

УДК 621.762

**Ю.А. Ложкина, А.А. Сметкин****Yu.A. Lozhkina, A.A. Smetkin**Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет

Perm National Research Polytechnic University

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА  
(КРАТКИЙ ОБЗОР)****HIGH TEMPERATURE PROPERTIES OF COMPOSITE  
MATERIALS BASED ON TITANIUM SILICON CARBIDE  
(BRIEF REVIEW)**

Изучена и обобщена научно-техническая литература о высокотемпературных свойствах материалов на основе карбосилицида титана. Показано, что высокотемпературное окисление образцов на основе  $Ti_3SiC_2$  при температурах до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается формированием внутренних и внешних оксидных слоев из оксидов титана и кремния. Исследовано влияние условий высокотемпературного окисления на структуру и свойства образцов карбосилицида титана.

**Ключевые слова:** карбосилицид титана, высокотемпературное окисление, микроструктура, жаростойкость.

Was reviewed and summarized scientific and technical literature on high-temperature properties of materials on the basis on titanium silicon carbide. It is shown that high temperature oxidation of the samples on the basis of  $Ti_3SiC_2$  at temperatures up to  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  is accompanied by the formation of internal and external oxide layers from oxides of titanium and silicon. The influence of conditions of high-temperature oxidation on the structure and properties of samples on titanium silicon carbide.

**Keywords:** titanium silicon carbide, high-temperature oxidation, microstructure, heat resistance.

К числу наиболее новых материалов относится семейство так называемых МАХ – соединений, представляющих собой карбиды, нитриды, отвечающие формуле  $M_{n+1}AX_n$ , где  $M$  – переходный материал,  $A$  – элемент IIIA или IVA, а  $X$  – углерод или азот. Наиболее изученным и перспективным среди соединений данного класса является карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$ .

Благодаря особенностям строения кристаллической решетки  $Ti_3SiC_2$  характеризуется уникальным сочетанием физико-химико-механических свойств: высокой температурой разложения, низкой плотностью, высокими значениями модулей упругости и сдвига, одновременно не очень высокой твердостью.

Тепло- и электропроводность у него выше, чем у титана. Однако, несмотря на уникальность полезных в практическом отношении свойств,  $Ti_3SiC_2$  до настоящего времени не нашел широкого применения в материаловедении [1].

**Спеченный карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$ .** Среди известных на данный момент более 50 наноламинатов существуют четыре наноламната карбида титана (элементом  $X$  является углерод):  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_2SC$  – и два наноламната нитрида титана (элементом  $X$  является азот):  $Ti_2AlN$ ,  $Ti_4AlN_3$ . Они заслуживают внимания с точки зрения малой плотности, экономичности изготовления и перспективности использования. Свойства тернарного соединения  $Ti_3SiC_2$  в общем случае представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические характеристики  $Ti_3SiC_2$  [1]

№ п/п	Характеристика	Значение
1	Кристаллическая решетка – гексагональная плотноупакованная: – ось $a$ , нм – ось $c$ , нм	0,30665 1,7671
2	Энергия связи между атомами, эВ: – Ti – Ti – C – C – Si – Si	454 281 98,5
3	Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,52
4	Теплоемкость при 20 °С, мДж/мол·К <sup>2</sup>	6,5
5	Термический коэффициент линейного расширения, 10 <sup>6</sup> К <sup>-1</sup>	9,1
6	Электросопротивление, мОм	0,227
7	Модуль нормальной упругости, ГПа	333
8	Модуль сдвига, ГПа	140
9	Модуль объемной упругости, ГПа	185
10	Коэффициент Пуассона	0,2

При использовании карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  в изделиях, к которым предъявляются определенные требования по величине высокотемпературных механических и служебных характеристик, возникают проблемы, которые необходимо решить.

