

СИНТЕЗ МАХ-ФАЗЫ Ti_2AlN СПЕКАНИЕМ В ВАКУУМЕ

А.А. Кондаков, И.А. Студеникин, А.В. Линде, Н.А. Кондакова, В.В. Грачев

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

*kondakov@ism.ac.ru

Тройное соединение Ti_2AlN принадлежит к семейству МАХ-фаз с общей формулой $M_{n+1}AX_n$ (обычно $n = 1\div 3$), где М – переходный металл, А – чаще всего, элемент из IIIA и IVA групп периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева, Х – углерод или азот [1]. Повышенное внимание многочисленных групп исследователей на протяжении последних двух десятилетий к изучению МАХ-фаз объясняется уникальной комбинацией их свойств, они сочетают в себе достоинства металлов и керамики одновременно [2, 3]. Материалы на основе Ti_2AlN обладают высокой электро- и теплопроводностью, высоким модулем упругости, низкой плотностью, превосходной стойкостью к тепловому удару и легко подвергаются механической обработке, что делает их привлекательными для различных высокотемпературных применений [4–6].

Впервые фаза Ti_2AlN была идентифицирована в [7], но заметный интерес к ней возник значительно позже. Для получения этого соединения использовались различные методы. В работе [8] фаза Ti_2AlN была получена горячим изостатическим прессованием (HIP) смеси порошков титана и нитрида алюминия при давлении 40 МПа и выдержке в течение 48 часов при температуре 1400°C. Однако полученный продукт содержал 10-15% дополнительных фаз. Тадани с коллегами [9] ударно-активированным спеканием порошков Ti и AlN при расчетном пиковом давлении прессования 5–9 ГПа получили Ti_2AlN , с теоретической плотностью 65%. В ходе исследований было выявлено, что с увеличением давления содержание МАХ-фазы уменьшается, что ограничивает использование этого метода для получения чистого материала Ti_2AlN . Лин с соавторами [10] горячим прессованием смеси Ti, TiN и Al в среде аргона при температуре 1400°C и давлении 25 МПа получили однофазный материал Ti_2AlN . Лиу с соавторами [11] получили Ti_2AlN искровым плазменным спеканием порошков Ti и AlN в молярном соотношении 2:1 с выдержкой в течение 5 минут. При температуре спекания 1400°C в конечном продукте была получена МАХ-фаза Ti_2AlN и примесь TiN, а уже при 1450°C фаза Ti_2AlN была получена практически в чистом виде –

присутствовали лишь следы TiN. Другая группа ученых тем же методом [12] получила материал, состоящий только из одной MAX-фазы, но уже при температуре 1200°C. Все вышеперечисленные методы получения MAX-фазы Ti₂AlN требуют дорогостоящего оборудования и малоприспособны для масштабирования процесса до уровня промышленного производства.

Целью данной работы являлось получение однофазного (Ti₂AlN) продукта с использованием относительно простого метода – спекание в вакуумной печи различных смесей порошков. Проведенный анализ литературы не обнаружил использование этого метода для получения MAX-фазы Ti₂AlN. Задача исследования состояла в определении режимов спекания, при которых получается продукт с максимальным содержанием MAX-фазы Ti₂AlN. Дополнительной целью являлось определение возможности масштабирования процесса для получения значительных партий однофазного продукта Ti₂AlN (на примере образца массой 500 г).

Для исследования были выбраны следующие составы исходных смесей порошков: Ti:AlN=2:1 (далее состав №1), TiAl:TiN=1:1 (состав №2) и Ti:Al:TiN=1:1:1 (состав №3). Смешение исходных порошков производилось в планетарной шаровой мельнице в течение 30 минут при соотношении массы шихты к массе шаров 2:1. Приготовленные смеси порциями массой 15 г засыпались в кварцевые трубки с внутренним диаметром 15 мм, насыпная пористость образцов составляла 73–77 %. Для исследования возможности масштабирования процесса был проведен эксперимент с засыпкой массой 500 г, помещенной в молибденовый тигель прямоугольной формы с крышкой. Спекание проводилось в вакуумной электропечи сопротивления СНВЭ – 16/16 при температурах выдержки: 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, и 1500°C, давлении $5,8 \times 10^{-6}$ мм.рт.ст. Время выдержки 60 минут. Фазовый состав продуктов реакционного спекания определялся по дифрактограммам, полученным на дифрактометре ДРОН-3М. Методом корундовых чисел определялось количественное содержание фаз в образцах. Микроструктуру изломов спеченных образцов и локальный элементный состав исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus на базе Ultra 55 (Германия, Carl Zeiss) с приставкой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT (Oxford Instruments).

