

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Zr–Al–C

© 2023 г. И. Е. Арлашкин^{1,2,*}, С. Н. Перевислов², В. Л. Столярова^{2,3}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013

² Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: iarlashkin@mail.ru

Поступило в редакцию 14 февраля 2023 г.

После доработки 27 марта 2023 г.

Принято к печати 29 марта 2023 г.

Исходные порошки Zr, Al, C и Zr, Al, ZrC использовали для синтеза МАХ-фаз состава Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 . Наибольшее содержание (50.4 об%) МАХ-фазы Zr_3AlC_2 получено при использовании исходных порошков Zr/Al/ZrC в соотношении компонентов 1:1.5:2 с добавкой 5 об% Al. Оптимальной температурой для синтеза материала на основе МАХ-фазы Zr_2AlC является 1525°C, материала на основе Zr_3AlC_2 – 1575°C. Структура полученных синтезированных МАХ-материалов включает вытянутые зерна состава Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 , что определяет их высокую прочность. Карбид циркония, как промежуточная фаза, всегда присутствует в конечных продуктах. Из-за большого испарения алюминия в продуктах синтеза также присутствует фаза $ZrAl_2$. Избыток алюминия способствует наибольшему образованию фаз Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 в процессе синтеза.

Ключевые слова: МАХ-фазы, синтез Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 , горячее прессование, комбинированный синтез, микроструктура

DOI: 10.31857/S0044460X23040145, **EDN:** AVSRFC

На сегодняшний день большой практический интерес в области керамических материалов представляют так называемые МАХ-фазы, которые представляют собой слоистые гексагональные соединения, отвечающие условной формуле $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3...$), где М – переходный металл *d*-группы (Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta); А – металл *p*-группы (Si, Ge, Al, Ga, S, P, Sn, As, Cd, I, Tl, Pb); X – углерод или азот [1–7]. МАХ-Фазы и материалы на их основе обладают рядом уникальных свойств, присущих как металлам, так и керамическим материалам: малая плотность, высокая прочность, высокие тепло- и электропроводность, хорошая коррозионная стойкость в кислотах, щелочах и расплавах металлов, легко обрабатываются [1].

Ранее методом спекания с последующим горячим прессованием нами получены высокоплотные материалы в системе Ti–Si–C с высоким содержанием фазы Ti_3SiC_2 (около 98 об%) [8–11]. Одной из перспективных МАХ-фазных систем считается Zr–Al–C [12, 13]. МАХ-Фазы остаются стабильными при ионном и нейтронном облучении. Эти факты в сочетании с малым сечением Zr для тепловых нейтронов позволяют рассматривать МАХ-фазы $Zr_{n+1}AlC_n$ в качестве кандидатов для использования в оболочках тепловыделяющих элементов [13]. Высокая температурная стойкость Zr_3AlC_2 и Zr_2AlC (устойчивы до 1800°C) в сочетании с другими особенностями позволяют считать МАХ-фазы весьма перспективными конкурентами современным керамическим материалам на основе тугоплавких карбидов, боридов и нитридов.

