

PACS numbers: 62.20.Fe, 81.05.Je, 81.05.Ni, 81.05.Rm, 81.20.Ev, 81.20.Wk, 81.40.Lm

Прочность и пластичность спеченных материалов на основе титанового наноламината Ti_3SiC_2

С. А. Фирстов, Э. П. Печковский, В. Ф. Горбань

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

На примере одного из наиболее изученных тройных соединений нового класса материалов наноламинатов, — титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 , изготовленного методом реакционного спекания порошковой смеси элементов и двойных соединений, — выполнены системный анализ и обобщение влияния изученных структурных и фазовых изменений, происходящих в этом материале при различных видах обработки, на закономерности, особенности и механизмы процессов деформации, упрочнения и разрушения в интервале температур 20–1300°C. Обсуждены возможности повышения характеристик пластичности, прочности и разрушения титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 в пористом состоянии по сравнению с компактным. Показано, что снижение прочности пористых материалов может быть в значительной мере компенсировано, а в ряде случаев превышено путем использования ряда факторов. Таковыми являются: измельчение зеренной структуры, высокотемпературная термомеханическая обработка, создание двухфазного *in-situ* композита Ti_3SiC_2/TiC , азотирование высокопористого материала. Разработаны физические основы одновременного повышения характеристик низкотемпературной пластичности, высокотемпературной прочности и сопротивления разрушению материала в компактном и пористом состояниях.

На прикладі однієї з найбільш вивчених потрійних сполук нової класи матеріалів наноламінатів, — титанокремністого карбиду Ti_3SiC_2 , виготовленого методом реакційного спікання порошкової суміші елементів і подвійних сполук, — виконано системну аналізу і узагальнення впливу вивчених структурних і фазових змін, що відбуваються в цьому матеріалі при різних видах обробки, на закономірності, особливості і механізми процесів деформації, зміцнення й руйнування в інтервалі температур 20–1300°C. Визначено можливості підвищення характеристик пластичності, міцності й руйнування титанокремністого карбиду Ti_3SiC_2 у пористому стані в порівнянні з компактним. Показано, що зниження міцності пористих матеріалів може бути в значній мірі компенсовано, а в ряді випадків перевищено

шляхом використання ряду факторів. Такими є: подрібнення зернистої структури, високотемпературна термомеханічна обробка, створення двофазного *in-situ* композиту Ti_3SiC_2/TiC , азотування високопористого матеріалу. Розроблено фізичні основи одночасного підвищення характеристик низькотемпературної пластичності, високотемпературної міцності й опору руйнуванню матеріалу в компактному і пористому станах.

By the example of one of the most investigated ternary compounds of a new class of materials—nanolaminates—titanium silicon carbide Ti_3SiC_2 fabricated by the method of reactionary sintering of a powder mixture of elements and binary compounds, the system analysis and generalization of an influence of the investigated structural and phase changes occurring in this material at various kinds of processing on regularities, features and mechanisms of deformation, strengthening and fracture processes within the temperature interval of 20–1300°C are executed. Opportunities of an increase of the plasticity, strength and fracture characteristics of Ti_3SiC_2 in a porous state in comparison with a compact one are determined. As shown, the decrease of strength of porous materials can be compensated appreciably, and in some cases, it is exceeded by the use of some factors, which are as follows: refinement of grain structure, high-temperature thermomechanical treatment, fabrication of two-phase *in-situ* Ti_3SiC_2/TiC composite, nitriding of a high-porous material. Basic physics of a simultaneous increase of the characteristics of low-temperature plasticity, high-temperature strength and fracture stress for this material in compact and porous states is developed.

Ключевые слова: титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 , структурное состояние, зеренная структура, термомеханическая обработка, двухфазный *in-situ* композит Ti_3SiC_2/TiC , азотирование, механические свойства.

(Получено 2 июня 2006 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Наноламинаты — новый тип твердых тел

На протяжении последних десяти лет идет интенсивное изучение нового класса материалов — поликристаллических наноламинатов, которые представляют собой новый тип твердых тел — машинообрабатываемые материалы, пригодные для использования при высоких температурах [1–43].

Эти вещества представляют собой тройные соединения, которые отвечают формуле $M_{n+1}AX_n$, где M — переходный металл, A — элемент IIIA или IVA групп, X — углерод или азот, $n = 1, 2$ или 3 (их называют еще МАХ-соединениями). Они имеют гексагональную кристаллическую решетку (рис. 1). Уникальная отличительная особенность этих материалов состоит в слоистости строения их кристаллической решетки — закономерном расположении слоев ато-

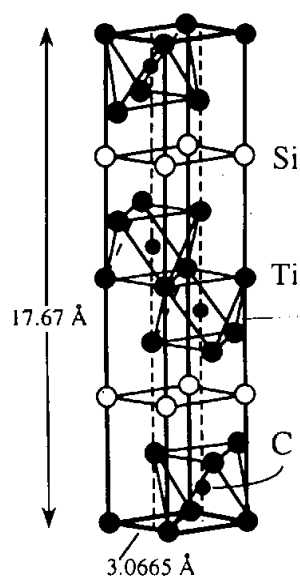


Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллической решетки титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 [1].

мов М и А элементов (отсюда название «наноламинаты»), которые обладают пониженной энергией связи между собой. В результате под действием приложенной силы они имеют возможность легко скользить относительно друг друга. Поэтому одним из основных механизмов релаксации напряжений, возникающих в наноламинатах при нагружении, является микрорасслоение [1, 2].

В данных соединениях сочетаются лучшие свойства металлов и керамики. Как металлы они электро- и теплопроводны, легко обрабатываются резанием при комнатной температуре, хорошо противостоят распространению трещин, не чувствительны 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, превышающих те, при которых используются жаропрочные материалы на основе металлов, например, никелевые суперсплавы [1, 2].

Среди известных на данный момент более 50-ти наноламинатов существуют 4 наноламината карбида титана (элементом X является углерод), — Ti_2AlC (4,11), Ti_3AlC_2 (4,5), Ti_3SiC_2 (4,52), Ti_2SC (4,62), — и 2 наноламината нитрида титана (элементом X является азот) — Ti_2AlN (4,31), Ti_4AlN_3 (4,76). Они заслуживают внимания с точки зрения малой плотности, экономичности изготовления и перспективности использования (в скобках указана их плотность, $г/см^3$).

ТАБЛИЦА 1. Физико-механические характеристики наноламината Ti_3SiC_2 [1].

Характеристика	Значение
Кристаллическая решетка — гексагональная плотноупакованная	
ось a , нм	0,30665
ось c , нм	1,7671
Энергия связи между атомами, эВ	
Ti–Ti	454
C–C	281
Si–Si	98,5
Плотность, г/см ³	4,52
Теплоемкость при 20°C, мДж/мол·К ²	6,5
Термический коэффициент линейного расширения, $\times 10^6$ К ⁻¹	9,1
Электросопротивление, μ Ом	0,227
Модуль нормальной упругости, ГПа	333
Модуль сдвига, ГПа	140
Модуль объемной упругости, ГПа	185
Коэффициент Пуассона	0,2

В мире наиболее подробно изучен один из его представителей — титанокремнистый карбид Ti_3SiC_2 в компактном однофазном состоянии, изготавливаемый, главным образом, горячим прессованием. Материал обладает уникальным сочетанием химических, физических и механических свойств, как металлов, так и керамики (табл. 1). Он имеет низкую плотность ($\rho = 4,52$ г/см³); устойчив против действия многих кислот; электропроводный; технологичен при комнатной температуре (обрабатывается как графит); обладает высокими значениями модулей упругости и сдвига ($E = 330$ ГПа, $G = 135$ ГПа); имеет высокую трещиностойкость ($K_{IC} = 4-7$ МПа·м^{-0,5}); хорошо противостоит термудару; жаростойкий; жаропрочный (при $T = 1000-1300^\circ\text{C}$).

1.2. Суть проблемы в использовании спеченных наноламинатов

Из всех известных способов изготовления титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 [1–16, 30, 34, 38, 42] метод реакционного спекания смеси порошков исходных элементов (или двойных соединений) является наиболее экономичным (более простое оборудование, меньше энергозатраты). Однако получаемый материал обычно является пористым и поэтому менее прочным по сравнению с компактным, изготовленным путем горячего прессования. Решение проблемы получения спеченного материала с высокими значениями прочностных характеристик может идти, как минимум, в двух направлениях. Первое —

разработка способов изготовления спеченного беспористого (или низкопористого) материала. Второй путь — изыскание возможностей упрочнения полученного пористого материала.

При использовании титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 в изделиях, к которым предъявляются определенные требования к величине высокотемпературных механических и служебных характеристик, возникают проблемы, которые необходимо решить.

Во-первых, титанокремнистый карбид Ti_3SiC_2 имеет высокую температуру перехода из хрупкого в пластичное состояние — в зависимости от условий изготовления в пределах $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ [1, 2, 19]. 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°C (для этого материала область температур деформации ниже 1000°C 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 $T=1200^\circ\text{C}$ предел пропорциональности $\sigma_{\text{пц}}$ находится на уровне 100 МПа [1, 2, 19, 28]) 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 наперед заданными механическими свойствами. Для данного материала это является проблемой, так как возможности задавать его механические свойства, совмещая 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 [1, 2, 22, 24, 28].

Таким образом, для успешного использования титанокремнистого карбида Ti_3SiC_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 пластичности, так и высокотемпературной прочности, а также наперед заданное сочетание высокотемпературных прочностных и пластических характеристик.

1.3. Обоснование возможности решения проблемы высокотемпературных механических свойств спеченных наноламинатов

В настоящей работе на примере спеченного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 рассматриваются следующие возможные способы достижения одновременного повышения характеристик низкотемпературной пластичности, высокотемпературной прочности и сопротивления разрушению, а также получение 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/TiC .

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 [19, 23, 24, 26, 28, 34].

Высокотемпературная термомеханическая обработка пористого материала позволяет дополнительно регулировать количество, форму и распределение пор в материале, что расширяет возможности получения заданных значений характеристик прочности, пластичности и разрушения и их сочетаний как однофазного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 , так и композитов на его основе [28].

Специфика деформации пористого титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 заключается в том, что образующиеся и движущиеся в базисных плоскостях краевые дислокации имеют возможность выходить на свободную поверхность пор, благодаря чему дополнительно снижаются как локальные концентрации напряжений в нем, так и их общий уровень. В таких условиях происходит повышение так назы-

ваемой псевдопластичности — увеличение остаточной деформации при нагружении в результате образования повышенного количества микротрещин. Причем, это имеет место не только при низких температурах (в том числе и комнатной), но и при высокотемпературной пластической деформации этого материала [1, 2, 19, 24].

В значительной мере решению проблемы одновременного повышения низкотемпературной пластичности и высокотемпературной прочности отвечает материал, обладающий мелкозернистой структурой, внутри которой сформирована упорядоченная дислокационная субструктура типа сильноразориентированной ячеистой [44, 45]. Наиболее благоприятным вариантом достижения такого структурного состояния материала является термомеханическая обработка. Изменение условий ее проведения позволяет управлять создаваемой структурой, а, следовательно, и механическими свойствами.

Титанокремнистый карбид Ti_3SiC_2 в мелкозернистом состоянии имеет более высокие значения прочности и пластичности [1, 2, 39]. Например, уменьшение размера зерна с 30–35 до 3–5 мкм приводит к повышению предела пропорциональности при 1100–1300°C в ~ 1,5 раза [24]. Если же в мелких зернах предварительно сформировать дислокационную сильноразориентированную ячеистую структуру, то при последующем нагружении произойдет одновременное повышение прочностных и пластических характеристик этого материала (конечно, с учетом особенностей строения его кристаллической решетки и поведения дислокационной структуры в нем).

Так, при нагружении титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 при низких температурах, как показано в [1, 2], практически единственной плоскостью скольжения в этой «вытянутой» гексагональной решетке ($c/a = 5,6$) является базисная плоскость. Образующиеся краевые дислокации, достигая границ зерен, сосредотачиваются в плоских скоплениях. По достижении определенного числа дислокаций в скоплении и соответствующей величины напряжения в голове скопления на границе двух соседних зерен происходит микрорасслоение; в результате образуются межзеренные микротрещины — таким способом осуществляется релаксация возникающих концентраций напряжения. Количество накопившихся межзеренных микротрещин и микропор достигает такой величины, что можно инструментально зафиксировать остаточную деформацию образца — материал проявляет так называемую псевдопластичность [1, 2].

При нагружении мелкозернистого материала, содержащего ячеистую структуру, образование плоских скоплений, естественно, будет дополнительно затруднено: количество плоских скоплений и число дислокаций в каждом скоплении значительно уменьшатся. Значит, потребуются более высокие значения деформации и напряжения, необходимые для образования межзеренных микротрещин, т.е. должны увеличиться пластичность и прочность материала.

ла одновременно.

