

УДК 541.126:546.02:546.26:546.82:546.28

## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МАХ-ФАЗЫ $Ti_3SiC_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

© 2022 г. Н. С. Ларионова<sup>а</sup>, \*, Р. М. Никонова<sup>а</sup>, В. И. Ладьянов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Научный центр металлургической физики и материаловедения (НЦ МФМ)  
Удмуртского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН,  
Ижевск, 426067 Россия

\*e-mail: larioнова\_n@udman.ru

Поступила в редакцию 22.05.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные материалы  $3Ti-Si-2C$  с использованием различных структурных форм углерода (сажа, углеродные нанотрубки, фуллерит). Фазовый состав образцов исследован методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что количество МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  (фазы  $M_{n+1}AX_n$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $M$  – переходный  $d$ -металл;  $A$  –  $p$ -элемент;  $X$  – углерод) в полученных материалах зависит от формы углерода. При использовании сажи обнаружено также формирование карбида  $TiC$ , а при использовании углеродных нанотрубок и фуллерита –  $TiC$  и  $Ti_5Si_3C_x$ . Во всех образцах присутствуют следы фазы  $TiSi_2$ . Методом растровой электронной микроскопии показано, что структура образцов с фуллеритом и нанотрубками неоднородна и содержит области, состоящие одновременно из нескольких фаз.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, МАХ-фаза,  $Ti_3SiC_2$ , титан, кремний, углерод, фуллерит, углеродные нанотрубки, сажа, микроструктура, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021120104

### ВВЕДЕНИЕ

Силикокарбид титана  $Ti_3SiC_2$  – типичный представитель семейства тройных слоистых карбидов со стехиометрией  $M_{n+1}AX_n$  (где  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $M$  – переходный  $d$ -металл;  $A$  –  $p$ -элемент;  $X$  – углерод), так называемых МАХ-фаз, характеризующихся уникальным сочетанием свойств металла и керамики [1–4].  $Ti_3SiC_2$  обладает малым электро-сопротивлением (23 мкОм · см), температурой плавления  $\sim 2300^\circ C$  и высокой окислительной стойкостью при  $900^\circ C$ , небольшим коэффициентом трения (менее 0.15 при трении по стали и нитриду кремния), хорошей радиационной стойкостью. При одинаковой с титаном плотности ( $\sim 4.52$  г/см<sup>3</sup>)  $Ti_3SiC_2$  характеризуется значительной жесткостью и твердостью благодаря большому модулю Юнга (325–345 ГПа). В сравнении с карбидом  $TiC$  силикокарбид титана – аномально мягкий материал, обладающий большей трещиностойкостью (5–16 МПа · м<sup>1/2</sup>). Благодаря такой комбинации свойств МАХ-фаза  $Ti_3SiC_2$  привлекает внимание исследователей как перспективный материал высокотемпературной керамики, за-

щитных покрытий, датчиков, электрических контактов и других приложений.

Получить  $Ti_3SiC_2$  в чистом виде сложно. Метод порошковой металлургии (изначально основной) требует большого числа технологических операций. Вторая фаза (в большинстве случаев  $TiC$ , могут быть также  $TiSi_2$ ,  $SiC$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_3C_x$ ), образующаяся в процессе синтеза, оказывает существенное влияние на свойства МАХ-фазы. Поэтому до сих пор актуальным является развитие методов ее синтеза [5–12]. В литературе показана возможность получения  $Ti_3SiC_2$  чистотой от 92 до 98 мас. % методами горячего прессования *in situ* [1, 5, 11], механосинтеза с последующим отжигом [6], искрового плазменного спекания [9], магнетронного распыления [10], спекания в импульсном разряде [12]. В качестве исходной реакционной смеси используются как чистые порошки  $Ti/Si/C$  [5, 6, 10], так и смеси с карбидами  $Ti/C/SiC$  и  $Ti/Si/TiC$  [7–9, 11, 12]. Рассматривается эффективность избыточного добавления кремния (по отношению к стехиометрии МАХ-фазы) для компенсации его потерь при испарении во время синтеза [5, 7, 12].

