

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.26'71'784:548.73:537.311.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ Cr₂AlC, ПОЛУЧЕННОГО
МЕТОДОМ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ**

© 2019 г. В. А. Горшков^{а, *}, П. А. Милосердов^а, А. В. Карпов^а, А. С. Щукин^а, А. Е. Сычев^а

^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: gorsh@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 01.10.2018 г.

После доработки 04.12.2018 г.

Принята к публикации 13.12.2018 г.

Синтезирован литой композиционный материал на основе МАХ-фазы Cr₂AlC методом СВС-металлургии с использованием смеси порошков оксида хрома, алюминия и углерода. Эксперименты проведены в СВС-реакторе объемом $V = 3$ л в атмосфере инертного газа (Ar) при избыточном давлении ($P = 5$ МПа). Полученный материал охарактеризован методами рентгенофазового и локального микроструктурного анализов. Количественный анализ выполнен методом Ритвелда. Проведены измерения удельного электросопротивления в диапазоне температур от 100 до 1300 К. Полученный материал является электрическим проводником, демонстрирующим металлический характер проводимости в диапазоне температур 100–1300 К, и имеет величину удельного электросопротивления одного порядка с образцами, содержащими 100% Cr₂AlC.

Ключевые слова: СВС-металлургия, СВС-реактор, давление газа, литые материалы, МАХ-фаза Cr₂AlC

DOI: 10.1134/S0015323019050048

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе МАХ-фаз обладают большим потенциалом для использования в аэрокосмической, автомобильной и индустриальной сферах, поскольку имеют уникальное сочетание особенностей как металлов, так и керамики с отличными механическими, химическими, тепловыми и электрическими свойствами [1, 2]. В настоящее время Cr₂AlC является третьим, наиболее широко изученным соединением после Ti₃SiC₂ и Ti₃AlC₂ среди семейства МАХ-фаз [3–5]. В жидком состоянии хром и углерод неограниченно растворимы. Система Cr–Al–C имеет одну тройную фазу Cr₂AlC. Cr₂AlC плавится некогерентно около 1773 К с образованием Cr₇C₃ (или Cr₃C₂) и Al₄C₃. Равновесный состав Cr₂AlC очень близок к стехиометрии, но может растворять Al, заменяя Cr. Данная МАХ-фаза Cr₂AlC принадлежит к пространственной группе *R63/mmc*. Периоды решетчатой гексагональной фазы равны $a = 2.866$ Å и $c = 12.82$ Å. Кристаллическая структура Cr₂AlC состоит из 6 плотноупакованных слоев, 4 из которых состоят из атомов Cr и 2 – из атомов Al. Углеродные атомы расположены в октапорах между двумя соседними слоями из атомов хрома. Имеется предположение,

что при комнатной температуре Cr₂AlC может вести себя как парамагнетик [5]. На эту особенность было указано в работе [2]. Было показано, что Cr₂AlC имеет положительное значение коэффициента Холла R_H , в то время как для Ti₂AlC, V₂AlC, и Nb₂AlC R_H имеет отрицательное значение.

Из способов получения МАХ-фаз Cr₂AlC в литературе наиболее часто представлены методы горячего прессования и плазменного-искрового спекания [6, 7]. Материал на основе Cr₂AlC был получен методом двухстадийного спекания [8], включая: прямую реакцию жидкого Al с карбидами хрома и образование интерметаллидов Cr–Al и карбида Al₄C₃, которые далее реагируют с формированием Cr₂AlC. Спекание осуществляли путем поверхностной диффузии и жидкофазного спекания в результате плавления интерметаллидов Al–Cr.

Порошок Cr₂AlC также был успешно синтезирован из смеси гидрата сульфата алюминия (Al₂(SO₄)₃·18H₂O), аморфного диоксида кремния (SiO₂) в расплавленной солевой среде сульфата натрия (Na₂SO₄) [9].