При повышении температуры нагружения дополнительная релаксация внутренних напряжений может происходить в этом материале в результате переползания краевых дислокаций в соседние плоскости, что осуществляется при температурах, обеспечивающих диффузионную подвижность атомов соединения [46]. В металлах такому состоянию соответствует температура в районе $0,4T_{пл}$. Для титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 температурой, аналогичной температуре плавления металла, является температура распада $T_{распада} = 2300^\circ C$, при которой происходит распад тройного соединения по перитектической реакции с образованием жидкого кремния и твердых кристаллов карбида титана TiC [1, 2]. Соответственно, гомологическая температура $0,4T_{распада} \approx 750^\circ C$. Следовательно, для этого материала имеется принципиальная возможность снизить температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное с $T_{хр} = 1000^\circ C$, по крайней мере, до $T_{хр} = 750^\circ C$. Некоторым подтверждением этому могут быть результаты, полученные на пористом материале: макропластическая деформация при одноосном сжатии начинает появляться в районе $T = 650^\circ C$ [19, 28].

Высокотемпературная термомеханическая обработка пористого материала, предназначенная для упрочнения при последующем нагружении, должна проводиться таким образом, чтобы плотность образовавшихся дислокаций была оптимальной. С одной стороны, достигнутая плотность дислокаций должна обеспечить необходимое упрочнение материала. С другой стороны, количество образующихся дислокаций не должно превышать такого уровня, при котором начинается их интенсивный «свал» в имеющиеся и образующиеся поры, т.е. чтобы не происходило значительного динамического разупрочнения.

Еще одним из возможных путей упрочнения титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 является его высокотемпературная химическая обработка отдельным (самостоятельным) химическим элементом, например, углеродом (графитом), кремнием в твердом или жидком виде, жидким алюминием [1, 2, 32]. Такой способ упрочнения обусловлен тем, что в результате химического взаимодействия Ti_3SiC_2 с отдельным элементом происходит частичный (или полный) распад этого соединения в поверхностных слоях материала с образованием более прочных карбида титана TiC или силикокарбида титана типа $Ti(C_xSi_y)$ [1, 2]. Следовательно, в случае пористых материалов при проникновении химических элементов вглубь материала и благодаря упрочнению поверхностных слоев пор можно ожидать упрочнения всего образца (или изделия) в целом.

Наконец, в работах [24, 26, 28, 29, 42] показана принципиальная возможность упрочнения спеченного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 в низко- и высокопористом состояниях путем естественного введения

частиц второй фазы TiC (образование *in-situ* композитов Ti_3SiC_2/TiC).

Достоинством такого *in-situ* композита является то, что образование карбида титана TiC является обязательным термодинамически обусловленным этапом формирования тройного соединения Ti_3SiC_2 в процессе реакционного спекания порошковой смеси [1, 2, 30]. Количество и размер частиц второй фазы TiC регулируются составом и соотношением исходных ингредиентов, а также режимом спекания. Повышение прочности композита Ti_3SiC_2/TiC происходит благодаря присутствию частиц высокопрочной фазы TiC в менее прочной матрице Ti_3SiC_2 . Наличие частиц TiC не приводит к значительному снижению высокотемпературной пластичности, т.к. они являются не только дополнительными концентраторами напряжения, но и эффективным препятствием для распространения микротрещин, возникающих при нагружении, они затрудняют достижение микротрещинами критического размера за счет дополнительного межфазного микрорасслоения.

Наличие частиц второй фазы TiC вносит свои особенности в процесс формирования структуры композита при термомеханической обработке, расширяет спектр возможных сочетаний требуемых значений прочностных и пластических характеристик. Установление закономерностей изменения структурного состояния таких композитов при нагружении позволит прогнозировать механическое поведение материала при наличии в нем других по составу и форме частиц.

Цель настоящей работы состоит в следующем. На примере одного из наиболее изученных тройных соединений нового класса материалов наноламинатов — титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 , изготовленного методом реакционного спекания порошковой смеси элементов и двойных соединений — выполнить системный анализ и обобщение изученных структурных и фазовых изменений, происходящих в этом материале при различных видах обработки. Выявить закономерности, особенности и механизмы деформации и разрушения. Установить влияние способов упрочнения на механические и служебные свойства. Обосновать физические основы возможности одновременного повышения характеристик низкотемпературной пластичности, высокотемпературной прочности и сопротивления разрушению. Обеспечить необходимую вероятность прогнозирования механического поведения материала в различных структурных состояниях и условиях нагружения.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Изготовление спеченного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2

Методом реакционного спекания порошковых смесей представляется возможным изготавливать одно- и двухфазные материалы на ос-

нове тройного соединения титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 с контролируемой величиной пористости и содержанием второй фазы [10–28]. В основе разработанной лабораторной технологии находятся использование порошков гидрида титана TiH_2 , карбида титана TiC , карбида кремния SiC , а также элемента Si в количестве, превышающем его содержание по отношению к стехиометрическому составу соединения в 1,1–1,6 раза. Спекание производится в вакууме при $T = 1250–1400^\circ C$ на протяжении 1–4 часов.

Роль гидрида титана TiH_2 определяется активизацией его взаимодействия с карбидом кремния SiC (или кремнием Si) с образованием силицида титана типа Ti_5Si_3 , последующее взаимодействие которого с карбидом титана TiC обеспечивает получение титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 .

В связи с тем, что процессы синтеза и консолидации титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 проходят с разной скоростью, представилась возможность регулировать объемное содержание фазы-соединения, т.е. пористость материала. Так, при температуре спекания $1250–1300^\circ C$ можно получить однофазный материал с различной пористостью. При температуре около $1400^\circ C$, когда идет интенсивная усадка, можно получить практически однофазный материал с теоретической плотностью. Так как при температурах выше $1300–1350^\circ C$ наблюдается значительное испарение кремния, потребовалось определенное превышение их содержания в исходной шихте по отношению к стехиометрическому составу тройного соединения.

Величина пористости изученного материала находилась в пределах 2–40% и контролировалась путем подбора состава шихты и режима спекания. Поры располагались по границам зерен в виде тонких прослоек. В случае пористости ниже 10–15% ($\theta < 10\%$) образовавшиеся зерна Ti_3SiC_2 размером 3–15 мкм имели форму неправильных многогранников; при пористости выше 20% зерна приобретали форму вытянутых пластин толщиной 2–3 мкм и размером (5–10)×(15–20) мкм. Содержание второй фазы TiC получали в пределах 5–40% об.

Спеченный материал с пористостью 2–4% рассматривался в качестве компактного; с пористостью 5–15% — низкопористый (с так называемой «закрытой» пористостью); с пористостью 20% и выше — высокопористый (с «открытой» пористостью).

2.2. Методы испытаний и исследований

При изучении механических свойств и структурного состояния этих материалов использованы следующие методы испытаний и исследований.

Величину пористости материала определяли методом гидростатического взвешивания.

Фазовый состав контролировали методом рентгеновского фазового анализа, который проводили путем прямого расчета интенсивности рефлексов фаз с определением отношения интенсивности анализируемых линий. При компьютерном анализе дифрактограмм использовали программу Powder Cell, которая обеспечивает использование метода Ритвельда.

Микроиндентирование проводили стандартным индентором Берковича, а также трехгранными алмазными пирамидами с углами заточки $45-85^\circ$. Температура — комнатная. Нагрузка в пределах $0-5$ Н. Автоматическая запись диаграмм нагружения (внедрения), выдержки и разгрузки. Метод использовали для определения твердости различных видов, модуля нормальной упругости, величины остаточной деформации, характеристик ползучести.

Макроиндентирование выполняли стандартным индентором Виккерса. Температура — $20-1200^\circ\text{C}$; среда — вакуум; нагрузка — 10 Н. Определяли кратковременную (1 мин.) и длительную ($1-60$ мин.) твердость, а также пластичность и характеристики ползучести.

Одноосное сжатие осуществляли при температурах $20-1300^\circ\text{C}$ в вакууме с автоматической записью диаграмм нагружения (деформации). Определяли характеристики прочности ($\sigma_{\text{ц}}, \sigma_{0,2}, \sigma_b, \sigma_{\text{разр.}}$) и пластичности ($\epsilon_{\text{равн.}}, \epsilon_{\text{общ.}}$).

Трехточечный изгиб проводили при температурах $20-1300^\circ\text{C}$ в вакууме. Использовали для определения трещиностойкости материала на образцах с надрезом.

Метод просвечивающей электронной микроскопии использовали для анализа дислокационной структуры материала, которая образовалась после высокотемпературного сжатия.

Метод растровой электронной микроскопии использовали для анализа зеренной структуры на поверхности разрушения материала после спекания, а также для анализа характера разрушения после микро- и макроиндентирования при комнатной температуре и после одноосного сжатия в интервале температур $20-1200^\circ\text{C}$.

Методом перестройки диаграмм сжатия в координатах $S-e$ (истинные напряжение и деформация) анализировали процессы деформационного упрочнения и разупрочнения материала при высоких температурах.

Методом построения диаграммы структурных состояний анализировали изменение типов структуры и температурные интервалы их существования при высокотемпературной деформации.

Методом термоактивационного анализа температурных зависимостей предела пропорциональности (при сжатии) и твердости (при индентировании) определяли механизмы деформации и температурные области их проявления в интервале температур $600-1300^\circ\text{C}$.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Влияние особенностей строения кристаллической решетки титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 на механические свойства

Как уже упоминалось, в гексагональной кристаллической решетке титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 каждые три плотноупакованных слоя атомов титана чередуются с одним слоем атомов кремния, а атомы углерода занимают октаэдрические поры между атомами титана (рис. 1) [1, 2].

Выполненный в настоящей работе анализ известных данных, относящихся к строению слоистой решетки этого соединения, показал, что можно выделить ее четыре особенности, которые способны оказывать влияние на механические свойства данного материала.

- Повышенное значение отношения осей c/a : оно составляет $c/a = 5,76$. Это приводит к тому, что в этом материале дислокации способны перемещаться только в базисных плоскостях даже при высоких температурах. Материал имеет сильно выраженную анизотропию механических характеристик и их повышенную чувствительность к скорости нагружения.
- Присутствие слоев атомов элемента Si в кристаллической решетке приводит к увеличению расстояний между атомами (по сравнению с теми, которые имеют «чистые» элементы или их двойные соединения); причем, этот эффект имеет место как внутри слоя, так и с соседними слоями атомов титана. В результате энергия связи между слоями разнородных атомов становится значительно ниже по сравнению с таковой между слоями атомов титана.
- Наличие «металлической» компоненты сил связи между атомами обуславливает возможность образования и перемещения дислокаций в материале даже при комнатной температуре, т.е. контролирует его характеристики пластичности. Ti_3SiC_2 имеет также ионный и ковалентный типы сил связи между атомами.
- Состав соединения. Анализ диаграмм состояния тройных и соответствующих двойных систем [47–49] показал, что температура начала распада соединения-наноламината происходит по перитектической реакции (т.е. с образованием жидкой фазы) и контролируется температурой плавления элемента А. Так, распад Ti_3SiC_2 начинается при $T_{\text{распада}} = 2300^\circ\text{C}$ с образованием жидкого кремния и кристаллов карбида титана TiC [1, 2] (температура плавления «чистого» кремния составляет 1400°C , карбида титана TiC — 3060°C). В связи с этим для Ti_3SiC_2 гомологическая температура представляет собой отношение его температуры в твердом состоянии к температуре распада 2300°C . Например, $20^\circ\text{C} = 0,11T_{\text{распада}}$, $1000^\circ\text{C} = 0,49T_{\text{распада}}$, $1100^\circ\text{C} = 0,53T_{\text{распада}}$, $1200^\circ\text{C} = 0,57T_{\text{распада}}$.

$$1300^\circ\text{C} = 0,61T_{\text{распада}}$$

3.2. Структурные изменения и механизмы деформации и разрушения однофазного компактного Ti_3SiC_2 при нагружении

3.2.1. Инденитрование

Изучение поведения титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 в процессе микроинденитрования (нагрузка в пределах до $P = 1$ Н) при комнатной температуре с автоматической записью диаграмм нагружения, выдержки и разгрузки, а также исследование микроструктуры вокруг отпечатков методом РЭМ позволило установить ряд закономерностей, в которых проявились особенности кристаллической структуры этого материала [20, 21, 24–27].

В частности, на кривых нагружения $P-h$ (нагрузка-глубина внедрения) наблюдаются площадки внедрения – локальное увеличение глубины внедрения индентора при постоянной нагрузке (рис. 2). Установлено, что они являются отражением микроразрушения материала под индентором как ответная реакция на значительную сосредоточенную нагрузку (рис. 2).

Анализ микроструктуры вокруг отпечатков микро- и макротвердости показал, что зоны разрушения представляют собой нагромождения «камневидных» зерен различных формы и размеров, соприкасающихся между собой (рис. 2, рис. 3). Вокруг отпечатков не обнаружено ни микротрещин, ни участков скола.

