

## ПОЛУЧЕНИЕ МАХ-ФАЗ В СИСТЕМЕ Тi-AL-C МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ

**В.А. Мартиросян, М.Э. Сасунцян**

*Национальный политехнический университет Армении*

Типичным представителем МАХ-фаз является соединение  $Ti_3AlC_2$ . Показано, что существующие в настоящее время различные методы получения материалов на основе МАХ-фаз являются далекими от совершенства. Эти методы характеризуются значительными энергетическими затратами, сложностью и многостадийностью технологических циклов, малой производительностью и не всегда обеспечивают требуемое качество материалов по структуре и свойствам, а также по чистоте. Исходя из вышесказанного, возникает необходимость создания и разработки новых методов и технологий их получения.

В работе синтез соединения  $Ti_3AlC_2$  из порошковой смеси Тi-Al-C осуществлен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме горения. Исследовано влияние количества углерода на процесс фазообразования.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что полученный продукт является многофазным и состоит, кроме основной фазы, также из интерметаллидных фаз  $Al_3Ti$ ,  $AlTi$  и  $Al_5Ti_2$ . Выявлено, что при содержании Al 20 и 25% весь алюминий участвует в образовании МАХ-фазы, а оставшиеся титан и углерод образуют между собой соединение TiC. При содержании Al 30% избыточный алюминий, который не участвует в образовании МАХ-фазы, образует с титаном интерметаллид  $Al_3Ti$ . Таким образом, установлено, что из порошковой смеси Тi-Al-C методом СВС можно получить  $Ti_3AlC_2$  с суммарным содержанием МАХ-фаз 94,9% и содержанием TiC, не превышающим 5,1%.

Микроснимки показывают, что с увеличением количества алюминия структура МАХ-фазы становится более пористой. И наоборот, с увеличением количества титана структура становится более плотной.

**Ключевые слова:** многофазный, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, МАХ-фаза, система Тi-Al-C, микроструктура, состав, титан, алюминий, углерод.

**Введение.** Разработка новых легких, прочных и жаропрочных материалов, удовлетворяющих современным требованиям к наиболее нагруженным деталям авиационной техники (прежде всего, к лопаткам и дискам проточных частей компрессора и турбины), является важнейшей задачей современного авиационного материаловедения.

С этой целью в настоящее время предлагается новый класс материалов на основе МАХ-фаз, получению и свойствам которых посвящено более сотни

публикаций в отечественной и зарубежной периодике [1, 2 и др.]. МАХ-фазами называют химические соединения с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$ , где М - переходный металл, А - элемент подгруппы “А” таблицы Менделеева, Х - углерод или азот. В настоящее время получено более 60 тройных карбидов и нитридов, относящихся к таким фазам [3,4]. Растущий интерес к МАХ-фазам связан с необычным, а иногда и уникальным набором механических свойств, что обусловлено природой их особого кристаллического строения, а также подвижностью дислокаций базисных систем скольжения даже при комнатной температуре. Эти соединения сочетают в себе достоинства как керамических, так и металлических материалов. Подобно металлам, МАХ-фазы обладают высокой электрической и тепловой проводимостью, показывая при этом высокую стойкость к тепловым ударам. С другой стороны, они имеют небольшой удельный вес, высокий модуль упругости, низкий тепловой коэффициент расширения, высокую теплостойкость и превосходную жаростойкость. Слоистость на уровне кристаллической структуры приводит к выраженному ламинатному строению зерна МАХ-фазы с толщиной слоев до нескольких десятков нанометров. Такое строение дает возможность деформации материала без макроскопических повреждений и разрушений. При нагружении наноламинатная структура материала испытывает сдвиговые деформации между слоями, наблюдаются их изгиб и расслоение.

Типичным и наиболее изученным представителем МАХ-фаз является соединение  $Ti_3AlC_2$  [5-7]. Однако существующие в настоящее время различные методы получения материалов на основе МАХ-фаз являются далекими от совершенства. Они характеризуются значительными энергетическими затратами, сложностью и многостадийностью технологических циклов, малой производительностью и не всегда обеспечивают требуемое качество материалов по структуре и свойствам, а также по чистоте. Исходя из вышеизложенного, возникает необходимость создания и разработки новых методов и технологий их получения.

Большими возможностями в этом плане обладают методы СВС и теплового взрыва [8]. Эти методы, основанные на использовании внутренней химической энергии исходных реагентов, являются примером очень выгодной организации процесса синтеза с тепловой точки зрения.