В [10] описан синтез металлокерамики Cr₂AlC с высокой степенью чистоты, включающий бес-

пористое спекание (PLS) элементарных порошков с последующим плазменно-искровым спеканием (SPS) измельченного реакционного продукта.

Синтез тройного соединения Cr_2AlC из порошковой смеси Cr , Al_4C_3 и графита в соотношении $\text{Cr} : \text{Al} : \text{C} = 2 : 1.1 : 1$ методом спекания импульсным разрядом в вакууме в диапазоне температур от 850 до 1350°C был исследован в [11]. Было обнаружено, что количество фазы Cr_2AlC значительно увеличилось при проведении синтеза в температурном диапазоне от 950 до 1150°C. Преимущественно однофазный Cr_2AlC с небольшим количеством Cr_7C_3 образуется при температуре спекания выше 1250°C. Предполагается, что Cr_2AlC -фаза образуется вблизи частицы Al_4C_3 путем диффузии Cr и взаимного растворения Cr и Al_4C_3 .

В [6] выполнено исследование керамики Cr_2AlC , изготовленной методом плазменно-искрового спекания (SPS) из крупных и тонких порошков в диапазоне температур 1100–1400°C. Для образцов, спеченных при 1400°C, всегда появляется основная фаза Cr_2AlC с незначительным количеством Cr_7C_3 и следами интерметаллида Cr_2Al . При этой же температуре спекания количество фазы Cr_2AlC в образце, начиная с тонких порошков (99 мас. %), выше, чем при использовании крупных порошков (97 мас. %).

Синтез Cr_2AlC -керамики из порошков Cr , Al и графита для состава $\text{Cr} : \text{Al} : \text{C} = 1 : 1.2 : 1$ методом горячего прессования в аргоне в диапазоне 850–1450°C, описан в работе [12]. Было обнаружено, что в процессе нагрева образуются промежуточные фазы Cr_5Al_8 , Cr_2Al и Cr_7C_3 . Количество фазы Cr_2AlC постепенно увеличивается с повышением температуры за счет реакции интерметаллических соединений $\text{Cr}-\text{Al}$, непрореагировавшего Cr и графита. Продукт синтеза становится однофазным выше 1250°C, при этом полностью исчезают промежуточные фазы.

Методом совмещения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и процесса изостатического прессования [13] синтезирован объемный нанослоистый композит, содержащий Cr_2AlC .

В [14] продемонстрирована возможность получения Cr_2AlC с использованием в качестве исходных материалов порошков AlCr_2 и C спеканием в температурном диапазоне 1050–1400°C. При 1050°C в результате прямой реакции между AlCr_2 и C начинает формироваться материал содержащий фазу Cr_2AlC с небольшим содержанием вторичной фазы Al_2O_3 .

Большинство из вышеперечисленных процессов проводят при повышенных температурах

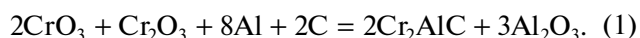
(1400°C), высоких давлениях прессования (до 20 МПа) и на сложном оборудовании. Эти процессы малопроизводительны и энергозатратны. Наиболее перспективным способом получения таких материалов является одностадийный метод – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), одним из направлений которого является СВС–металлургия [15]. В этом методе используют исходные смеси, состоящие из оксидов металлов, металла-восстановителя (алюминия) и неметалла (углерод, бор, кремний). Температуры горения таких смесей, как правило, превышают температуры плавления исходных реагентов и конечных продуктов, получаемых в волне горения в жидкофазном (литом) состоянии.

Данный способ был использован в нашей работе при синтезе материала, имеющего высокое содержание МАХ-фазы Cr_2AlC [16].

В данной работе исследованы фазовый состав, микроструктура и электропроводность в широком интервале температур (от 100 до 1300 К) композиционного материала на основе МАХ-фазы Cr_2AlC , полученного методом СВС с использованием смеси порошков оксидов хрома, с алюминием и углеродом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения образцов использовали смеси порошков оксида хрома(III) и оксида хрома(VI) марки “ЧДА” с алюминием марки АСД-1 и углерода. Расчет соотношений компонентов исходной смеси производили, используя следующую химическую реакцию:



При этом расчет содержания каждого компонента (a_i) осуществляли по формуле: $a_i = m_i/M$, где m_i – молекулярный вес компонента, M – молекулярный вес всех компонентов смеси.