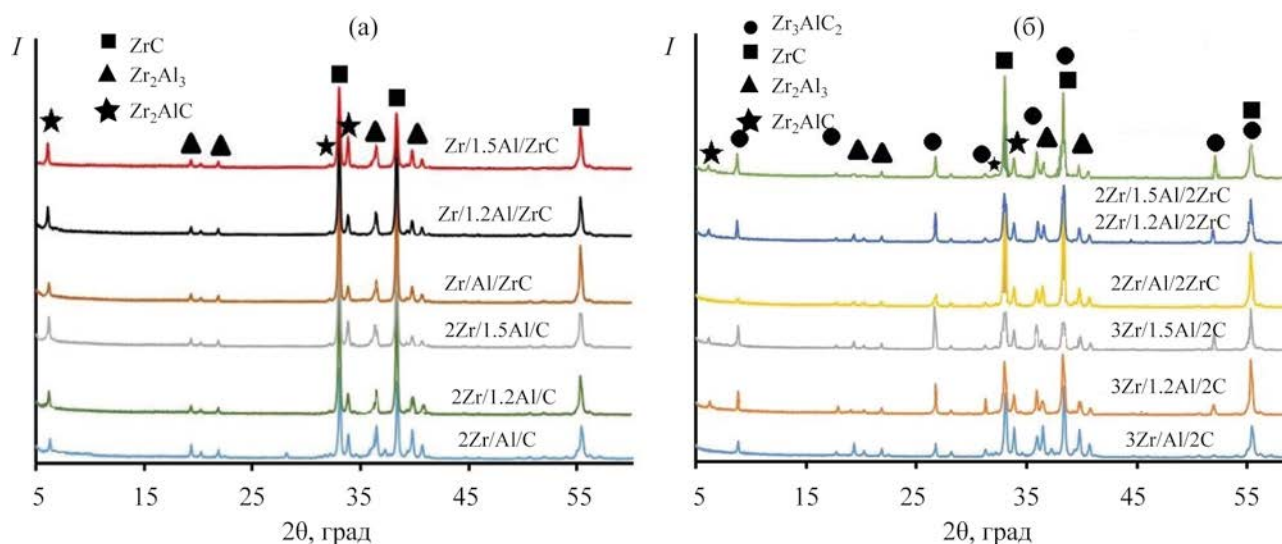
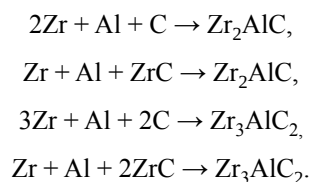


Рис. 1. Дифрактограммы рентгенофазового анализа спеченных в высокотемпературной печи образцов на основе Zr_2AlC при $1525^\circ C$ (а) и Zr_3AlC_2 при $1575^\circ C$ (б).

Целью работы является изучение закономерностей синтеза МАХ-фаз состава Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 , из разных исходных компонентов комбинированным методом (синтезом в высокотемпературной печи без давления с последующим синтезом и консолидацией методом горячего прессования), изучение влияния параметров синтеза на плотность и пористость полученных образцов, получение плотных, имеющих практически равные удельный и объемный вес, материалов в этих системах.

Согласно тройной фазовой диаграмме состояния $Zr-Al-C$, к образованию фаз Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 могут привести следующие реакции:



В качестве источника углерода для получения МАХ-фаз выбран технический углерод марки К-354. При рентгенофазовом анализе полученных составов выявлены пики, соответствующие Zr_3AlC_2 или Zr_2AlC в качестве основных фаз, а также пики побочных фаз – ZrC (и его нестехиометрические твердые растворы), $ZrAl_3$, $ZrAl_2$ и другие алюминаты циркония [14, 15] (рис. 1). Дифракционные пики, соответствующие цирконию, алюми-

нию и углероду не были обнаружены в полученных образцах. При синтезе необходимо учитывать, что область образования Zr_2AlC или Zr_3AlC_2 крайне мала, а значит любое отклонение от исходного соотношения может привести к получению материала с низким содержанием заданной фазы. Необходимо понимать, что получение материалов с высоким содержанием Zr_2AlC или Zr_3AlC_2 крайне затруднительно в связи с высоким испарением Al из синтезируемых материалов. Для минимизации этого эффекта в исходную смесь добавляют избыток алюминия.

В табл. 1 и 2 приведено количественное содержание фаз и плотности продуктов, полученных комбинированным синтезом при температурах 1525 (Zr_2AlC) и $1575^\circ C$ (Zr_3AlC_2) в зависимости от исходного соотношения компонентов. Количество фазы Zr_2AlC (%) определяли исходя из уравнения (1), количество фазы Zr_3AlC_2 (%) – исходя из уравнения (2). Количество остальных фаз было рассчитано эмпирическим путем по дифрактограммам рентгенофазового анализа.