Методы СВС обладают определенными преимуществами по сравнению с классическими методами получения вышеупомянутых материалов, но, к сожалению, им присущи и недостатки, в частности, большая удельная пористость получаемых материалов, связанная с наличием примесного газовыделения в процессе синтеза. Следует отметить, что МАХ-фазы

применяются в порошковой металлургии в виде порошков, поэтому пористость здесь не мешает [9].

Целью работы является установление возможности синтеза соединения  $Ti_3AlC_2$  из порошковой смеси Ti-Al-C методом СВС в режиме горения и исследование влияния количества углерода на процесс фазообразования и параметры кристаллической структуры полученной МАХ-фазы.

**Материалы и методы.** В качестве исходных материалов были использованы следующие порошки: титан марки ПТС (чистота - 98%, средний размер частиц - 100 мкм), углерод технический (сажа) марки П-701 (99,5%, 2 мкм), алюминий марки ПА-4 (99%, 50 мкм). Для удаления влаги порошки подвергали сушке на воздухе при температуре 120°C в течение двух часов. Смешивание порошков производили вручную в фарфоровой ступке.

Эксперименты по получению МАХ-фазы проводили в реакторе (рис. 1), представляющем собой металлическую емкость, состоящую из двух частей. Нижняя часть наполнена кварцевым песком, верхняя часть представляет собой коническую крышку, открытую сверху. В середине нижней части реактора в кварцевом песке делались углубления, куда помещали образец шихты, состоящий из исходных смесей стехиометрического состава. Предварительно перемешанная шихта помещалась в яму кварцевого песка и закрывалась конической крышкой. В центре образца заливался инициатор (Ti+C). Горение осуществлялось с помощью раскаленной электрическим током вольфрамовой спирали с верхнего торца образца. В этих условиях на поверхностных слоях смеси возбуждается химическая реакция и формируется волна горения, распространяющаяся с постоянной скоростью по всей длине образца, т.е. имеет место СВС. Горение протекает в течение 10...15 с в пределах температур 2300...2500 °С. При охлаждении продуктов горения образуется пористая масса, в результате измельчения которой получается порошок.



Рис. 1. Лабораторная СВС - установка

Микроскопические измерения проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа типа (SEM) VEGA TS 5130MM фирмы Tescan, Чехия,

Microanalysis Sistem INCA Energy 300, рентгенофазовое исследование – с помощью рентгенографа марки “ДРОН-3,0” с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра в следующем режиме: напряжение - 25 кВ, сила тока - 10 мА, скорость записи – 420 мм/с [10].

**Результаты исследования и их обсуждение.** Последовательность СВС горения смеси  $3\text{Ti}+2\text{Al}+2\text{C}$  приблизительно следующая: до инициирования горения существуют исходные компоненты смеси Ti, Al и C. В момент прохождения фронта горения через зону Ti и Al начинают плавиться, и постепенно начинается взаимодействие титана и углерода. В этот период карбид титана, находящийся в кристаллическом состоянии, окружен расплавом Ti-Al. После прохождения волны горения вглубь начинается образование МАХ-фаз  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Можно предположить, что образовавшиеся в волне горения кристаллы карбида титана растворяются в расплаве Ti-Al. Расплав насыщается углеродом, и при остывании происходит кристаллизация МАХ-фазы тройных соединений.

При горении смеси  $3\text{Ti}+\text{Al}+2\text{C}$  формирование материала происходит стадийно. На первом этапе доминирующей является реакция синтеза карбида титана, обеспечивающая основное тепловыделение и распространение фронта горения. В результате формируются кристаллы TiC, окруженные расплавом TiAl. После прохождения фронта горения происходит растворение карбида титана в окружающем расплаве с последующей кристаллизацией МАХ- фазы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза показал (рис. 2), что полученный продукт является многофазным. Обнаружены также интерметаллидные фазы  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и  $\text{Al}_5\text{Ti}_2$ .

В системе Ti-C-Al при увеличении количества алюминия ( $\text{TiC}_{0,5}$  – 25% Al,  $\text{TiC}_{0,5}$  – 30% Al) рентгенограммы особенно не отличаются друг от друга, меняется только количественное соотношение полученных продуктов (табл.1).

Таблица 1

Фазовый состав продукта СВС в зависимости от добавки углерода без предварительной механоактивации

$\text{Ti}_2\text{AlC}$	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2$	TiC	$\text{TiAl}_3$	C	TiAl
36,5	38,8	5,1	–	–	19,6
24,5	56,0	5,0	–	>0	14,5
23,7	59,9	–	11,3	5,1	–

Суммарное содержание МАХ-фаз в среднем составляет 94,9%, а содержание TiC не превышает 5,1%. На рис.3 показана микроструктура СВС системы Ti-Al-C. Микроструктура представлена пластинчатыми зернами длиной  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  порядка 10 мкм и толщиной 1...2 мкм.