Перед проведением экспериментов все реагенты просушивали в сушильном шкафу марки СНОЛ в течение 3 ч при температуре 80°C. Исходные смеси массой 20 г готовили вручную в фарфоровой ступке. При изучении закономерностей горения смесей и фазоразделения конечных продуктов реакционные смеси сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 16–25 мм, высотой 50–60 мм. При изучении процессов формирования состава и микроструктуры целевых продуктов исходные смеси ($M_{\text{см}} = 20$ г и $M_{\text{см}} = 100$ г) сжигали в кварцевых или графитовых стаканчиках диаметром 15–40 мм, высотой 50–100 мм. В экспериментах реакционную форму с шихтой помещали в СВС-реактор, объемом $V = 3$ л. После чего реактор герметизировали, создавали избыточное давление ($P_{\text{H}} = 5$ МПа) инертного газа (Ar) и вос-

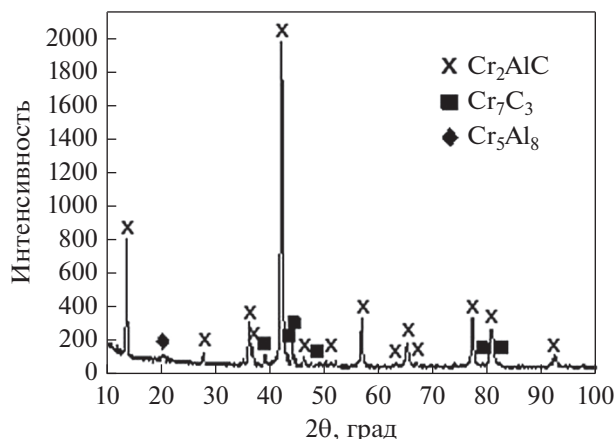


Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного из смеси, состав которой рассчитан по реакции (1). Масса смеси 20 г.

пламени исходную смесь с помощью металлической (Mo, NiCr) спирали путем подачи на нее напряжения $U = 30$ В. Процесс горения изучали визуально, а также с помощью видеокамеры. Скорость горения (V_r), прирост давления в реакторе и полноту выхода “металлической” фазы в слиток (η_1) рассчитывали по формулам: $V_r = h/t$, $\Delta P = P_k - P_0$, $\eta_1 = m_{сл}/M_{см} \times 100\%$, где h – высота слоя смеси в кварцевом стаканчике; t – время горения; P_0 и P_k – начальное и конечное давление в реакторе; $M_{см}$ – масса исходной смеси; $m_{сл}$ – масса “металлической” фазы.

Фазовый состав продуктов синтеза исследован методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с монохроматором на вторичном пучке. Съемку вели в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$ с шагом 0.02° и экспозицией 2 с. Количественный анализ проводили методом Ритвельда. Исследование микроструктуры и элементного анализа образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения ULTRA Plus Zeiss с системой микроанализа INCA 350 Oxford Instruments.

Для проведения электрофизических измерений синтезированного материала вырезали образцы прямоугольного сечения размером $1.5 \times 1.5 \times 15.0$ мм³. Для снятия остаточных напряжений образцы подвергали термообработке в вакууме в течение 30 мин при температуре 1300 К. Измерения удельного электросопротивления проводили в диапазоне температур от 100 до 1300 К в вакууме 2×10^{-3} Па по 4-точечной методике [17] на постоянном токе. Скорость изменения температуры при цикле нагрев/охлаждение составляла 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

