

МАХ ФАЗА В СИСТЕМЕ Ti–Zr–Al–C: СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Д.Ю. Ковалев, М.А. Лугинина, С.Г. Вадченко, С.В. Коновалихин,
А.С. Щукин, А.Е. Сычев

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

*kovalev@ism.ac.ru

Получение материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является перспективным технологическим направлением создания новых многокомпонентных соединений. Несомненный интерес представляет синтез МАХ-фаз, относящихся к классу тугоплавких материалов и в общем виде описываемых формулой $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный металл, A – элемент IIIA или IVA подгруппы периодической системы, X – углерод или азот. Интенсивные исследования подобных тройных соединений, начались в конце 90-х годов [1]. Было установлено, что МАХ-фазы имеют слоистую гексагональную кристаллическую структуру с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$, в которой карбидные или нитридные блоки из плотноупакованных октаэдров $[M_6X]$ разделены монослоями атомов A . Слоистость на уровне кристаллической структуры приводит к выраженному ламинатному строению зерен МАХ-фаз с толщиной слоёв до нескольких десятков нанометров. Благодаря структуре МАХ фазы обладают свойствами, комбинирующими достоинства металлов и керамики: низкий удельный вес, высокая прочность и модуль упругости, низкий коэффициент теплового расширения, устойчивость к окислению и термическому удару. К настоящему времени синтезировано более 60 соединений, имеющих подобную структуру [2]. Структура МАХ фаз открывает широкие возможности для легирования близкими по периодической таблице элементами. Замещение атомов в позициях M позволило синтезировать ряд твёрдых растворов МАХ фаз: $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2AlC$ [3], $(Ti_{0.5}V_{0.5})_2AlC$ [4], $(V_{1-x}Cr_x)_{n+1}AlC$ [5], $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})_2InC$ [6], $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$, $(Cr_{5/8}Ti_{3/8})_4AlC_3$ [7], $(Nb_{0.8}Zr_{0.2})_2AlC$ [8]. Частичное замещение одного элемента другим позволяет изменять свойства материала, регулируя содержание замещённых атомов. Например, микротвёрдость фазы Ti_2AlC линейно увеличивается от 3.5 до 4.5 ГПа при замещении атомами ванадия 20% атомов титана [9]. Существуют примеры, когда получают МАХ-фазы на основе твердого раствора $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3AlC_2$, а фазы V_3AlC_2 и Cr_3AlC_2 не удаётся синтезировать [5].

Представляется перспективной реализация возможностей СВС для получения МАХ-фаз в системе Ti-Zr-Al-C. Цель работы – синтез и исследование фазового состава и структуры материала, формирующегося в условиях СВС в системе Ti-Zr-Al-C.

Исходными компонентами в работе служили порошки Zr (М41), Ti (ПТМ), Al (ПАД-1) и С (П804-Т). Реагенты в молярном соотношении Ti:Zr:Al:C – 1:1:1:1 смешивали в шаровой мельнице на воздухе. Из смеси прессовали цилиндрические образцы диаметром 12 мм и высотой 8 мм. Синтез проводили в реакторе в среде аргона при атмосферном давлении. Инициирование реакции горения осуществлялось от вольфрамовой спирали и горение происходило в фронтальном режиме.

Рентгеноструктурные исследования (РСИ) продуктов синтеза после охлаждения проводились на дифрактометре ДРОН-3М с монохроматором на вторичном пучке и излучении CuK_α . Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 5 \div 80^\circ$ с шагом съёмки 0.02° и временем набора 2 секунды. Уточнение атомной структуры многофазного образца по экспериментальным порошковым дифрактометрическим данным проводилось методом Ритвельда в программном пакете «Буревестник». Подгонка теоретических значений формы пиков к экспериментальной осуществлялась расчётом функции псевдо-Фойга. На последних этапах уточнялись кристаллографически независимые координаты атомов и заселённости позиций. Параметры ячейки кристаллов определялись с использованием метода внутреннего стандарта (эталон – кремний SRM640D).

Исследование микроструктуры материала проводилось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма материала, сформировавшегося в результате процесса СВС. Поиск соответствия дифракционных линий известным соединениям в системе Ti-Zr-Al-C по базе данных PDF-2 не дал адекватных результатов. Анализ рентгенограммы показал, что продуктами реакции являются не менее двух фаз, одна из которых относилась к кубической сингонии, а вторая к гексагональной. Было предположено, что кубическая фаза представляет собой твердый раствор ZrC-TiC. Угловые положения дифракционных линий этой фазы находятся между соответствующими линиями фаз TiC и ZrC. Данные карбиды образуют непрерывные ряды твердых растворов [10], для которых выполняется правило Vegарда. По известным параметрам ячейки фаз TiC и ZrC и принимая во внимание линейный

характер зависимости метрики ячейки от содержания элементов в ряду твердых растворов $Zr_{1-x}Ti_xC$, был определен примерный состав карбидной фазы – $Zr_{0.25}Ti_{0.75}C$.