Во-первых, карбосилицид титана  $Ti_3SiC_2$  имеет высокую температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное, в зависимости от условий изготовления в пределах 1000–1100 °С [2]. Необходимо ее снизить, чтобы иметь возможность придавать заготовкам требуемые формы и размеры с меньшими энергетическими затратами, а также повысить надежность работы изделий. Другими словами, надо решить проблему повышения пластичности материала при температуре ниже 1000 °С (для этого материала

область температур деформации ниже 1000 °С можно назвать низкотемпературной).

Во-вторых, повышение пластичности материала не должно сопровождаться снижением прочности, как это обычно происходит. Известные значения характеристик прочности этого материала при высоких температурах (например, при  $T = 1200$  °С предел пропорциональности  $\sigma_{\text{пл}}$  находится на уровне 100 МПа [2]) могут оказаться недостаточными для успешной эксплуатации определенных изделий. В связи с этим требуется решить проблему повышения высокотемпературной прочности материала при сохранении высоких значений пластичности.

В-третьих, важным моментом при эксплуатации изделий является создание материала с заданными наперед механическими свойствами. Для данного материала это является проблемой, так как возможности задавать его механические свойства, совмещая это с процессом реакционного спекания или горячего прессования, весьма ограничены. Можно регулировать только размер зерен, а значит, и механические свойства в ограниченных пределах путем изменения технологических параметров. Однако получение, например, мелкозернистой структуры вступает в противоречие с образованием других фаз и появлением пористости в материале [3].

Таким образом, для успешного использования карбосилицида титана  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  в изделиях, работающих в условиях высокотемпературного нагружения, необходимо в первую очередь решить комплексную проблему – разработать и физически обосновать конкретные способы обработки этого материала, которые обеспечивают одновременное повышение как низкотемпературной, так и высокотемпературной пластичности, а также заданное наперед сочетание высокотемпературных прочностных и пластических характеристик.

***Обоснование возможности решения проблемы высокотемпературных механических свойств спеченных наноламинатов.*** В работе Фирстова [1] на примере спеченного карбосилицида титана рассматриваются следующие возможные способы достижения одновременного повышения характеристик низкотемпературной пластичности, высокотемпературной прочности и сопротивления разрушению, а также получения наперед заданных сочетаний их значений в широком интервале температур при различных видах нагружения:

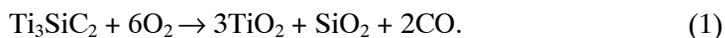
- регулирование величины пористости путем изменения шихтового состава и режима реакционного спекания;
- регулирование среднего размера зерна путем изменения шихтового состава и режима спекания;
- регулирование структурного состояния спеченного материала (пористости, среднего размера зерна, дислокационной субструктуры) путем высокотемпературной термомеханической обработки;

– изменение фазового состава поверхностных слоев материала путем термохимической обработки газообразным азотом;

– регулирование количества фазовых составляющих в материале при спекании путем создания двухфазного *in-situ* композита  $Ti_3SiC_2$ .

Перспективность использования пористого материала обусловлена тем, что в противовес неизбежному снижению прочностных характеристик возможно увеличение удельных значений механических свойств и повышение экономической эффективности его изготовления и обработки. Пористый материал позволяет расширить возможности его использования, например в качестве основы для изготовления искусственных композитов (заполнение пор определенной фазовой составляющей) и др. Пористость в композитном материале, содержащем в качестве других фаз твердые частицы карбида титана  $TiC$ , карбида кремния  $SiC$ , может обеспечить увеличение сопротивления истиранию [3, 4]. Из всех изученных пористых композитов наиболее оптимальным с точки зрения соотношения прочностных характеристик, пористости и количества второй фазы является композит  $Ti_3SiC_2-TiC$ , имеющий пористость  $\theta = 24\%$  и содержащий 30 об. %  $TiC$ .