Использование метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения  $Ti_3SiC_2$  является экономической альтернативой более успешным, но дорогостоящим методам реактивного спекания и горячего изостатического прессования [13–17]. Для СВС характерно самоподдерживающееся протекание химической реакции, которое происходит без участия внешних источников тепла [18]. Максимальная температура горения при синтезе  $Ti_3SiC_2$  данным методом может достигать  $2373 \pm 25$  К [15]. В зависимости от условий эксперимента, реакционной смеси и дисперсности порошков разными авторами показана возможность получения методом СВС  $Ti_3SiC_2$  чистотой до 90 мас. % [13–17].

Одним из важных параметров СВС, оказывающих влияние на фазовый состав образцов, является используемый источник углерода, а именно его структура и термические свойства. Известно, что при избытке углерода в продуктах синтеза увеличивается количество  $TiC$ , а при недостатке помимо карбида формируется  $Ti_5Si_3$  [17]. Авторами [14] показано, что при использовании сажи и графита в результате СВС-реакции формируется, соответственно, 71.5 и 82.5 об. %  $Ti_3SiC_2$ , добавление карбида  $SiC$  в обоих случаях приводит к выходу ~85 об. %  $Ti_3SiC_2$ . На основе анализа литературных данных в [17] отмечается, что использование мелкодисперсного графита и высокоактивного углерода повышает выход  $Ti_3SiC_2$ . Влияние источника углерода на формирование МАХ-фазы при СВС отмечается также для других составов наноламинатов [19]. Имеются данные [5] о влиянии активированного угля и графита на синтез  $Ti_3SiC_2$  методом горячего прессования, где чистота МАХ-фазы составляет 98 и 87 мас. % соответственно.

Известно, что использование различных наноструктурных форм углерода (фуллеренов, графена, углеродных нанотрубок и наноалмазов) вместо традиционных графита и сажи позволяет существенно улучшить свойства различных металлматричных материалов [20–23], которые определяются их структурой. Исследования влияния, например, фуллеренов и углеродных нанотрубок на формирование МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  при СВС в сравнении с сажей или графитом не проводились.

Целью настоящей работы было сравнительное исследование влияния различных структурных форм углерода на формирование силикокарбида титана  $Ti_3SiC_2$  методом СВС. В качестве источника углерода брали углеродные нанотрубки и фуллерит, представляющий собой молекулярный кристалл. Исследования проводили в сравнении с сажей, которая традиционно используется при получении МАХ-фаз. Знание реальной структуры продуктов горения необходимо для понимания

механизмов СВС, что в свою очередь важно для более эффективного применения данного метода при получении МАХ-фаз [16, 17].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