При сжигании исходных смесей со стехиометрическим соотношением реагентов, рассчитанным из формулы (1), было обнаружено, что смеси горят в стационарном режиме с ровным фронтом. Скорость горения составляет 7.2 мм/с. Разброс массы из реакционной формы (η_2) около 3%. Конечные продукты в процессе горения находятся в жидком, расплавленном состоянии и из-за различных удельных весов под действием гравитации разделяются на два слоя: нижний – металлический (Cr–Al–C), верхний – оксидный (Al_2O_3). Выход целевого продукта в слиток (η_1) = 44%. По данным рентгенофазового анализа целевой продукт состоит в основном из МАХ-фазы Cr_2AlC небольшого количества фаз: Cr_7C_3 и Cr_5Al_8 . Дифракционные линии МАХ-фазы Cr_2AlC узкие, что свидетельствует о высокой степени совершенства ее кристаллической структуры (рис. 1). Параметры элементарной ячейки экспериментально полученной МАХ-фазы Cr_2AlC ($a = 0.286$, $c = 1.283$) практически совпадают с теоретическими данными ($a = 0.286$, $c = 1.282$) параметров ячейки соответствующей фазы кристаллографической базы данных PDF2.

Наличие карбидов и алюминидов хрома в конечном целевом продукте объясняется тем, что во время горения исходной смеси, состав которой рассчитан в соответствии с (1), углерод и алюминий в волне горения образуют газообразные продукты (CO , CO_2 , Al^\dagger , AlO , Al_2O) и удаляются из расплава. Вследствие этого в системе образуется их “дефицит” по сравнению со стехиометрическим содержанием, что приводит к образованию фаз Cr_5Al_8 , Cr_7C_3 и Cr_3C_2 .

С целью снижения содержания алюминидов хрома и низших карбидов в конечных продуктах в исходную стехиометрическую смесь (1) добавили избыток углерода (из расчета перевода фазы Cr_7C_3 в Cr_3C_2 , а Cr_5Al_8 в Cr_2AlC).

На данном составе исходной смеси провели синтез с массой шихты, равной 100 г. Был получен слиток диаметром 40 мм, высотой 10 мм. Исследования образца рентгенофазовым анализом (рис. 2) и локальным микроструктурным анализом (рис. 3) показали, что материал состоит, в основном, из наноламинатных зерен МАХ-фазы Cr_2AlC и вытянутых зерен высшего карбида хрома Cr_3C_2 (см. рис. 3) толщиной до 40–50 мкм и длиной 300 мкм. Преимущественной ориентации наноламинатных зерен Cr_2AlC или Cr_3C_2 в объеме материала не наблюдали. Между зернами МАХ-фазы Cr_2AlC и карбида хрома Cr_3C_2 наблюдаются включения (твердый раствор), имеющие в своем составе около 50–55 ат. % Cr, 40 ат. % Al и небольшого количество углерода до 4.0–4.5 ат. %. По-

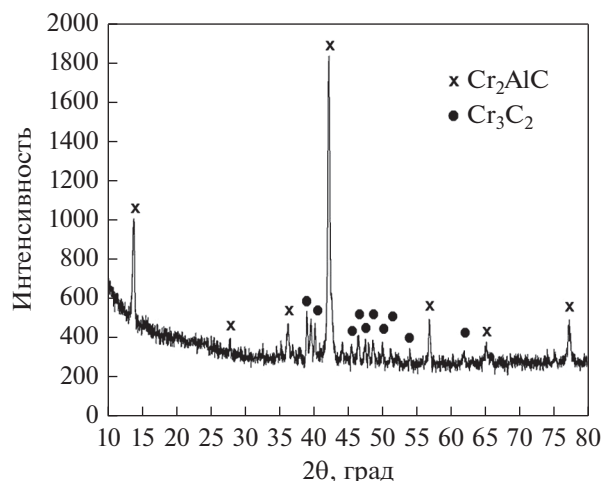


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного из смеси с избытком углерода. Масса смеси = 100 г.