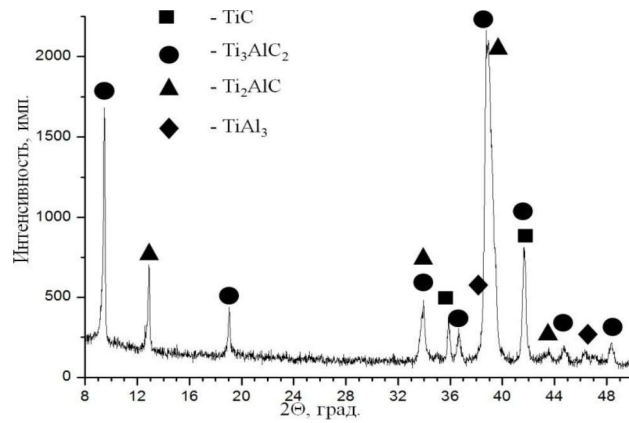


Рис. 2. Рентгенограмма продуктов при  $TiC_{0,5}$ -20% Al, синтезированных из смеси 3Ti-2Al-2C

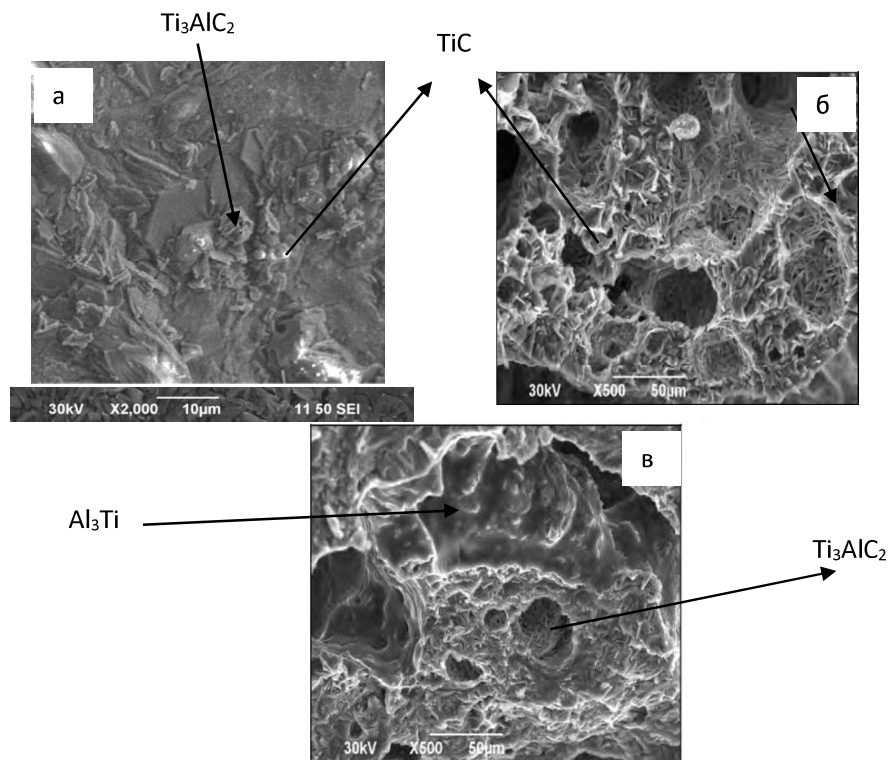


Рис. 3. Микроструктура полученных продуктов СВС системы Ti-C-Al: а - 20%, б - 25% и в - 30% Al

Отличительной чертой составов  $TiC_{0,5} - 20\% Al$ ,  $TiC_{0,5} - 25\% Al$  является наличие в структуре округлых включений  $TiC$  размером порядка 1 *мкм*. В составе  $TiC_{0,5} - 30\% Al$  по границам пластинчатых зерен наблюдается присутствие второй фазы –  $Al_3Ti$ .

В табл. 2 для продуктов системы  $Ti-Al-C$  представлены результаты количественного РФА. Как видно из таблицы, при СВС с содержанием алюминия 20 и 25% весь алюминий участвует в образовании МАХ-фазы, а оставшиеся титан и углерод образуют между собой соединение  $TiC$ . При содержании алюминия 30% избыточный алюминий, не участвующий в образовании МАХ-фазы, образует с титаном интерметаллид  $Al_3Ti$ .