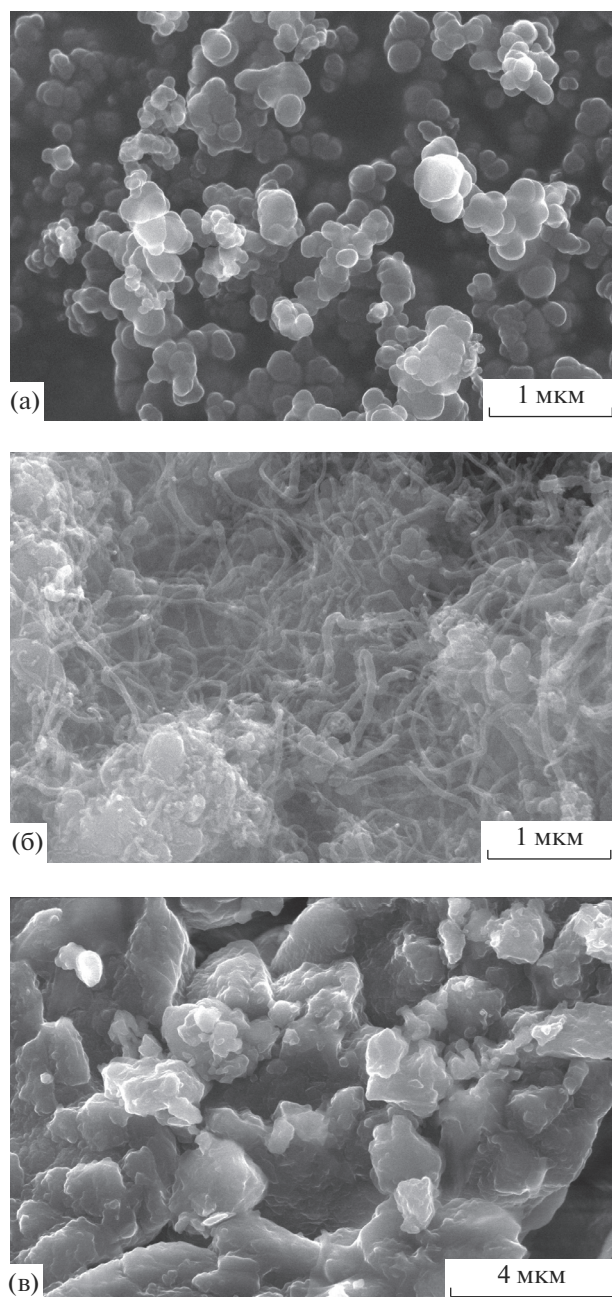
Для приготовления исходных шихтовых заготовок использовали смесь порошков титана марки ПТМ-1 (99%, 5–15 мкм), кремния марки Кр-00 (99%, фракция 76–160 мкм) и углерода, в качестве которого выбрали сажу (П803), многослойные углеродные нанотрубки (производитель УНМ “Таунит”, ТГТУ, г. Тамбов) и смесь фуллерита  $C_{60/70}$ . Смесь  $C_{60/70}$  была получена в НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН методом электродугового испарения графитовых стержней с последующей экстракцией фуллеренов из фуллереносодержащей сажи кипящим толуолом в приборе “Сокслет” и дальнейшей кристаллизацией фуллерита из раствора в ротационном испарителе. По данным высокоэффективной жидкостной хроматографии состав исходной смеси  $C_{60/70}$ : 82.18 мас. %  $C_{60}$ , 14.08 мас. %  $C_{70}$ , 2.81 мас. % оксидов  $C_{60}O$ ,  $C_{60}O_2$  и  $C_{70}O$ ; 0.93 мас. % высших фуллеренов  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ . Согласно термогравиметрическому анализу содержание остаточного толуола в образце составляет 1.1 мас. % (находится в образце в виде кристаллосольвата  $C_{60}-C_{70}-C_6H_5CH_3$ ).

Исходные порошки  $Ti$ ,  $Si$  и  $C$  предварительно сушили при температуре 140–150°C в течение 2 ч. Шихтовые заготовки подготавливали из расчета стехиометрического состава металлокерамики  $Ti_3SiC_2$ . Механическое перемешивание исходных компонентов осуществляли в бочкообразном смесителе со скоростью вращения 19 об./мин в течение 2 ч. Далее смесь засыпали в тигель диаметром 48 мм и высотой 49 мм. Процесс СВС проводили в реакторе РВС-10 объемом 10 л, изготовленном в НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, в атмосфере аргона при  $P_{Ar} = 70-110$  атм. Волну послышного горения реакционной смеси инициировали раскаленной вольфрамовой спиралью.

Рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН-6 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Исследования фазового состава порошков проведены с помощью пакета программ MISA. Морфология образцов изучена с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Termo Fisher Scientific Quattro S, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX Octane Elect Plus EDS System.