На рис. 1 изображена гистограмма фазового состава продуктов спекания состава №1 в зависимости от температуры выдержки. При температурах от 1100°C до 1200°C продукт является многофазным и содержит следующие фазы: Ti₂AlN, TiN, AlN, Ti₃AlN,

Ti_3Al . С повышением температуры количество МАХ-фазы Ti_2AlN увеличивается с 20 до 52%. При повышении температуры до $1300^{\circ}C$ продукт содержит следующие фазы: Ti_2AlN –83%, TiN –12% и AlN –5%. Дальнейшее увеличение температуры до $1400^{\circ}C$ приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из фаз Ti_2AlN – 94% и фазы TiN – 6%.

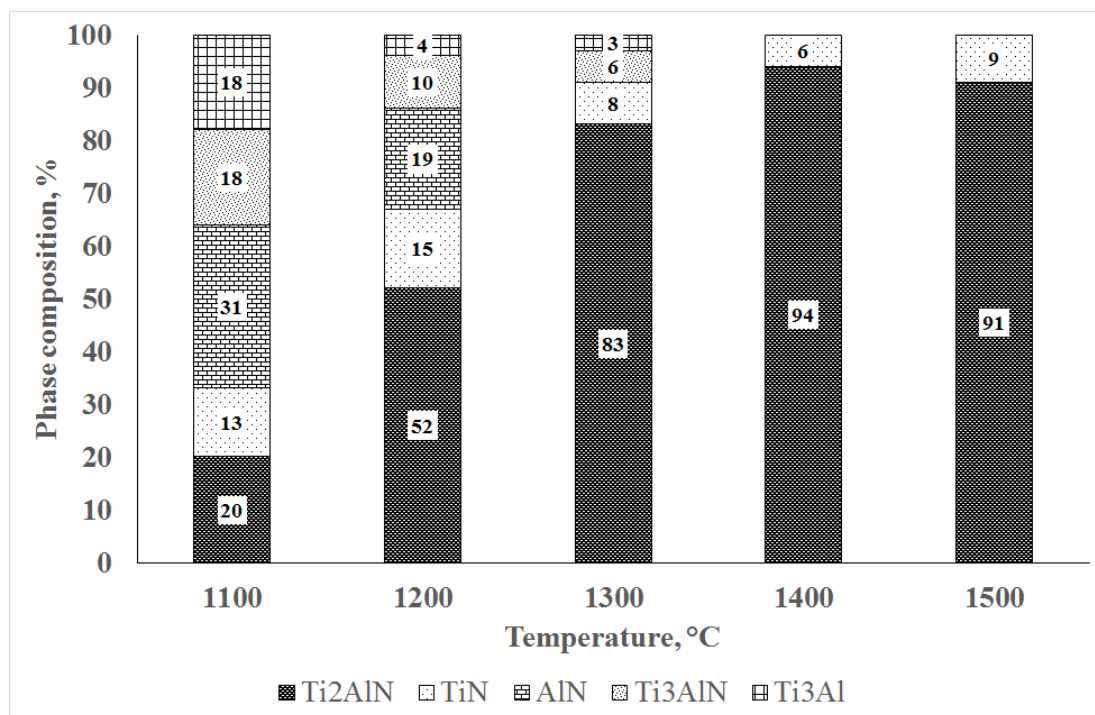


Рис. 1. Гистограмма фазового состава продуктов спекания состава №1 в зависимости от температуры выдержки.

При достижении температуры в $1500^{\circ}C$ видно, что продукт остается двухфазным Ti_2AlN и TiN , но наблюдается незначительное снижение содержания МАХ-фазы Ti_2AlN до 91% и увеличивается содержание нитрида титана до 9%. Таким образом, максимальное содержание МАХ-фазы Ti_2AlN 94% было получено при температуре $1400^{\circ}C$, что согласуется с данными работ [8, 10, 11], поэтому спекание других составов проводили при этой температуре.

После спекания состава №2 при $1400^{\circ}C$ получился многофазный продукт, содержащий: Ti_2AlN –94%; TiN –4%; Ti_3Al –2%. Дифрактограмма продуктов спекания и количественное содержание фаз представлены на рис. 2.

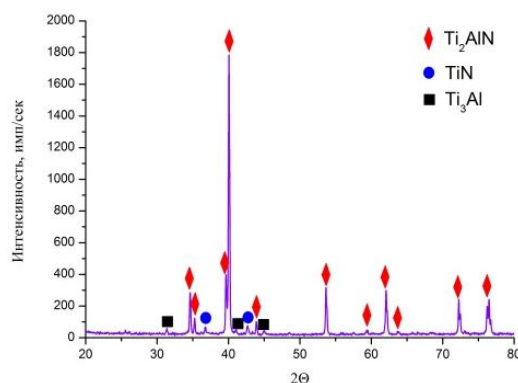


Рис. 2. Дифрактограмма продуктов спекания состава № 2.