Абсолютные значения площади наблюдаемых зон разрушения повышаются с увеличением нагрузки и уменьшаются с увеличением пористости, вплоть до полного исчезновения.

Особенности механизма разрушения титанокремнистого карбида состоят в том, что, во-первых, образованию микротрещин предшествует микропластическая деформация; во-вторых, собственно образование микротрещин происходит по механизму микрорасслоения (межзеренного и внутривзеренного) с последующим образованием микропор; в-третьих, их дальнейшее распространение очень затруднено [1]. Эти факторы приводят к значительному увеличению числа мест с таким характером разрушения, т.е. к заметному накоплению необратимой деформации (псевдопластическая деформация).

Величиной, которая характеризует пластичность (или псевдопластичность) титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 , может быть принята определяемая при микроинденитровании относительная работа λ_p , которая рассеивается при деформации, т.е. затрачена на совершение псевдопластической деформации $\lambda_p = A_p/A$ (A — полная работа, A_p — работа, затраченная на совершение остаточной деформации; рис. 2). Она является объективной количественной характеристикой, которая определяет потенциальную способность мате-

риала к диссипации энергии при нагружении: чем выше ее значение, тем больше его склонность к остаточной деформации.

По этому свойству титанокремнистый карбид Ti_3SiC_2 занимает

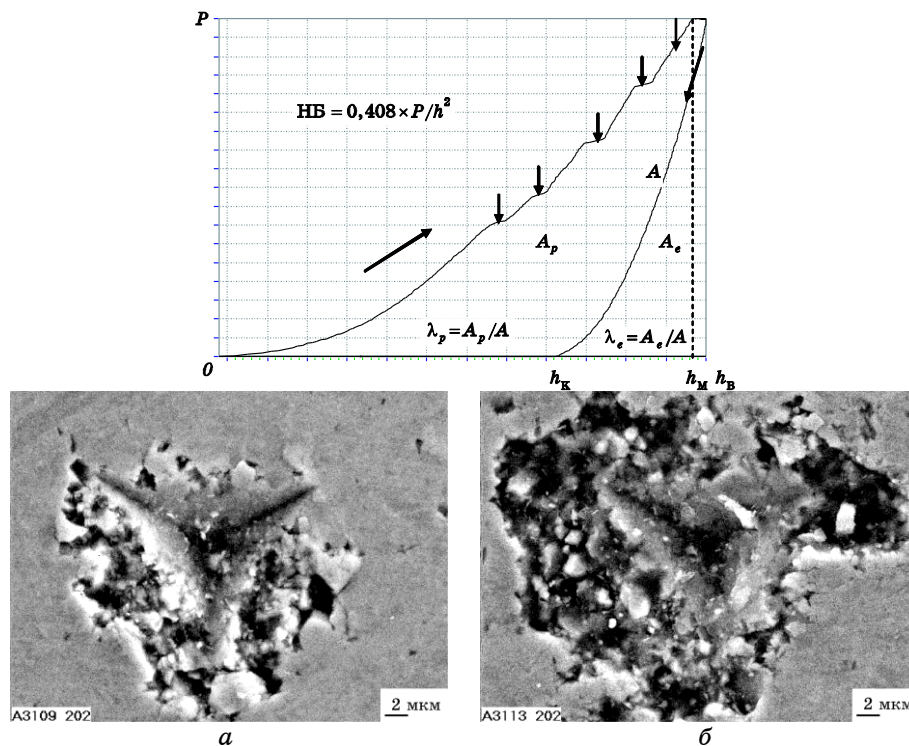


Рис. 2. Диаграммы микроиндентирования $P-h$ (нагрузка–глубина внедрения) титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 : динамического нагружения (стрелками показаны площадки, которые соответствуют актам микроразрушения под индентором); статического нагружения (выдержка при постоянной нагрузке, достигнутая в процессе динамического нагружения); разгрузки. h_M — максимальная глубина внедрения индентора, достигнутая в процессе динамического нагружения; h_B — глубина внедрения, достигнутая после последующей статического нагружения (величина, равная $\Delta h = h_B - h_M$, является глубиной внедрения, полученной непосредственно в процессе статического нагружения); h_K — глубина отпечатка в материале, который остался после полной разгрузки. A — полная работа, выполненная при микроиндентировании материала; A_p — работа, израсходованная на осуществление пластической (или псевдопластической) деформации; A_e — работа, израсходованная на осуществление упругой деформации; λ_p — относительная работа пластической (псевдопластической) деформации; λ_e — работа упругой деформации; HB — микротвердость. Разрушение титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 вокруг отпечатков при индентировании с разными скоростями динамического нагружения (V_p) до нагрузки 4 Н: а) $V_p = 0,4$ Н/с, б) $V_p = 0,8$ Н/с.

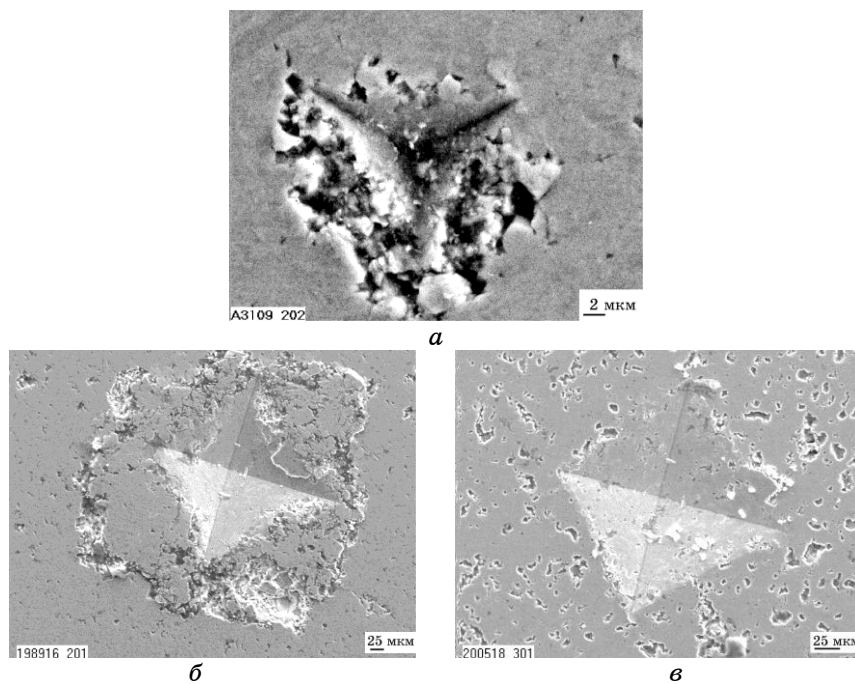


Рис. 3. Разрушение однофазного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 вокруг отпечатков при индентировании при комнатной температуре: *a* — динамическое микроиндентирование компактного Ti_3SiC_2 со скоростью 0,4 Н/с до нагрузки 4 Н; макроиндентирование при $P = 150$ Н: *б* — компактного Ti_3SiC_2 , *в* — пористого Ti_3SiC_2 ($\theta = 8\%$).

промежуточное положение между металлическими (пластичными) и керамическими (хрупкими) материалами — значения величины λ_p располагаются в следующей последовательности: Ti, Fe, Cr — 0,9; сплав на основе титана Ti–Si–V — 0,75; Ti_3SiC_2 — 0,74; Ti_3SiC_2 –60 TiC — 0,71; стекло оптическое — 0,57; Si — 0,56; Al_2O_3 — 0,53; SiC — 0,51; TiC — 0,35 (рис. 4).

Для описания процесса ползучести титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 при индентировании в условиях статического нагружения (т.е. при постоянной нагрузке P) в интервале температур от комнатной до 1200°C могут быть использованы следующие характеристики: глубина внедрения индентора h_c (ползучесть материала), скорость внедрения V_{hc} (скорость ползучести), показатель скорости снижения твердости m (величина, характеризующая интенсивность релаксации напряжений при ползучести) (рис. 5, рис. 6).

Установлены эмпирические соотношения, описывающие кинетические кривые ползучести $h_c(t)$, скорости ползучести $V_{hc}(t)$, а также снижения твердости при ползучести $H_c(t)$ [25]:

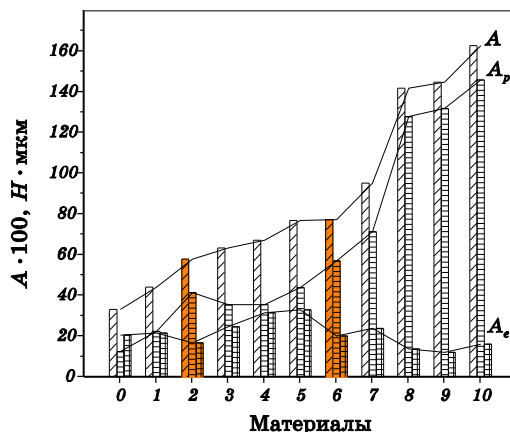


Рис. 4. Работа, выполненная при динамическом микроиндентировании ($P=0,9$ Н) разных материалов: 0 — TiC; 1 — SiC; 2 — двухфазный компактный материал 40 Ti_3SiC_2 –60 TiC (% об.); 3 — Si монокристаллический (111); 4 — Al_2O_3 монокристаллический (0001); 5 — стекло оптическое; 6 — однофазный компактный титанокремнистый карбид Ti_3SiC_2 ; 7 — сплав Ti–Si–V; 8 — Cr йодидный; 9 — α -Fe; 10 — Ti йодидный. A — полная работа, A_e — работа упругой деформации, A_p — работа пластической (псевдопластической) деформации.

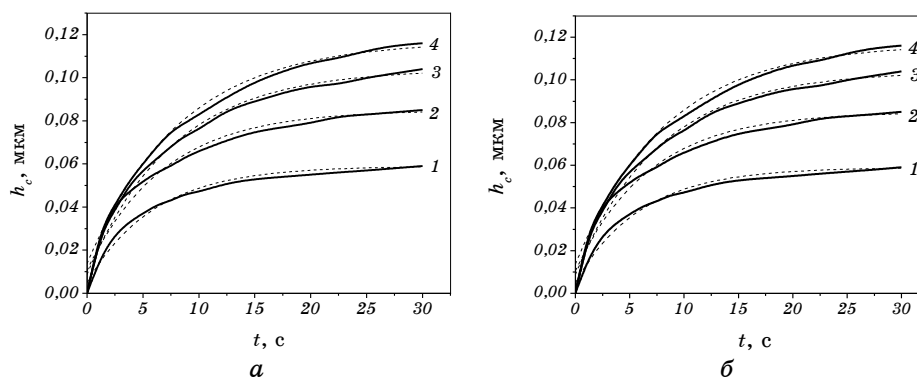


Рис. 5. Ползучесть компактного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 при индентировании: а) — первичные кривые ползучести, полученные после динамического нагружения при $T=20^\circ C$ со скоростью $V_p=0,1$ Н/с и последующей выдержки в течение 30 секунд при различных нагрузках (P , Н): 1 — 0,5, 2 — 0,9, 3 — 2, 4 — 4 (пунктирными линиями нанесены расчетные кривые, полученные по уравнению (1)); б) — скорость ползучести (V_{hc}) в зависимости от времени выдержки под нагрузкой 4 Н для различных скоростей динамического нагружения (V_p , Н/с): 1 — 0,06, 2 — 0,1, 3 — 0,2, 4 — 0,5 (кривые построены по уравнению ползучести (1)).

$$h_c = h_{max}\{1 - \exp(-t/t_1)\}; \quad V_{hc} = (h_{max}/t_1)\exp(-t/t_1);$$

$$H_c = H_{min} + \Delta H \exp(-t/t_1); \quad H_c = at^{-m}. \quad (1)$$

Кривые ползучести, полученные при микроиндентировании (рис. 5) при комнатной температуре и высокотемпературном макроиндентировании (рис. 6) материала, по своему виду аналогичны определенным участкам кривых ползучести при растяжении под

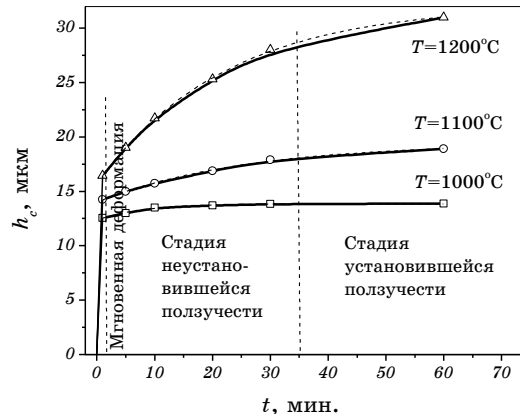


Рис. 6. Первичные кривые высокотемпературной ползучести компактного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 при макроиндентировании ($P = 10$ Н) при разных температурах. Пунктирными линиями нанесены расчетные кривые, полученные по уравнению ползучести (1).