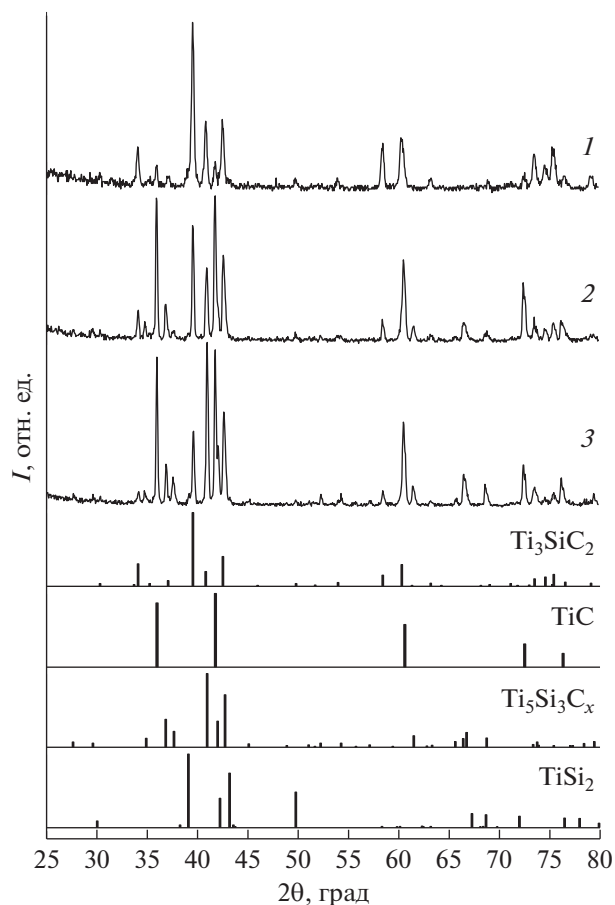
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения исходных порошков сажи, углеродных нанотрубок (УНТ) и фуллерита  $C_{60/70}$  приведены на рис. 1. Используемые углеродные



**Рис. 1.** РЭМ-изображения исходных углеродных материалов: а – сажа; б – многослойные УНТ; в – фуллерит  $C_{60/70}$ .

материалы отличаются морфологией и дисперсностью частиц. Размер сферических частиц сажи составлял  $\sim 100\text{--}200$  нм (рис. 1а). Нанотрубки характерной нитевидной формы диаметром  $\sim 30\text{--}70$  нм представляли собой агломераты размером  $\sim 50\text{--}250$  мкм (рис. 1б). Частицы фуллерита – плоские, размером  $\sim 60\text{--}200$  мкм, рыхлые внутри, состоящие из более мелких частиц около  $1\text{--}4$  мкм (рис. 1в).



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов, полученных методом СВС с использованием: 1 – сажи; 2 – углеродных нанотрубок; 3 – фуллерита  $C_{60/70}$ .

В результате СВС-реакции смесей  $3\text{Ti}\text{--}\text{Si}\text{--}2\text{C}$  получены материалы, отличающиеся фазовым составом в зависимости от используемой формы углерода (рис. 2). На дифрактограмме образца с сажей наблюдаются интенсивные рефлексы *MAX*-фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , рефлексы карбида  $\text{TiC}$  небольшой интенсивности и следы фазы  $\text{TiSi}_2$ . В материалах, синтезированных с использованием УНТ и фуллерита, помимо указанных фаз также присутствует фаза  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ , промежуточная при формировании *MAX*-фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . В табл. 1 приведены количественные данные образующихся фаз. Согласно полученным результатам в образце с УНТ преобладает карбид  $\text{TiC}$  (40 мас. %), а в образце с фуллеритом  $C_{60/70}$  –  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$  (46 мас. %).

