

УДК 546.05; 546.02; 539.26

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МАХ-ФАЗЫ Nb_2AlC ИЗ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ



© 2024 г. В. И. Вершинников *, Д. Ю. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 05.04.2024 г.

После доработки 13.06.2024 г.

Принята к публикации 14.06.2024 г.

Разработаны технологические основы получения МАХ-фазы Nb_2AlC методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошковых смесей $Nb+Al+C$ с энергетической добавкой $Mg+Mg(ClO_4)_2$. В результате синтеза образуется многофазный порошок, содержащий целевую фазу Nb_2AlC и вторичные фазы NbC , Nb_2C , $AlNb_2$, MgO и $MgAl_2O_4$. Показано, что фазовый состав продукта и выход целевой фазы регулируются содержанием в шихте углерода. Уменьшение количества углерода в шихте относительно его стехиометрического соотношения приводит к снижению содержания карбидов ниобия в продукте. Определены оптимальные соотношения компонентов для получения после кислотного выщелачивания порошка, содержащего ~82 мас. % Nb_2AlC .

Ключевые слова: МАХ-фаза Nb_2AlC , самораспространяющийся высокотемпературный синтез, кислотное выщелачивание

DOI: 10.31857/S0002337X24060124, **EDN:** MRUQWO

ВВЕДЕНИЕ

Тройная фаза Nb_2AlC относится к семейству МАХ-фаз — соединений переходных металлов с алюминием и углеродом $M_{n+1}AlC_n$ (M — переходный металл) [1]. Эти фазы имеют слоистую кристаллическую структуру с гексагональной плотной упаковкой $P6_3/mmc$, в которой карбидные блоки $[M_{n+1}C_n]$ разделены монослоями атомов Al . Интерес к подобным соединениям обусловлен их физико-химическими свойствами, сочетающими достоинства керамики и металлов, что делает их перспективными материалами для использования в условиях высоких температур и окислительных сред [2–4]. Наряду с высокой электро- и теплопроводностью Nb_2AlC обладает термостойкостью и стойкостью к окислению до 700 [5, 6]. Nb_2AlC также характеризуется стабильностью микроструктуры при нагреве: длительный отжиг при 1600°C не приводит к заметному росту зерна, что свидетельствует о высоком сопротивлении ползучести материала [7].

Впервые Nb_2AlC был получен методом дуговой плавки смеси порошков Nb , Al и C [8]. После плавки слитки отжигались при температуре 1000°C в течение 170 ч. Однако полученный материал не

был однофазным и содержал вторичные фазы — карбиды ниобия. В работе [7] однофазные образцы Nb_2AlC были изготовлены методом горячего изостатического прессования Nb , графита и Al_4C_3 при температуре 1600°C и давлении 100 МПа с выдержкой 8 ч и последующим дополнительным отжигом при этой же температуре в течение 48 ч в атмосфере Ar . Очевидно, что использование сложного и энергозатратного оборудования, когда синтез проходит при высоких температурах и давлениях в течение длительного времени, не обеспечит получение коммерчески доступного материала. Альтернативой этим методам является получение Nb_2AlC методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Авторами [9] для получения Nb_2AlC использовалась порошковая смесь $2Nb+Al+C$, реакционный синтез в которой из-за низкой экзотермичности был возможен только при использовании “химической печи”. В результате наряду с основной фазой Nb_2AlC в синтезированном продукте присутствовали NbC и алюминид ниобия. В работе [10] из смеси Nb_2O_5+Al+C с энергетической добавкой CaO_2/Al методом СВС получен литой материал на основе МАХ-фазы Nb_2AlC . В оптимальных условиях горения максимальный выход Nb_2AlC в составе слитка составил 67 мас. %.

Таблица 1. Характеристика исходных порошков

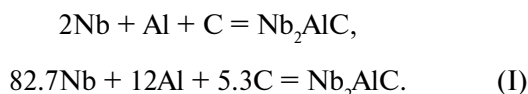
Компонент	Марка	Чистота, мас. %	Размер частиц, мкм
Nb	Нб-1а	99.6	10–63
Al	АСД-4	99.5	<5
C	П804-Т	99.9	<1
Mg	МПФ-4	99.5	<250
Mg(ClO ₄) ₂	“ч.”	92	<100

Цель настоящей работы — исследование возможности получения продукта на основе МАХ-фазы Nb₂AlC с минимальным содержанием карбидных и интерметаллидных фаз из порошковой смеси Nb+Al+C с энергетической добавкой Mg–Mg(ClO₄)₂ в режиме горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали порошки, характеристики которых приведены в табл. 1.