**Окисление карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$ .** Реакция окисления, предложенная Ли в работе [5], выполняется согласно формуле

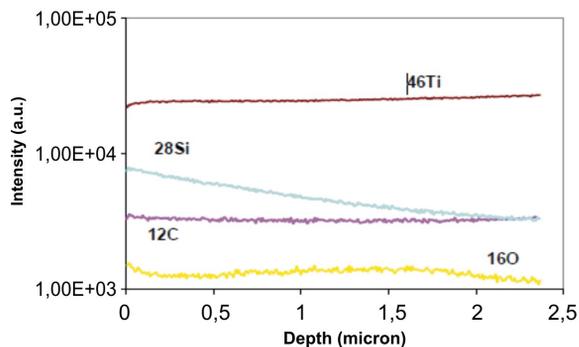


В работе [6] исследованы процессы окисления на воздухе образцов на основе карбосилицида титана при температурах 800, 900, 1000, 1100 °С. Экспериментальные образцы получены из порошков  $Ti$ ,  $SiC$  и  $C$ , консолидированных холодным и горячим прессованием при 1600 °С/4 ч под давлением 40 МПа.

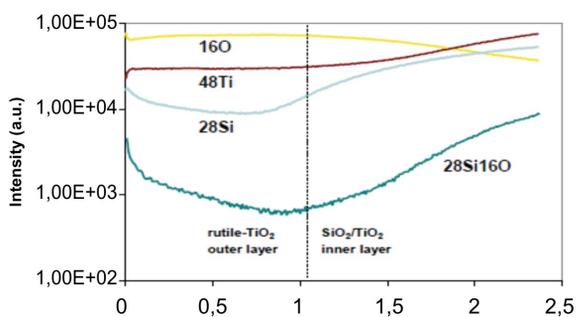
Авторами показано изменение выхода определенных ионов как функция глубины в контрольном образце (рис. 1, а). Состав по глубине в пределах контрольного образца до окисления был довольно однообразным и однородным [6]. Показано также, что на образце  $Ti_3SiC_2$ , окисленном при 800 °С (рис. 1, б), формируется наружный слой рутила  $TiO_2$  толщиной порядка 1 мкм. В то же время образуется внутренний слой из  $TiO_2$  и  $SiO_2$ . С увеличением температуры окисления до 900 °С толщина рутилового слоя  $TiO_2$  увеличивается до 1,25 мкм (рис. 1, в).

Это указывает на тот факт, что рост оксидной пленки произошел за счет направленной наружу диффузии  $Ti$  и  $C$ , а диффузия кислорода вовнутрь происходит через поверхность пор или трещины. Таким образом, формирование рутила  $TiO_2$  является процессом, зависимым от температуры и времени. Рост оксидов был весьма постепенным при температурах от 800 до 1100 °С, но становился очень быстрым при 1200 °С, когда слой рутила был более 10 мкм (рис. 2). Это создает предположение, что  $Ti_3SiC_2$  является

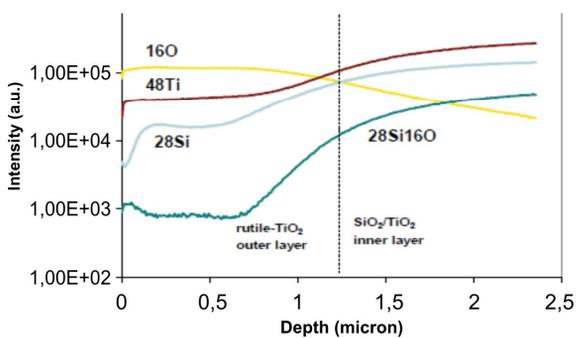
стойким к окислению на воздухе при температурах до 1100 °С и не является подходящим материалом для длительного использования при  $T > 1100$  °С. В табл. 2 представлена зависимость толщины оксидной пленки от температуры окисления.