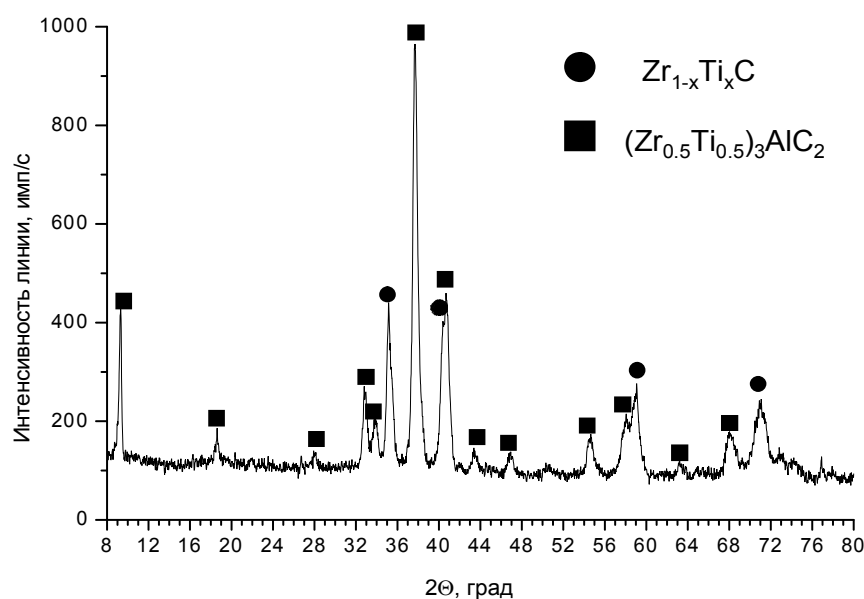


Рис.1. Рентгенограмма продукта синтеза в системе Ti–Zr–Al–C.

Состав реакционной смеси позволял предполагать, что в процессе синтеза могут образоваться МАХ-фазы, содержащие Ti и Zr двух типов – «211» и «312», имеющие гексагональную структуру, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$. Среди тройных соединений известны фазы «211» (Ti_2AlC) и «312» (Ti_3AlC_2 , Zr_3AlC_2) [11, 12]. Наиболее характерной линией, связанной с параметром ячейки c в гексагональной структуре является линия (002). Оказалось, что угловое положение первой дифракционной линии на экспериментальной рентгенограмме $2\theta=9.3^\circ$ (рис. 1) занимает промежуточное положение между отражениями (002) тройных фаз «312» Ti_3AlC_2 и Zr_3AlC_2 . Было предположено, что не идентифицированные дифракционные линии принадлежат фазе твердого раствора $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$.

При определении структуры кристаллов возникла неопределенность, связанная с местом расположения атомов металла. В элементарной ячейке атомы Zr и Ti занимают позиции $2a$, (0.0; 0.0; 0.0) и $4e$ (0.0; 0.0; z). В этой ситуации возможны три варианта расположения атомов. Первый вариант, атом Ti полностью оккупирует позицию $2a$, а атом Zr – $4e$. Второй вариант, атомы Zr располагаются только в позиции $2a$, а атомы Ti – в $4e$. Третий вариант, когда атомы Ti и Zr располагаются частично в обеих позициях. Методом Ритвельда были просчитаны все три варианта. Для первого варианта фактор сходимости оказался равным 7.8%, для второго – 8.2%, для третьего – 5.5%. Уточнение

заселенности позиций атомами Zr и Ti не изменили начального предположения о соотношении Zr:Ti. Таким образом, наиболее вероятной является структура, в которой атомы Ti и Zr расположены в металло-углеродном слое разупорядоченно, занимая в равных долях позиции 2a и 4e. Образование такой структуры вполне вероятно в неизотермических условиях СВС.

Параметры элементарной ячейки кристаллов $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$ были уточнены методом внутреннего стандарта и соответствовали результатам расчета методом Ритвельда. Основные кристаллографические характеристики фазы приведены в таблице 1, где для сравнения приведены данные для фаз Ti_3AlC_2 и Zr_3AlC_2 . Различие для параметра a не превысило 0.004 \AA , для параметра c – 0.016 \AA , для объема 0.5 \AA^3 . Сопоставление метрики ячейки кристаллов $(Zr_{1-x}Ti_x)_3AlC_2$ с данными по зависимости V от x позволило предположить, что заселенность позиций атомами Zr и Ti может увеличиваться или уменьшаться на 0.1. Расчет модельных структур с такими вариациями заселенностей не выявил значимых изменений в распределении интенсивностей и не повлиял на фактор сходимости экспериментальных и теоретических рентгенограмм.

