

## СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ - ФАЗЫ Cr<sub>2</sub>AlC 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

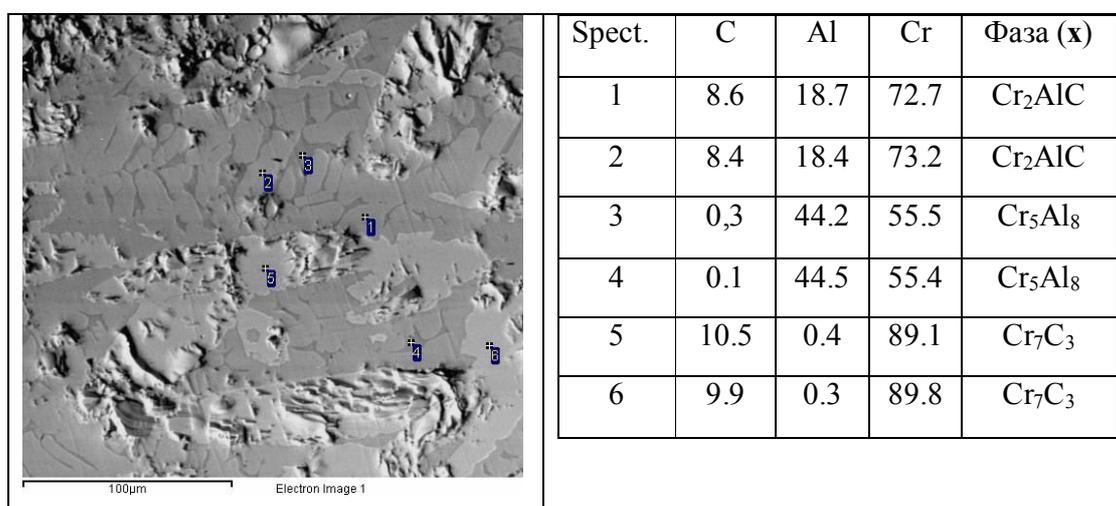
\*[gorsh@ism.ac.ru](mailto:gorsh@ism.ac.ru)

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 Cr<sub>2</sub>AlC в литературе наиболее часто представлены методы горячего прессования и плазменного спекания. Эти процессы малопроизводительны 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 Cr<sub>2</sub>AlC и оксидных растворов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 ( $U_{\Gamma}$ ), прирост давления в реакторе и полноту выхода «металлической» фазы в слиток ( $\eta_1$ ) 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<sub>г</sub>) равна 3180°К, а конечными продуктами являются: Cr<sub>2</sub>AlC<sup>к</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>к</sup>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub><sup>к</sup>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub><sup>к</sup>, Cr<sub>5</sub>Al<sub>8</sub><sup>к</sup> CO<sup>г</sup>, CO<sub>2</sub><sup>г</sup>, AlO<sup>г</sup> и Al<sub>2</sub>O<sup>г</sup>. Исходная смесь (I) горит в стационарном режиме со скоростью 7,2 мм/с. Разброс массы из реакционной формы (η<sub>2</sub>) составляет 3%. Конечные продукты после горения и сепарации получают в виде двух слитков: нижний – «металлический» (Cr-Al-C), верхний – оксидный (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 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 Cr<sub>2</sub>AlC и небольшого количества фаз: Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и Cr<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>. Дифракционные линии МАХ-фазы Cr<sub>2</sub>AlC

узкие, что свидетельствует о высокой степени совершенства ее кристаллической структуры. Параметры элементарной ячейки полученной МАХ-фазы  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  ( $a=0,286$ ,  $c=1,283$ ) 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).