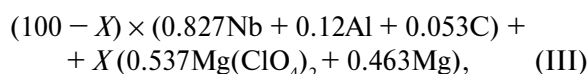
Состав (мас. %) базовой смеси рассчитывали исходя из стехиометрии реакции



Как отмечалось в [9], шихта Nb+Al+C вследствие низкой экзотермичности смеси не горит. Для того, чтобы процесс протекал в режиме горения, в базовую смесь вводили подогревающую добавку Mg+Mg(ClO₄)₂. Перхлорат магния, взаимодействуя с магнием, дает добавочное тепло, необходимое для синтеза Nb₂AlC:



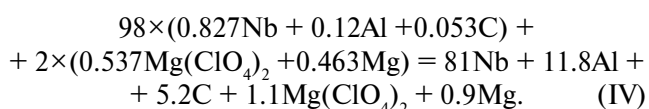
Адиабатическая температура реакции (II), рассчитанная в пакете термодинамического анализа Тертто [11], составляла 3771 К. При использовании подогревающей добавки уравнение (I) можно записать как



где X — количество подогревающей добавки в мас. %.

Далее содержание всех фаз приводится в мас. %.

Для определения состава, обеспечивающего процесс горения и максимальный выход Nb₂AlC, проводилось варьирование X и содержания углерода. Для смеси III со стехиометрическим содержанием углерода X изменяли в интервале от 1 до 20%. После определения фазового состава продуктов, полученных из смесей с различным X при стехиометрическом содержании углерода, было установлено, что оптимальным является состав с $X = 2\%$. В результате получили следующий состав смеси:



Далее в смеси IV варьировали содержание углерода. Закладывали меньшее количество сажи относительно стехиометрии смеси IV (табл. 2). Недостаток по углероду составлял 0, 20, 30, 40, 50 и 60%. В табл. 2 приведен состав смесей при $X = 2\%$.

Смешение шихт проводили в барабане валковой шаровой мельницы объемом 2 л в течение 2 ч при соотношении масс шихты и стальных нержавеющих шаров 1/3. Шихту массой 100 г засыпали в графитовую лодочку. Образцы поджигали с торца вольфрамовой спиралью. Горение проводили в реакторе СВС-8 в среде аргона при давлении 3 МПа.

Сгоревшие образцы последовательно размалывали в щековой дробилке и в барабане валковой шаровой мельницы при соотношении массы полупродукта к массе шаров 1/5 в течение 1 ч. Полученный порошок полупродукта для удаления Mg, MgO и алюминидов ниобия подвергали химическому выщелачиванию в 49%-ной серной кислоте в течение 2 ч при температуре 120–140°C. Образующиеся водорастворимые соли удаляли промывкой порошка в дистиллированной воде.

Таблица 2. Составы смесей при $X = 2\%$

№	Недостаток C, мас. %	Состав, мас. %				
		Nb	Al	C	Mg(ClO ₄) ₂	Mg
1	0	81	11.8	5.2	1.1	0.9
2	20	81.9	11.9	4.2	1.1	0.9
3	30	82.3	12.0	3.7	1.1	0.9
4	40	82.7	12.1	3.2	1.1	0.9
5	50	83.2	12.1	2.7	1.1	0.9
6	60	83.7	12.1	2.2	1.1	0.9

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза проводили на дифрактометре ДРОН-3 (“Буревестник”, Россия) в CuK_α -излучении. Регистрация дифрактограмм проводилась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 8^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02° и экспозицией 5 с в точке. Анализ фазового состава проводили на основе базы порошковой дифракции ICDD PDF2. Полнопрофильный анализ дифрактограмм методом Ритвельда выполняли в пакете JANA2006 [12]. В качестве исходной модели для уточнения использовались структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database [13] и Materials Project [14]. В качестве профильной функции использовали функцию псевдо-Фойгта. При анализе уточнялись профильные параметры рефлексов, фон, сдвиг нуля, параметры элементарной ячейки и содержание фаз. Структурные параметры фаз не уточнялись. Взвешенный фактор R_{wp} составлял менее 7%.

