

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСИ $2Zr+Al+C$

С.Г. Вадченко, М.А. Лугинина, Д.Ю. Ковалев

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

*vadchenko@ism.ac.ru

Получение новых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является актуальной задачей современного материаловедения. Керамические материалы на базе карбидов переходных металлов благодаря уникальному сочетанию свойств, таких как хорошая тепло- и электропроводность, высокая твердость и температура плавления [1–2], получили широкое распространение в качестве функциональных материалов и покрытий. На сегодняшний день в системе $Zr-Al-C$ были синтезированы фазы $ZrAlC_2$, $Zr_2Al_3C_4$, $Zr_3Al_3C_5$, $ZrAl_4C_4$ и $Zr_2Al_4C_5$. Было показано, что фазы $Zr_3Al_3C_5$ и $Zr_2Al_3C_4$ обладают значительной устойчивостью к окислению. Недавно были опубликованы данные о синтезе методом горячего изостатического прессования материала, содержащего МАХ Zr_3AlC_2 [3]. На сегодняшний день нет сообщений о синтезе МАХ фазы Zr_2AlC , которая, как предполагается, может обладать существенной устойчивостью к высокотемпературному окислению. В связи с этим, представляется перспективным реализация возможностей СВС для получения материалов в системе $Zr-Al-C$ и поиск условий синтеза фазы Zr_2AlC .

Механизм образования тройного соединения в гетерогенной системе, в которой реакции могут происходить в каждой из трех пар элементов, представляет собой совокупность из последовательных и параллельных реакций. В таких процессах вероятна неединственность путей протекания реакции. До настоящего времени обнаружено лишь несколько примеров образования в одной системе различных продуктов в зависимости от условий инициирования. Впервые это явление было обнаружено в гибридных гетерогенных системах $Ti+C+H_2$ и $Zr+C+H_2$, в которых, в зависимости от температуры инициирующего импульса, происходил синтез гидрида или карбида титана или циркония [4, 5]. Для твердофазных гетерогенных систем, характеризующихся высокими температурами горения, осуществить различные режимы сложнее, так как температуры горения «низкотемпературной» реакции, как правило, достаточно для инициирования высокотемпературной реакции. Цель работы – исследование механизма горения и фазообразования в системе $Zr-Al-C$.

Из порошков циркония (М-41), алюминия (ПАД-1) и сажи (П804Т) готовили смесь в мольном соотношении $2Zr+Al+C$. Из смеси прессовали цилиндрические образцы диаметром $d=12$ мм, высотой $h=7-8$ мм и $d=3$ мм, $h=0,5$ мм для исследования процессов воспламенения и горения. Реакции горения проводили в среде аргона при атмосферном давлении. Инициирование реакции в образцах осуществляли двумя способами – тепловым импульсом от вольфрамовой спирали, нагреваемой электрическим током или медленным нагревом всего образца в печи. Образцы диаметром 3 мм укладывали непосредственно на термопару, прокатанную до толщины 20 мкм, проходящую через тигель из нитрида бора. Тигель находился на нагреваемой электрическим током графитовой ленте. Нагрев ленты до постоянной температуры происходил за 1–2 секунды. Скорость нагрева и температура образца не регулировалась, а определялись естественным конвективно-радиационным теплопереносом от тигля. Для исследования фазообразования методом времени разрешающей рентгеновской дифракции TRXRD (Time Resolved X-Ray Diffraction) использовали образцы прямоугольного сечения 13x30x4 мм с относительной плотностью 0,55. В этом случае реакции проводили в атмосфере гелия при давлении 1,2 барр. При инициировании реакции от вольфрамовой спирали горение происходило в высокотемпературном фронтальном режиме. При низкотемпературном режиме воспламенение образца происходило при его нагреве в печи сопротивления. Скорость нагрева составляла порядка 250 град/мин. Продукты реакции исследовали методами рентгенофазового анализа (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного анализа (EDA).

