *Mat. Res. Innovat.* – 2001. – V. 5. – P. 87-93.

66. Manoun, B. High-Pressure Study of Ti_2AlN and Ti_2AlC / B. Manoun, S.K. Saxena, M.W. Barsoum, T. El-Raghy // *J. Phys. Chem. Solids* – 2006. – V. 67. – P. 2091-2098.
67. Barsoum, M.W. Layered Machinable Ceramics For High Temperature Applications / M.W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy // *Scripta Materialia* – 1996. – V. 36. – P. 535-541.
68. Barsoum, M.W. Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n=1-3$ and $X=C, N$) / M.W. Barsoum // *I. Model. J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 8. – P. 148-156.
69. Wang, X.H. High-Temperature Oxidation Behavior of Ti_2AlC in Air / X.H. Wang, Y.C. Zhou // *Oxidation of Metals* – 2003. – V. 59. – P. 303-320.
70. Sundberg, M. Alumina forming high temperature silicides and carbides / M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, T. El-Raghy // *Ceramics International* – 2004. – V. 30. – P. 1899-1904.
71. Byeon, J.W. Microstructure and Residual Stress of Alumina Scale Formed on Ti_2AlC at High Temperature in Air / J.W. Byeon, J. Liu, M. Hopkins, W. Fischer, N. Garimella, K.B. Park, M.P. Brady, M. Radovic, T. El-Raghy, Y.H. Sohn // *Oxidation of Metals*, – 2007. – V.68. – P. 97-111.
72. El-Raghy, T. Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 . Reaction Path and Microstructure Evolution / T. El-Raghy, M.W. Barsoum // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 82. – P. 2849-2053.
73. Nickl, J.J. Gasphasenabscheidung im systeme $Ti-Si-C$ / J.J. Nickl, K.K. Schweitzer, P. Luxenburg // *J. Less Common Metals.* – 1972. – V. 6. – P. 335-353.
74. Zhang, Z.F. A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 from $Ti/TiSi_2/TiC$ powder mixtures through pulse discharge sintering technique / Z.F. Zhang, Z.M. Sun, H. Hashimoto, T. Abe. // *J. Mat. Res. Innovat.* – 2002. – V. 5. – P. 185-189.
75. Beckers, M. The influence of substrate temperature and Al mobility on the microstructural evolution of magnetron sputtered ternary $Ti-Al-N$ thin films / M. Beckers, C. Huglund, C. Baecht // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 106. – P. 904-915.
76. Лучанинов, А.А. Покрyтия системы $Ti-Al-N$, нанесенные PVD методами / А.А. Лучанинов, В.Е. Стрельницкий // *ФИП* – 2012. – Т. 10. – № 1. – С. 5-24.

77. Freller, H. $Ti_xAl_{1-x}N$ films deposited by ion plating with an arc evaporator / H. Freller, H. Haessler // *Thin Solid Films*. – 1987. – V. 153. – P. 67-74.

78. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов – Черноголовка: ИСМАН, 1998. – 512 с.

79. Федотов, А.Ф. Моделирование процесса прессования порошковых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.Ф. Федотов, А.П. Амосов, В.П. Радченко – М.: Машиностроение, 2005. – 282 с.

80. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика/ А.Г. Мержанов – Черноголовка: Территория, 2001. – 432 с.

81. Hendaoui, A. SHS of High-Purity MAX Compounds in the Ti–Al–C System / A. Hendaoui, M. Andasmas, A. Amara, A. Benaldjia, P. Langlois, D. Vrel // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* – 2008. – V. 17. – № 2. – P. 129-134.

82. Левашов, Е.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических материалов на основе $M_{n+1}AX_n$ фаз в системе Ti–Cr–Al–C / Е.А. Левашов, Ю.С. Погожев, Д.В. Штанский, М.И. Петржик // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия* – 2008. – №3. – С. 91-98.

83. Кашин, О.А. Использование СВС для получения конструкционных материалов на основе алюминиды никеля / О.А. Кашин, Е.Ф. Дударев // *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Сборник статей*. Под ред. ГО, М. Максимова – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1991. – С. 122-126.

84. Найбороденко, Ю.С. Исследование процессов безгазового горения смесей порошков разнородных металлов. II. Влияние состава смесей на фазовый состав продуктов и скорость горения / Ю.С. Найбороденко, В.И. Итин // *Физика горения и взрыва* – 1975. – № 5. – С. 131-142.

85. Итин, В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. – 214 с.

86. Амосов, А.П. СВС-прессование металлокерамических заготовок многокомпонентных катодов для нанесения ионно-плазменных покрытий / А.П. Амосов, А.А. Ермошкин, А.Ф. Федотов, В.Н. Лавро, Е.И. Латухин, К.С. Сметанин, С.И. Алтухов // Заготовительные производства в машиностроении – 2011. – № 8. – С. 43-45.

87. Подлесов, В.В. Технологические основы СВС-экструзии / В.В. Подлесов, А.М. Столин, А.В. Радугин, А.Г. Мержанов // Инженерно-физический журнал – 1992. – Т. 63. – №5. – С. 284-297.

88. Столин, А.М. Получение твердосплавных материалов с субмикронной и наноразмерной структурой / А.М. Столин, П.М. Бажин // Перспективные материалы, Специальный выпуск – 2008. – С. 106-112.