На рис. 3 представлены изображения микроструктуры сколов полученных материалов. В образце с сажей (рис. 3а) выявлено несколько структурных составляющих. Методом микрорентгено-спектрального анализа по стехиометрическому соотношению элементов определен их фазовый состав –  $\text{TiC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ . Карбосилицид  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$

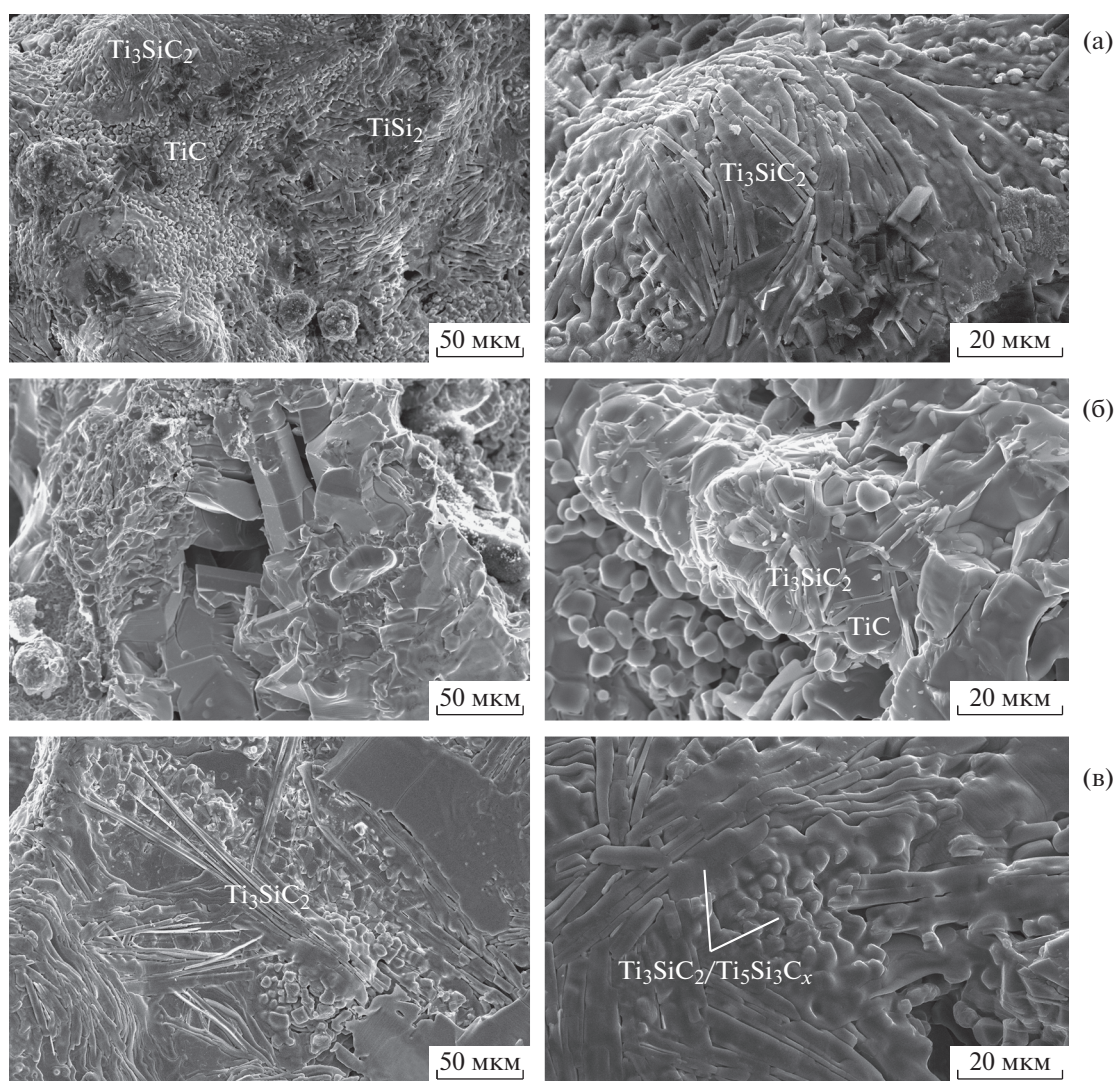
**Таблица 1.** Количественное содержание фаз в материалах, полученных методом СВС с использованием различных форм углерода

Форма углерода	Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , мас. %	TiC, мас. %	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>x</sub> , мас. %
Сажа	90	10	–
УНТ	32	40	28
Фуллерит	20	34	46

имеет характерную для МАХ-фаз слоистую структуру и представлен в двух формах – в виде пластин толщиной 0,5–1 мкм и тороидальных частиц диаметром 5–10 мкм. Карбид TiC сформирован в виде округлых зерен. Силицид TiSi<sub>2</sub> – кристаллы, имеющие прямоугольную огранку.