*a*



*б*



*в*

Рис. 1. Глубина профиля  $Ti_3SiC_2$ : *a* – контрольного образца; *б* – окисления при  $T = 800$  °С; *в* – окисления при  $T = 900$  °С [6]

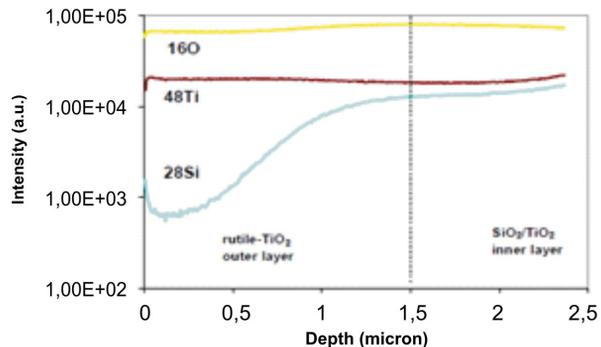
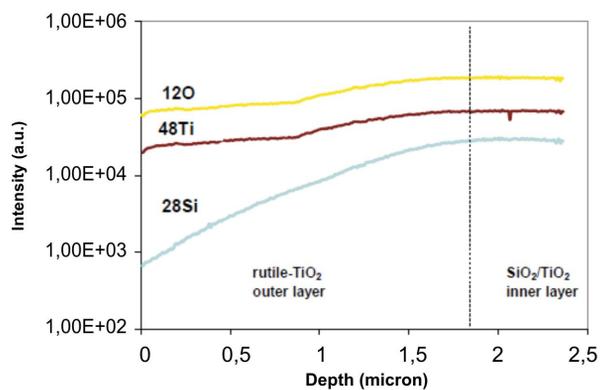
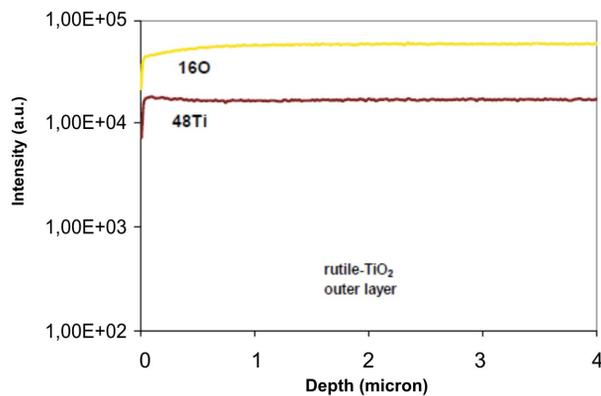
*a**б**в*

Рис. 2. Глубина профиля окисления  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ :  
*a* – при  $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ; *б* – при  $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ; *в* – при  $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$  [6]

Таблица 2

Изменение толщины рутиловой пленки от температуры [6]

Температура, °С	800	900	1000	1100	1200
Толщина оксидной пленки TiO <sub>2</sub> , мм	1,1	1,25	1,5	1,78	>10

В работе А.В. Надуткина [7] объектами исследования являются порошки Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, пористые компакты и горячепрессованные (ГП) образцы. Пористые компакты (пористостью 34 %) и порошки получены по методике, подробно описанной в работе [8]. Для них характерно присутствие примеси TiC в количестве 1–2 об. %. Плотные ГП компакты с пористостью ≈1–2 % были получены из порошков предварительно синтезированного Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в ходе одноосевого горячего прессования при температуре 1800 °С и давлении 10 МПа [9]. В часть образцов для интенсификации процессов спекания при ГП в исходную шихту добавлялось ≈20 об. % TiSi<sub>2</sub>.

Окисление исследуемых образцов проводилось на воздухе в трубчатой печи типа ПТ 0,4.4/12,5 при температуре 1000–1200 °С. Температура в зоне нагрева контролировалась автоматически ±1 °С. В начале эксперимента и по окончании термообработки осуществлялся гравиметрический контроль прибавки массы образцов. В ходе эксперимента печь предварительно разогревалась до заданной температуры. Порошкообразные образцы насыпались на предварительно обожженную до постоянной массы подложку – лодочку, а в случае с компактными образцами исследовались их небольшие кусочки. Все образцы вместе с лодочкой помещались на нагретую подложку и вместе с ней помещались в зону нагрева.