При инициировании реакции высокотемпературным импульсом по образцу распространялась стационарная волна горения со скоростью около 1 см/с и температурой около 1800 °С. Образцы после горения спекались и уменьшались по диаметру на 2–3%, по длине на 8–10%. Исследования продуктов методами SEM и EDA показали, что зерна карбида циркония равномерно распределены в матрице из интерметаллидов $ZrAl_x$, содержащих растворенный углерод. При медленном нагреве образца в печи максимальная температура горения не превышала 800°С. После низкотемпературного горения образцы практически не меняли размеры, не спекались и состояли из глобулярных частиц, образовавшихся в результате плавления алюминия и его реакции с углеродом и цирконием. SEM и EDA поверхности излома продуктов показали, что на ней имеются частицы интерметаллида, циркония и углерода. На рис. 1 показаны термограммы воспламенения образцов в аргоне. На кривых нагрева (рис. 1а)

имеются две точки перегиба T_1 и T_2 , что говорит о стадийном механизме реакции. При нагреве образца до температуры T_1 реализуется низкотемпературный режим реакции, после которого при нагреве до более высокой температуры возможно повторное горение в высокотемпературном режиме (рис. 1b).

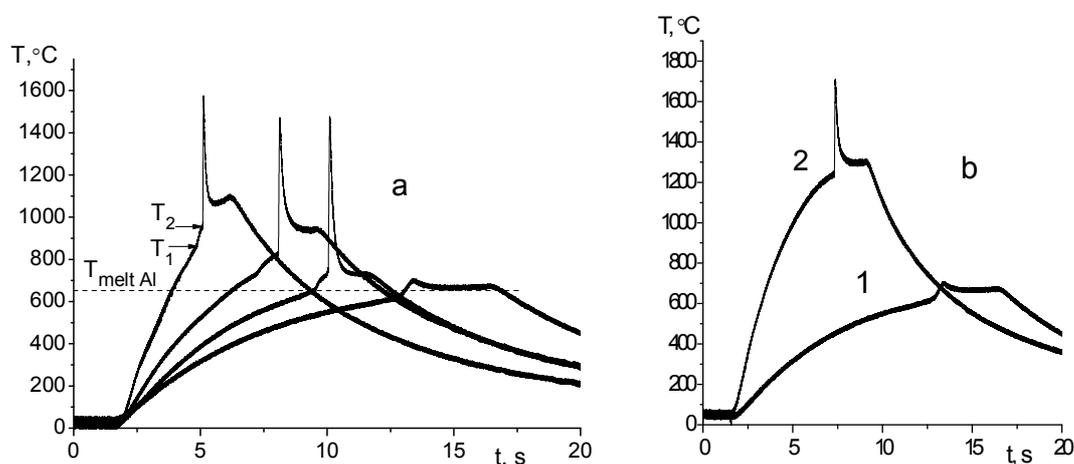
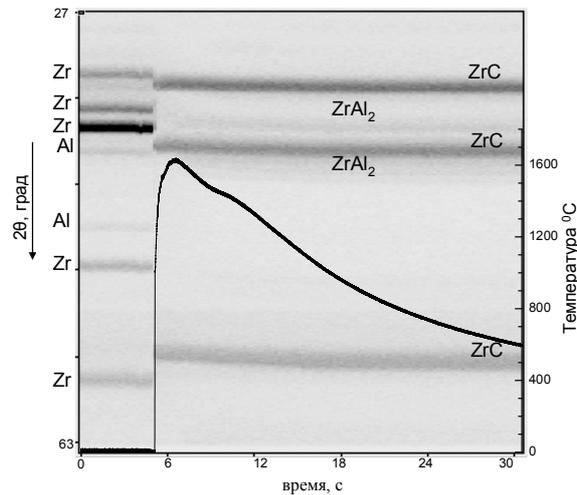


Рис. 1. Термограммы воспламенения образцов (рис. 1a), низкотемпературного (1) и повторного высокотемпературного (2) режимов реакции (рис. 1b).

