

УДК 666.762

DOI: 10.17223/24135542/1/5

В.Л. Радишевский¹, О.К. Лепакова², Н.И. Афанасьев²

¹ *Томский государственный университет (Томск, Россия)*

² *Томский научный центр СО РАН (Томск, Россия)*

Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные материалы на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC . Установлены режимы СВ-синтеза, обеспечивающие в материале максимальное содержание фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC . Исследованы фазовый состав и микроструктура СВС-материалов на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC .

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез; структура; МАХ-фазы.

Создание новых материалов и технологий их производства является одной из важных научных и прикладных задач физического материаловедения. При разработке таких материалов особый интерес представляют материалы нового класса – МАХ-фазы. Это тройные соединения, которые отвечают общей формуле $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный металл; A – элемент IIIA или IVA группы периодической системы элементов; X – углерод или азот (или оба). Отличительная особенность этих материалов заключается в строении гексагональных кристаллических решёток, в которых слои атомов элементов M и A чередуются в определённой последовательности, а атомы углерода (или азота) располагаются в октаэдрических порах между атомами элемента M . Особенности строения их кристаллических решёток обуславливают уникальное сочетание в таких материалах свойств металла и керамики. Для получения материалов на основе МАХ-фаз используют различные методы [1–5]. Основным методом получения материалов на основе МАХ-фаз является спекание, которое требует больших затрат энергии и времени. Альтернативой спеканию является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

В настоящей работе изучены фазовый состав, микроструктура и некоторые свойства СВС-материалов на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC . Для приготовления реакционных смесей использовали порошки титана марки ТПП8, кремния марки КР-1 (<20 мкм), углерода марки ПМ75 (< 0,033 мкм), ниобия (ТУ 48-4-284-73, >63) и алюминия марки АСД4.

Экспериментальная часть

Фазовый состав СВ-синтезированных материалов определяли на дифрактометре ДРОН-2 (СоК α -излучение). Для изучения микроструктуры использовали оптический (Axiovert 200M, Karl Zeiss) и растровый элек-

тронный (SEM515, Philips) микроскопы. Для определения концентрации компонентов применяли микрорентгеноспектральный анализ (CAMEBAX MICROBEAM).

На рис. 1 представлена термограмма горения состава Ti-Si-C (Ti_3SiC_2). Максимальная температура горения составляет $(2\,373 \pm 25)$ К, что заметно ниже адиабатической температуры горения (3 008 К), но выше температур плавления титана (1 937 К), кремния (1 723 К), а также двойных и тройных эвтектик в исследуемой системе.

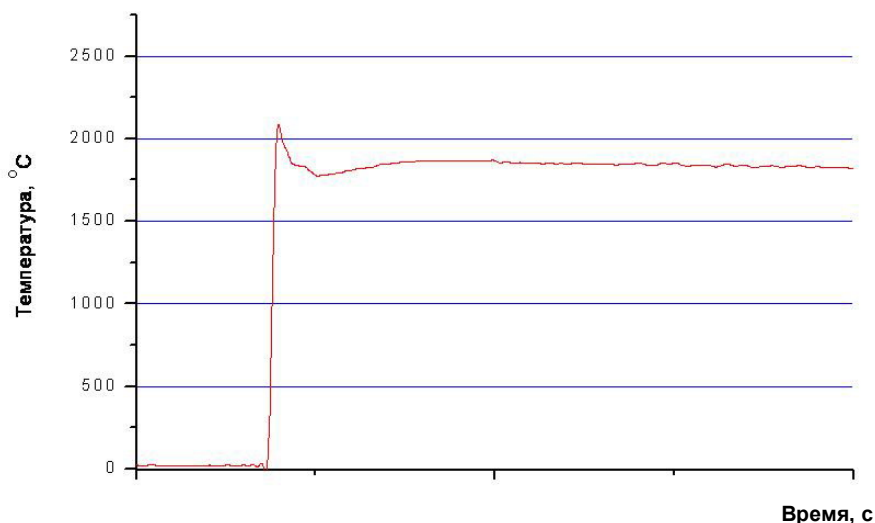


Рис. 1. Термограмма процесса горения системы Ti-Si-C

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti-Si-C с избытком кремния приводит к образованию композиционного материала Ti_3SiC_2 – (12–18) об. % TiC (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав композитного материала в зависимости от режима обработки

Режим обработки	Фазовый состав, об. %		
	Ti_3SiC_2	TiC	TiSi_2
СВС (пористый продукт)	82–88	18–12	Следы
СВС + спекание пористого продукта при 1 423 К, 4 ч	92–93	7	Следы
СВС + дробление и помол пористого продукта + спекание порошка при 1 473 К, 4 ч	93	7	Следы
СВС + дробление и помол пористого продукта + спекание порошка при 1 673 К, 4 ч	100	Следы	–

Наблюдаются также следы силицидов TiSi и TiSi_2 . После дополнительного спекания продукта СВС в виде образца или порошка, полученного размолом, при температуре 1 473 К в течение 4 ч в вакууме 10^{-4} мм рт. ст.

