

Исследование демпфирующих свойств материалов на основе МАХ фазы Ti_3AlC_2

А. В. Старостина, Т. А. Прихна, А. В. Осадчий, М. В. Карпец,
В. В. Ковыляев, Л. Н. Девин, В. Б. Свердун, В. Е. Моциль,
А. В. Козырев, Р. А. Кузнецов

Определены демпфирующие характеристики материалов с преимущественным содержанием Ti_3AlC_2 (до 95% (мас.)). С увеличением времени синтеза от 1 до 3 ч при 1250 °С структура МАХ фазы становится гомогенной и происходит сегрегация примесного кислорода, что положительно влияет на демпфирующие характеристики.

Ключевые слова: демпфирующие свойства, добротность, логарифмический декремент затухания, МАХ фазы, тройные карбиды, система $Ti-Al-C$.

МАХ фазы сочетают в себе лучшие свойства металлов и керамик. Они обладают высокой тепло- и электропроводностью и низкими коэффициентами трения, высокой жёсткостью в сочетании с низкой плотностью и большой стойкостью к повреждениям, могут сохранять эти свойства и при высоких температурах, а также характеризуются высокой термостойкостью и стойкостью к окислению, легко обрабатываются [1].

Материалы на основе Ti_3AlC_2 могут использоваться во многих областях промышленности, перспективны при работе в экстремальных условиях, например при высоких нагрузках, там, где нужна высокая коррозионная стойкость. Считается, что данная керамика может найти широкое применение для изготовления деталей сложной формы, подверженных термическим, химическим и механическим воздействиям [2].

Настоящее исследование посвящено изучению демпфирующих свойств материалов на основе Ti_3AlC_2 с целью нахождения новых возможных областей их применения.

Демпфирующие свойства определяли по методу резонансных кривых [3]. Добротность и логарифмический декремент затухания исследовали по методике, разработанной в Институте сверхтвёрдых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины: “Методика контролю демпфующих властивостей та модуля пружності М 19.1 – 295:2010”.

Исследование демпфирующих свойств проводили на образцах, синтезированных в вакуумной печи СШВЛ в среде аргона из $TiH_2-TiC-Al$ в следующих соотношениях 1 : 2 : 1,25. Фазовый состав образцов контролировали при помощи рентгенофазового анализа (РФА) с использованием программы для проведения полнопрофильного анализа дифрактограмм и определения фазового состава и кристаллографических параметров фаз, имеющих поликристаллическую структуру.

© А. В. Старостина, Т. А. Прихна, А. В. Осадчий, М. В. Карпец,
В. В. Ковыляев, Л. Н. Девин, В. Б. Свердун, В. Е. Моциль,
А. В. Козырев, Р. А. Кузнецов, 2011

Структуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием микрорентгеноспектрального анализа. Исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JAMP-9500F, оборудованного камерой с ультравысоким вакуумом (UHV), Оже-анализатором и установкой ионного травления, а также полевой эмиссионной электронной пушкой. При проведении элементного анализа на JAMP-9500F можно получать информацию о концентрации химических элементов, их концентрации и состоянии связи в субмикронных областях (около 10 нм в диаметре), о состоянии поверхности (можно исследовать поверхностный слой толщиной несколько нанометров).

Для измерения демпфирующих характеристик исследуемых материалов использовали измерительную установку на базе стойки от прибора "Звук-107" [4]. Установка состоит из следующих элементов: стойки "Звук-107", в которую устанавливается образец между пьезоэлектрическим излучателем и приёмником; анализатора спектра СК4-59 (диапазон измеряемых частот анализатора — 10—500 кГц); широкополосного усилителя УЗ-32 (коэффициент усиления регулируется в области 0—20 дБ); АЦП ADA 1406 и персонального компьютера. Исследуемые образцы должны иметь цилиндрическую форму с соотношением высоты цилиндра к диаметру основания 1 : 3. В нашем случае диаметр цилиндрических образцов составлял 8 мм, а высота — 2,7 мм.