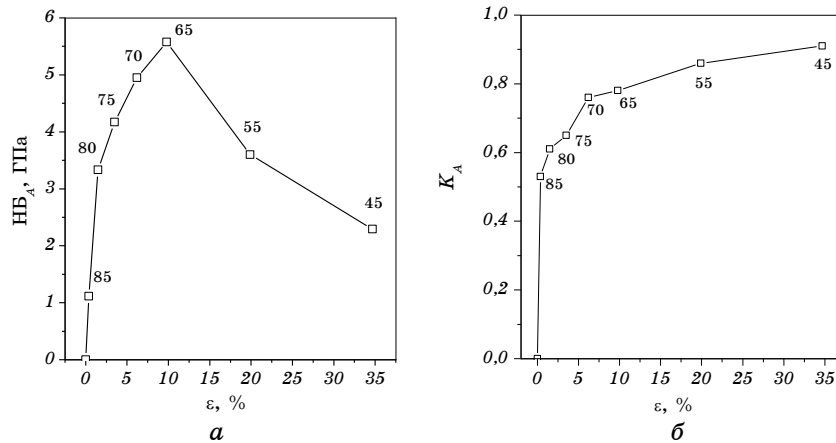


Рис. 7. Зависимость твердости H_{B_A} и пластичности K_A Ti_3SiC_2 от общей деформации ϵ под индентором — кривая деформационного упрочнения при индентировании ($T = 20^\circ C$, $P = 1$ Н). Числа у точек — углы заточки индентора.

постоянным напряжением: обратимой ползучести, низкотемпературной и высокотемпературной видов ползучести на неустановившейся и установившейся стадиях.

Методом микроиндентирования инденторами с разными углами заточки α построена кривая деформационного упрочнения (зависимость твердости НВ от общей деформации под индентором ε) титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 при комнатной температуре (рис. 7). Анализировали ее поведение в пределах от $\varepsilon = 0,38\%$ ($\alpha = 85^\circ$) до $\varepsilon = 34,7\%$ ($\alpha = 45^\circ$) [27].

В отличие от подобных кривых деформационного упрочнения других материалов (например, металлических), для которых имеет место непрерывное повышение твердости с увеличением деформации, эта зависимость для Ti_3SiC_2 имеет максимум в районе $\varepsilon = 10\%$. Снижение твердости при деформации выше 10% связано с дополнительным увеличением глубины внедрения за счет проявления эффекта разрушения материала под инденторами с углами заточки 65° и ниже (это проявляется в присутствии площадок внедрения на диаграммах индентирования).

3.2.2. Сжатие

По результатам механических испытаний на одноосное сжатие установлено, что компактный ($\theta = 3-5\%$) однофазный титанокремнистый карбид Ti_3SiC_2 при нагружении в интервале температур 20–1300°C проходит через две критические температуры, которые характеризуются величиной остаточной деформации (рис. 8, рис. 9) [19, 28]. По достижении первой критической температуры $T_1 \approx 1050^\circ\text{C}$ происходит переход от хрупкого разрушения к инструментально измеряемой остаточной деформации, которая при повышении температуры до 1150°C находится на уровне значений $\varepsilon = 5-7\%$. По достижении второй критической температуры $T_2 \approx 1200^\circ\text{C}$ материал претерпевает динамическое разупрочнение, в результате чего его остаточная деформация может достигать значений $\varepsilon = 50-70\%$. Соответственно, материал при повышении температуры нагружения проходит через три состояния: хрупкое ($T < 1050^\circ\text{C}$), хрупкопластичное ($T = 1050-1150^\circ\text{C}$) и повышено пластичное ($T > 1150^\circ\text{C}$).

3.2.3. Схема протекания структурных изменений и механизмов деформации, упрочнения и разрушения

В данном разделе рассматривается поведение компактного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 в процессе непрерывного нагружения в интервале температур 20–1300°C.

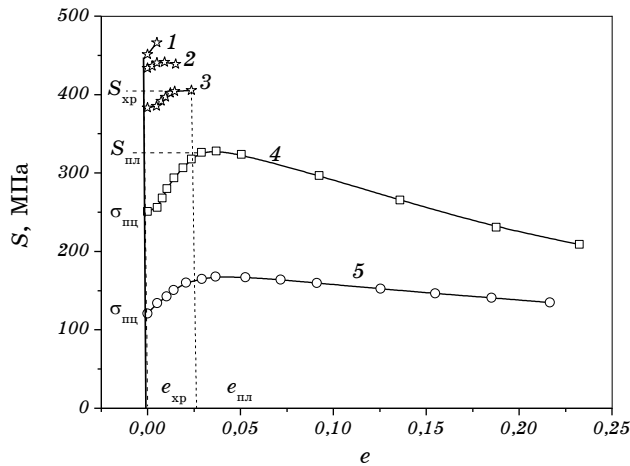


Рис. 8. Диаграммы деформации спеченного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 при одноосном сжатии ($\dot{\epsilon} = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$), ограниченные областью равномерной деформации, при разных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 1050, 2 — 1100, 3 — 1150, 4 — 1200, 5 — 1300. S — истинное напряжение, e — истинная деформация; $\sigma_{\text{пл}}$ — предел пропорциональности; S_{xp} и e_{xp} — напряжение и деформация хрупкого разрушения; $S_{\text{пл}}$ и $e_{\text{пл}}$ — напряжение и деформация перехода к динамическому деформационному разупрочнению (повышенной пластичности).

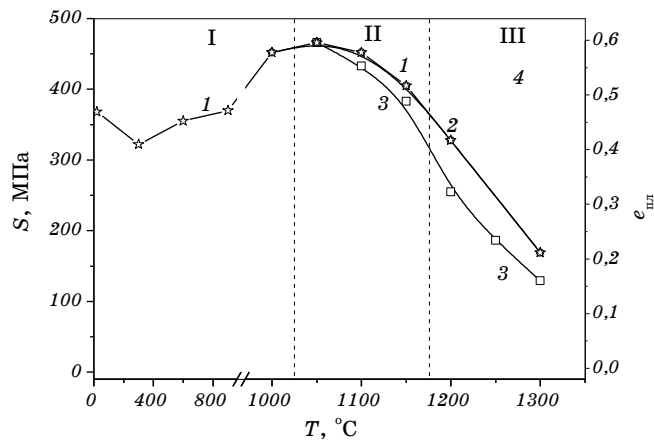


Рис. 9. Температурные зависимости характеристик прочности (1 — S_{xp} , 2 — $S_{\text{пл}}$, 3 — $\sigma_{\text{пл}}$) и пластичности (4 — $e_{\text{пл}}$). I — температурно-деформационно-силовая область нагружения, в которой материал разрушается в отсутствие макропластической деформации (область ХР); II — хрупкое разрушение происходит при незначительной пластической деформации (область ПХР); III — по достижении незначительной пластической деформации материал претерпевает динамическое деформационное разупрочнение — приобретает повышенную пластичность (область ПП).

В этом материале одновременно действуют два типа механизмов релаксации внутренних напряжений: первый — зернограничный — образование и распространение межзеренных микротрещин (в меньшей степени — внутризеренных); второй — внутризеренный — термоактивируемые механизмы (дислокационные и диффузионные), действующие внутри зерен.

Зернограничный механизм снижения напряжений при нагружении реализуется путем микрорасслоения поверхностных слоев зерен. Появление значительного количества межзеренных микротрещин и микропор в материале способствует снижению напряжения течения не столько за счет увеличения объема образца (т.е. «расчетного» эффекта), сколько за счет выхода дислокаций на поверхности микропор и снижения таким способом скорости нарастания плотности дислокаций, т.е. уровня внутренних напряжений в материале. Кроме того, наличие таких микропор уменьшает силу связи между зернами, что может при определенных условиях привести к их взаимному проскальзыванию и провороту. Такой механизм релаксации внутренних напряжений действует на протяжении всего изученного интервала температур. Образование внутризеренных микротрещин проявляется в меньшей степени (для этого требуются большие деформации, которые реализуются только при высоких температурах). Появление внутризеренных трещин может приводить к разделению зерен на части, т.е. к измельчению структуры (рис. 10).

При деформации компактного Ti_3SiC_2 в интервале температур 20–1050°C образующиеся в большом количестве микротрещины и микропоры, хотя и обеспечивают небольшую остаточную микродеформацию (псевдопластичность), но все же приводят к хрупкому разрушению материала, — макропластическая деформация отсутствует (рис. 8, рис. 9). Здесь действуют два механизма релаксации напряжений: скольжение дислокаций в базисных плоскостях и межзеренное микрорасслоение, причем, определяющим является последний механизм. Напряжение разрушения может достигать значения 470 МПа.

При температуре ~1050°C (первая критическая температура) появляется макропластическая деформация, что позволяет фиксировать предел пропорциональности $\sigma_{\text{пц}}$ (рис. 8, рис. 9). В связи с этим, начиная с этой температуры, представляется возможным идентифицировать механизмы протекания деформации, которые контролируются термической активацией перемещения дефектов кристаллической структуры. Для изучения этого процесса использовали метод термоактивационного анализа температурной зависимости предела пропорциональности $\sigma_{\text{пц}}$.

Энергия активации в интервале температур 1050–1150°C ($(0,51-0,55)T_{\text{распада}}$) составляет $U = 1,13$ эВ [19], значение которой соответствует диффузионно-дислокационному механизму протекания пластической деформации [46, 50]. В этом случае на краевых дислокациях,

которые в данном материале сосредоточены преимущественно в плоских скоплениях, в результате термически активированной миграции вакансий образуются ступеньки (пороги), которые затем перемещаются вдоль линии дислокации по дислокационному механизму, — происходит переползание дислокаций в соседние плоскости с образованием дислокационной ячеистой структуры (рис. 8–10).

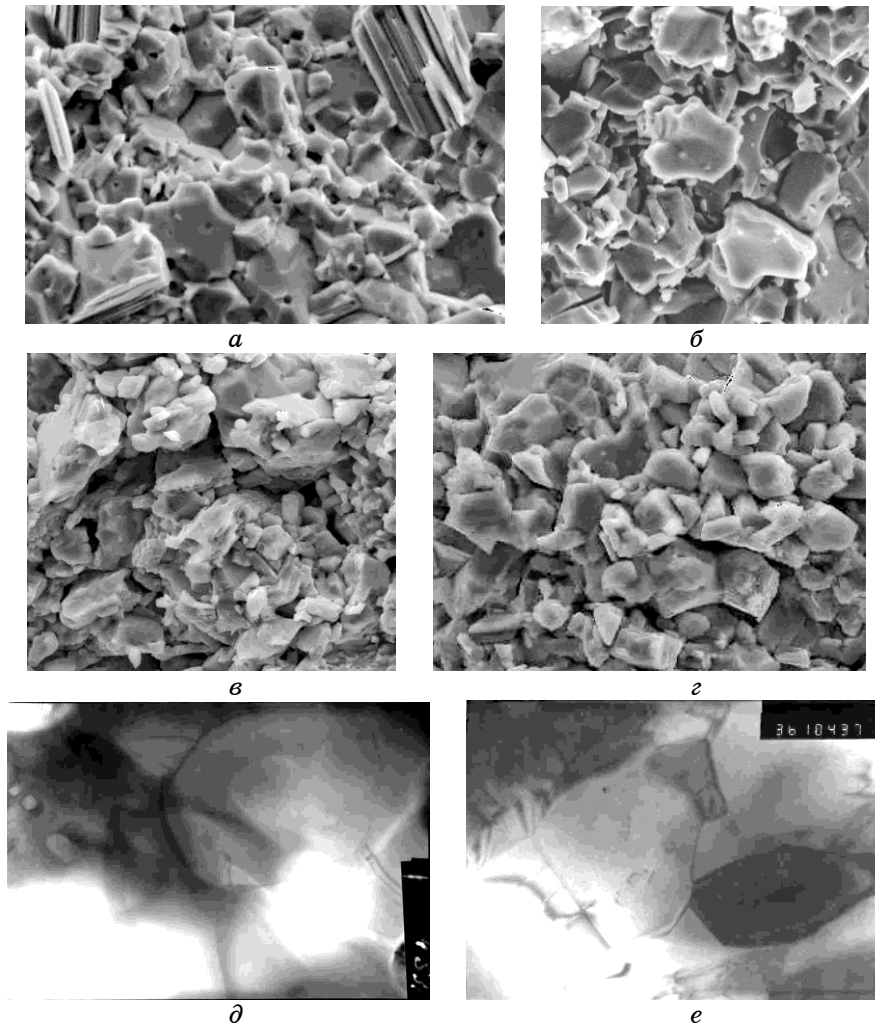


Рис. 10. Поверхность разрушения спеченного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 после деформации при одноосном сжатии: а) $T = 300^\circ C$, $\varepsilon = 0\%$; б) $1150^\circ C$, 7% ; в) $1200^\circ C$, 25% ; г) $1300^\circ C$, 20% . Дислокационная ячеистая структура, которая образовалась после высокотемпературной деформации при сжатии: д) $T = 1200^\circ C$, $\varepsilon = 25\%$; е) $1300^\circ C$, 50% .