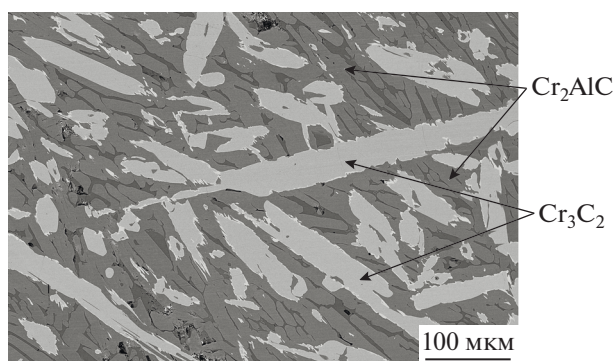


Рис. 3. Микроструктура синтезированного материала.

верхность зерен карбида хрома Cr_3C_2 имеет тонкое покрытие около 1–3 мкм с более высоким содержанием Cr (до 5 ат. %), чем карбидные зерна. Типичные микрофотографии поверхностей поперечного сечения и разрушения образца показаны на рис. 4 и 5. Наличие областей с плоскостями спайности (рис. 4б) подтверждает слоистую природу Cr_2AlC .

Интересно отметить, что формирование ламинатной структуры Cr_2AlC происходит в перпендикулярно поверхности карбидных зерен Cr_3C_2 (см. рис. 5).

Полученный композиционный материал, содержащий МАХ-фазу Cr_2AlC , является хорошим электрическим проводником, демонстрирующим металлический характер проводимости. На рис. 6 представлены кривые зависимости удельного электросопротивления от температуры в диапазоне 300–1300 К при нагреве и охлаждении полностью (скорость изменения температуры 10 К/мин), при охлаждении от 300 до 90 К (температура охлаждения 6 К/мин, температуру измеряли с помощью термпары медь/константан). Для сравнения также представлены кривые ρ образцов, содержащих 100% Cr_2AlC [2, 3]. В исследуемой области температур, полученные экспериментальные зависимости $\rho(T)$ при нагреве/охлаждении полностью совпадают и не имеют никаких особенностей. Температурный коэффициент электросопротивления исследованного материала $\beta = 0.0026 \text{ K}^{-1}$ при комнатной температуре близок по значению с данными [3]. Уменьшение значения β в области высоких температур может быть связано с конкурирующим механизмом, описанным в [18]. Синтезированный материал содержит две проводящие фазы – Cr_2AlC и Cr_3C_2 , имеющие разное остаточное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления и, соответственно, дающие различный вклад в конечное значение электросопротивления при повышенных температурах. Возможно, это вызвано изменением соотношения структурного и теплового беспорядка в материале при повышении температуры.

Следует отметить, что значение удельного электрического сопротивления для Cr_3C_2 при $T = 293 \text{ K}$

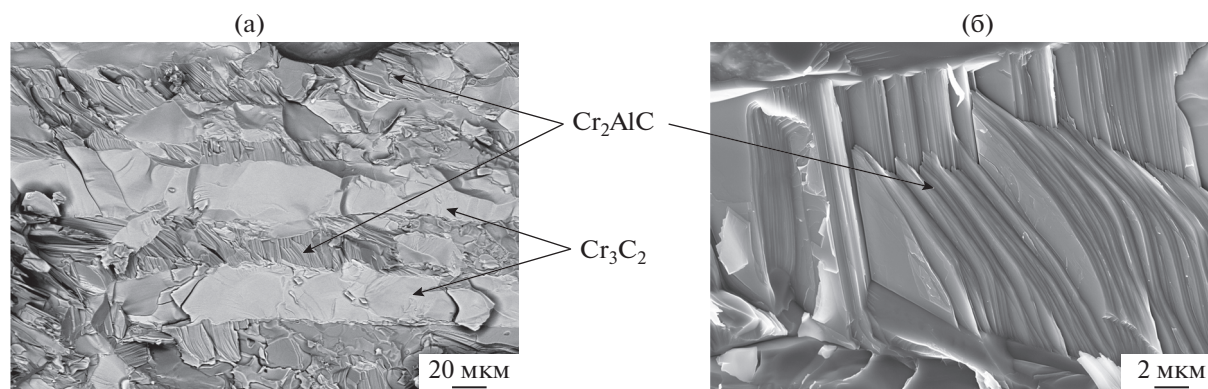


Рис. 4. Микроструктура поверхности излома литого композиционного материала (а) и фрагмент характерного вида поверхности излома МАХ-фазы Cr_2AlC (б). Стрелками указаны фазы Cr_3C_2 и Cr_2AlC .