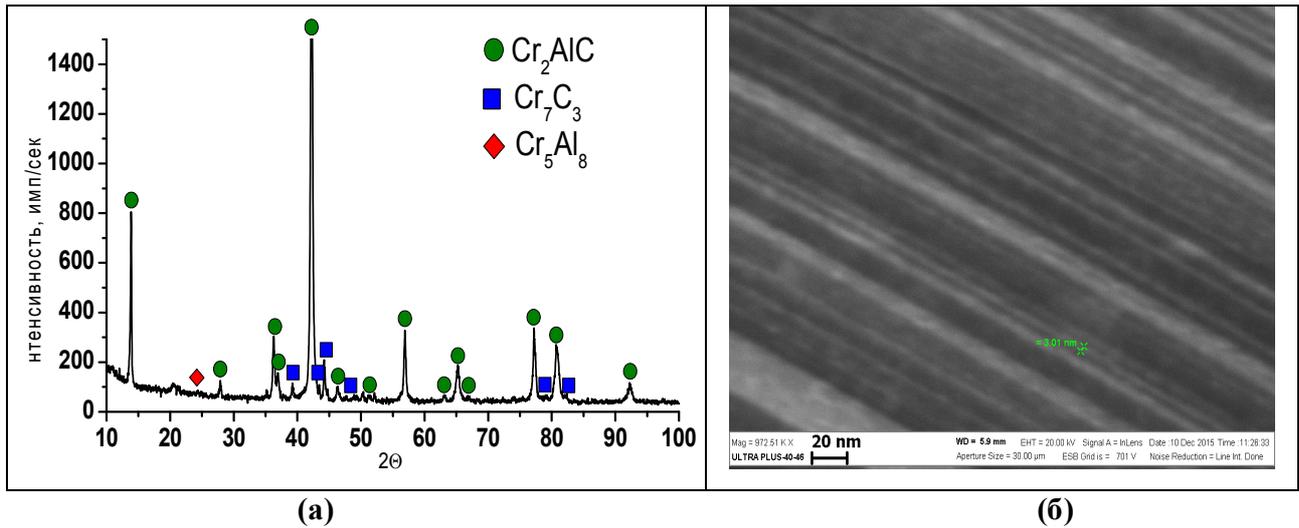


Рис.2. Фазовый состав (а) и микроструктура (б) поверхности излома «металлического» образца, полученного из стехиометрической смеси (I).

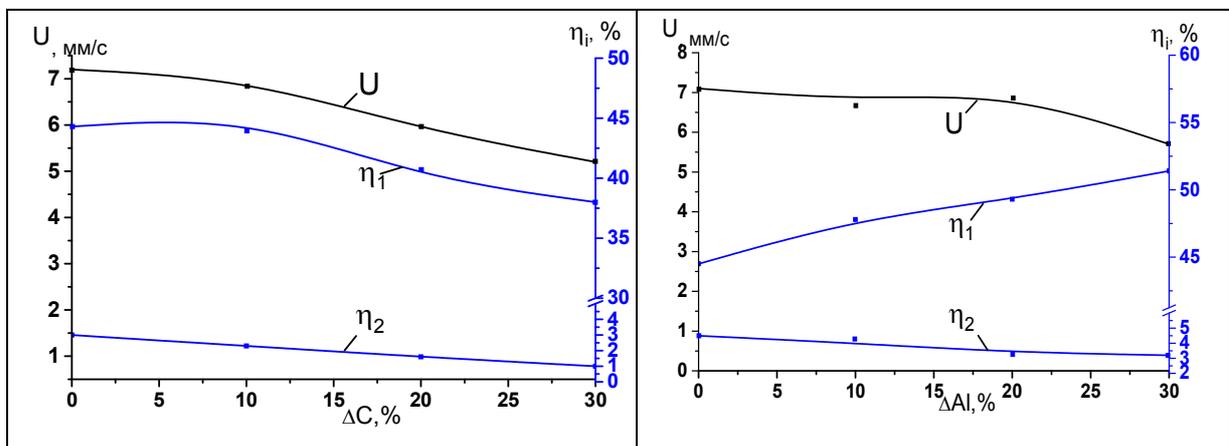


Рис. 3. Влияние содержания избытка углерода ( $\Delta C$ ) и алюминия ( $\Delta Al$ ) в смеси на скорость горения ( $U$ ), выход целевого «металлического» продукта в слиток ( $\eta_1$ ) и разброс ( $\eta_2$ ).

На рис.3 показано влияние избытков углерода ( $\Delta C$ ) и алюминия ( $\Delta Al$ ) 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 ( $\Delta Al$ ) – из МАХ-фазы  $Cr_2AlC$  и фазы  $Cr_5Al_8$  (рис. 4, б).

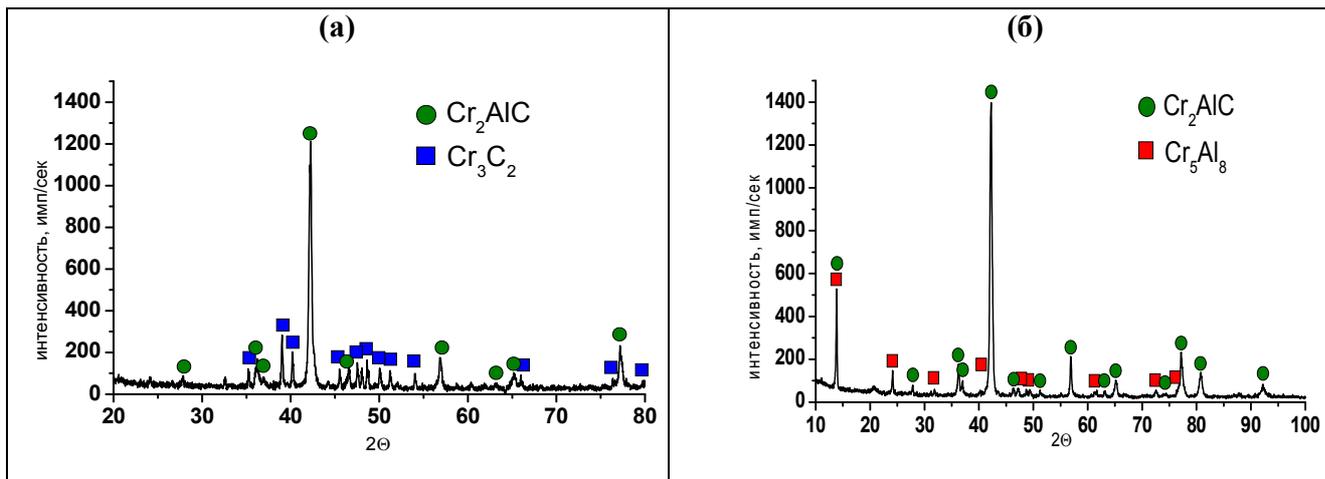


Рис.4. Дифрактограммы образцов, полученных из смесей: (а) -  $\Delta C=20$ , (б) -  $\Delta Al=20$ .