По данным гравиметрических измерений были построены зависимости изменения прибавки массы образцов от времени термообработки (рис. 3). Как видно из графиков, с увеличением температуры и времени термообработки для всех типов образцов наблюдается постепенное увеличение прибавки массы, что свидетельствует о протекании процесса окисления Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

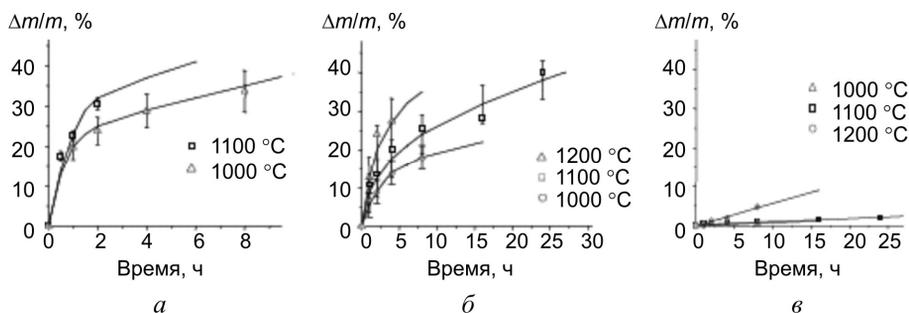


Рис. 3. Зависимость прибавки массы от времени термообработки после окисления Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> на воздухе при  $T = 1000\text{--}1200$  °С для трех типов образцов: а – порошки; б – пористые компакты; в – ГП Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> [7]

Термообработка пористых компактов при 1100 °С в течение 8 ч (см. рис. 3, *a*), а порошков уже при 1000 °С приводит к значительному окислению  $Ti_3SiC_2$  (см. рис. 3, *б*). В составе порошковых образцов после окисления, по данным РФА, преобладает фаза  $TiO_2$ . Аморфный оксид кремния на рентгенограммах не обнаруживается (рис. 4).

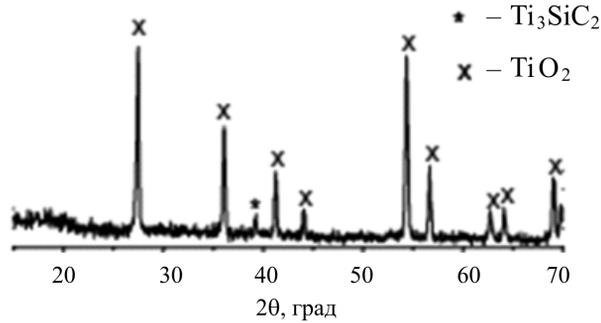


Рис. 4. Рентгенограмма порошков  $Ti_3SiC_2$  после окисления на воздухе при  $T = 1000$  °С в течение 8 ч [7]

Плотные беспористые образцы, полученные методом ГП, лучше противостоят окислению, при этом их заметное окисление начинается при температурах выше 1000–1100 °С (см. рис. 3, *в*). Это объясняется менее развитой поверхностью контакта материала с кислородом воздуха. На поверхности ГП образцов образуется защитный оксидный слой, который препятствует дальнейшему проникновению кислорода вглубь материала.

Для сравнения на рис. 5 представлены зависимости изменения прибавки массы после окисления при 1100–1200 °С для всех типов образцов. Этот пример наглядно доказывает, что пористость материала способствует снижению его стойкости к окислению.