$$W_{Zr_2AlC} (\text{об. \%}) = \frac{1.80}{1.80 + (I_{ZrC}/I_{Zr_2AlC})} \times 100, \quad (1)$$

$$W_{Zr_3AlC_2} (\text{об. \%}) = \frac{1.80}{1.80 + (I_{ZrC}/I_{Zr_3AlC_2})} \times 100. \quad (2)$$

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа и плотности образцов материалов на основе Zr_2AlC , спеченных комбинированным методом, с добавкой 5 об% Al

Состав исходных компонентов	Мольное отношение компонентов	Содержание фазы, об%				Относительная плотность, %
		Zr_2AlC	ZrC	$ZrAl_2$	$ZrAl_3$	
Zr/Al/C	2:1:1	13.2	62.4	10.1	14.3	71.3
	2:1.2:1	22.8	55.2	11.2	10.8	78.4
	2:1.5:1	30.3	56.4	6.2	7.1	83.5
Zr/Al/ZrC	1:1:1	15.4	64.2	14.2	6.2	72.7
	1:1.2:1	29.7	62.3	2.1	5.9	82.2
	1:1.5:1	32.2	55.6	8.7	3.5	83.0

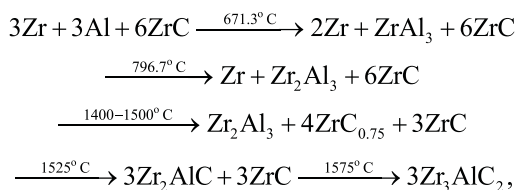
Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа и плотности образцов материалов на основе Zr_3AlC_2 , спеченных комбинированным методом, с добавкой 5 об% Al

Состав исходных компонентов	Мольное отношение компонентов	Содержание фазы, об%					Относительная плотность, %
		Zr_2AlC	Zr_3AlC_2	ZrC	$ZrAl_2$	$ZrAl_3$	
Zr/Al/C	3:1:2	3.5	17.2	60.8	12.2	6.3	74.8
	3:1.2:2	4.1	21.6	62.3	10.1	1.9	81.3
	3:1.5:2	6.2	30.2	52.3	5.2	6.1	83.7
Zr/Al/ZrC	1:1:2	8.2	23.4	57.4	3.3	3.7	77.6
	1:1.2:2	9.3	35.4	45.3	7.9	2.1	82.4
	1:1.5:2	10.2	50.4	33.6	4.2	1.6	86.2

На первой стадии синтеза в результате растворения части циркония в расплаве алюминия при 671°C происходит синтез $ZrAl_3$, затем при 797°C образуется обогащенный алюминием Zr_2Al_3 . При температурах, близких к 1500°C , образуется карбид циркония нестехиометрического состава, приближенного к $ZrC_{0.75}$, который, судя по результатам работ [12, 13], является обязательным компонентом образования МАХ-фаз. При температурах выше 1500°C происходит интенсивное испарение алюминия из исходной смеси, а полученные МАХ-фазы начинают частично разлагаться на карбид циркония и алюминат циркония.

Обнаружение в продуктах синтеза, по результатам рентгенофазового анализа, промежуточной фазы $ZrAl_3$ (рис. 1) говорит о невозможности полного прохождения синтеза в условиях испарения алюминия. При температуре спекания выше 1525°C синтезируется фаза Zr_2AlC , а при 1575°C – Zr_3AlC_2 . Однако интенсивное испарение Al и разложение фазы МАХ-фаз не позволяет получить

гомогенный продукт. В синтезируемом материале, помимо МАХ-фаз, всегда присутствуют фазы ZrC, $ZrAl_3$ и $ZrAl_2$. Для получения наибольшего содержания МАХ-фазы в синтезированном материале исходное количество алюминия должно быть в избытке, по сравнению с расчетным содержанием. Таким образом общий ход процесса синтеза МАХ-фаз можно описать следующим образом:



где I_{ZrC} , I_{Zr_2AlC} и $I_{Zr_3AlC_2}$ – интегрированные интенсивности дифракционных пиков ZrC (200), Zr_2AlC (103) и Zr_3AlC_2 (104).