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).

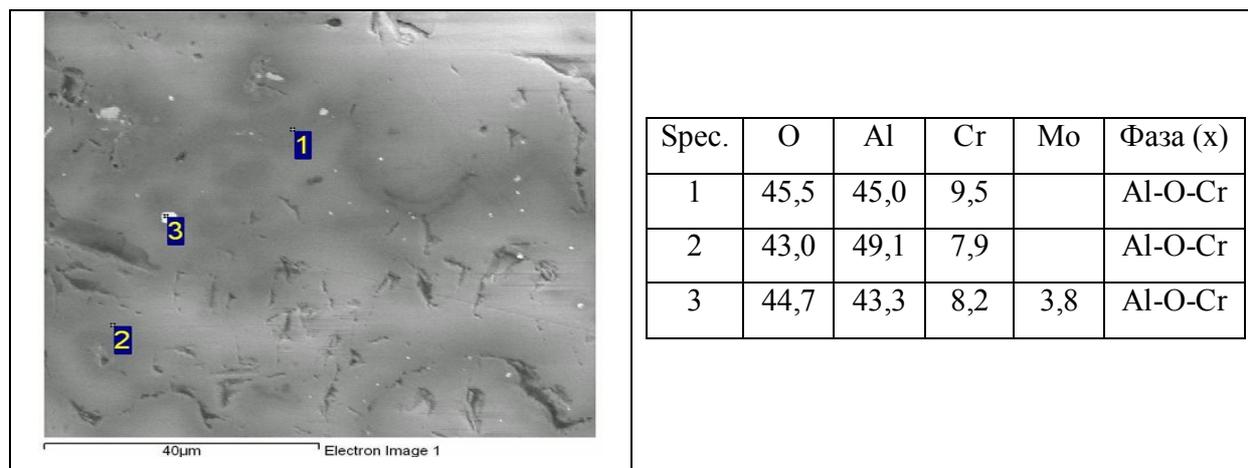


Рис.5. Микроструктура, элементный и фазовый (расчетный) состав оксидного слитка, полученного в атмосфере аргона.  $P_H=5$ МПа.

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

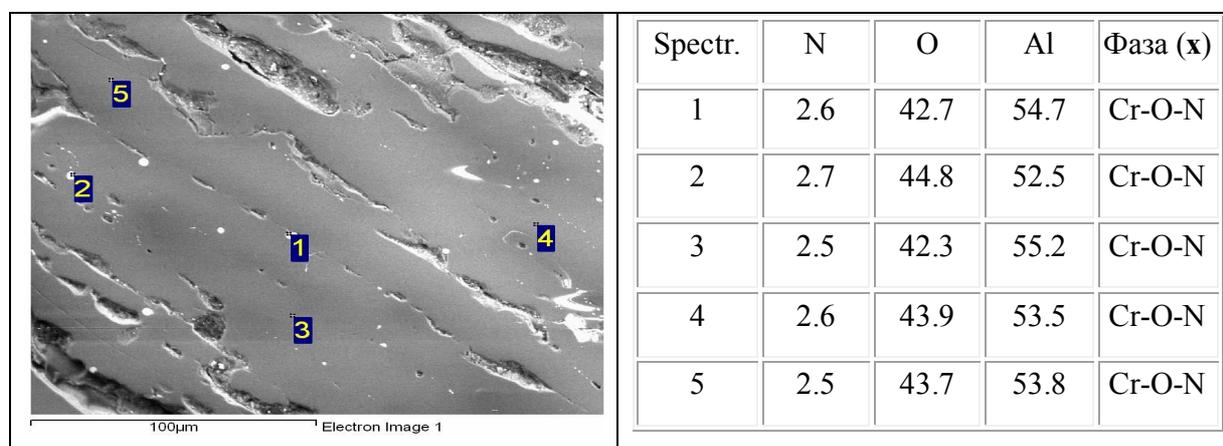


Рис.6. Микроструктура, элементный и фазовый (расчетный) состав оксидного слитка, полученного в атмосфере азота.  $P_H=5\text{МПа}$ .

Методом СВС-металлургии в условиях избыточного давления газа получены конечные продукты в виде «металлических» слитков, состоящих из МАХ-фазы  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , фаз:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$  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  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  в «металлическом» слитке и уменьшение фазы  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ . Избыток алюминия в исходной смеси приводит к увеличению содержания МАХ-фазы  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  в «металлическом» слитке и уменьшению содержания  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Из анализа результатов проведенных исследований следует, что методом СВС-металлургии можно синтезировать литые материалы, состоящие из МАХ-фазы  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , фаз  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$  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.