89. Мержанов А.Г., Столин А.М. Силовое компактирование и высокотемпературная реодинамика/ А.Г. Мержанов, А.М. Столин // ИФЖ – 1992. – Т.63. – №5. - С. 515-516.

90. Bazhin, P.M. SHS Extrusion of Materials Based on the Ti–Al–C MAX Phase / P.M. Bazhin, A.M. Stolin // Doklady Chemistry – 2011. – V. 439. – Part 2. – P. 237-239.

91. Шулов, В.А. Получение нанокристаллических эрозионно-коррозионно-стойких покрытий, содержащих МАХ-фазу, на поверхности деталей из титановых сплавов / В.А. Шулов, О.А. Быценко, Д.А. Теряев // Вестник МАИ – 2010. –Т. 17. – № 3. – С. 152-166.

92. Барвинок, В.А. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионноплазменного напыления / В.А. Барвинок, В.И. Богданович – М.: Машиностроение, 1999. – 309 с.

93. Григорьев, С.Н. Нанесение покрытий и поверхностная модификация инструмента / Григорьев С.Н., Волосова М.А // М.: «СТАНКИН», Янус-К – 2007. – С. 151-163.

94. Лильенберг, Т. Новое соединение позволяет уменьшить износ контактов/ Т. Лильенберг, Л. Хультман, У. Янсон, П. Исберг // АББ Ревю – 2004. – № 1. – С. 64-66.

95. Бажин, П.М. Метод электроискрового легирования для упрочнения стали 12X18H10T / П.М. Бажин, А. М. Столин // Станочный парк – 2008. – № 10. – С. 45-53.
96. Бажин, П.М. СВС-экструзия многофункциональных электродных материалов для электроискрового легирования : дис. ... канд. тех. наук : 01.04.17 / Бажин Павел Михайлович. Черноголовка: ИСМАН РАН, 2009. – 135 с.
97. Подлесов, В.В. СВС-экструзия электродных материалов и их применение для электроискрового легирования / В.В. Подлесов, А.М. Столин, А.Г. Мержанов // ИФЖ – 1992. – Т.63. - №5. – С.636-647.
98. Левашов, Е.А. Дисперсно-упрочненные наночастицами композиционные материалы на основе TiC-Ni для электроискрового легирования / Е.А. Левашов, Ю.С. Погожев, А.Е. Кудряшов, С.И. Рупасов, В.В. Левина // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия – 2008. – № 2. – С. 78-85.
99. Barsoum, M. The $M_{n+1}AlX_n$ phases: a new class of solids / Barsoum, M. // Prog. Solid St. Chem. – 2000. – V. 28. – P. 201-211.
100. Reddy, R. G. Isothermal Oxidation of TiAl Alloy / R. G. Reddy, X. Wen, M. Divakar // Metall. Mater. Trans. – 2001. – V. 32. – 2357 p.

Приложение А
(справочное)

Акт испытаний образцов материала ЖС32У с защитными покрытиями

УТВЕРЖДАЮ

Главный конструктор НТКЦ
В. Ю. Тарада

Исследование № 55.04.04.011

В рамках Протокола о намерениях № ПРТ-855-48-001-2010 и Плана работ по созданию технологии нанесения термозащитного покрытия лопаток турбины двигателя РД-33МК (ПЛН 855-КОВ-005-2011) выполнена экспериментальная работа по установлению влияния технологического процесса электроискрового легирования при нанесении покрытия на стандартные образцы из жаропрочного сплава ЖС32У ВИ МОНО для испытаний на длительную жаропрочность по нормам ТУ для лопаток турбины из этого сплава.

Проведены испытания на длительную жаропрочность образцов №№ 1, 2, 4, 7, 9, 10.

Испытания проводились при $T=970^{\circ}\text{C}$ и $P=30 \text{ кгс/мм}^2$ в течении 45ч. (40 часов – контрольное время, 5 часов – дополнительное).

Образцы №№ 1, 2, 4, 7, 9 – прошли испытания.

Образец № 10 – разрушился – 45ч. 30мин.

Образцы №№ 1, 2, 4 испытаны на остаточную прочность.

№ 1 – $\sigma_{\text{в}} 75 \text{ кг/мм}^2$;

№ 2 - $\sigma_{\text{в}} 75 \text{ кг/мм}^2$;

№ 4 - $\sigma_{\text{в}} 90 \text{ кг/мм}^2$;

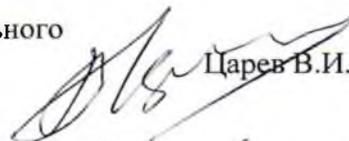
Образец № 7 после проведения испытаний на длительную ж/прочность разрезан для приготовления шлифа для дальнейшего металлографического исследования на предмет диффузионного взаимодействия покрытия и основного материала при воздействии температуры и растягивающих напряжений.

Образец № 5 (без покрытия) испытан на разрыв $\sigma_{\text{в}} 96,2 \text{ кг/мм}^2$.

Приложение: 1. Копия Протокола № ПРТ855-48-001-2010 на 1 листе.

2. Копия Плана ПЛН 855-КОВ-005-2011 на 2х листах.

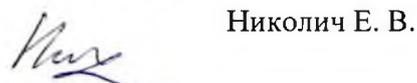
Зам главного конструктора НТКЦ-
начальник лабораторно-испытательного
комплекса

 Царев В.И.

Начальник металлографической
лаборатории

 Иванова Т.О.

Ведущий технолог

 Николич Е. В.