Таким образом, в дополнение к межзеренному механизму релаксации напряжений определенный вклад в общую остаточную деформацию материала вносят и внутризеренные термоактивируемые механизмы пластической деформации. Однако образовавшаяся в таких условиях дислокационная ячеистая структура еще не может обеспечить достаточной пластичности, и материал разрушается при небольшой деформации — $\epsilon \leq 0,03$. Значения напряжения находятся в пределах 380–460 МПа (рис. 8, рис. 9).

В интервале температур 1150–1300°C ($(0,55-0,61)T_{\text{распада}}$) энергия активации составляет $U = 4,1$ эВ. Здесь переход (переползание) краевых дислокаций в соседние плоскости происходит путем миграции вакансий, которые образовались вдоль всей линии дислокации в местах пересечения с другими краевыми дислокациями, а также вследствие диффузии атомов элементов соединения, — осуществляется диффузионный механизм пластической деформации [46]. Контролирующим фактором становится вакансионный механизм диффузии элементов вдоль линии дислокации, требующий повышенной затраты тепловой энергии.

В результате в образующейся дислокационной ячеистой структуре (а именно, в границах ячеек) получают возможность активизироваться процессы аннигиляции дислокаций противоположного знака (протекает высокотемпературный динамический возврат — динамическая полигонизация [44–46]). При этом скорость аннигиляции дислокаций может достигнуть такой величины, которая приведет не только к значительному уменьшению скорости нарастания плотности дислокаций, но и к превышению скорости образования новых, — произойдет снижение интегральной плотности дислокаций, т.е. динамическое деформационное разупрочнение материала. В структурном аспекте эти процессы приводят к формированию сильноразориентированной полигональной ячеистой структуры, в силовом — к снижению действующего напряжения течения, в деформационном — к резкому повышению пластичности: материал переходит в новое качественное состояние.

При температуре нагружения 1150°C ($0,55T_{\text{распада}}$) разрушение образца (разделение на части) происходит при деформации порядка 3% (рис. 8, рис. 9). При этом фрактографические исследования показали наличие большого количества межзеренных микротрещин и микропор при сохранении размера зерна на уровне исходного (рис. 10). Это означает, что в этих условиях нагружения, во-первых, преобладающим механизмом релаксации напряжений является образование межзеренных микротрещин. Во-вторых, достигнутый уровень действующих напряжений 400 МПа оказывается достаточным для образования и продвижения трещины критического размера, которая приводит к хрупкому разрушению материала.

При температуре выше 1150°C (вторая критическая температура)

происходит резкое возрастание общей остаточной деформации материала (рис. 8, рис. 9). По-видимому, концентрация напряжений в вершинах непрерывно образующихся межзеренных микротрещин, которая при температурах $1150^\circ C$ и ниже приводила к образованию трещин критического размера и последующему разрушению образца, в этом температурном интервале частично реализуется (расходуется) на обеспечение интенсивно проходящего внутри зерен процесса релаксации напряжений по диффузионным механизмам пластической деформации. В результате материал по достижении «критической» деформации 3–4% не разрушается, а продолжает деформироваться, проявляя повышенную пластичность (рис. 8, рис. 9). После деформации при $1200^\circ C$ на 25% наблюдается (как и при $1150^\circ C$ на 3%) значительное количество межзеренных микротрещин и микропор, однако заметно увеличивается количество мелких зерен (рис. 10). Максимальное достигаемое напряжение при $1200^\circ C$ снижается до 330 МПа (рис. 8, рис. 9).

Таким образом, при $1200^\circ C$ релаксация напряжений в материале происходит за счет одновременно действующих межзеренного и внутриверенного образования микротрещин, а также термоактивируемых механизмов деформации в объеме зерен. Резкое возрастание пластичности материала, вероятнее всего, обусловлено значительно возросшим вкладом термоактивируемых механизмов пластической деформации внутри зерен.

Последующее значительное снижение напряжения течения и дальнейшее увеличение пластичности при повышении температуры деформации до $1300^\circ C$ ($0,61T_{\text{распада}}$) (рис. 8, рис. 9) можно объяснить интенсификацией действующих механизмов, а также вступлением в действие дополнительного механизма деформации — проскальзывание по границам измельченных зерен (например, после деформации при $T = 1300^\circ C$ и $\varepsilon = 20\%$ исходные зерна размером 5–15 мкм практически исчезают, остаются зерна размером 2–3 мкм).

Измельчение зеренной структуры титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 после высокотемпературной пластической деформации обеспечивает значительное повышение его прочностных характеристик при последующем нагружении (рис. 11).

3.3. Влияние пористости и содержания *in-situ* карбида титана TiC на характеристики пластичности, прочности и разрушения

3.3.1. Инденитрование

Материал с пористостью ниже 10% имеет характер температурной зависимости твердости в интервале температур $T = 20–1200^\circ C$, аналогичный компактному. При этом увеличение пористости приводит к снижению не только абсолютного значения твердости, но и тем-

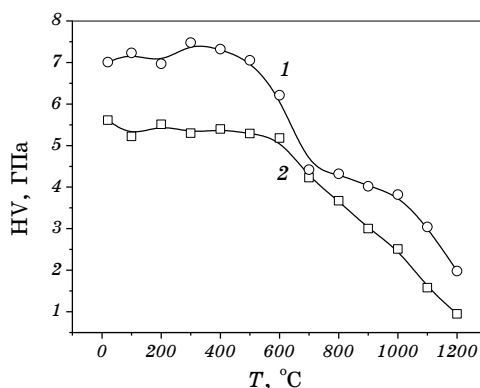


Рис. 11. Влияние размера зерна компактного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 на температурную зависимость твердости HV: 1) $d = 2\text{--}5$ мкм, 2) $d = 5\text{--}15$ мкм.

пературы начала ее резкого спада. Последний факт является отражением снижения температуры хрупкопластичного перехода данного материала. Высокопористый материал имеет плавный ход температурной зависимости на протяжении всего температурного интервала (рис. 12) [10–24].

Так же четко проявляется влияние пористости и на характеристику пластичности при индентировании — величину δ_H (рис. 12) [22–24], которая определена по методу [51]. При низких и средних температурах влияние пористости при индентировании на пластичность является существенным — происходит ее резкое увеличение, в то время как при высоких (особенно при 1100–1200°C) оно незначительное.

Изучение влияния совокупного наличия пор и частиц карбида титана TiC в титанокремнистом карбиде Ti_3SiC_2 показало (рис. 12), что в пористом *in-situ* композите $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ при содержании TiC в количестве меньше 20% (об.) решающим фактором, определяющим абсолютные значения твердости и характер ее температурной зависимости, является пористость: ее увеличение приводит к снижению уровня твердости, особенно при низких и средних температурах. При содержании карбида титана TiC в количестве 30% (об.) и при наличии открытой пористости $\theta = 24\%$ такой материал имеет уровень и ход температурной зависимости твердости, одинаковый с малопористым материалом [24, 28].

Ползучесть при макроиндентировании титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 возрастает с увеличением пористости и повышением температуры (рис. 13). Причем, если при изменении пористости в пределах до 30% ползучесть возрастает практически по линейному закону, то при пористости выше 30% ползучесть возрастает резко и тем в большей степени, чем выше температура [25, 26, 28].

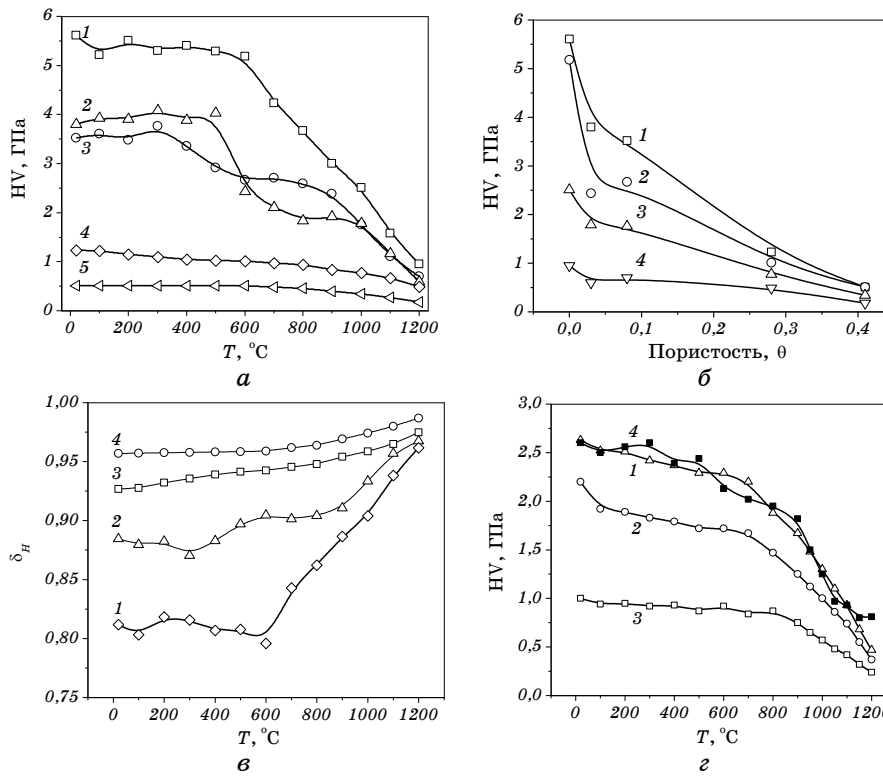


Рис. 12. Зависимость кратковременной твердости ($P=10$ Н, $t=1$ мин.) титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 от температуры при разной пористости (*а*: 1 — $\theta=3\%$, 2 — 5%, 3 — 8%, 4 — 28%, 5 — 41%) и от пористости при разных температурах (*б*: 1 — $T=20^\circ C$, 2 — 600°C, 3 — 1000°C, 4 — 1200°C); *в* — температурная зависимость характеристики пластичности при индентировании δ_H Ti_3SiC_2 с разной пористостью θ (%): 1 — 3, 2 — 8, 3 — 28, 4 — 41; *г* — температурная зависимость твердости Ti_3SiC_2 с различными сочетаниями пористости θ (%) и содержания TiC (%): 1 — 4 и 12, 2 — 13 и 15, 3 — 31 и 10, 4 — 24 и 30.

Ползучесть и скорость ползучести композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC значительно ниже по сравнению с титанокремнистым карбидом Ti_3SiC_2 (рис. 13). Причем, при повышении температуры это различие возрастает. Композиционные материалы имеют также более высокий уровень твердости и меньшее ее падение при длительной выдержке под нагрузкой, т.е. более жаропрочны.

3.3.2. Сжатие

Изучение влияния пористости и содержания карбида титана TiC на механические свойства Ti_3SiC_2 при сжатии в интервале температур

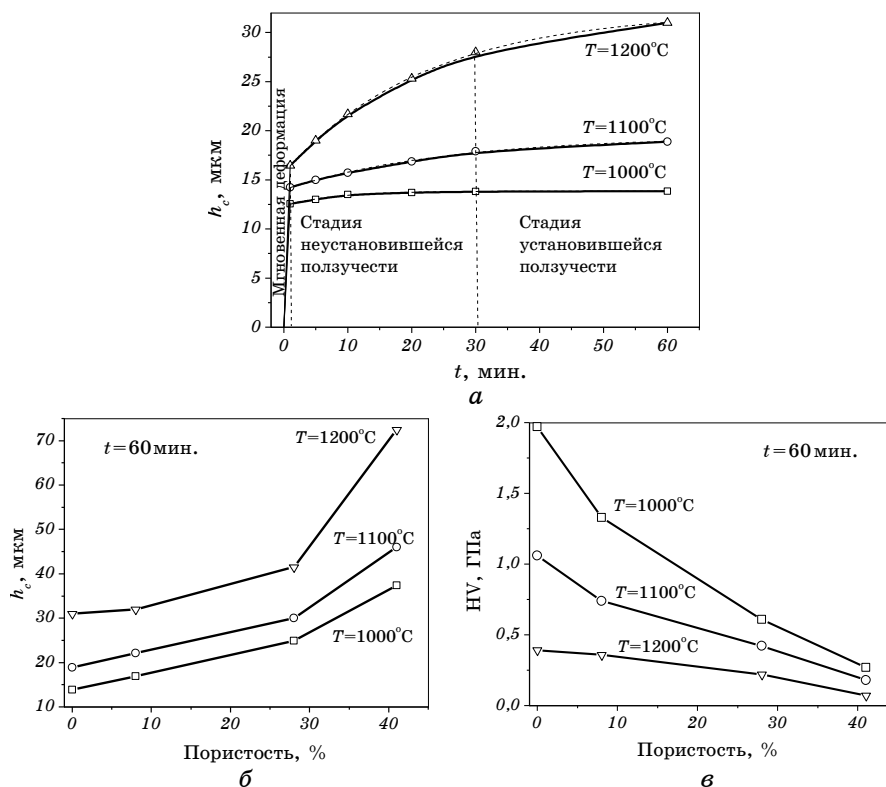


Рис. 13. Первичные кривые высокотемпературной ползучести компактного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 при макроиндентировании ($P = 10$ Н) при разных температурах (а). Пунктирными линиями нанесены расчетные кривые, полученные по уравнению ползучести (1). Влияние пористости Ti_3SiC_2 на ползучесть h_c (б) и твердость HV (в) при макроиндентировании после высокотемпературной выдержки на протяжении 60 минут.