Таблица 1. Кристаллографические данные MAX фаз.

Параметр	$Ti_3AlC_2^*$	Zr_3AlC_2	$(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2^{**}$
Ссылка	[11]	[12]	Данная работа
$a, \text{ \AA}$	3.075(1)	3.3331(1)	3.174(2)
$c, \text{ \AA}$	18.578(1)	19.951(1)	19.080(9)
$V, \text{ \AA}^3$	152.2(1)	191.94(4)	166.5(2)
Пр.гр.	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
$d, \text{ г/см}^3$	5.62	5.62	5.18
$Zr^1 - C, \text{ \AA}$	2.137	2.377	2.503
$Zr^2 - C, \text{ \AA}$	2.137	2.263	1.996 (2.062)
$Zr^1 - Zr^1, \text{ \AA}$	3.075	3.330	3.174
$Zr^2 - Zr^2, \text{ \AA}$	3.075	3.330	3.174 (3.174)
$Zr^2 - Zr^1, \text{ \AA}$	2.968	3.225	3.098 (3.224)
$Zr^2 - Al, \text{ \AA}$	2.879	3.076	2.919 (2.808)

* для Ti_3AlC_2 в строке длин связей приведены расстояния Ti–X.

** для $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$ в скобках приведены расстояния Ti^2 –X.

Кристаллическая структура фазы $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$ показана на рис. 2. Позиции $4e$, занимаемые атомами Zr^{2+} и Ti^{2+} разделись: атом Zr^{2+} имеет кристаллографические координаты $0.0; 0.0; 0.1314 \pm 0.0006$, а атом Ti^{2+} – $0.0; 0.0; 0.1379 \pm 0.0028$. В результате атомы располагаются на расстоянии $0.155(5)$ Å друг от друга. В итоге металло-углеродный слой в фазе $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$ оказывается более рыхлым по сравнению с фазами Zr_3AlC_2 и Ti_3AlC_2 . Разупорядочение в металло-углеродном слое приводит к сокращению расстояний $Zr-Al$ и $Ti-Al$ (табл. 1), что может говорить об усилении взаимодействия между слоями. Различие расстояний $Ti-C$ и $Zr-C$ в металло-углеродном слое должна приводить к варьированию величин электрических зарядов на атомах Ti , Zr и C , и возможно наличию в кристаллах распределения зарядовой плотности.

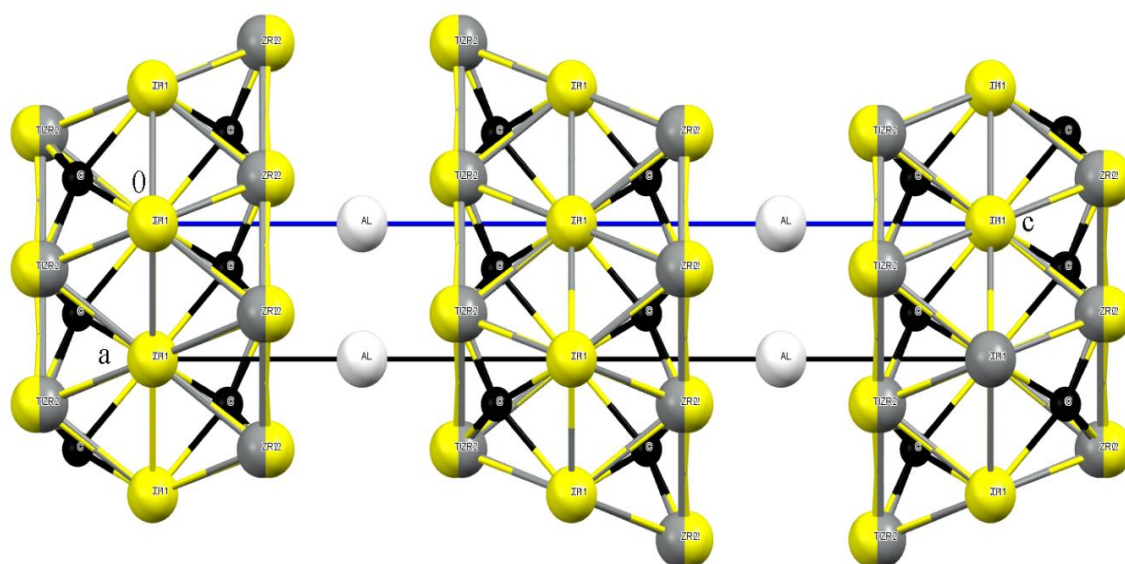


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$ на плоскость ac ячейки.

Данные сканирующей электронной микроскопии подтвердили результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 3). Микроструктура поверхности излома выявила наличие двух фаз, одна из которых имеет ярко выраженную ламинатную структуру, т.е. относится к семейству MAX фаз, а вторая характеризуется округлыми зернами, типичными для карбидных фаз.