содержание фазы Ti_3SiC_2 повышается до 92–98 об. %, а фазы TiC – соответственно понижается. Следы силицидов при этом сохраняются. Увеличение температуры отжига до 1 673 К при сохранении продолжительности спекания приводит к образованию однофазного материала Ti_3SiC_2 .

На рис. 2 приведены микроструктуры изломов СВС-композиционного материала Ti_3SiC_2 +15 об. % TiC после механических испытаний на сжатие. Видно, что материал под нагрузкой претерпел интер- и транскристаллитное расслоение.

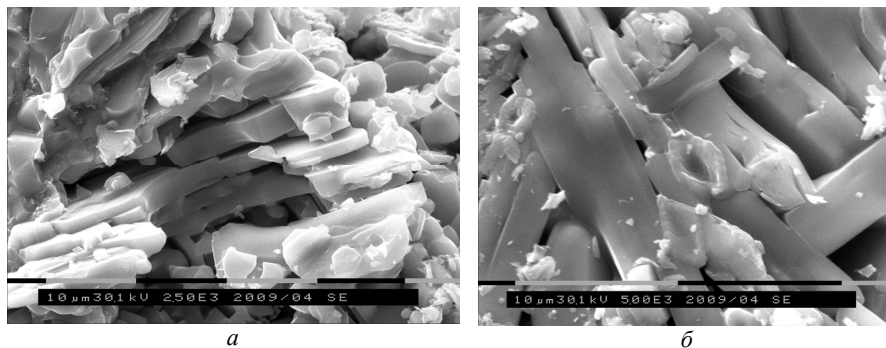


Рис. 2. Структура излома СВС-образца Ti_3SiC_2 +15 об. % TiC после механических испытаний

Поскольку смесь состава $2\text{Nb}+\text{Al}+\text{C}$ малоэкзотермична, то получить качественный продукт на основе Nb_2AlC методом СВС без дополнительных технологических приёмов не удаётся. По данным рентгенофазового анализа основной фазой в синтезированном продукте является Nb_2AlC , присутствуют NbC и интерметаллид ниобия. На рис. 3 приведена структура поверхности излома. Видны характерные для МАХ-фаз зерна в виде пластин. Поскольку образец не был предварительно деформирован, то слоистая структура его зёрен не выявляется.

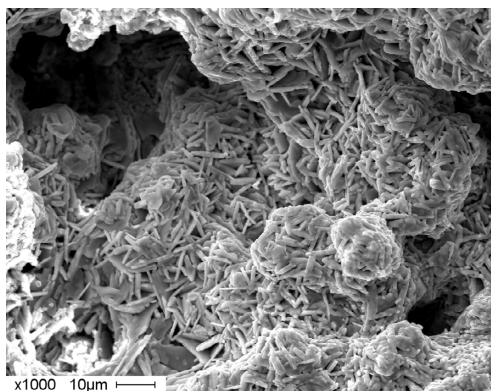


Рис. 3. Структура излома СВС-образца Nb_2AlC

На первом этапе исследований стояла задача получить в режиме горения материал с наноламинатной структурой в четырёхкомпонентной системе Nb–Al–C–N (аналог соединению $Ti_2AlN_{0,5}C_{0,5}$). Были синтезированы и проанализированы продукты состава $2Nb+Al+0,5C$, полученные в режиме горения при давлениях азота 60, 30, 15 и 4 атм. Согласно данным рентгенофазового анализа, при давлениях азота 60, 30, 15 атм образуются многофазные продукты, состоящие из Al_2Nb_3C , $Nb_4N_{3,9}$, NbC (рис. 4). И только при давлении азота 4 атм на дифрактограмме синтезированного продукта присутствуют отражения, принадлежащие Nb_2AlC . Материал с МАХ-фазой Nb_2AlC был получен СВС-методом при использовании химической печки (рис. 4, д).