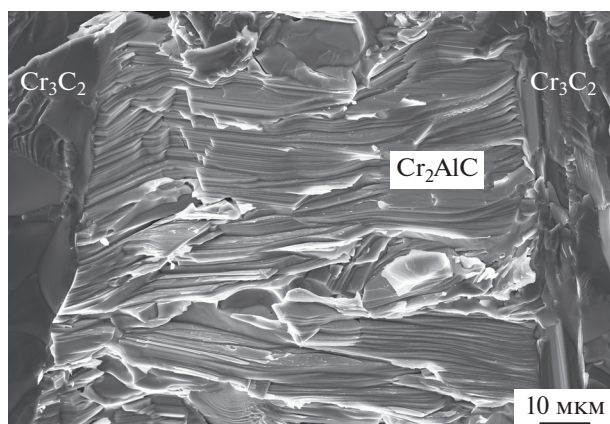


Рис. 5. Микроструктура излома и ориентации Cr_2AlC между зернами Cr_3C_2 .

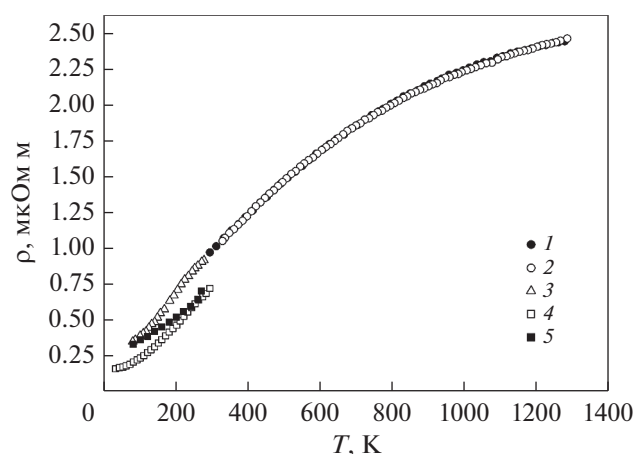


Рис. 6. Зависимость удельного электросопротивления от температуры: 1 – нагрев до 1300 К, 2 – охлаждение до 293 К, 3 – охлаждение до 90 К, 4 – данные [2], 5 – данные [3].

составляет примерно $75 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$, что ниже электросопротивления синтезированного материала. Тем не менее, синтезированный методом СВС композиционный материал на основе МАХ-фазы Cr_2AlC является хорошим электрическим проводником, демонстрирующим металлический характер проводимости во всем измеренном диапазоне температур (100–1300 К) и имеет величину удельного электросопротивления одного порядка с образцами, содержащими 100% Cr_2AlC .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе показано, что методом СВС-металлургии в условиях избыточного давления газа из смеси со стехиометрическим соотношением компонентов (1) получены литые материалы, состоящие из МАХ-фазы Cr_2AlC , фаз:

Cr_7C_3 , Cr_3C_2 и Cr_5Al_8 . Присутствие низшего карбида хрома и алюминид хрома в конечном продукте синтеза связано, по-видимому, с “дефицитом” углерода из-за его участия в окислительно-восстановительной реакции с образованием газообразных оксидов, улетучивающихся из расплава в процессе горения.

Показано, что увеличение содержания (выше стехиометрического) углерода в исходной смеси и ее массы приводит к увеличению содержания МАХ-фазы Cr_2AlC , уменьшению содержания фазы Cr_5Al_8 и Cr_7C_3 в конечном продукте синтеза.