20–1300°C показало, что три состояния материала (хрупкое, хрупкопластичное, повышено пластичное) сохраняются, однако, критические температуры перехода к каждому последующему состоянию смещаются (рис. 14) [19, 26, 28].

Наличие пористости ниже 10% (так называемая «закрытая» пористость) приводит к незначительному снижению прочности и незначительному повышению пластичности при температуре выше 1100°C (рис. 14). Снижение критических температур перехода, при которых появляется остаточная деформация (T_1) и проявляется повышенная пластичность (T_2) также незначительны. В случае наличия пор в количестве выше 20% («открытая» пористость) имеет место резкое снижение прочности и существенное увеличение пластичности; критическая температура T_1 снижается до 700–800°C, а

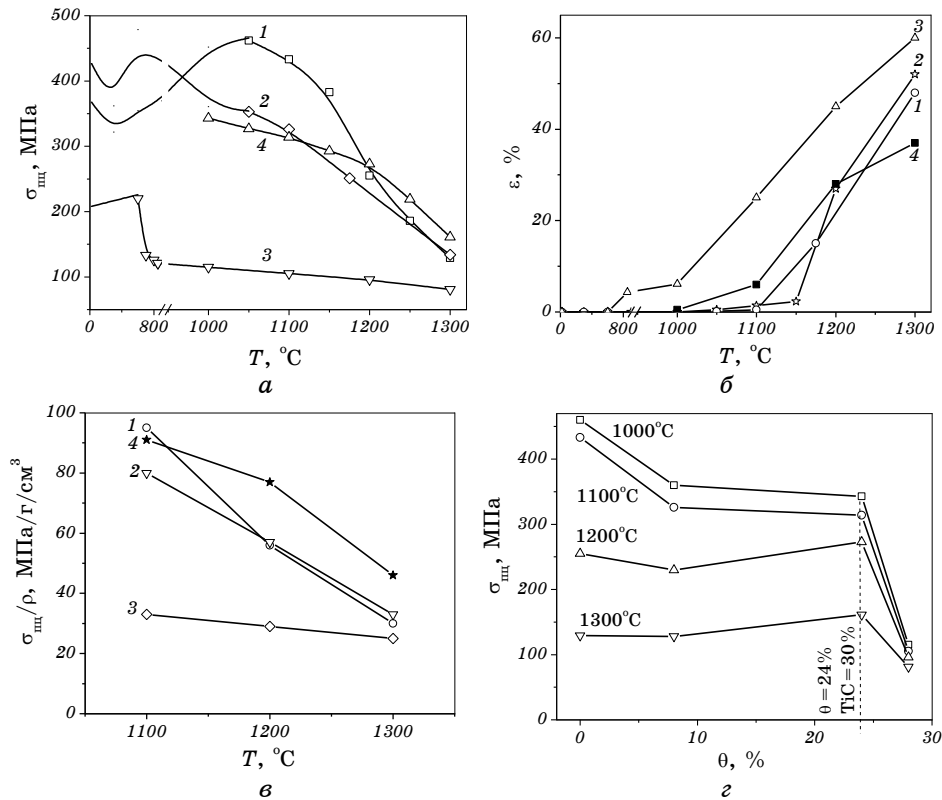


Рис. 14. Температурные зависимости прочности $\sigma_{\text{пл}}$ (а), пластичности ϵ (б) и удельной прочности $\sigma_{\text{пл}}/\rho$ (в) при одноосном сжатии титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 с различной пористостью θ (%): 1 — 3, 2 — 8, 3 — 28, а также *in-situ* композита 70 Ti_3SiC_2 /30 TiC (4 — $\theta = 24\%$); г — зависимость прочности $\sigma_{\text{пл}}$ от пористости θ при высоких температурах.

T_2 — до $1000^{\circ}C$.

Присутствие карбида титана TiC в количестве 30 об.% в композите с открытой пористостью приводит к превышению пластичности при температуре выше $1000^{\circ}C$ и превышению прочности при температуре выше $1200^{\circ}C$ по сравнению с компактным материалом (рис. 14).

Значения высокотемпературной удельной прочности ($\sigma_{\text{пл}}/\rho$) спеченного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 с различной пористостью отличаются друг от друга в меньшей степени, чем значение прочности ($\sigma_{\text{пл}}$). При этом высокотемпературная удельная прочность ($\sigma_{\text{пл}}/\rho$) пористого композита 70 Ti_3SiC_2 /30 TiC ($\theta = 24\%$) значительно превышает таковую однофазного материала, как в пористом, так и в компактном состояниях (рис. 14).

Высокотемпературная деформация пористого материала на ве-

личину $\varepsilon = 4-8\%$ может значительно повысить его высокотемпературную прочность σ_5 , вплоть до превышения ее значений в сравнении с компактным материалом (рис. 15) [28]. Относительная величина эффекта повышения прочности растет с увеличением пористости. Особенно значительно эффект высокотемпературного деформационного упрочнения проявляется на увеличении удельной прочности ($\sigma_{\text{пл}}/\rho$) при высоких температурах. Удельная прочность *in-situ* композита $70 \text{ Ti}_3\text{SiC}_2/30 \text{ TiC}$ ($\theta = 24\%$) значительно превышает таковую для компактного материала при высоких температурах (рис. 15).

Пористость и содержание карбида TiC в титанокремнистом карбиде Ti_3SiC_2 оказывают заметное влияние на трещиностойкость материала. Открытая пористость ($\theta = 30-40\%$) способствует разрушению материала — значения трещиностойкости при низких, сред-

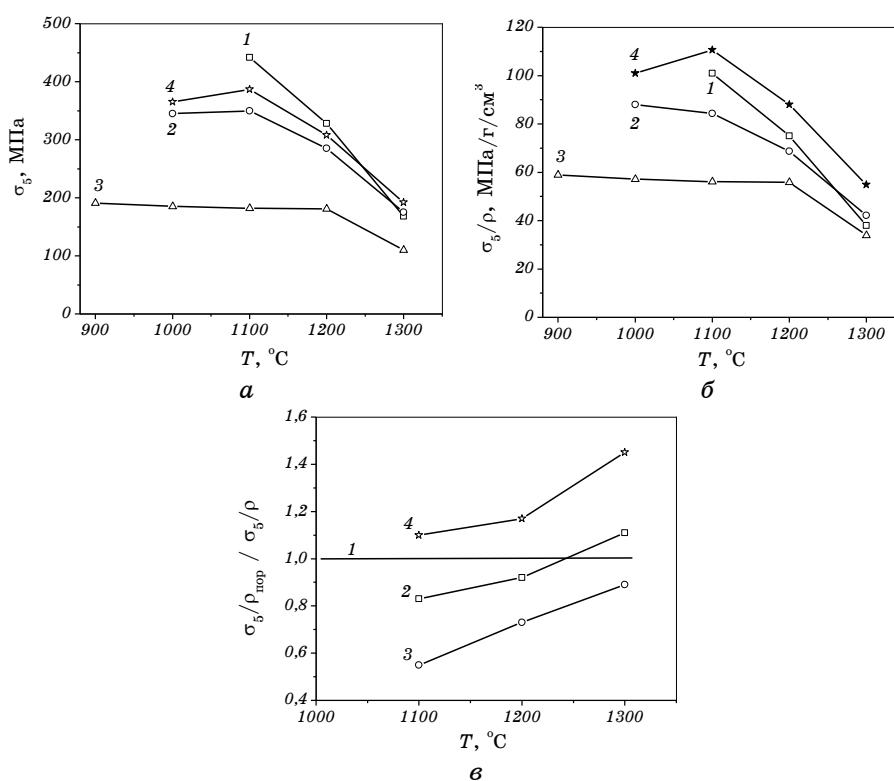


Рис. 15. Температурные зависимости прочности σ_5 (а), удельной прочности σ_5/ρ (б) и относительной удельной прочности $\sigma_5/\rho_{\text{пор}}/\sigma_5/\rho_{\text{комп}}$ (в) деформированного ($\varepsilon = 5\%$) титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 с различной пористостью θ (1 — 3%, 2 — 8%, 3 — 28%), а также пористого *in-situ* композита $70 \text{ Ti}_3\text{SiC}_2/30 \text{ TiC}$ (4 — $\theta = 24\%$).

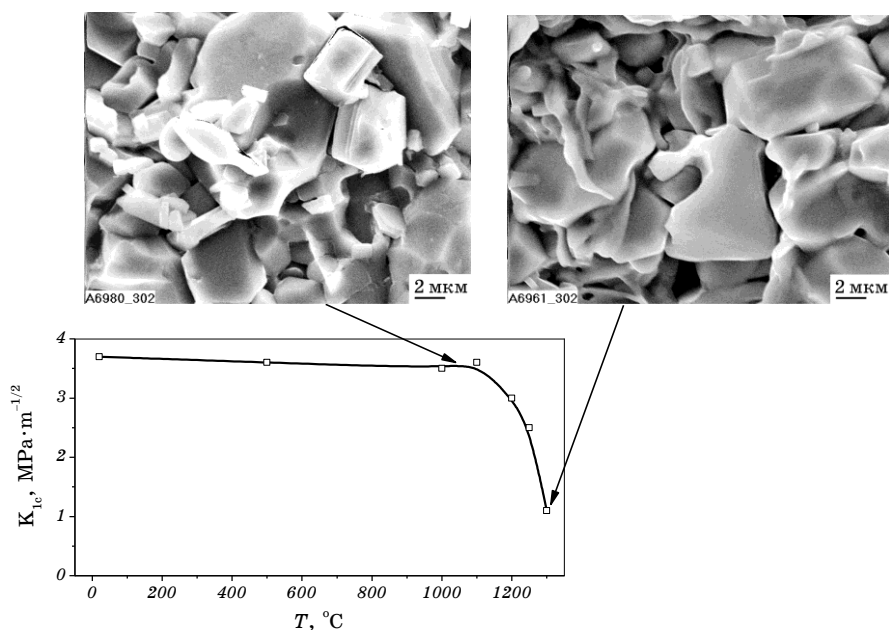


Рис. 16. Температурная зависимость трещиностойкости K_{1c} спеченного титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 ($\theta=4\%$), содержащего 30% (об.) карбида титана TiC .

них и высоких температурах не превышают $K_{1c} = 1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Наличие карбида титана TiC в количестве 30% (об.) в компактном композите повышает величину K_{1c} при низких и средних температурах до уровня $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (рис. 16). Однако при температуре выше 1100°C наблюдается резкий спад трещиностойкости, и при 1300°C она выходит на уровень $1,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

3.3.3. Схема протекания структурных изменений и механизмов деформации, упрочнения и разрушения

В данном разделе рассматривается поведение пористого титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 в процессе непрерывного нагружения в интервале температур $20\text{--}1300^\circ\text{C}$.

Как показали фрактографические исследования поверхности разрушенных образцов Ti_3SiC_2 с пористостью $\theta=0,28$, частицы-зерна имеют форму пластин толщиной $1\text{--}3 \text{ мкм}$ и размером поверхности $5 \times 10 \text{ мкм}$ (рис. 17). Эти пластины — искривленные, разветвленные, разнотолщинные (в пределах каждой из них), с выступами и углублениями. В процессе образования и роста такие плоские частицы, соприкасаясь между собой в разных местах, осуществля-

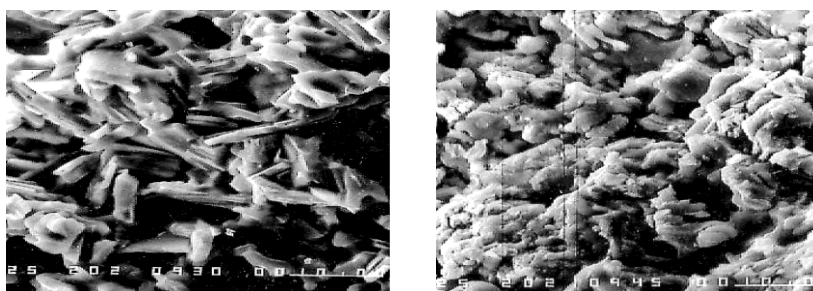


Рис. 17. Поверхность разрушения пористого титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 ($\theta=0,28\%$) после одноосного сжатия: *a* — $T=20^\circ\text{C}$, $\varepsilon=0\%$; *б* — $T=1200^\circ\text{C}$, $\varepsilon=26\%$.