Стойка "Звук-107", в которой устанавливали образец между пьезоэлектрическим излучателем и приемником, показана на рис. 1. Излучатель и приемник выполнены в виде полусфер для обеспечения контакта только в точке.

Пористость образцов определяли по формуле

$$П = (1 - \gamma / \gamma_{\text{теор}}) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где γ , $\gamma_{\text{теор}}$ — истинная и теоретическая аддитивная плотность образца (материала) соответственно. Теоретическую аддитивную плотность образцов $\gamma_{\text{теор}}$ рассчитывали на основе результатов количественного рентгенофазового анализа и теоретических плотностей составляющих фаз по формуле

$$\gamma_{\text{теор}} = \frac{100\gamma_1\gamma_2\gamma_n}{a_1\gamma_2\gamma_3\cdots\gamma_n + a_2\gamma_1\gamma_3\cdots\gamma_n + a_n\gamma_1\gamma_2\cdots\gamma_{n-1}}, \quad (2)$$

где $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_n$ — теоретические плотности фаз, входящих в состав образца; a_1, a_2, \dots, a_n — количество (% (мас.)) каждой фазы, входящей в образец, согласно результатам количественного рентгенофазового анализа (табл. 1), то есть $a_1 + a_2 + \dots + a_n = 100\%$.

Истинную плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания и рассчитывали по формуле

$$\gamma = \frac{p_1\gamma_{\text{бонн}}}{p_2 - p_3}, \quad (3)$$

где p_1, p_2, p_3 — масса образца на воздухе, после погружения в смазочное масло (парафин) на воздухе

Рис. 1. Образец между излучателем и приемником стойки "Звук-107".



и в воде образца, погруженного перед этим в смазочное масло; $\gamma_{\text{воды}}$ — плотность воды при данной температуре.

В табл. 1 приведены результаты исследования демпфирующих свойств (добротность и логарифмический декремент затухания колебаний) образцов в зависимости от фазового состава, пористости и условий получения. На рис. 2—4 представлены результаты исследования структуры образцов 1 и 3 (табл. 1) с помощью сканирующего микроскопа с обозначенными местами (рис. 2), в которых проводили количественный микрорентгеноспектральный анализ (табл. 2).

Известно, что демпфирующие свойства материалов зависят от многих факторов. Большую роль играет пористость материала и его фазовый состав. Исследованные образцы были синтезированы в диапазоне температур 1250—1450 °С в течение 1—3 ч и, как следует из табл. 1, несмотря на близкие фазовый состав и пористость (за исключением пористости образца 7), обладали сильно отличающимися демпфирующими характеристиками. Причем демпфирующие свойства улучшались с увеличением длительности синтеза при всех исследованных температурах. Наилучшими демпфирующими свойствами обладал материал, синтезированный при 1250 °С в течение 3 ч. При этом он превосходил примерно в 2 раза серый чугун, который считается хорошим демпфирующим материалом. Демпфирующие свойства данного материала, содержавшего

Т а б л и ц а 1. Фазовый состав и демпфирующие характеристики материалов, содержащих МАХ фазы, в сравнении с демпфирующими характеристиками твердых сплавов, металлов и чугуна