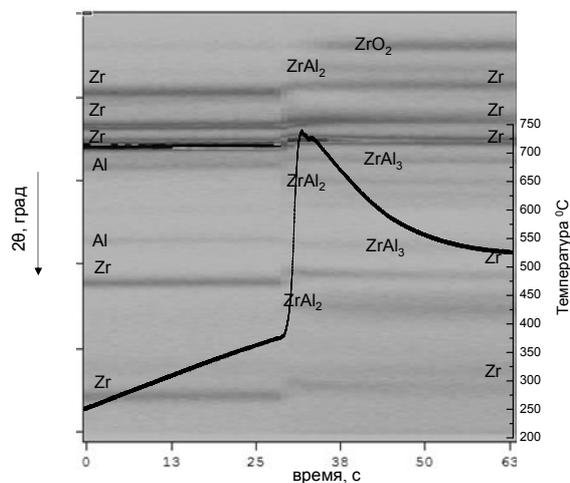
Дифракционная картина, полученная методом TRXRD показала, что фазовый состав материала при прохождении фронта горения изменяется (рис. 2a). В момент прохождения фронта горения через область регистрации рентгенограмм наблюдается резкое уменьшение интенсивности до уровня фона дифракционных линий исходных компонентов смеси. После исчезновения линий Al и Zr на дифракционном поле возникают три новых интенсивных линии, угловое положение которых соответствует линиям ZrC. На термограмме процесса в этот момент наблюдается резкое повышение температуры. Очевидно, что реакцией, отвечающей за распространение волны горения, является реакция синтеза ZrC. Через 3–4 секунды после прохождения волны горения на дифракционном поле наблюдается возникновение линий, угловое положение которых соответствует фазе интерметаллида циркония $ZrAl_2$. Можно предположить, что цирконий в жидкой фазе взаимодействует с углеродом с образованием устойчивого карбида и лишь, затем в процессе кристаллизации из расплава Zr–Al образуется интерметаллид $ZrAl_2$.

XRD материала, сгоревшего в высокотемпературном режиме, после охлаждения подтвердил данные, полученные методом TRXRD. Синтезированный продукт содержит в своем составе две фазы: 64 масс.% ZrC и 36 масс. % $ZrAl_2$. Образования тройных соединений при высокотемпературном горении смеси 2Zr–Al–C не

происходит. Обобщая полученные результаты можно утверждать, что процесс высокотемпературного синтеза материала из смеси $2\text{Zr}-\text{Al}-\text{C}$ осуществляется по следующему маршруту.



а



б

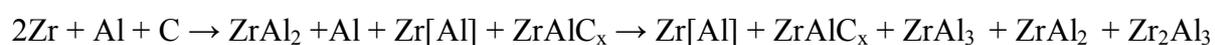
Рис. 2. Дифракционные картины высокотемпературного (а) и низкотемпературного (б) режима реакции в смеси $2\text{Zr}-\text{Al}-\text{C}$.

При быстром нагреве смеси $2\text{Zr}-\text{Al}-\text{C}$ в печи происходит объемное воспламенение материала. Максимально зарегистрированная температура не превышает 800°C . Дифракционная картина (рис. 2б) показала, что механизм фазообразования существенно отличается от случая высокотемпературного синтеза. При нагреве образца до $350-400^\circ\text{C}$ на дифракционном поле наблюдаются только линии

исходных фаз Zr и Al, угловое положение которых несколько смещается в сторону меньших углов вследствие теплового расширения. Далее происходит скачок температуры до 750–800°C. В этот момент регистрируется исчезновение линий Al и сильное смещение линий циркония. Необходимо подчеркнуть, что линии Zr не исчезают полностью. После исчезновения линий Al на дифракционном поле возникают линии, угловое положение которых соответствует линиям фаз ZrAl₂ и ZrAl₃. На основе результатов TRXRD, можно предположить, что реакцией, отвечающей за воспламенение образца, является реакция образования интерметаллидов Zr–Al, которая начинается при температуре плавления алюминия. Несмотря на то, что тепловые эффекты реакций образования ZrC (190–200 кДж/моль) и ZrAl₂ –170 кДж/моль близки, значительная часть выделившегося тепла расходуется на плавление алюминидов циркония. Вследствие этого адиабатическая температура синтеза алюминидов не превышает температуры их плавления (1350–1645°C) и оказывается существенно ниже температуры синтеза карбида циркония (~3500°C). Реакция циркония с углеродом в условиях эксперимента не инициируется. На взаимодействие в рассматриваемой системе существенно влияют условия теплоотвода. Используемый инертный газ не характеризуется высокой теплопроводностью и обеспечивает интенсивный теплоотвод при воспламенении образца.