ют контакты разной степени прочности — от соприкосновения до взаимного прорастания с образованием мостиков-перешейков. В результате пористый материал приобретает своеобразную каркасную структуру без преимущественного направления в расположении «ребер», роль которых выполняют частицы-пластины.

Наличие мостиков-перешейков в пористом титанокремнистом карбиде Ti_3SiC_2 является его существенной структурной особенностью, которая определяет особенности деформации и разрушения. Разрушение материала в интервале температур $20\text{--}600^\circ\text{C}$ при нагружении одноосным сжатием в области упругой деформации осуществляется путем разрушения перемычек между частицами, а также отделения друг от друга поверхностей соприкасающихся участков пластин (рис. 17). Деформация при более высокой температуре $T=850\text{--}1000^\circ\text{C}$, когда проявляется макропластическая деформация на уровне $e=3\text{--}5\%$, не внесла существенных заметных изменений в характер поверхности разрушения по сравнению с предыдущим состоянием.

Существенные изменения вида поверхности разрушения этого материала произошли после деформации при $T=1200^\circ\text{C}$ $\varepsilon=26\%$ (рис. 17). Наблюдается округленность частиц-пластин, преобладают их поверхности, отсутствуют четко выраженные грани и ребра частиц, и что очень важно, отсутствуют перемычки. Пластинчатые частицы деформированы изгибом, на их поверхностях четко выявляется рельеф. Наблюдается явное срастание частиц-пластин между собой по соприкасающимся поверхностям, образуются конгломераты, которые достигают размеров $30\text{--}50$ микронов; поры между частицами становятся меньшего размера. Таким образом, происходит уплотнение материала, образуются объемы с закрытой пористостью. Поверхность разрушения проходит по деформированным поверхностям соприкосновения пластинчатых зерен-частиц, характер разрушения продолжает оставаться межзеренным.

Если температура нагружения такова, что диффузионные процессы в Ti_3SiC_2 не могут интенсивно развиваться, перешейки после некоторого небольшого деформационного упрочнения разрушаются. Это может привести к образованию трещины критического размера в образце и последующему его разрушению.

Появление первых признаков макропластической деформации при температуре выше $600^\circ C$ (рис. 12) означает, что дислокации могут переходить в соседние плоскости путем переползания, т.е. атомы кристаллической решетки (и вакансии) начали активно диффундировать. Основываясь на результатах измерения твердости (рис. 12), можно допустить, что значительную активность они проявляют при температуре около $800^\circ C$.

Пластическая деформация такого материала при высоких температурах начинается в мостиках-перешейках с микродеформации сдвигом, которую обеспечивают дислокации благодаря их выходу на свободную поверхность пор. В результате перешейки получают возможность деформироваться, что приводит к сближению зерен-пластин между собой, а затем и к соприкосновению в отдельных местах (точках, линиях, поверхностях). Под действием внешней силы сжатия в этих местах благодаря интенсивному протеканию диффузионных процессов происходит сварка пластин, образуются конгломераты пластин — осуществляется своеобразный механизм укрупнения кристаллической структуры. В результате в областях, прилегающих к пластинчатым конгломератам, уменьшаются протяженность и поперечный размер пор, часть из них захлопывается, сообщение между оставшимися порами уменьшается. Происходит переход материала к новому качественному состоянию, он легко поддается пластической деформации, которая достигает десятков процентов, значения прочностных характеристик снижаются.

3.4. Влияние азотирования на характеристики пластичности, прочности и разрушения

Снижение прочности спеченного пористого титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 по сравнению с компактным может быть компенсировано в значительной мере и даже превышено путем изготовления спеченного пористого *in-situ* композита Ti_3SiC_2/TiC с последующим азотированием.

Изучено влияние термохимического воздействия газообразного азота на механические свойства спеченного низко- и высокопористого ($\theta \leq 36\%$) титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 в интервале температур $20-1200^\circ C$.

Повышение температуры азотирования в пределах $1000-1300^\circ C$ и увеличение времени в пределах 1–5 часов приводят к значительному возрастанию прочности и незначительному снижению пластичности.

Так, относительное среднее значение микротвердости $\Delta\text{НВ}$ высокопористого композита на основе титанокремнистого карбида $90\text{Ti}_3\text{SiC}_2/10\text{TiC}$ ($\theta=27\%$) может возрасти на 70–80% (рис. 18). Эффект азотирования повышается с увеличением пористости материала.

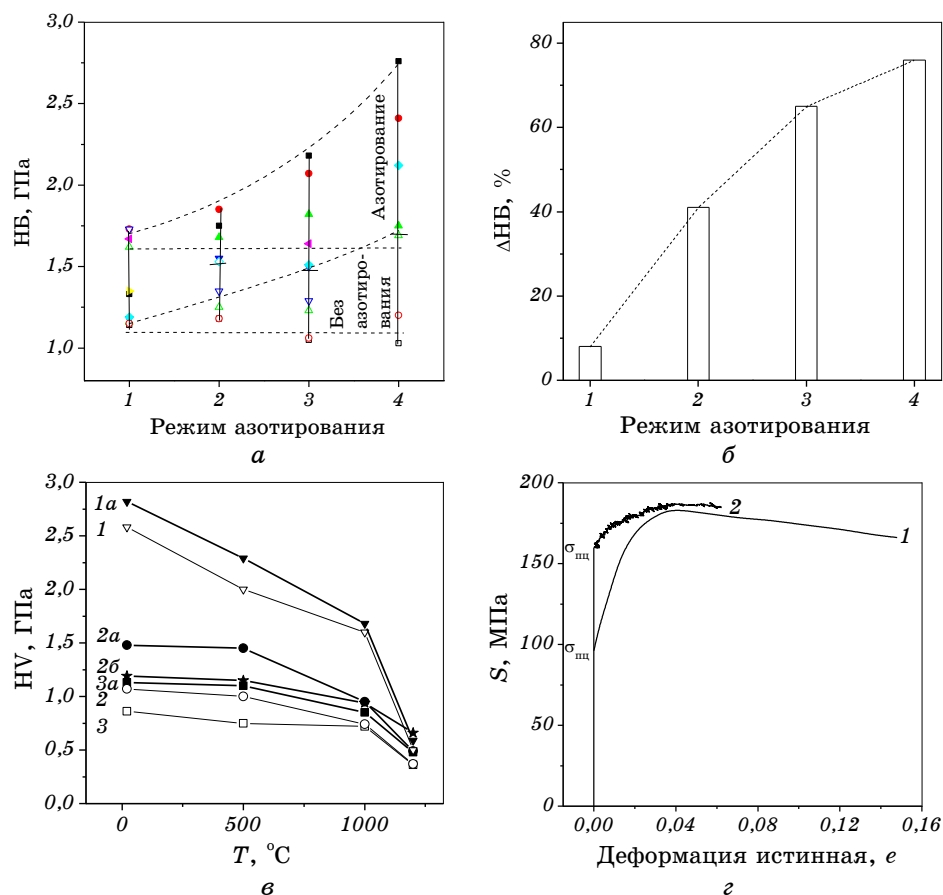


Рис. 18. Влияние режима азотирования на абсолютное значение микротвердости НВ (а) и относительное среднее значение микротвердости $\Delta\text{НВ}$ (б) высокопористого титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 ($\theta=27\%$, $\text{TiC}=10\%$): 1 — 1100°C (1 час), 2 — 1200°C (1 час), 3 — 1200°C (5 час), 4 — 1300°C (1 час); $P=3\text{ Н}$, $T=20^\circ\text{C}$; в — влияние азотирования титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 с различной пористостью и содержанием второй фазы карбида титана TiC на температурные зависимости твердости НВ: 1, 1а — $\theta=4\%$, $\text{TiC}=10\%$, 2, 2а, 2б — $\theta=27\%$, $\text{TiC}=10\%$, 3, 3а — $\theta=36\%$, $\text{TiC}=22\%$, 1, 2, 3 — без азотирования, 1а, 2а, 3а — азотирование при 1200°C (1 час), 2б — 1200°C (5 час); г — влияние азотирования при 1200°C (5 часов) титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 ($\theta=27\%$, $\text{TiC}=10\%$) на диаграммы деформационного упрочнения при сжатии при 1200°C : 1 — без азотирования, 2 — азотирование.

Макротвердость HV высокопористого композита на основе Ti_3SiC_2 ($TiC=10-22\%$, $\theta=27-36\%$) при $20-1200^\circ C$ в результате азотирования при $1200^\circ C$ возрастает в 1,4–1,8 раза и при $1200^\circ C$ достигает значений твердости материала в компактном состоянии (рис. 18).

Предел пропорциональности $\sigma_{\text{пр}}$ высокопористого материала после азотирования при $1200^\circ C$ увеличивается в 1,6 раза и достигает значения 160 МПа; соответственно удельный предел пропорциональности $\sigma_{\text{пр}}/\rho$ возрастает на 60%, причем его значение всего на 15% ниже, чем у низкопористого композита ($TiC=10\%$, $\theta=4\%$) (рис. 18).

Пластичность азотированного материала снижается: конечная точка на кривой 2 соответствует деформации разрушения в районе 6%, в то время как на кривой 1 конечная точка соответствует величине равномерной деформации порядка 14%, а общая деформация этого неазотированного материала находится на уровне 30–40% (рис. 18).

Рентгенофазовый анализ поверхности азотированных образцов показал, что по мере повышения температуры и увеличения времени азотирования происходит постепенный распад тройного соединения Ti_3SiC_2 с образованием вначале карбонитридов титана типа $Ti(N_xC_y)$ и последующего их перехода в нитриды и карбиды титана TiN и TiC . При этом отмечается присутствие в небольших количествах карбидов и нитридов кремния типа Si_xC_y и Si_xN_y . После азотирования при $1300^\circ C$ (1 час) образуется более 90% нитрида титана TiN (рис. 18).

Таким образом, при термохимическом воздействии азота на высокопористый титанокремнистый карбид Ti_3SiC_2 происходит его распад, и на поверхности образуется слой толщиной 20–50 мкм, насыщенный новыми более прочными фазовыми составляющими. Это приводит к увеличению прочности не только поверхностного слоя в каждой поре, но и всего материала в целом — благодаря тому, что азот имеет возможность проникать вглубь материала, обладающего «открытой» пористостью. В этом отношении ситуация по своему результату аналогична дополнительному укреплению ребер жесткости в армированной конструкции.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Материалы на основе титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 , изготовленные методом реакционного спекания порошковых смесей, имеют свои особенности структурного состояния и механического поведения. Особенностью их структурного состояния является наличие пористости, величина которой контролировалась в пределах 2–40% путем подбора состава шихты и режима спекания. Поры располагаются по границам зерен в виде прослоек. В случае низкой пористости ($\theta < 10\%$) зерна имели форму неправильных многогранников размером 3–15 мкм; при пористости выше 20% зерна приобрели форму вытянутых пластин толщиной 2–3 мкм и размером

(5–10)×(10–15) мкм.

Имеется возможность контролировать также и количество второй фазы TiC (в пределах 5–40%), образование которой является термодинамически необходимым промежуточным этапом при синтезе тройного соединения Ti_3SiC_2 . В результате полученный двухфазный материал Ti_3SiC_2/TiC рассматривался как *in-situ* композиционный материал.

2. Особенности строения гексагональной плотноупакованной кристаллической решетки титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 , которые определяют его механические свойства, следующие. Слоистое закономерное расположение базисных плоскостей атомов титана и кремния; причем, энергия связи слоев атомов кремния со слоями атомов титана значительно ниже энергии связи слоев атомов титана между собой. Повышенное значение отношения осей — $c/a = 5,76$. Наличие «металлической» компоненты сил связи между атомами. Распад соединения по перитектической реакции при высокой температуре — $T_{\text{распада}} = 2300^\circ\text{C}$.

Эти особенности проявляются при различных условиях механического нагружения.

При изгибе и одноосном сжатии при низких температурах (в том числе и комнатной) материал проявляет незначительную остаточную деформацию, так называемую псевдопластичность. Она является результатом образования большого количества межзеренных микротрещин микрорасслоения, которые имеют ограниченные возможности к распространению (росту). Величина деформации находится на уровне $\varepsilon = 10^{-4} - 10^{-5}$.

В условиях индентирования (которые близки к объемному напряженному состоянию) при низких температурах материал проявляет значительную остаточную деформацию, которая включает упругую и пластическую деформации, а также разрушение под индентором. Ее значение приближается к таковому для металлических материалов.

В условиях индентирования при комнатной температуре материал способен проявлять ползучесть, а также подвергаться деформационному упрочнению.

В условиях одноосного сжатия в интервале температур 20–1300°C материал проходит через три состояния: хрупкое, хрупкопластичное, повышено пластичное. Они разделяются двумя критическими температурами перехода — $T_1 \approx 1050$ и $T_2 \approx 1150^\circ\text{C}$. При температуре деформации выше T_2 материал подвергается очень сильному деформационному упрочнению, которое действует до значения деформации 4–7%. При превышении этой величины деформации начинается деформационное разупрочнение, благодаря которому материал способен деформироваться до $\varepsilon = 50-60\%$. Характер разрушения материала при температуре ниже T_2 — межзе-

ренный, выше T_2 — преимущественно внутризеренный.