Номер образца	Условия получения	Фазовый состав (% (мас.)) или марка материала	Добротность Q	Логарифмический декремент затухания колебаний $\delta \cdot 10$, %	Пористость, %
1	1250 °С, 1 ч	Ti ₃ AlC ₂ — 90,91% Al ₂ O ₃ — 9,09%	604,17 ± 59	5,54 ± 0,87	11,6
2	1250 °С, 2 ч	Ti ₃ AlC ₂ — 91,85% Al ₂ O ₃ — 8,15%	472,43 ± 50	6,73 ± 0,71	14,67
3	1250 °С, 3 ч	Ti ₃ AlC ₂ — 91,51% Al ₂ O ₃ — 8,49%	223,97 ± 22	14,16 ± 1,37	13,01
4	1350 °С, 1 ч	Ti ₃ AlC ₂ — 92,40% Al ₂ O ₃ — 7,60%	894,17 ± 2	3,51 ± 0,01	11,14
5	1350 °С, 2 ч	Ti ₃ AlC ₂ — 89,43% Al ₂ O ₃ — 7,24% TiC — 3,34%	276,01 ± 1	11,383 ± 0,02	10,86
6	1350 °С, 3 ч	Ti ₃ AlC ₂ — 95,22% Al ₂ O ₃ — 4,78%	364,33 ± 1	8,62 ± 0,02	12,03
7	1450 °С, 1 ч	Ti ₃ AlC ₂ — 92,30% Al ₂ O ₃ — 7,70%	763,46 ± 77	4,20 ± 0,59	36,4
8	1450 °С, 2 ч	Ti ₃ AlC ₂ — 95,07% Al ₂ O ₃ — 4,93%	438,81 ± 78	7,72 ± 1,07	19,27
9	1450 °С, 3 ч	Ti ₃ AlC ₂ — 88,75% Al ₂ O ₃ — 7,49% TiC — 3,76%	292,89 ± 20	10,78 ± 0,74	12,44
10*		ВК8	1633 ± 7	2,02 ± 0,01	—
11**		T15K6	1685,17 ± 4	1,86 ± 0,01	—
12*		Сталь 40X	1059 ± 12	2,96 ± 0,17	—
13*		СЧ15	471 ± 5	6,67 ± 0,23	—

*Данные взяты из работы [5], ** — из работы [6].

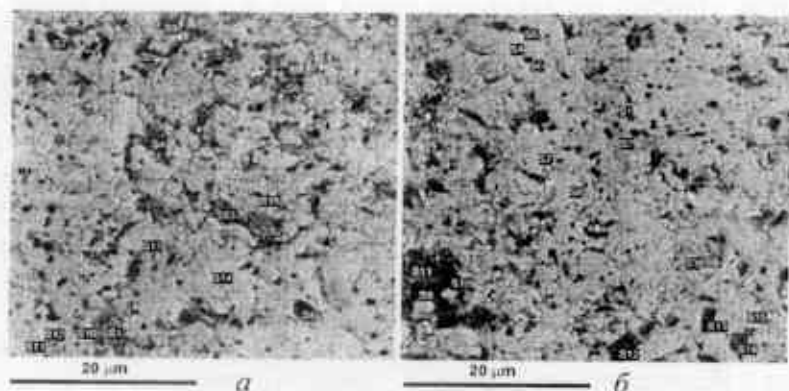
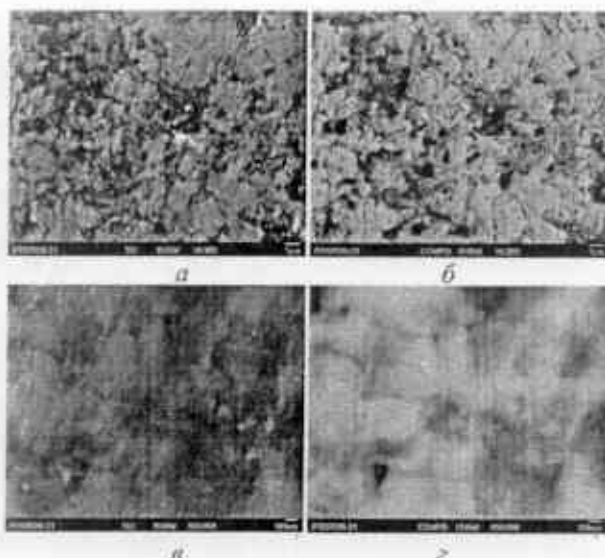