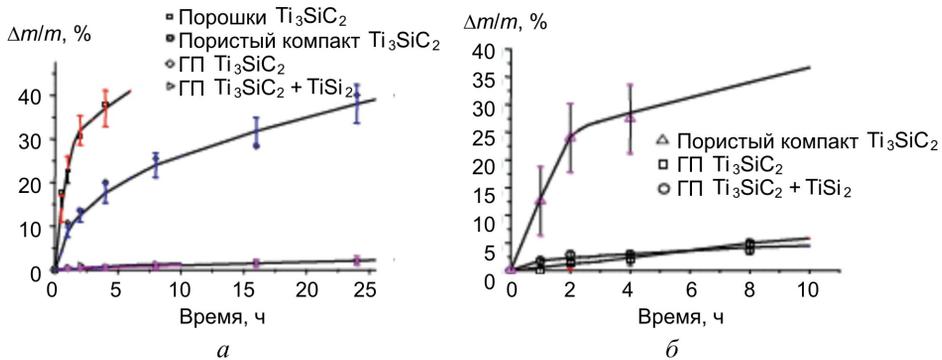


Рис. 5. Изменение прибавки массы для различных образцов на основе  $Ti_3SiC_2$ : *a* – при 1100 °С; *б* – при 1200 °С [7]

Для плотных ГП образцов лучшую стойкость к окислению показали образцы с добавками 20 об. %  $\text{TiSi}_2$ , для которых заметная прибавка массы наблюдается лишь при температурах выше 1100–1200 °С. Процессы окисления  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  и  $\text{TiSi}_2$  описываются выражениями



Для полного окисления чистого  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  до оксидов титана и кремния расчетная прибавка массы составляет  $\approx 53\%$ , а для образцов состава 80 об. %  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  – 20 об. %  $\text{TiSi}_2$  –  $\approx 53,9\%$ . Для образцов с добавками  $\text{TiSi}_2$  общее количество углерода ниже, чем для чистого  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . В начальный период времени в образцах с дисилицидом титана наблюдается некоторое увеличение прибавки массы по сравнению с чистым  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  за счет самопроизвольного удаления газообразного  $\text{CO}$  из образца. С увеличением времени термообработки пассивирующая роль дисилицида титана по отношению к  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  начинает проявляться в большей степени, поэтому на следующем этапе происходит снижение прибавки массы для ГП образцов с добавками  $\text{TiSi}_2$  по сравнению с чистым  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Толщина оксидного слоя для образцов с  $\text{TiSi}_2$  на 20–25 % меньше, чем для образцов без добавок силицида (рис. б), что подтверждает пассивирующую роль  $\text{TiSi}_2$ .

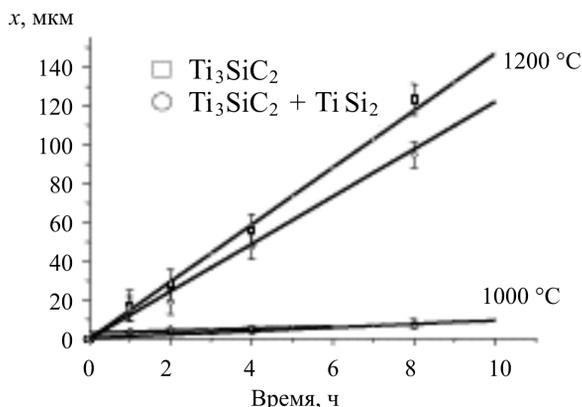


Рис. 6. Изменение толщины оксидного слоя для ГП  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  после окисления при 1000–1200 °С [7]

В начальный момент времени окисление ГП образцов протекает на поверхности материала. С увеличением времени термообработки наблюдается постепенное проникновение кислорода вглубь материала по межзеренным границам, что приводит к заметному увеличению толщины оксидного слоя.

Независимо от состава, для образцов с добавками и без добавок  $\text{TiSi}_2$  происходит формирование двойного оксидного слоя, в котором выделяются два подслоя: внешний и внутренний, с четкой границей между ними.

Внешний оксидный слой, независимо от состава образцов, представлен кристаллами  $\text{TiO}_2$ . Внутренний оксидный слой состоит из смеси оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . На границе двух подслоев наблюдается наличие пор и пустот, что объясняется разницей химического и фазового состава слоев. Резкое охлаждение образцов после термообработки приводит к образованию микротрещин из-за разницы в коэффициентах термического расширения фаз. Авторы работы [10] объясняют образование пустот в оксидном слое фазовыми переходами в  $\text{TiO}_2$  от анатаза к рутилу, что приводит к значительному изменению объема и возникновению растягивающих напряжений, которые, в свою очередь, способствуют зарождению микротрещин. При поверхностной полировке образцов эти микротрещины усугубляются. Часть оксидного слоя выкрашивается. В результате становятся видны суммарные макротрещины на границе раздела двух подслоев.

