

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ - ФАЗЫ Cr₂AlC И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

В.А. Горшков, П.А. Милосердов, Н.В. Сачкова, М.А. Лугинина, В.И. Юхвид

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

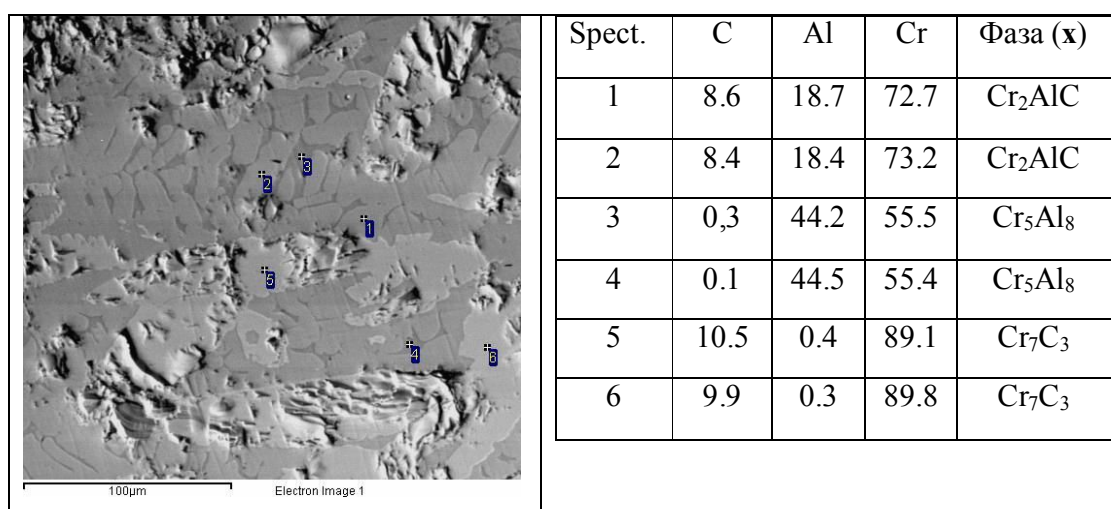
*gorsh@ism.ac.ru

МАХ – фазы карбидных и нитридных соединений описываются общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где $n = 1, 2$ или 3 ; M – переходной металл (как правило, хром или титан); A – преимущественно элемент IIIA–IVA подгрупп Периодической системы; X – углерод или азот. Эти соединения имеют слоистую структуру, в которой слои $M_{n+1}X_n$ чередуются с A . Они обладают высокими тепло- и электропроводностью, стойкостью к агрессивным средам, термоударам и имеют низкий коэффициент термического расширения [1]. Из способов получения МАХ-фаз Cr₂AlC в литературе наиболее часто представлены методы горячего прессования и плазменного спекания. Эти процессы малопродуктивны и энергозатратны, т.к. проводятся при высоких температурах, давлениях и в сложном оборудовании [2–6]. Перспективным методом синтеза таких материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), одним из направлений которого является СВС-металлургия. В этом методе используют исходные смеси, температуры горения которых превышают температуры плавления конечных продуктов, получаемых в жидкофазном (литом) состоянии [7–9]. Целью данной работы является исследование закономерностей высокотемпературного синтеза литых «металлических» материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC и оксидных растворов на основе Al₂O₃ с различным заданным составом и изучение их структурно-фазовых состояний.

В экспериментах использовали смеси порошков оксидов хрома (III) и (VI) марки «ЧДА» с алюминием АСД-1 и углеродом. В опытах определяли скорость горения (U_{Γ}), прирост давления в реакторе и полноту выхода «металлической» фазы в слиток (η_1) по формулам: $U_{\Gamma} = h / t$, $\Delta P = P_k - P_0$, $\eta_1 = m_{сл} / M_{см.} \times 100\%$, где h – высота слоя смеси в кварцевом стаканчике, t – время горения, $M_{см.}$ – масса исходной смеси, $m_{сл}$ – масса «металлической» фазы. Расчет соотношений компонентов исходной смеси производили, из химической реакции: $2CrO_3 + Cr_2O_3 + 8Al + 2C = 2Cr_2AlC + 3Al_2O_3$ (I).