Рис. 2. Структура образцов (COMPO-back scattering electron image), синтезированных при 1250 °С в течение 1 (а) и 3 ч (б) в аргоне при атмосферном давлении, с обозначенными местами "S" проведения количественного рентгеноспектрального анализа (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Результаты количественного (% (ат.)) рентгеноспектрального анализа

Образец 1, 1250 °С, 3 ч (рис. 2, б)						Образец 2, 1250 °С, 1 ч (рис. 2, а)					
Точки анализа	C	O	Al	Ti	Приближительная формула	Точки анализа	C	O	Al	Ti	Приближительная формула
Наиболее светлая фаза (преобладающая)											
S1	38,3	—	15,3	46,5	Ti ₁ AlC _{2,3} ~ 312	S12	34,0	—	15,9	50,1	Ti _{1,3} AlC _{2,1} ~ 312
S7	34,3	—	16,0	49,7	Ti _{1,11} AlC _{2,14} ~ 312	S14	34,3	—	16,0	49,7	Ti _{1,3} AlC _{2,1} ~ 312
S8	34,2	—	15,9	49,9	Ti _{1,16} AlC _{2,15} ~ 312						
S4	34,9	—	17,4	47,7	Ti _{2,74} AlC ₂ ~ 312						
Светло-серые области											
S15	31,7	7,0	14,9	46,4	Ti _{1,11} AlC _{2,12} O _{0,47} ~ 312 (with O)	S11	33,3	4,1	15,2	47,5	Ti _{1,3} AlC _{2,3} O _{0,3} ~ 312 (with O)
						S13	25,7	16,2	16,4	41,8	Ti _{2,3} AlC _{2,3} O _{0,3} ~ 312 (with O)
Черные включения											
S6	5,1	57,1	31,9	5,9	Al _{1,7} O _{2,1} Ti _{0,7} C _{0,28} ~ Al ₂ O ₃	S4	2,4	59,8	36,2	1,5	Al _{1,3} O _{1,1} Ti _{0,1} C _{0,1} ~ Al ₂ O ₃
S11	25,8	42,8	24,3	7,1	Al _{1,8} O _{1,17} Ti _{0,19} C _{0,19} ~ Al ₂ O ₃	S5	3,5	59,2	36,0	1,3	Al _{1,3} O _{1,1} Ti _{0,1} C _{0,12} ~ Al ₂ O ₃
S12	2,2	60,0	37,0	0,8	Al _{1,3} O _{1,1} Ti _{0,09} C _{0,11} ~ Al ₂ O ₃	S7	2,5	57,3	39,0	1,2	Al _{1,2} O _{1,16} Ti _{0,1} C _{0,1} ~ Al ₂ O ₃
S13	1,7	60,7	36,8	0,7	Al _{1,88} O _{1,11} Ti _{0,19} C _{0,19} ~ Al ₂ O ₃	S8	2,0	60,1	36,9	1,0	Al _{1,9} O _{1,1} Ti _{0,1} C _{0,1} ~ Al ₂ O ₃
S14	1,9	60,6	36,7	0,8	Al _{1,88} O _{1,11} Ti _{0,19} C _{0,11} ~ Al ₂ O ₃						
Наиболее черные включения											
S5	87,3	2,4	3,3	7,0	~C	S9	94,7	4,0	0,7	0,6	~C
S9	95,9	3,7	0,1	0,3	~C	S10	86,9	3,3	3,5	6,3	~C
S10	96,2	3,3	0,1	0,3	~C	S15	86,1	4,0	3,7	6,2	~C
Серые области											
S2	8,1	11,4	55,6	24,8	Ti _{1,1} Al _{0,9} CO _{1,4}	S1	13,3	15,5	16,5	25,4	Ti _{1,9} Al _{1,1} CO _{1,2} ~ 211 (with O)
S3	6,8	9,4	57,7	26,1	Ti _{1,8} Al _{0,5} CO _{1,4}	S2	17,0	41,0	15,6	26,3	Ti _{1,3} Al _{0,9} CO _{2,4} ~ 211 (with O)
						S3	12,8	48,1	16,8	22,3	Ti _{1,7} Al _{1,3} CO _{2,8} ~ 211 (with O)
						S6	17,6	39,7	16,0	26,7	Ti _{1,3} Al _{0,9} CO _{2,25} ~ 211 (with O)

Рис. 3. Структура образца, синтезированного при 1250 °С в течение 1 ч, при разных увеличениях: *а, б* — SEI-secondary electron image; *в, г* — back scattering electron image.