Микроструктура материалов, полученных с использованием УНТ и фуллерита, отличается

более неоднородным строением (рис. 3б, 3в). В первом случае на поверхности скола выявлены округлые зерна карбида TiC со встроенными между ними пластинами Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (рис. 3б). Кроме того, можно видеть крупные частицы с выраженными гранями, которые согласно энергодисперсионному анализу не являются монофазными. Во втором случае обнаружены плотные скопле-

**Рис. 3.** Микроструктура сколов образцов (в разном масштабе), полученных методом СВС с использованием: а – сажи; б – углеродных нанотрубок; в – фуллерита C<sub>60/70</sub>.

ния и частицы округлой формы, имеющие слоистую структуру (рис. 3в). Согласно микрорентгеноспектральному анализу, указанные участки могут соответствовать как МАХ-фазе  $Ti_3SiC_2$ , так и промежуточной фазе  $Ti_5Si_3C_x$ . В отличие от образца, при получении которого использовалась сажа, указанные участки имеют сильно сглаженный, “оплавленный” вид. Наличие различных по форме зерен со слоистой структурой может быть объяснено многоступенчатым характером процесса их образования и роста. Кроме того, присутствуют локальные участки, сформированные частицами, имеющими ровные грани, соответствующие карбиду SiC (здесь не представлены). Отметим, что на рентгеновских дифрактограммах рефлексы карбида SiC не обнаружены (рис. 2). Следовательно, в образце он присутствует в незначительном количестве. Важно отметить, что в образцах, полученных с использованием УНТ и  $C_{60/70}$ , имеются участки непрореагировавшего углерода. Таким образом, форма углерода влияет на качественный и количественный фазовый состав, а также микроструктуру синтезируемых методом СВС материалов. Установление механизмов их формирования является предметом дальнейших исследований.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные материалы  $3Ti-Si-2C$  с использованием в качестве углерода сажи, УНТ и фуллерита  $C_{60/70}$ . Показано, что в результате СВС-реакции в сравниваемых образцах формируется МАХ-фаза  $Ti_3SiC_2$ , количество которой зависит от формы углерода. Продуктом синтеза в случае с сажой также является карбид TiC, а в случае УНТ и фуллерита — карбид TiC и фаза  $Ti_5Si_3C_x$ . Кроме того, во всех образцах обнаружены следы силицида титана  $TiSi_2$ . Методом РЭМ выявлены различия в структуре полученных материалов. Показано, что структура образцов с фуллеритом и нанотрубками неоднородна и содержит области, состоящие одновременно из нескольких фаз.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН. Авторы выражают благодарность В.А. Кареву и С.Г. Пигузову за получение образцов методом СВС.