Готовые смеси (Mn=20г) помещали в кварцевые стаканчики и сжигали в СВС-реакторе (V=3л) при начальном давлении газа (Ar, N) 5МПа. Процесс горения изучали визуально, а также с помощью видеокамеры. Фазовый состав продуктов синтеза проводился методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М на излучении Cu с монохроматором на вторичном пучке. Исследование микроструктуры и элементного анализа образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения ULTRA plus Zeiss с системой микроанализа INCA 350 Oxford Instruments.

Термодинамический расчет горения системы (I), показал, что ее температура горения (T_г) равна 3180°К, а конечными продуктами являются: Cr₂AlC^к, Al₂O₃^к, Cr₇C₃^к, Cr₃C₂^к, Cr₅Al₈^к CO^г, CO₂^г, AlO^г и Al₂O^г. Исходная смесь (I) горит в стационарном режиме со скоростью 7,2 мм/с. Разброс массы из реакционной формы (η₂) составляет 3%. Конечные продукты после горения и сепарации получают в виде двух слитков: нижний – «металлический» (Cr-Al-C), верхний – оксидный (Al₂O₃). Результат локального микроструктурного анализа «металлического» слитка представлен на рисунке 1.



All results in weight%

Рис.1. Микроструктура, элементный и фазовый состав «металлического» слитка, полученного из стехиометрической смеси (I). (x) – Расчет фаз производили из данных рентгенофазового и локального микроструктурного анализов.

По данным локального микроструктурного (рис. 1, рис. 2, б) и рентгенофазового (рис. 2, а) анализов «металлический» слиток состоит, в основном, из МАХ-фазы Cr₂AlC и небольшого количества фаз: Cr₇C₃ и Cr₅Al₈. Дифракционные линии МАХ-фазы Cr₂AlC

узкие, что свидетельствует о высокой степени совершенства ее кристаллической структуры. Параметры элементарной ячейки полученной МАХ-фазы Cr_2AlC ($a=0,286$, $c=1,283$) практически совпадают с теоретическими данными ($a=0,286$, $c=1,282$) кристаллографической базы данных PDF2. Видно, что материал имеет наноламинантную слоистую структуру (рис. 2,б) с толщиной слоёв в несколько нанометров (от 3 до 20нм).

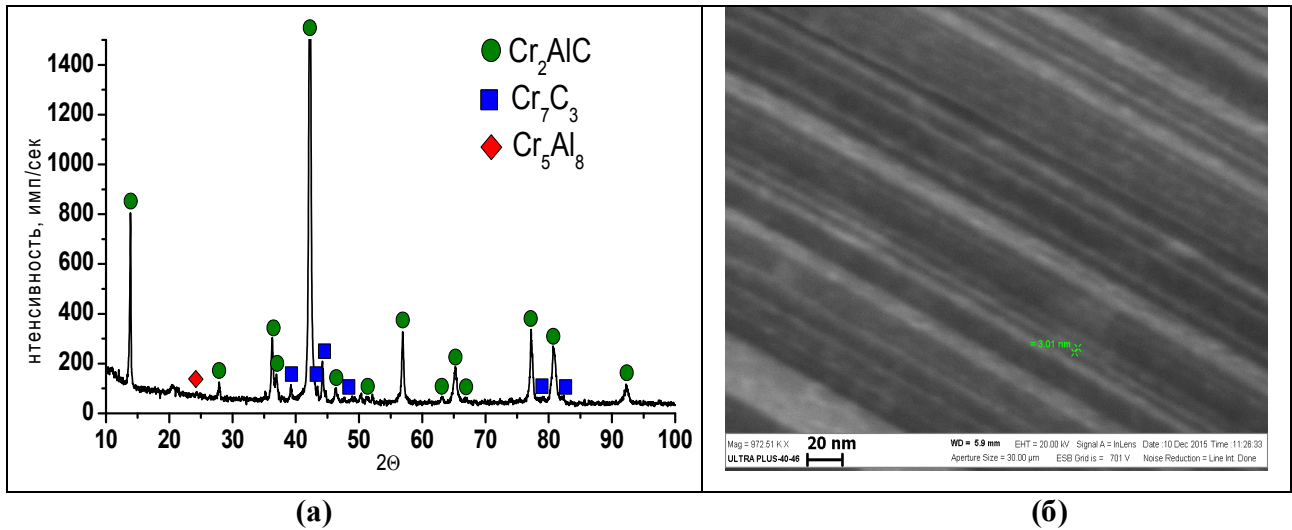


Рис.2. Фазовый состав (а) и микроструктура (б) поверхности излома «металлического» образца, полученного из стехиометрической смеси (I).