Пористые компакты и порошки на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  из-за своей большой удельной поверхности не способны долго противостоять окислению. Необходимым условием хорошей стойкости к окислению на воздухе материалов на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  является наличие плотной беспористой микроструктуры. Для плотных ГП образцов на основе чистого  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  приемлемым диапазоном эксплуатации являются температуры 1000–1100 °С. Использование пассивирующей добавки  $\text{TiSi}_2$  позволяет дополнительно повысить этот диапазон до температур выше 1200 °С [10].

Анализ научно-технической литературы показал, что материалы на основе карбосилицида титана  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  являются уникальным классом слоистых материалов, сочетающих химические, физические, электрические и механические свойства, присущие как металлам, так и керамике.

Как металлы они электро- и теплопроводны, легко обрабатываются резанием при комнатной температуре, хорошо противостоят распространению трещин, нечувствительны к термическому удару, пластичны при высоких температурах. Как керамика они имеют низкую плотность, обладают высокими значениями характеристик упругости, стойки к ползучести, имеют высокую жаростойкость, сохраняют свою прочность до температур, стойки к окислению и коррозии.

### Список литературы

1. Фирстов С.А., Печковский Э.П., Горбань В.Ф. Прочность и пластичность спеченных материалов на основе карбосилицида титана  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  // Успехи физ. мет. – 2006. – Т. 7. – С. 243–281.

2. Бродниковский Н.П., Печковский Э.П., Фирстов С.А. Прочность и пластичность тугоплавких металлов // *Металлофизические новейшие технологии*. – 2003. – № 9. – С. 25–37.

3. Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Фирстов С.А. Влияние состава и пористости спеченных титановых наноламинатов на механические свойства при высоких температурах // *Порошковая металлургия*. – 2005. – № 3. – С. 79–95.

4. Microstructure and mechanical properties of porous  $Ti_3SiC_2$  / Z.M. Sun, A. Murugaiyah, T. Zhen, A. Zhou, M.W. Barsoum // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53. – P. 4359–4366.

5. Barsoum M. W., Brodtkin D., El-Raghy T. Layered machinable ceramics for high temperature applications // *Scr. Mater.* – 1997. – Vol. 36, № 5. – P. 535–541.

6. Mapping of elemental composition in air-oxidized  $Ti_3SiC_2$  / W.K. Pang, I.M. Low, K.E. Prince, A.J. Atanacio // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 44, № 2. – P. 52–55.

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

8. Получение  $Ti_3SiC_2$  / П.В. Истомина, А.В. Надуткин, Ю.И. Рябков, Б.А. Голдин // *Неорганические материалы*. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 292–297.

9. Истомина П.В., Надуткин А.В., Рябков Ю.И. Изучение условий получения  $Ti_3SiC_2$  с низким содержанием примесных фаз // *Вестник Перм. гос. техн. ун-та. Проблемы современных материалов и технологий*. – 2004. – С. 28–31.

10. Oxidation behavior of bulk  $Ti_3SiC_2$  at intermediate temperatures in dry air / H.B. Zhang, Y.C. Zhou, Y.W. Bao, J.Y. Wang // *J. Mater. Res. Soc.* – 2006. – № 21. – P. 402.

Получено 20.09.2016

**Ложкина Юлия Анатольевна** – магистрант, механико-технологический факультет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: [julja.lojkina@yandex.ru](mailto:julja.lojkina@yandex.ru).

**Сметкин Андрей Алексеевич** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин», механико-технологический факультет, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, e-mail: [solid@pm.pstu.ac.ru](mailto:solid@pm.pstu.ac.ru).