В результате спекания состава №3 насыпной плотности получился монофазный продукт, состоящий из Ti_2AlN –100%. Так как максимальный выход МАХ-фазы Ti_2AlN был получен на составе №3, то исследование масштабного фактора проводилось на этом составе. Результаты эксперимента с засыпкой массой 500 г представлены на рис. 3.

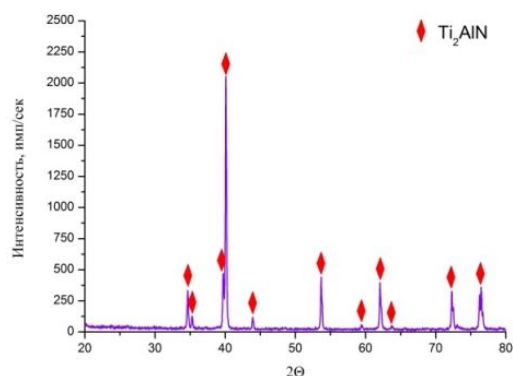


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов спекания состава №3 массой 500 г.

На рис. 4а представлена микрофотография излома после спекания состава № 3 массой 500 г. Данные локального элементного анализа с площади примерно 5 мм^2 (выделенной на рис. 4а линиями) излома спеченного продукта показали следующее содержание элементов: N–23,56% ат., Al–25,68% ат., Ti–50,76% ат., что хорошо согласуется с элементным составом МАХ-фазы Ti_2AlN . При большем увеличении (рис. 4б) видно, что образец имеет наноструктуру и состоит из так называемых наноламинатов толщиной до нескольких десятков нанометров.

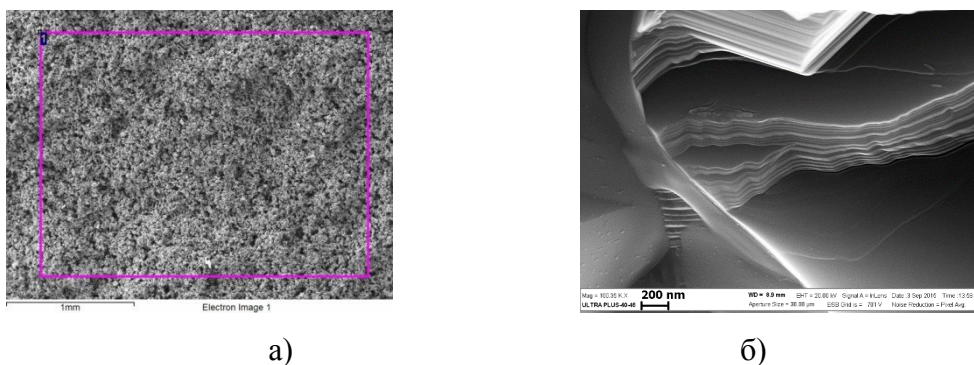


Рис. 5. Микрофотографии образцов.

Таким образом, в результате проведенных исследований процесса спекания в вакуумной печи была определена температура выдержки 1400°C, при которой в конечном продукте наблюдается максимальное содержание МАХ-фазы Ti_2AlN . Максимальное 100% содержание МАХ-фазы Ti_2AlN было получено для состава $Ti:Al:TiN=1:1:1$. На примере спекания засыпки массой 500 г и получения однофазного продукта Ti_2AlN была продемонстрирована принципиальная возможность масштабирования процесса спекания в динамическом вакууме и перспективность этого способа получения для промышленного освоения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-08-00714_а.

Литература

- [1] M.W. Barsoum, Prog. Solid St. Chem, 28, pp. (2000) 201-281.
- [2] M. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy, Scripta Materialia, 36, (1997) 535–541.
- [3] M. Radovic, M.W. Barsoum. American Ceramic Society Bulletin, 92, 3, (2013) 20-27.
- [4] M.W. Barsoum, MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides. Wiley, VCH, 2013.
- [5] I. Low, Y. Sakka, C. Hu, MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments, IGI Global, 2013, p.679.
- [6] Md. Atikur Rahman, Md. Zahidur Rahaman, Amer. Jour. of Modern Phys, 4, 2, (2015) 75-91.
- [7] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 94, 6, (1963) 1198–2000.
- [8] M. Barsoum, M. Ali, T. El-Raghy, Metal. and Mater. Transact. A, 31, 7, (2000) 1857–1865.
- [9] J. Jordan, N. Thadhani, AIP Conference Proceedings, 620, 1, (2002) 1097-1100.

- [10] Z. Lin, M. Zhuo, M. Li, J. Wang, Y. Zhou, *Scripta Materialia*, 56, 12, (2007) 1115–1118.
- [11] Y. Liu, Z. Shi, J. Wang, G. Qiao, Z. Jin, Z. Shen, *Jour. of the Europ. Ceram. Soc.*, 31, 5, (2011) 863-868.
- [12] M. Yan, B. Mei, J. Zhu, C. Tian, P. Wang, *Ceram. Internat.*, 34, 6, (2008) 1439–1442.