91,51% Ti_3AlC_2 , оказались существенно лучше сталей и твердых сплавов (табл. 1).

Подробные структурные исследования образцов, синтезированных при 1250 °С в течение 1 и 3 ч, позволили выявить следующие различия. Структура самой МАХ фазы в случае синтеза в течение 3 ч является более однородной (рис. 3, *г* и 4, *г*). В структуре образцов, синтезированных в течение 1 ч, наряду с МАХ фазой, оксидом алюминия и остаточным углеродом присутствуют довольно большие области фазы (области серого цвета на изображениях *control*), близкой по структуре к фазе 211 с большим количеством кислорода (табл. 2, места анализа S1, S2, S3, S6 на рис. 2, *а*). А в образцах, синтезированных в течение 3 ч, эта фаза не обнаружена. В образцах, синтезированных в течение 3 ч, кислород присутствует в виде отдельных включений Al_2O_3 и редко встречаются небольшие области, имеющие приблизительный фазовый состав $Ti_{1,1-1,3}Al_{6,3-8,3}CO_{1,4}$ (см. точки анализа S2 и S3 на рис. 2, *б*).

Была также обнаружена светло-серая область (вернее — светлая область, с серыми прожилками) фазы 312 с небольшим количеством кислорода, с примерной стехиометрией $Ti_{3,11}AlC_{2,12}O_{0,47}$ (S15, рис. 2, *б*). Сравнение структуры 312 МАХ фаз образцов, синтезированных в течение 1 и 3 ч (рис. 3, *г* и 4, *г*), показало, что МАХ фаза (наиболее светлые области), синтезированная в течение 3 ч, более гомогенна (рис. 4, *г*). Темные прожилки в МАХ фазе на рис. 3, *г* могут быть результатом отклонения от стехиометрии, в частности и за счет присутствия примесного кислорода.

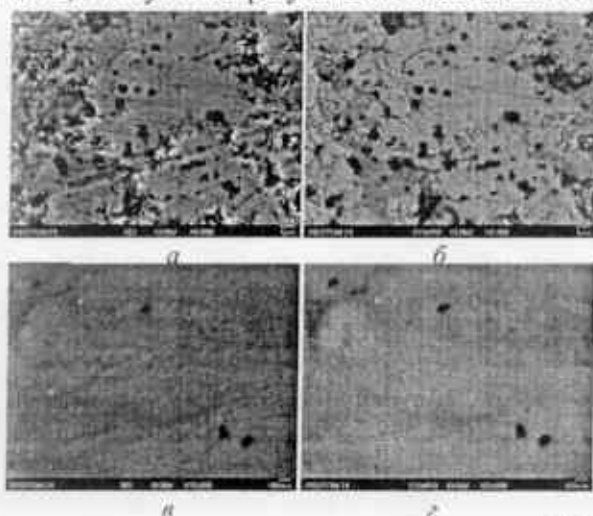


Рис. 4. Структура образца, синтезированного при 1250 °С в течение 3 ч, при разных увеличениях: *а, б* — SEI-secondary electron image; *в, г* — back scattering electron image.