На рис. 2 показаны микроструктуры изломов образцов Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 после горячего прес-

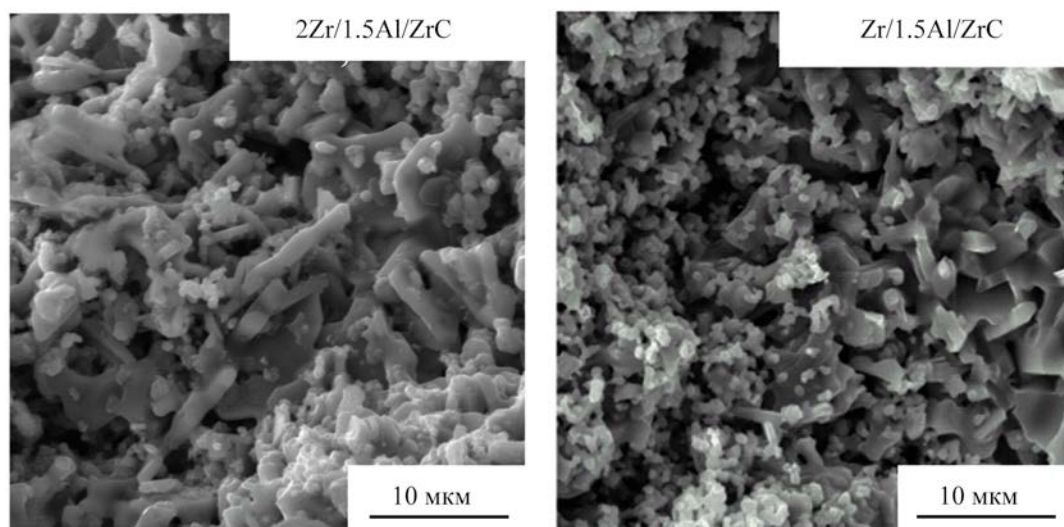


Рис. 2. Фрактограммы синтезированных комбинированным методом образцов Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 с добавкой с добавкой 5 об% Al.

сования. Вытянутые зерна МАХ-фаз растут из частиц ZrC при их взаимодействии с Al. В процессе эпитаксиального роста МАХ-фаз скорость роста зерен вдоль оси z значительно ниже скорости роста вдоль осей x и y , что приводит к образованию пластинчатых зерен Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 и определяет анизотропию свойств материалов. Также можно увидеть, что зерна Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 не растут из каждой частицы ZrC , следовательно, их формирование определяется только наличием алюминия или алюмината циркония.

Благодаря хорошей смачиваемости исходных частиц Zr , ZrC , с жидкий алюминий легко перемещается в объеме исходной пористой заготовки и реагирует с частицами циркония и ZrC , что приводит к образованию сложных алюминатов циркония. Оставшийся цирконий реагирует с углеродом и ZrC с образованием нестехиометрических карбидов циркония. Нестехиометрический карбид циркония взаимодействует с Zr_2Al_3 с образованием МАХ-фазы состава Zr_2AlC , которая при взаимодействии с оставшимся карбидом циркония переходит в Zr_3AlC_2 . Растворение циркония в жидком алюминии ускоряет диффузию между Zr и $ZrAl_3$, а также стабилизирует соединения алюминия и уменьшает его испарение. Когда исходный Al полностью израсходуется зерна Zr_2AlC перестают расти.

Синтезированные материалы, характеризуются наличием зерен МАХ-фаз ламинарной формы (рис. 2), что позволяет ожидать высокую пластичность полученных материалов. Однако получить монофазную керамику на основе МАХ-фаз практически невозможно, в образцах всегда в большом количестве присутствуют вторичные фазы (ZrC и $ZrAl_x$).