Таблица 2  
Результаты количественного рентгенофазового анализа

Расчетный состав	Фазовый состав МАХ- фазы	Содержание фазы, % масс.
$TiC_{0,5} - 20\% Al$	$Ti_3AlC_2$	94,5
	$TiC$	5,1
$TiC_{0,5} - 25\% Al$	$Ti_3AlC_2$	95,0
	$TiC$	5,0
$TiC_{0,5} - 30\% Al$	$Ti_3AlC_2$	100
	$Al_3Ti$	-

Из анализа микроструктуры и фазового состава продуктов СВС вытекает, что полученная МАХ-фаза является многофазной. Микроснимки показывают, что с увеличением количества алюминия структура МАХ-фазы становится более пористой, а с увеличением количества титана - более плотной.

**Заключение.** Сравнение микроскопических снимков и рентгенограмм показало, что во всех случаях в системе  $Ti-Al-C$  в виде основной фазы присутствует так называемая МАХ-фаза  $Ti_3AlC_2$ . Фаза  $Ti_3AlC_2$  имеет слоистую структуру, где слои карбида  $Ti_3C_2$  скреплены между собой моноатомным слоем алюминия (связи  $Ti-Al$ ) и имеют толщину порядка 1 *нм* [6]. Такая структура позволяет сочетать в себе одновременно повышенные свойства как твердости, так и пластичности. В СВС-продуктах расчетного состава  $TiC_{0,5} - 20\% Al$  и  $TiC_{0,5} - 25\% Al$ , помимо основной фазы, присутствует и фаза карбида титана –  $TiC$ , а в СВС-продуктах  $TiC_{0,5} - 30\% Al$  фаза карбида титана отсутствует, но выявлена фаза интерметаллида  $Al_3Ti$ .

Таким образом, многокомпонентные СВС-МАХ-фазы являются многофазными с однородным распределением структурных составляющих, которые обладают разными физико-химическими свойствами. Основной составляющей структуры является МАХ-фаза  $Ti_3AlC_2$ , которая имеет достаточно высокие характеристики термической стабильности, что благоприятно сказывается на качестве получаемых порошков.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке при МОН РА в рамках Армяно-Белорусского совместного научного проекта № 16АБ-48. Экспериментальные данные получены в Белорусском государственном научно-производственном объединении порошковой металлургии.*

#### Литература

1. **Radovic M., Barsoum M.W.** MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics // American Ceramic Society Bulletin.– 2014.– V. 92, № 3.– P. 20-27.
2. **Barsoum M.W., El-Raghy T.** The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials // American Scientist.– 2001.– V. 89.– P. 334-343.
3. **Левашов Е.А., Штанский Д.В.** Многофункциональные наноструктурированные пленки // Успехи химии.– 2007.– Т. 76, № 5.– С. 501-509.
4. **Poon B., Ponson L., Zhao J., Ravichandran G.** Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX -phase materials // Journal of the Mechanics and Physics of Solids.– 2011.– V. 59.– P. 2238–2257.
5. Dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $Ti_3AlC_2$  / **M. Nagub, M. Kurtoglu, V. Presser, et al** // Advanced materials.– 2011.– V. 23 (1. 37).– P. 4248-4253.
6. **Spencer C.B.** Fiber-Reinforced.  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_2AlC$  MAX Phase Composites: A Thesis of Master of Science in Materials Science and Engineering.- Drexel University, 2010.- 92 p.
7. Влияние газифицирующих добавок на фазовый состав продуктов горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе МАХ-фаз в системе Ti-C-Al / **А.Ф. Федотов, А.П. Амосов, Е.И. Латухин, А.А. Ермошкин и др.** // Известия Самарского научного центра РАН.– 2014.– Т. 16, № 6.– С. 50-55.
8. **Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.** Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов.- М.: Машиностроение-1, 2007.– 567 с.
9. Влияние состава и пористости спеченных титановых наноламинатов-композитов на механические свойства при комнатной температуре / **В.Ф. Горбань, А.Н. Демидик, И.И. Иванова и др.** // Электронная микроскопия и прочность материалов: Сб. научных трудов.– 2008.– Вып. 15.– С. 89-98.
10. **Ревенко А.Г.** Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. - Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1994. - 264 с.