Анализируя обнаруженные в структуре отличия, можно сделать вывод о том, что на демпфирующие свойства материалов на основе Ti_3AlC_2 существенно влияет распределение кислорода в структуре и отклонение количества компонентов $Ti-Al-C$ от стехиометрического соотношения 3 : 2 : 1. Увеличение времени синтеза способствует гомогенизации материала с точки зрения однородности и связанности 312 МАХ фазы, а также происходит перераспределение (сегрегация) кислорода.

Выводы

Синтезирован материал, содержащий 91,51% Ti_3AlC_2 и 8,49% Al_2O_3 пористостью 13%, обладающий высокими демпфирующими свойствами, превосходящими примерно в 2 раза серый чугун СЧ15 и в 7,5 раз твердый сплав ТК15. Показано, что с увеличением времени синтеза от 1 до 3 ч структура МАХ фазы становится более гомогенной и происходит перераспределение (сегрегация) примесного кислорода, что с наибольшей степенью вероятности является причиной улучшения демпфирующих свойств.

1. Barsoum W. The $M_{n+1}AX_n$: A new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid State Chem. — 2000. — 28. — P. 201—281.
2. Лиценберг Т., Хьортстам О., Вольпоньо С. Нанотехнология: от малых размеров к большим возможностям // АББ Ревю. — 2003. — № 2. — С. 49—53.
3. Крауткрамер Й., Крауткрамер Г. Ультразвуковой контроль материалов: (Справ. изд.) / Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1991. — 752 с.
4. Девин Л. Н., Мартынова Л. М., Нимченко Т. В., Осадчий А. А. Исследование демпфирующих свойств твердых сплавов WC—6% Co, полученных из смеси порошков различных производителей // Материалы 8-го Междунар. науч.-техн. семинара, 26—28 февраля 2008 г., г. Свалява. — К.: АТМ Украины, 2008. — С. 63—64.
5. Девин Л. Н., Осадчий А. А., Сулима А. Г. Влияние демпфирующих элементов на стойкость резцов из поликристаллических сверхтвердых материалов при точении закаленных сталей // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. — К.: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. — Вып. 12. — С. 519—524.
6. Девин Л. Н., Прокопив Н. М., Осадчий А. А. Исследование влияния термокомпрессионной обработки твердосплавных пластин на их демпфирующие свойства // Новые и нетрадиционные технологии в ресурс- и энергосбережении: Материалы науч.-техн. конф., 19—20 мая 2009 г., г. Одесса. — К.: АТМ Украины. — 2009. — С. 31—34.

Дослідження демпфуючих властивостей матеріалів на основі МАХ фази Ti_3AlC_2

О. В. Старостіна, Т. О. Пріхна, О. В. Осадчий, М. В. Карпець,
В. В. Ковиляєв, Л. М. Девін, В. Б. Свердун, В. Є. Моціль, А. В. Козирєв,
Р. О. Кузнєцов

Визначено демпфуючі характеристики матеріалів з переважним вмістом Ti_3AlC_2 (до 95% (мас.)). Зі збільшенням часу синтезу від 1 до 3 год при 1250 °С структура

MAX фази стає гомогенною і відбувається сегрегація домішки кисню, що позитивно впливає на демпфуючі характеристики.

Ключові слова: демпфуючі властивості, добротність, логарифмічний декремент затухання, MAX фази, потрійні карбіди, система Ti—Al—C.

Research of damping properties of materials on the base of MAX phase of Ti_3AlC_2

F. V. Starostina, T. A. Prikhna, A. V. Osadchiy, M. V. Karpets,
V. V. Kovulayev, L. N. Devin, V. B. Sverdun, V. E. Moshil, A. V. Kozurev,
R. A. Kuznetsov

Damping characteristics of materials with primary content of Ti_3AlC_2 up to 95% (mas.) are specified. With the increase of synthesis time from 1 to 3 hours at 1250 °C the structure of MAX phase becomes homogeneous and there is a segregation of admixture oxygen, which has a positive influence on damping characteristics.

Keywords: damping properties, *Q*-quality, damping constant, MAX phases, ternary carbides, Ti—Al—C system.