Плотные материалы состава $Zr_{n+1}AlC_n$ с высоким содержанием фаз получены комбинированным синтезом в установке горячего прессования при 1500°C в течение 15 мин. Синтез Zr_3AlC_2 из соединений $Zr/Al/ZrC$ происходит через несколько стадий, характеризующихся образованием промежуточных соединений: $ZrAl_3$ (671°C), Zr_2Al_3 (797°C), $ZrC_{0.75}$ ($1400\text{--}1500^\circ\text{C}$), Zr_2AlC (1525°C), Zr_3AlC_2 (1575°C). Во всех образцах после синтеза помимо МАХ-фаз присутствуют фазы ZrC , $ZrAl_3$ и $ZrAl_2$. Избыток Al при высокой температуре способствует более полному прохождению синтеза с образованием фаз Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 . Испарение алюминия сопровождается разложением МАХ-фаз до ZrC и $ZrAl_2$. Интенсивное испарение Al препятствует полному синтезу МАХ-фаз с образованием монофазных соединений Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 .

Микроструктура синтезированных материалов содержит вытянутые зерна ламинарного вида (фазы Zr_2AlC и Zr_3AlC_2), прорастающие из зерен

ZrC при их взаимодействии с алюминием или алюминатом циркония. Максимальная плотность синтезированных образцов и содержание МАХ-фаз наблюдается у материалов, полученных из порошков Zr/Al/ZrC с добавлением 5 об% Al.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных порошков использовали: Zr (марка ПТМ-1, содержание основной фазы 99.9%, ООО «Плазмотерм», Россия); Al (марка ПАП-1, содержание основной фазы 99.8 %, $d < 30$ мкм, ООО «Плазмотерм», Россия); ZrC (содержание основной фазы 99.5 %, d 0.8–1.5 мкм, ООО «Плазмотерм», Россия); углерод технический (марка К-354, ООО ТПК «Инфрахим», Россия). Размер частиц (исходных и измельченных) порошков определяли лазерным анализатором дисперсности MasterSizer 3000. Исходные порошки (кроме углерода) измельчали в вибрационной мельнице мелющими телами из высокоплотного карбида кремния в сухую до размера 0.5–1.0 мкм. Намол мелющих тел составил около 0.2%. Измельченные порошки в необходимом соотношении перемешивали в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта в течение 12 ч, в качестве мелющих тел использовали шары из высокоплотного SiC. Суспензии сушили до влажности 4–5% и гранулировали просеиванием через сито с размером ячеек 100 мкм. Из порошков формовали образцы в металлических пресс-формах при давлении 80 МПа. Образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 5 ч и термообработывали (процесс синтеза) при 1525 (для МАХ-фазы Zr_2AlC) и 1575°C (для МАХ-фазы Zr_3AlC_2) в высокотемпературной печи сопротивления ЭСКВГ-16/22 ГМ 7 в среде Ar с выдержкой 1 ч. Образцы для синтеза помещали в графитовые контейнеры с подсыпкой крупной фракции порошка карбида циркония (d 20–40 мкм), содержащей 3–5 мас% Al. Подсыпка из порошка состава ZrC–Al при синтезе минимизирует испарение алюминия из образцов. Скорость нагрева составила 150 град/ч до 900°C, затем до конечной температуры синтеза – 250°C. После выдержки производили остывание образцов со скоростью 350 град/ч.

После термообработки и синтеза определяли фазовый состав, плотность и пористость образцов,

затем их измельчали в шаровой мельнице всухую с добавлением 5 об% Al (в качестве мелющих тел использовали шары из высокоплотного карбида кремния) в течение 7 ч и повторно синтезировали и консолидировали в установке горячего прессования Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20 при 1500°C, давлении 30 МПа в течение 15 мин в среде Ar.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 с CuK_α -излучением и Ni-фильтром. Микроструктуру исследовали на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH. Для оценки количественного содержания фазы Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 в спеченных синтезированных образцах использовали метод Ритвельда, согласно уравнениям (1), (2) [6].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Арлашкин Илья Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9371-0746>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-Росатом № 20-21-00056) с использованием оборудования Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В.Л. Столярова является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведева Н.И., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. // ЖСХ. 2011. Т. 52. № 4. С. 806; Medvedeva N.I., Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // J. Struct. Chem. 2011. Vol. 52. P. 785. doi 10.1134/S0022476611040226
2. Barsoum M.W. // Progress Solid State Chem. 2000. Vol. 28. N 1–4. P. 201. doi 10.1016/S0079-6786(00)00006-6
3. Istomin P.V., Nadutkin A.V., Ryabkov Y.I., Goldin B.A. // Inorg. Mater. 2006. Vol. 42. N 3. P. 250. doi 10.1134/S0020168506030071

4. Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H. // Mater. Lett. 2003. Vol. 57. N 7. P. 1295. doi 10.1016/S0167-577X(02)00974-6
5. El-Raghy T., Barsoum M.W. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. N 10. P. 2849. doi 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02166.x
6. Gao N.F., Miyamoto Y., Zhang D. // J. Mater. Sci. 1999. Vol. 34. N 18. P. 4385. doi 10.1023/A:1004664500254
7. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. 1964. Vol. 95. N 1. P. 178. doi 10.1007/BF00913068
8. Perevislov S.N., Sokolova T.V., Stolyarova V.L. // Mater. Chem. Phys. 2021. Vol. 267. P. 124625. doi 10.1016/j.matchemphys.2021.124625
9. Bykova A.D., Semenova V.V., Perevislov S.N., Markov M.A. // Refract. Ind. Ceram. 2021. P. 89. doi 10.1007/s11148-021-00564-x
10. Перевислов С.Н., Семенова В.В., Лысенков А.С. // ЖХХ. 2021. Т. 66. № 8. С. 987; Perevislov S.N., Semenova V.V., Lysenkov A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 8. P. 1100. doi 10.1134/S0036023621080210
11. Perevislov S.N., Arlashkin I.E., Lysenkov A.S. // Refract. Ind. Ceram. 2022. P. 215. doi 10.1007/s11148-022-00709-6
12. Lapauw T., Lambrinou K., Cabioc'h T., Halim J., Lu J., Pesach A., Rivin O., Ozeri O., Caspi E.N., Hultman L., Eklund P., Rosén J., Barsoum M.W., Vleugels J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. N 8. P. 1847. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.044
13. Lapauw T., Halim J., Lu J., Cabioc'h T., Hultman L., Barsoum M.W., Lambrinou K., Vleugels J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. N 3. P. 943. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.011
14. Okamoto H. // J. Phase Equilib. Diff. 2002. Vol. 23. N 5. P. 455. doi 10.1361/105497102770331497
15. Wang T., Jin Z., Zhao J.C. // J. Phase Equilib. 2001. Vol. 22. N 5. P. 544. doi 10.1007/s11669-001-0072-4

Synthesis and Study of Dense Materials in the Zr–Al–C System

I. E. Arlashkin^{a,b,*}, S. N. Perevislov^b, and V. L. Stolyarova^{b,c}

^a St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

^b I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia

^c St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: iarlashkin@mail.ru

Received February 14, 2023; revised March 27, 2023; accepted March 29, 2023

The initial powders Zr, Al, C and Zr, Al, Sc were used for the synthesis of MAX phases of the composition Zr_2AlC and Zr_3AlC_2 . The highest content (50.4 vol%) of the MAX phase Zr_3AlC_2 was obtained using the initial powders Zr/Al/Zr in the ratio of components 1:1.5:2 with the addition of 5 vol% Al. The optimal temperature for the synthesis of a material based on the MAX phase Zr_2AlC is 1525° C, a material based on Zr_3AlC_2 is 1575°C. The structure of the synthesized MAX materials obtained includes elongated grains of the composition Zr_2AlC and Zr_3AlC_2 , which determines their high strength. Zirconium carbide, as an intermediate phase, is always present in the final products. Due to the large evaporation of aluminum, the ZrO_2 phase is also present in the synthesis products. Excess aluminum contributes to the greatest formation of Zr_2AlC and Zr_3AlC_2 phases during synthesis.

Keywords: MAX-phases, synthesis of Zr_2AlC and Zr_3AlC_2 , hot pressing, combined synthesis, microstructure