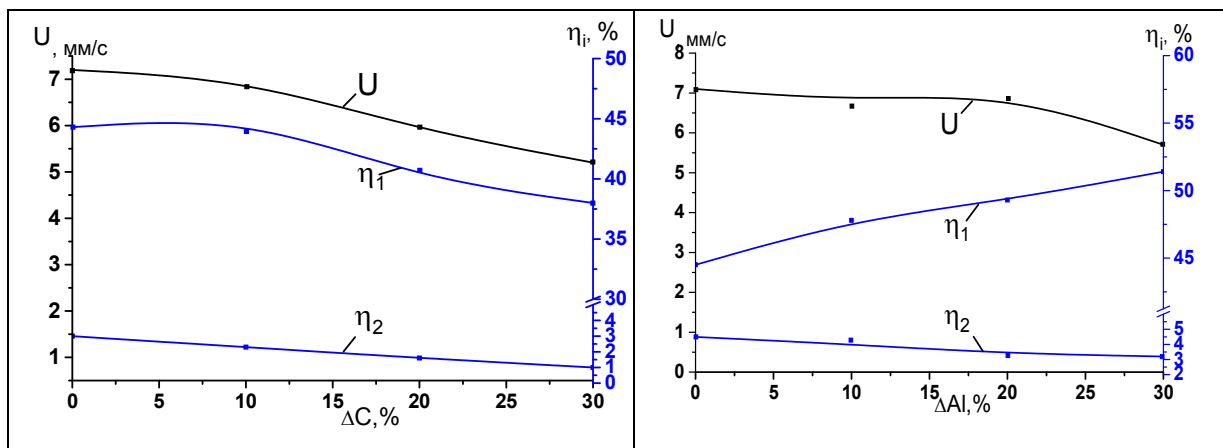


Рис. 3. Влияние содержания избытка углерода (ΔC) и алюминия (ΔAl) в смеси на скорость горения (U), выход целевого «металлического» продукта в слиток (η_1) и разброс (η_2).

На рис.3 показано влияние избытков углерода (ΔC) и алюминия (ΔAl) на закономерности синтеза. При этом содержание углерода и алюминия рассчитывали по формулам: $\Delta C = (M_c - M_c^{\text{стех}}) / M_c^{\text{стех}} \times 100\%$, где M_c – масса углерода в шихте, а $M_c^{\text{стех}}$ –

масса углерода в стехиометрической смеси (**I**), $\Delta Al = (M_{Al} - M_{Al}^{стех}) / M_{Al}^{стех} \times 100\%$, M_{Al} – масса алюминия в шихте, а $M_{Al}^{стех}$ – масса алюминия в стехиометрической смеси (**I**).

Было обнаружено, что при $\Delta C \geq 5\%$ конечные продукты состоят из МАХ-фазы Cr_2AlC и Cr_3C_2 (рис. 4, а), а при увеличении (ΔAl) – из МАХ-фазы Cr_2AlC и фазы Cr_5Al_8 (рис. 4, б).