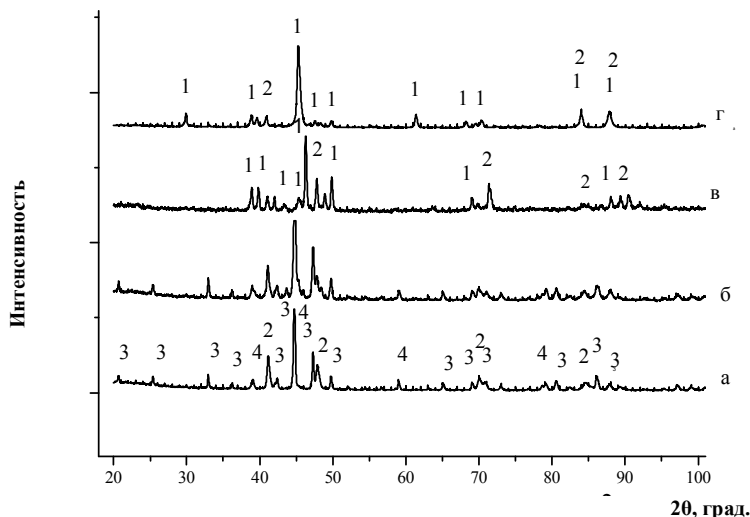


Рис. 4. Дифрактограммы СВС-продуктов системы Nb-Al-C, синтезированных в атмосфере азота: а – при давлении 60 атм; б – при давлении 15 атм; в – при давлении 4 атм; г – в химической печи.
1 – Nb_2AlC ; 2 – NbC ; 3 – Al_2Nb_3C ; 4 – $NbC_{0,5}$

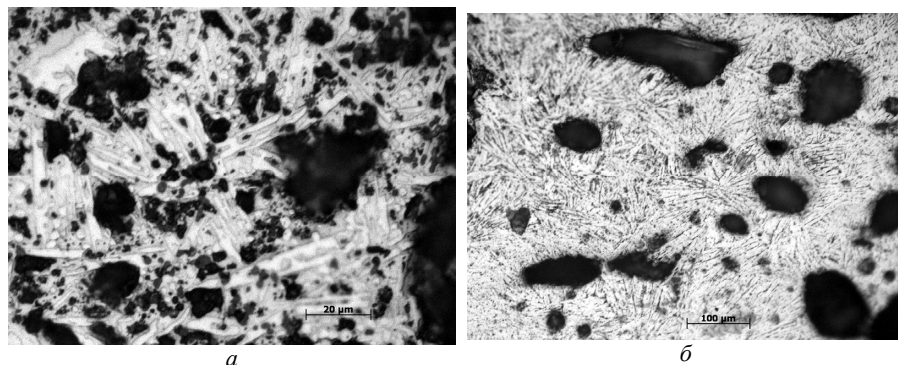


Рис. 5. Микроструктуры продуктов системы Nb-Al-C, синтезированных в атмосфере азота: а – 60 атм, б – 4 атм

На рис. 5 приведены микроструктуры СВС-продуктов системы Nb-Al-C, полученные при давлениях азота 60 и 4 атм. На микрофотографии 5, *а* пластинчатые кристаллы принадлежат тройному соединению $\text{Al}_2\text{Nb}_3\text{C}$, фазы округлой формы – $\text{Nb}_4\text{N}_{3,9}$ и NbC. На рис. 5, *б* приведена микроструктура образца, синтезированного при давлении 4 атм. Хорошо видны кристаллы пластинчатой формы, характерные для образцов с наноламинатной структурой.

На рис. 6 приведена микроструктура образца состава $2\text{Nb}+\text{Al}+0,5\text{C}$, синтезированного СВС-методом с помощью химической печи. Большую часть объёма занимают кристаллы пластинчатой формы, которые, согласно данным рентгенофазового анализа, являются фазой Nb_2AlC . Имеются округлые области, появление которых может быть связано с недостатком углерода в исходной шихте. В микроструктуре образцов состава $2\text{Nb}+\text{Al}+\text{C}$ таких областей нет.