*Поступила в редакцию 28. 06. 2018.  
Принята к опубликованию 26.12.2018.*

**Ti-C-Al ՀԱՄԱԿԱՐԳԻՑ ԲԱՐՁՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԻՆՔՆԱՏԱՐԱԾՎՈՂ ՍԻՆԹԵԶԻ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՈՎ MAX – ՖԱԶԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

**Վ.Ա. Մարտիրոսյան, Մ.Է. Սասունցյան**

Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX-ֆազը համարվում է այդ համակարգի բնորոշ ներկայացուցիչը: Սակայն այդ միացության ստացման ներկայիս մեթոդները հեռու են կատարյալ լինելուց: Դրանք բնութագրվում են էներգիայի զգալի ծախսերով, տեխնոլոգիական ցիկլերի բարդությամբ, բազմաբնույթությամբ, ցածր արտադրողականությամբ, և միշտ չէ, որ ապահովում են ստացված նյութերի պահանջվող որակ, կառուցվածք, հատկություններ, ինչպես նաև մաքրություն: Այս ամենը պահանջում է և այդպիսի նյութերի ստացման նոր մեթոդների, և տեխնոլոգիաների ստեղծում: Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> միացության սինթեզը Ti-Al-C համակարգում պարունակվող փոշենման նյութերից իրականացվում է այրման ռեժիմում ընթացող ԲԻՍ եղանակով, և ուսումնասիրվում է ածխածնի քանակի ազդեցությունը ֆազազոյացման գործընթացի վրա:

Ռենտգենաֆազային վերլուծության արդյունքում ցույց է տրվել, որ ստացված միացությունը բազմաֆազ է և բաղկացած է, բացի հիմնական բաղադրիչից, նաև Al<sub>3</sub>Ti, AlTi և Al<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub> միջմետաղական միացություններից: Ցույց է տրվել, որ այլումինի 20-ից 25 տոկոս պարունակության դեպքում ամբողջ այլումինը մասնակցում է MAX ֆազի ձևավորմանը, իսկ մնացած տիտանն ու ածխածինն առաջացնում են TiC բաղադրությամբ միացություն: 30% այլումինի պարունակության դեպքում այլումինի ավելցուկը, որը չի մասնակցում MAX ֆազի ձևավորմանը, առաջացնում է Al<sub>3</sub>Ti միջմետաղական միացություն: Այսպիսով, ցույց է տրվել, որ ԲԻՍ գործընթացով Ti-Al-C համակարգում պարունակվող փոշենման բաղադրիչների խառնուրդից կարելի է ստանալ MAX-ֆազ, որում ընդհանուր գումարով 95%-ը կազմում է Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, իսկ TiC-ի պարունակությունը ցածր է 5,1% -ից:

Միկրոպատկերները ցույց են տալիս, որ այլումինի քանակի մեծացումից MAX-ֆազի կառուցվածքը ավելի ծակոտկեն է դառնում: Եվ ընդհակառակը, տիտանի քանակի մեծացումից կառուցվածքը խտանում է:

**Առանցքային բաղեր.** բազմաբաղադրիչ, բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզ, MAX-ֆազ, Ti-Al-C համակարգ, միկրոկառուցվածք, բաղադրություն, տիտան, այլումին, ածխածին:



**OBTAINING MAX -PHASES IN THE TI- C-AL SYSTEM BY THE METHOD OF  
SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS AND INVESTIGATING  
THEIR COMPOSITION AND MICROSTRUCTURES**

**V.A. Martirosyan, M.E. Sasuntsyan**

A typical representative of the MAX phases is  $Ti_3AlC_2$ . However, the currently existing methods of obtaining materials based on MAX-phases are far from being perfect. These methods are characterized by significant power consumption, complexity and multistage technological cycles, low productivity and do not always provide the required quality of materials according to structure and properties, as well as - purity. Based on the abovementioned it is required to create and develop new methods and technologies for their production.

In this work, the synthesis of  $Ti_3AlC_2$  from the Ti-Al-C powder mixture was carried out by the SHS method in the combustion regime. The effect of the amount of carbon on the phase formation process was studied.

The XRD analysis showed that the product obtained is multiphase and consists, in addition to the main phase, of the intermetallic phases  $Al_3Ti$ ,  $AlTi$  and  $Al_5Ti_2$ . It was found that at the aluminum content of 20 and 25%, all aluminum participates in the formation of the MAX phase, and the remaining titanium and carbon form a  $TiC$  compound. At 30% of the aluminum content, excess aluminum which does not participate in the formation of the MAX phase, forms an intermetallide  $Al_3Ti$  with titanium. Thus, it is shown that  $Ti_3AlC_2$ , with a total MAX phase content of 94,9%, and  $TiC$  content not exceeding 5,1% can be obtained from the TiS-Al-C powder mixture by the SHS method.

Micrographs show that with an increase in the amount of aluminum, the structure of the MAX phase becomes more porous. On the contrary, with an increase in the amount of titanium, the structure becomes more dense.

**Keywords:** multicomponent, self-propagating high- temperature synthesis, MAX-phases, structure, composition, titanium, aluminum, carbon.