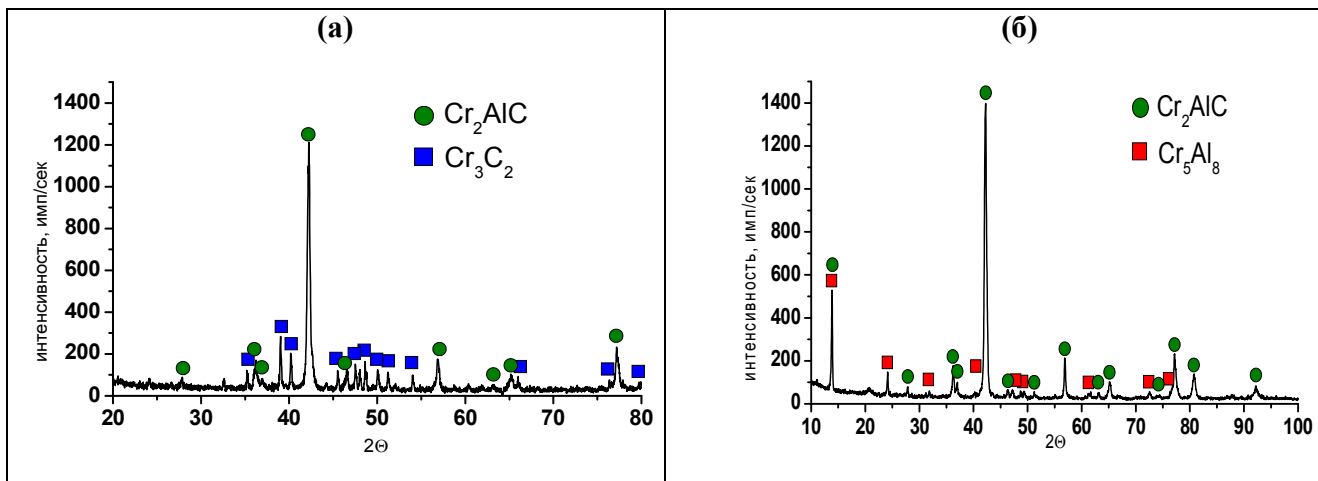


Рис.4. Дифрактограммы образцов, полученных из смесей: (а) - $\Delta C=20$, (б) - $\Delta Al=20$.

Из данных рентгенофазового и локального микроструктурного анализов оксидных слитков следует, что при проведении синтеза в атмосфере аргона оксидный материал представляет собой твердый раствор оксида хрома в оксиде алюминия (рис. 5).

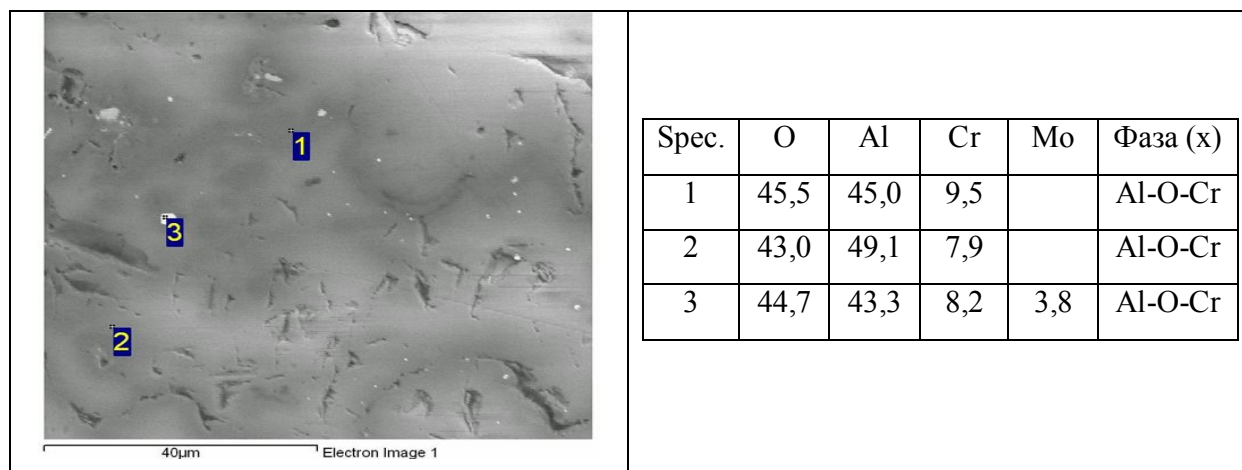


Рис.5. Микроструктура, элементный и фазовый (расчетный) состав оксидного слитка, полученного в атмосфере аргона. $P_H=5$ МПа.

При проведении синтеза в атмосфере азота, оксидный материал представляет собой раствор нитрида алюминия в оксиде алюминия (рис. 6).