**Конфликт интересов:** авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. // Prog. Solid St. Chem. 2000. V. 28. P. 201.
2. Андриевский P.A. // Успехи физических наук. 2017. Т. 187. № 3. С. 296.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.09.037972>
3. Rahman A., Rahaman Z. // Am. J. Modern Phys. 2015. V. 4. № 2. P. 75.  
<https://doi.org/10.11648/j.ajmp.20150402.15>
4. Sun Z.M. // Int. Mater. Rev. 2011. V. 56. № 3. P. 143.  
<https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001>
5. Yong-Ming L., Wei P., Shuqin L., Jian Ch. // Ceram. Int. 2002. V. 28. P. 227.
6. Li J.-F., Matsuki T., Watanabe R. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 4. P. 1004.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00210.x>
7. Atazadeh N., Heydari M.S., Baharvandi H.R., Ehsani N. // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2016. V. 61. P. 67.  
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2016.08.003>
8. Istomin P.V., Istomina E.I., Nadutkin V., Grass V.É. // Refr. Ind. Ceram. 2019. V. 60. № 3. P. 264.  
<https://doi.org/10.1007/s11148-019-00349-3>
9. Gao N.F., Li J.T., Zhang D., Miyamoto Y. // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 2365.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00021-3)
10. Emmerlich J., Music D., Eklund P., Wilhelmsson O., Jansson U., Schneider J.M., Hogberg H., Hultman L. // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 1479.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.010>
11. Gao N.F., Miyamoto Y., Zhang D. // Mater. Lett. 2002. V. 55. P. 61.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00620-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00620-6)
12. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H., Abe T. // J. Alloys Compds. 2003. V. 352. P. 283.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01171-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01171-4)
13. El Saeed M.A., Deorsola F.A., Rashad R.M. // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2012. V. 35. P. 127.  
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2012.05.001>
14. Yeh C.L., Shen Y.G. // J. Alloys Compds. 2008. V. 461. P. 654.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.088>
15. Afanasyev N.I., Lepakova O.K., Kitler V.D. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1459. P. 012008.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1459/1/012008>
16. Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Konovalikhin S.V. // Nanotechnologies in Russia. 2015. V. 10. № 1–2. P. 67.  
<https://doi.org/10.1134/S1995078015010206>
17. Meng F., Liang B., Wang M. // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2013. V. 41. P. 152.  
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2013.03.005>
18. Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетку. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 400 с.
19. Thomas T., Bowen C.R. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 4150.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.088>
20. Robles Hernandez F.C., Calderon H.A. // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 132. P. 815.

21. Medvedev V.V., Popov M.Y., Mavrin B.N. et al. // Appl. Phys. A. 2011. V. 105. P. 45.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-011-6544-4>
22. Ahmad S.I., Hamoudi H., Abdala A., Ghouri Z.K., Youssef Kh.M. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2020. V. 59. P. 67.  
<https://doi.org/10.1515/rams-2020-0007>
23. Lukina I.N., Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Stupnikov V.A., Soldatov A.V. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. P. 012034.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012034>

## Self-Propagating High-Temperature Synthesis of MAX-Phase $Ti_3SiC_2$ Using Various Forms of Carbon

N. S. Larionova<sup>1, \*</sup>, R. M. Nikonova<sup>1</sup>, V. I. Lad'yanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Scientific Center for Metallurgical Physics and Materials Science of Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch RAS, Izhevsk, 426067 Russia

\*e-mail: larionova\_n@udman.ru

Composite materials  $3Ti-Si-2C$  were obtained by self-propagating high-temperature synthesis using various structural forms of carbon (carbon black, carbon nanotubes, fullerite). The phase composition of the samples was investigated by X-ray diffraction analysis. It was shown that the amount of the MAX-phase  $Ti_3SiC_2$  (phase  $M_{n+1}AX_n$ , where  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $M$  is a transition  $d$ -metal;  $A$  is a  $p$ -element;  $X$  is carbon) in the materials obtained depended on the carbon form. The formation of  $TiC$  carbide was found in the sample with carbon black, and  $TiC$  and  $Ti_5Si_3C_x$  were found in the samples with carbon nanotubes and fullerite. All samples contained traces of the  $TiSi_2$  phase. It was shown by scanning electron microscopy that the structure of the samples with fullerite and nanotubes was inhomogeneous and contained regions that simultaneously consisted of several phases.

**Keywords:** self-propagating high-temperature synthesis, MAX-phase,  $Ti_3SiC_2$ , titanium, silicon, carbon, fullerite, carbon nanotubes, carbon black, microstructure, X-ray structural analysis, electron microscopy.