Таким образом, в результате синтеза был получен двухфазный материал, содержащий кубическую фазу двойного карбида $Zr_{1-x}Ti_xC$ и MAX фазу «312» $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$. Проведенный с использованием структурных данных количественный анализ материала трех независимых экспериментов показал, что содержание $Zr_{1-x}Ti_xC$ составляет 28% масс., а фазы $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$ достигает 72 % масс. Доля Ti в фазе

двойного карбида $Zr_{1-x}Ti_xC$, определенная по параметрам ячейки у фаз из разных экспериментов составила $x=0.75\pm 0.02$.

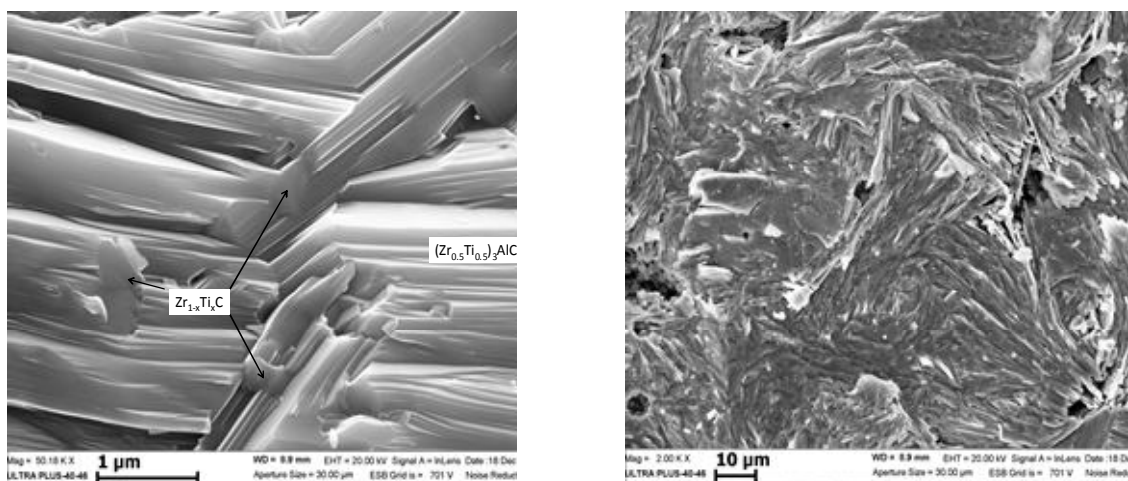


Рис. 3. Структура поверхности излома продукта синтеза в системе Ti–Zr–Al–C.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошковой смеси Ti–Zr–Al–C впервые получен материал, содержащий МАХ-фазу состава $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$.

Определены основные кристаллографические параметры синтезированной фазы $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$. Установлено, что она относится к гексагональной сингонии с пространственной группой $P63/mmc$ и представляет собой твёрдый раствор со структурой, в которой атомы Ti и Zr расположены в металло-углеродном слое разупорядоченно, занимая в равных долях позиции 2a и 4e.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-08-02331_a).

Литература

- [1] M. Barsoum, M. Ali, T. El-Raghy, *Metal. and Mater. Transact. A*, 31, 7, (2000) 1857–1865
- [2] M.W. Barsoum, *MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides*. Wiley, VCH, 2013
- [3] I. Salama, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, *Jour. of Alloys and Comp.*, 347, 1-2, (2002), 271-278.
- [4] S. Gupta, M.W. Barsoum, *Jour. of the Electrochem. Soc.*, 151, 2, (2004) 24-29.
- [5] Y. Zhou, F. Meng, J. Zhang, *Jour. of the Amer. Ceram. Soc.*, 91, 4, (2008) 1357-1360.

- [6] S. Gupta, E.N. Hoffman, M.W. Barsoum, *Jour. of Alloys and Comp.*, 426, 1-2, (2006) 168-175.
- [7] Z. Liu, L. Zheng, L. Sun et al., *Jour. of the Amer. Ceram. Soc.*, 96, 1–3, (2013).
- [8] Naguiba, G.W. Bentzela et al., *Mater. Res. Lett.*, 2, 4, (2014) 233–240.
- [9] F.L. Meng, Y.C. Zhou et. al., *Scr. Mater.*, 53, (2005) 1369-1372.
- [10] М.И. Лесная, В.Ф. Немченко и др., *Известия АН СССР. Неорганические Материалы*, 15, 1, (1979) 61-64.
- [11] Wu Erdong, W. Jingyang, Zh. Haibin et al, *Mat. Lett.*, 59, (2005) 2715-2719.
- [12] T. Lapauw, J. Halim, J. Lu et al, *Jour. Europ. Ceram. Soc.*, 36, (2016) 943-948.