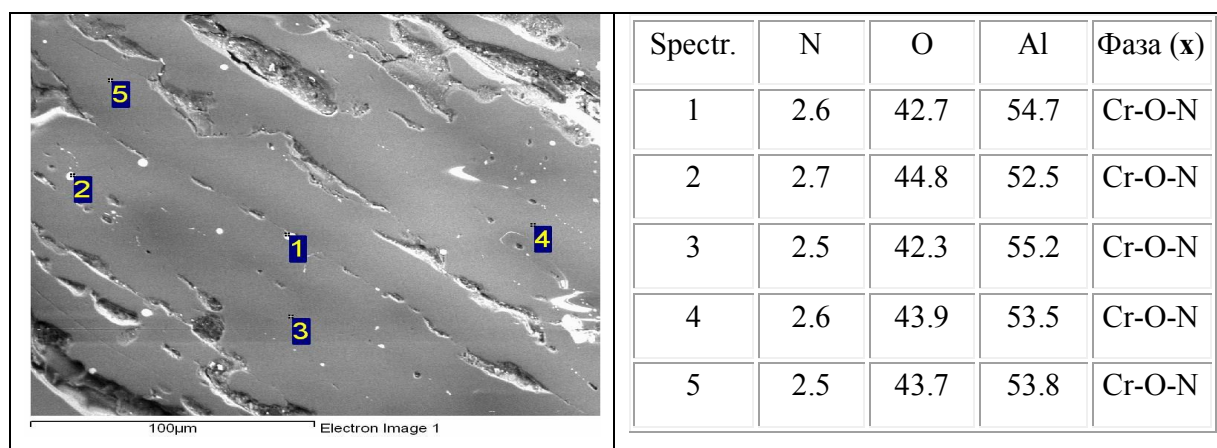


Рис.6. Микроструктура, элементный и фазовый (расчетный) состав оксидного слитка, полученного в атмосфере азота. $P_H=5\text{МПа}$.

Методом СВС-металлургии в условиях избыточного давления газа получены конечные продукты в виде «металлических» слитков, состоящих из МАХ-фазы Cr_2AlC , фаз: Cr_3C_2 и Cr_5Al_8 и оксидных слитков, состоящих из растворов Al-O-Cr, Al-O-N. Установлено, что варьируя содержание исходных реагентов в шихте, можно существенным образом влиять на закономерности синтеза, состав и микроструктуру конечных целевых продуктов. С увеличением содержания (выше стехиометрического) углерода в исходной смеси происходит увеличение содержания МАХ-фазы Cr_2AlC в «металлическом» слитке и уменьшение фазы Cr_5Al_8 . Избыток алюминия в исходной смеси приводит к увеличению содержания МАХ-фазы Cr_2AlC в «металлическом» слитке и уменьшению содержания Cr_3C_2 . Из анализа результатов проведенных исследований следует, что методом СВС-металлургии можно синтезировать литые материалы, состоящие из МАХ-фазы Cr_2AlC , фаз Cr_3C_2 и Cr_5Al_8 с заданным составом. При проведении синтезов в атмосфере аргона оксидный слиток состоит из твердых растворов Al-O-Cr. Такой материал является перспективным для использования в авиационном двигателестроении (отливка лопаток ГТД и ГТУ). При проведении синтезов в атмосфере азота оксидный слиток состоит из твердых растворов Al-O-N. Этот материал является перспективным для получения прозрачной керамической брони.

Литература

- [1] M.W. Barsoum, T. E-Raghy, Amer. Sci. 89, 4, (2001) 336-345.
- [2] G. Ying, X. He, M. Li, S. Du, W. Han, F. He, Mater. Sci. and Eng. A, 528 (2011) 2635-2640.
- [3] S.B. Li, W.B. Yu, H.X. Zhai, G.M. Song, W.G. Sloof, S. Zwaag, J. of the Eur. Ceram. Soc., 31, (2011) 217–224.
- [4] W.B. Zhou, B.C. Mei, J.Q. Zhu, Mater. Sci.-Pol., 27, 4/1, (2009) 973-980.
- [5] X. Duan, L. Shen, D. Jia, Y. Zhou, S. Zwaag, W.G. Sloof, J. of the Eur. Ceram. Soc., 35, (2015) 1393–1400.
- [7] P.A. Miloserdov, V.A. Gorshkov, and V.I. Yuxhvid. Inorg. Mat., 49, 8, (2013) 781-785.
- [8] В.А. Горшков, А.Р. Качин, В.И. Юхвид, Перспективные материалы, 10, (2014) 60-67.
- [9] В.А. Горшков, А.Г. Тарасов, В.И. Юхвид, Химическая физика, 29, 4, (2010) 51-55.