XRD материала после охлаждения подтвердил данные, полученные методом TRXRD. Синтезированный продукт является многофазным и содержит в своем составе фазу твердого раствора на основе Zr[Al], ZrAlC_x и набор интерметаллидных фаз системы Zr–Al. В конечном продукте содержится порядка 40% Zr. Наличие в полученном материале порядка 30 масс.% фазы ZrAlC_x, имеющей гексагональную структуру, однако не относящейся к классу MAX фаз, свидетельствует об участии углерода в процессе фазообразования. Методом TRXRD при объемном воспламенении не удалось зафиксировать эту фазу. По-видимому, формирование фазы ZrAlC_x на поверхности образца при низкотемпературном синтезе в условиях интенсивного теплоотвода затруднено.

Таким образом, наличие в продукте низкотемпературного синтеза существенного количества фазы твердого раствора Zr[Al] и соединения ZrAlC_x, а также данные TRXRD, показывающие формирование при воспламенении интерметаллидов ZrAl₃ и ZrAl₂, указывают на следующую последовательность фазообразования:



При объёмном воспламенении смеси $2\text{Zr}-\text{Al}-\text{C}$, при взаимодействии расплава Al с частицами Zr происходит последовательное формирование твердого раствора $\text{Zr}[\text{Al}]$ и интерметаллидных фаз ZrAl_3 , ZrAl_2 и Zr_2Al_3 .

Впервые обнаружена неединственность путей протекания СВС в твердофазных тройных системах в зависимости от условий инициирования горения и возможность повторного горения продуктов низкотемпературной реакции в высокотемпературном режиме. Реализация различных режимов горения достигается изменением условий теплообмена.

При инициировании реакции высокотемпературным импульсом, реакцией, отвечающей за распространение волны горения, является синтез ZrC . Фаза ZrAl_2 кристаллизуется за фронтом горения в течение 3–4 секунд после его прохождения. В результате формируется материал, содержащий ZrC и интерметаллидные фазы циркония. Образование тройных соединений при СВС в рассматриваемой системе не происходит.

При объёмном воспламенении смеси $2\text{Zr}-\text{Al}-\text{C}$ в условиях значительного теплоотвода, при взаимодействии расплава Al с частицами Zr происходит последовательное формирование твердого раствора $\text{Zr}[\text{Al}]$, фазы ZrAlC_x и интерметаллидных фаз ZrAl_3 , ZrAl_2 и Zr_2Al_3 . Суммарный тепловой эффект, обуславливающий самовоспламенение смеси при нагреве связан, как с реакциями образования интерметаллидов, так и с диффузионными процессами формирования твёрдого раствора алюминия в цирконии $\text{Zr}[\text{Al}]$. Инициирования взаимодействия $\text{Zr}-\text{C}$ не происходит вследствие низкой энтальпии реакций взаимодействия алюминия с цирконием.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № I.31 «Фундаментальные основы технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности. Фундаментальные исследования процессов горения и взрыва. Актуальные проблемы робототехники».

Литература

- [1] P. T. B. Shaffer, Handbooks of High-Temperature Materials, Plenum Press, New York, 1964 142–146.
- [2] M. M. Opeka, I. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski, and S. J. Causey, J. Eur. Ceram. Soc, 19, (1999) 2405-2410.
- [3] T. Lapauw, J. Halim, J. Lu, T. Cabioch, L. Hultman, M. W. Barsoum, K. Lambrinou, J. Vleugels, J. Eur. Ceram. Soc, 36, 3, (2016) 943–947.

[4] Н.А. Мартиросян, С.К. Долуханян, А.Г. Мержанов, ФГВ, 17, 4, 1981 24-29.

[5] Н.А. Мартиросян, С.К. Долуханян, А.Г. Мержанов, ФГВ, 19, 6, 1983 22-24.