Полученный материал, содержащий МАХ-фазу Cr_2AlC , является электрическим проводником, демонстрирующим металлический характер проводимости в диапазоне температур 100–1300 К, и имеет величину удельного электросопротивления одного порядка с образцами, содержащими 100% Cr_2AlC .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. The MN + 1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. № 1–4. P. 201–281.
2. Hettinger J.D., Lofland S.E., Finkel P., Meehan T., Palma J., Harrell K., Gupta S., Ganguly A., El-Raghy T., Barsoum M.W. Electrical Transport, Thermal Transport, and Elastic Properties of M₂AlC (M = Ti, Cr, Nb, and V) // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 115120.
3. Tian W.B., Wang P.L., Zhang G., Kan Y., Li Y., Yan D. Synthesis and Thermal and Electrical Properties of Bulk Cr_2AlC // Scripta Mater. 2006. V. 54. Iss. 5. P. 841–846.
4. Lin Z., Zhou Y., Li M. Synthesis, Microstructure, and Property of Cr_2AlC // J. Mater. Sci. Technol. 2007. V. 23. Iss. 6. P. 721–46.
5. Schneider J.M., Sun Z., Mertens R., Uestel F., Ahuja R. Ab-Initio Calculations and Experimental Determination of the Structure of Cr_2AlC // Solid State Commun. 2004. V. 130. № 7. P. 445–449.
6. Tian W., Vanmeensel K., Wang P., Zhang G., Li Y., Vleugels J., Van der Biest. Synthesis and characterization of Cr_2AlC ceramics prepared by spark plasma sintering // Materials Letters. 2007. V. 61. P. 4442–4445.
7. Xiao Li.O., Li S.B., Song G., Sloof W.G. Synthesis and thermal stability of Cr_2AlC // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 1497–1502.
8. Panigrahi B.B., Min-Cheol Chu, Yong-II Kim, Seong-Jai Cho, Jose J. Gracio Reaction Synthesis and Pressureless Sintering of Cr_2AlC Powder // J. American Ceramic Society. 2010. № 93. P. 1530–1533.
9. Xiao D., Zhu J., Wang F., Tang Y. Synthesis of Nano Sized Cr_2AlC Powders by Molten Salt Method // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 15. P. 7341–7345.
10. Duan X., Shen L., Jia D., Zhou Y., Zwaag S., Sloof W.G. Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr_2AlC bulk ceramics by spark plasma sintering of pressure-less sintered powders. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1393–1400.

11. *Tian W.B., Sun Z.M., Du Y., Hashimoto H.* Synthesis reactions of Cr_2AlC from $\text{Cr-Al}_4\text{C}_3\text{-C}$ by pulse discharge sintering // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. Is. 23. P. 3852–3855.
12. *Tian W.B., Wang P.L., Kana Y.M., Zhang G.J., Li Y.X., Yan D.S.* Phase formation sequence of Cr_2AlC ceramics starting from Cr-Al-C powders // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 443. P. 229–234.
13. *Ying G., He X. Li M., Li Y., Du S.* Synthesis and mechanical properties of nano-layered composite // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 506. Is. 2. P. 734–738.
14. *Xiao L.O., Li S.B., Song G., Sloof W.G.* Synthesis and thermal stability of Cr_2AlC // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 1497–1502.
15. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимова Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Учеб. пособие / Редактор Н.А. Фетисова. М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. 377 с.
16. *Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Luginina M.A., Sachkova N.V., Belikova A.F.* High-Temperature Synthesis of a Cast Material with a Maximum Content of the MAX Phase Cr_2AlC // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 3. P. 271–277.
17. *Карнов А.В., Морозов Ю.Г., Бунин В.А., Боровинская И.П.* Влияние оксида иттрия на электропроводность нитридной СВС-керамики // *Неорган. матер.* 2002. Т. 38. № 6. С. 762–766.
18. *Гантмахер В.Ф.* Электроны в неупорядоченных средах. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2013. 288 с.