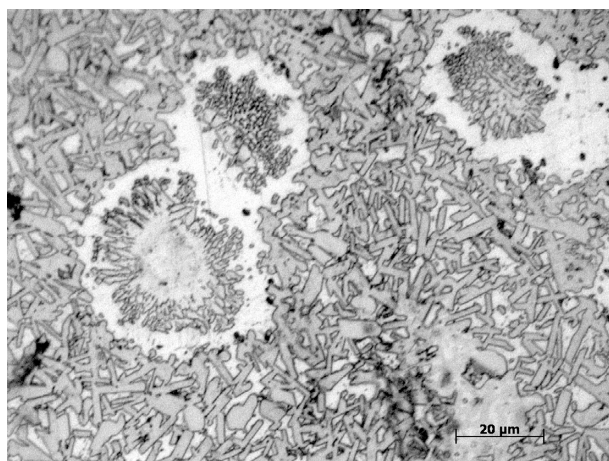


Рис. 6. Микроструктура образца состава $2\text{Nb}+\text{Al}+0,5\text{C}$, синтезированного с помощью химической печи

Заключение

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные материалы на основе МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC . Установлены режимы СВ-синтеза, обеспечивающие в материале максимальное содержание фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC .

Литература

1. Barsoum M.W., El-Raghy T. // J. Am. Ceram. Soc. 1966. Vol. 79. P. 1953–1956.
2. Goto T., Hirai T. // Mater. Res. Bull. 1987. Vol. 22. P. 1195–1201.
3. Sun Z., Zhang Y., Zhou Y. // Scr. Mater. 1999. Vol. 41, No. 1. P. 61–66.
4. Sun Z., Zhou Y. // J. Mater. Res. Innovated. 1999. Vol. 2. P. 227–231.

5. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33, № 6. С. 691–693.

Авторский коллектив:

Радишевский Владислав Леонидович, студент физического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия).

Лепакова Ольга Клавдиевна, канд. техн. наук, снс лаборатории гетерогенных металлических систем Томского научного центра СО РАН (Томск, Россия). E-mail: lepakova@dsm.tsc.ru

Афанасьев Николай Иванович, д-р физ.-мат. наук, руководитель лаборатории гетерогенных металлических систем Томского научного центра СО РАН (Томск, Россия). E-mail: af42@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 1, 33-38. DOI: 10.17223/24135542/1/5

V.L. Radishevskiy¹, *O.K. Lepakova², N.I. Afanasiev²

¹ Tomsk state university (Tomsk, Russian Federation)

² Department for Structural Macrokinetics, Tomsk Scientific Centre, SB RAS
(Tomsk, Russian Federation)

*E-mail: lepakova@dsm.tsc.ru

**Synthesis, structure and characteristics of Ti₃SiC₂
and Nb₂AlC MAX-PHASES**

Composite materials on the base of Ti₃SiC₂ and Nb₂AlC MAX-phases were obtained by the method of self-propagating high temperature synthesis (SHS). The main methods of Ti-Si-C and Nb-Al-C systems' products of synthesis research were metallographic with application of optical microscopy (Axiovert 200M, Karl Zeiss) and raster electronic microscopy (SEM515, Philips). Phase composition of SH-synthesized samples was defined by diffractometer DRON-2 (CoK α -emission). Research of elemental composition was made by electron microprobe analyzer CAMEBAX MICROBEAM.

SH-synthesis in Ti-Si-C system lead to formation of the porous composite material Ti₃SiC₂ – (12–15)vol. % TiC. Vacuum annealing of synthesis' products in the temperature of 1670K during 4 hours or sintering of powders after grinding of composite material Ti₃SiC₂ – (12–15)vol. % TiC in the same regimes lead to obtainment of almost single-phase product consisting of the titanium carbolized Ti₃SiC₂. Research of SHS-composite material kink microstructures Ti₃SiC₂-TiC showed that material under the load undergoes inter- and transcrystalline bundle.

Products with composition of 2Nb+Al+0,5C were synthesized by the method of SHS. Synthesis was made in the nitrogen atmosphere in the pressures of 60, 30, 15 and 4 atm. Methods of x-ray diffraction metallographic analysis showed that the highest content of Nb₂AlC Max-phase contains in samples, sythesed in nitrogen pressure of 4 atm. Samples, synthesized in nitrogen pressure of 15,30 and 60 atm., besides (Nb₂AlC) MAX-phase contain NbC, Al₂Nb₃C, NbC_{0,5}. 2Nb+Al+0,5C and 2Nb+Al+C compositions' products synthesized by SHS metods by the chemical furnace (Ti + 0,8C) were also researched. In the both cases the most part of grinds' surface volume is occupied by leaf shaped crystals which according to the data of x-ray diffraction analysis are Nb₂AlC Max-Phase. Microstructure of composition 2Nb+Al+0,5C samples besides leaf shaped crystals (Nb₂AlC) contains rounded regions. Because microstructure of composition 2Nb+Al+C samples doesn't have such regions, we may assume that its appearance is related to the lack of carbon in the original charge.

Keywords: self-propagating high temperature synthesis (SHS); structure; MAX-Phases.