3. Измельчение зеренной структуры материала приводит одновременно к повышению прочностных и пластических характеристик. Так, уменьшение размера зерна с 5–15 до 2–3 мкм приводит к повышению твердости HV в среднем в 1,5 раза в интервале температур 20–1200°C. Аналогично возрастает и предел пропорциональности при сжатии.

4. Влияние пористости на механические свойства материала можно объяснить тем, что при нагружении возрастает относительная доля дислокаций, которые сваливаются не только в имеющиеся поры, но и в непрерывно образующиеся микротрещины. В результате обеспечивается интенсификация протекания пластической деформации, как в теле зерен, так и по их границам. При этом снижается уровень действующих напряжений. С увеличением пористости и повышением температуры эффект свала дислокаций в микротрещины и поры возрастает, соответственно увеличивается пластичность и снижается прочность.

В высокопористом титанокремнистом карбиде Ti_3SiC_2 существенной структурной особенностью является наличие мостиков-перешейков между зернами пластинчатой формы. Они определяют поведение материала от начальных этапов пластической деформации вплоть до разрушения. Деформация материала сосредоточивается в первую очередь именно в этих перешейках. Во время нагружения движущиеся дислокации имеют возможность выходить на свободную поверхность пор, исключая тем самым создание повышенной концентрации напряжения на границах зерен и последующее их микрорасслоение. Следовательно, в этих местах исчезает необходимость в релаксации напряжения путем энергоемкого процесса расслоения зерен, и за счет этого фактора высокопористый материал приобретает дополнительный запас пластичности.

При низких и средних температурах прочность материала заметно уменьшается с увеличением пористости. При высоких температурах ($T = 1200–1300^\circ C$) значения прочностных характеристик компактных и пористых материалов сопоставимы, а пластичность пористых значительно выше: возрастают деформация при сжатии, ползучесть при индентировании, особенно при высокой пористости (выше 25%).

5. В двухфазных *in-situ* композиционных материалах Ti_3SiC_2/TiC при содержании TiC в количестве меньше 20% (об.) решающим фактором, определяющим прочностные характеристики и их температурную зависимость, является пористость: ее увеличение приводит к снижению уровня прочности при сжатии и твердости, особенно при низких и средних температурах. При содержании карбида титана TiC в количестве 30% (об.) и при наличии открытой пористости $\theta = 24\%$ такой композит имеет уровень и ход температурных зависимостей

твердости и прочности, одинаковые при средних температурах и превышающие таковые при высоких температурах по сравнению с низкопористым материалом.

Ползучесть и скорость ползучести таких композиционных материалов значительно ниже по сравнению с однофазным материалом. Композиционные материалы имеют также более высокий уровень твердости и меньшее их падение при длительной выдержке под нагрузкой, т.е. являются более жаропрочными.

6. Значения высокотемпературной удельной прочности ($\sigma_{\text{пл}}/\rho$) при сжатии титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 с различной пористостью отличаются друг от друга в меньшей степени, чем значения прочности ($\sigma_{\text{пл}}$). При этом высокотемпературная удельная прочность ($\sigma_{\text{пл}}/\rho$) пористого композита 70 Ti_3SiC_2 /30 TiC ($\theta = 24\%$) значительно превышает таковую однофазного материала, как в пористом, так и в компактном состояниях.

7. Высокотемпературная деформация пористого материала на величину $\varepsilon = 4-8\%$ значительно повышает его высокотемпературную прочность σ_5 (вплоть до превышения ее значений в сравнении с компактным материалом) при последующем нагружении. Относительная величина эффекта повышения прочности растет с увеличением пористости. Особенно значительно эффект высокотемпературного деформационного упрочнения проявляется на увеличении удельной прочности ($\sigma_{\text{пл}}/\rho$) при высоких температурах. Удельная прочность *in-situ* композита 70 Ti_3SiC_2 /30 TiC ($\theta = 24\%$) при высоких температурах значительно превышает таковую для компактного материала.

8. Эффективным способом упрочнения пористого титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 является азотирование. Повышение температуры азотирования в пределах 1000–1300°C и увеличение времени в пределах 1–5 часов приводят к значительному повышению прочности и незначительному снижению пластичности. Макротвердость HV высокопористого композита на основе титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 ($\theta = 27-36\%$, TiC = 10–22%) при 20–1200°C в результате азотирования при 1200°C возрастает в 1,4–1,8 раза и может достигать значений твердости материала в компактном состоянии. Предел пропорциональности $\sigma_{\text{пл}}$ при 1200°C увеличивается в 1,6 раза; соответственно удельный предел пропорциональности $\sigma_{\text{пл}}/\rho$ возрастает на 60%.

Эффект азотирования возрастает с увеличением пористости материала. Повышение прочности азотированного пористого материала происходит потому, что при высоких температурах в поверхностных слоях пор в результате химического взаимодействия азота с тройным соединением Ti_3SiC_2 происходит его частичный или полный распад с образованием более прочных карбонитридов, карбидов и нитридов титана.

Таким образом, пористость в титанокремнистом карбиде Ti_3SiC_2 , изготовленном методом реакционного спекания, является дополнительным фактором, который позволяет в более широких пределах регулировать соотношения характеристик прочности, пластичности и разрушения по сравнению с компактным материалом.

В противовес неизбежному снижению абсолютных значений прочности пористого материала, во-первых, имеет место увеличение удельных характеристик механических свойств. Во-вторых, снижение прочности в значительной мере может быть компенсировано путем предварительно выполненного деформационного упрочнения, причем, необходимая деформация не превышает значений 3–5%. Существенным резервом повышения прочности пористого титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 является создание двухфазных *in-situ* композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC . Наконец, эффективным способом повышения прочности материала на основе титанокремнистого карбида в высокопористом состоянии является азотирование.

Особенно ярко достоинства пористого состояния титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 проявляются для деформированного двухфазного высокопористого *in-situ* композита при сопоставлении значений высокотемпературной удельной прочности.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. W. Barsoum, *Prog. Solid St. Chem.*, **28**: 201 (2000).
2. M. W. Barsoum, T. El-Raghy, and M. Radovic, *Interceram.*, **49**, No. 4: 226 (2000).
3. W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.*, **94**: 672 (1963).
4. W. Jeitschko and H. Nowotny, *Monatsh. Chem.*, **98**: 329 (1967).
5. H. Nowotny, *Prog. Solid. State Chem.*, **2**: 27 (1970).
6. R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, and M. Tymkiewicz, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **5**: 283 (1989).
7. J. Lis, R. Pampuch, J. Piekarczyk, and L. Stobierski, *Ceramics Inter.*, **19**: 219 (1993).
8. T. Okano, T. Yano, and T. Iseki, *Trans. Met. Soc. Jpn.*, **14A**: 597 (1993).
9. J. F. Li, W. Pan, F. Sato, and R. Watanabe, *Acta Mater.*, **49**: 937 (2001).
10. Н. П. Бродниковский, М. П. Бурка, Д. Г. Вербило и др., *Материалы Межд. конф. «Передовая керамика — третьему тысячелетию»* (Киев: 2001), с. 115.
11. Н. П. Бродниковский, М. П. Бурка, Д. Г. Вербило и др., *Материалы Межд. конф. «Передовая керамика — третьему тысячелетию»* (Киев: 2001), с. 116.
12. С. А. Фирстов, И. И. Иванова, Э. П. Печковский, *Материалы Межд. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий»* (Кацивели–Понизовка, АРК, Украина: 2002), с. 260.
13. С. А. Фирстов, И. И. Иванова, Э. П. Печковский, *Материалы Межд. конф. «Наука о материалах на рубеже веков: достижения и вызовы времени»* (Киев: 2002), с. 504.
14. S. A. Firstov and E. P. Pechkovsky, *Ceramics, Polish Ceramic Bulletin*, **69**: 95 (2002).

15. S. A. Firstov and E. P. Pechkovsky, *Proc. Inter. Conf. 'Deformation and Fracture in Structural PM Materials'* (Stara Lesna, Slovak Republic: 2002), p. 67.
16. Н. П. Бродниковский, М. П. Бурка, Д. Г. Вербило и др., *Порошк. металл.*, № 7/8: 109 (2003).
17. Н. П. Бродниковский, Э. П. Печковский, С. А. Фирстов и др., *Электронная микроскопия и прочность материалов*, **12**: 77 (2003).
18. S. A. Firstov and E. P. Pechkovsky, *Proc. Intern. Conf. 'Fractography'* (Stara Lesna, Slovak Republic: 2003), p. 1.
19. Н. П. Бродниковский, Э. П. Печковский, С. А. Фирстов и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 9: 1179 (2003).
20. В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский, С. А. Фирстов и др., *Труды Межд. конф. «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике»* (Киев: 2003), с. 373.
21. В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский, С. А. Фирстов и др., *Труды Межд. конф. «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике»* (Киев: 2003), с. 416.
22. S. A. Firstov and E. P. Pechkovsky, *Science of Sintering*, **36**, No. 1: 11 (2004).
23. S. A. Firstov and E. P. Pechkovsky, *Proc. Powder Metallurgy World Congress* (Vienna, Austria: 2004), vol. 4, p. 730.
24. В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский, С. А. Фирстов и др., *Порошковая металлургия*, № 3/4: 93 (2005).
25. В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский, С. А. Фирстов, А. В. Самелюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 3: 335 (2005).
26. S. A. Firstov, E. P. Pechkovsky, I. I. Ivanova, N. P. Brodnikovsky et al., *High Temperature Materials and Processes*, **25**, No. 1–2: 47 (2006).
27. В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский, С. А. Фирстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, No. 1: 67 (2006).
28. С. О. Фирстов, Э. П. Печковский, И. И. Иванова, *Зб. ДФФД Міністерства освіти і науки України «Фундаментальні орієнтири науки. Хімія і матеріалознавство»* (Київ: Академперіодика: 2005), с. 158.
29. I. S. Konoplyuk, T. Abe, T. Uchimoto, and T. Takagi, *Materials Letters*, **59**: 2342 (2005).
30. Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, and T. Abe, *J. of Alloys and Compounds*, **352**: 283 (2003).
31. H. Li, D. Chen, J. Zhou, J. H. Zhao, and L. H. He, *Materials Letters*, **58**: 1741 (2004).
32. H. B. Zhang, Y. C. Zhou, Y. W. Bao, and M. S. Li, *Acta Materialia*, **52**: 3631 (2004).
33. Z. Sun, J. Zhou, D. Music, R. Ahuja, and J. M. Schneider, *Scripta Materialia*, **54**: 105 (2006).
34. Z. M. Sun, A. Murugaiah, T. Zhen, A. Zhou, and M. W. Barsoum, *Acta Materialia*, **53**: 4359 (2005).
35. W. B. Zhou, B. C. Mei, and J. Q. Zhu, *Materials Letters*, **59**: 1547 (2005).
36. S. S. Hwang, S. W. Park, and T. W. Kim, *J. of Alloys and Compounds*, **392**: 285 (2005).
37. S. E. Stoltz, H. I. Starnberg, and M. W. Barsoum, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**: 2321 (2003).
38. Y. W. Bao and Y. C. Zhou, *Materials Letters*, **57**: 4018 (2003).
39. M. Radovic, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, and S. M. Wiederhorn, *J. of Alloys and Compounds*, **361**: 299 (2003).

40. T. Zhen, M. W. Barsoum, and S. R. Kalindidi, *Acta Materialia*, **53**: 4163 (2005).
41. Shi-Bo Li, Jian-Xin Xie, Li-Tong Zhang, and Lai-Fei Cheng, *Materials Letters*, **57**: 3048 (2003).
42. I. M. Low, *Materials Letters*, **58**: 927 (2004).
43. J. X. Chen and Y. C. Zhou, *Scripta Materialia*, **50**: 897 (2004).
44. В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, С.А. Фирстов, *Физические основы прочности тугоплавких металлов* (Киев: Наукова думка: 1975).
45. В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев, Э. П. Печковский и др., *Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов* (Киев: Наукова думка: 1989).
46. П. И. Полухин, С. С. Горелик, В. К. Воронцов, *Физические основы пластической деформации* (Москва: Металлургия: 1982).
47. Y. Du, J. C. Schuster, H. J. Seifert, and F. Aldinger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, No. 1: 197 (2000).
48. F. H. Hayes, *Ternary Alloys* (Eds. G. Petzow and G. Effeuberg) (VCH: 1990), vol. 3, p. 557.
49. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Структура и свойства металлов и сплавов: справочник. Кристаллическая структура металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).
50. Д. Халл, *Введение в дислокации* (Москва: Атомиздат: 1968).
51. Ю. В. Мильман, *Зб. «Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя»* (Київ: Наукова думка: 1998), с. 637.