Распределение размера частиц исследовали на анализаторе Fritch particle sized. Морфологию частиц порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние добавки $\text{Mg-Mg}(\text{ClO}_4)_2$. В результате введения в базовую шихту I более 2% подогревающей добавки $\text{Mg-Mg}(\text{ClO}_4)_2$ происходит горение смеси. При $X < 2\%$ горение шихты в самораспро-

страняющемся режиме не наблюдается. Фазовый состав продукта синтеза существенно зависит от X (рис. 1). Оказалось, что при 10 и 20% добавки МАХ-фаза Nb_2AlC не образуется, а в составе продукта присутствуют фазы NbC , Nb_2Al , Nb_3Al и MgAl_2O_4 . При снижении количества добавки до 2 и 5% на дифрактограммах продукта появляются рефлексy Nb_2AlC , однако присутствует также фаза MgAl_2O_4 (рис. 1). Формирование шпинели связано с окислением Al и Mg перхлоратом магния с образованием Al_2O_3 и MgO , которые при высокой температуре синтеза взаимодействуют друг с другом. Шпинель не подвергается кислотному выщелачиванию, поэтому для получения целевого продукта Nb_2AlC с минимальным содержанием вторичных фаз использовалась смесь IV с содержанием подогревающей добавки 2%. Это количество обеспечивало горение базовой шихты и приводило к минимальному содержанию MgAl_2O_4 в составе продукта. Следующим шагом оптимизации состава смеси IV было уменьшение содержания углерода. На рис. 1 приведены дифрактограммы продукта горения смеси III при различном содержании X подогревающей добавки $\text{Mg-Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Продукт подвергали кислотному выщелачиванию.

Влияние углерода. При недостатке углерода от 0 до 40% образуется продукт с высоким (12–20%) суммарным содержанием $\text{NbC} + \text{Nb}_2\text{C}$ (табл. 3, № 1–4). Удалить карбиды ниобия выщелачивани-

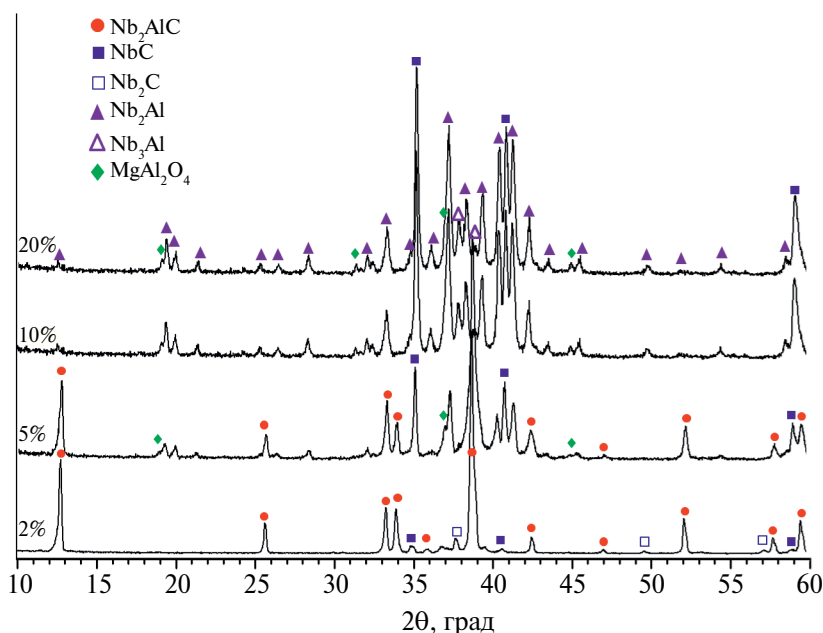


Рис. 1. Дифрактограммы продукта горения смеси III при различном содержании X подогревающей добавки $\text{Mg-Mg}(\text{ClO}_4)_2$ после кислотного выщелачивания.

Таблица 3. Влияние недостатка углерода на фазовый состав продукта после выщелачивания

№	Недостаток С, мас. %	Фазовый состав продукта, мас. %					
		Nb ₂ AlC	NbC	Nb ₂ C	Nb ₂ Al	MgAl ₂ O ₄	S
1	0	84.3	13.6	0	0	2.1	0
2	20	77.5	15.4	0.5	0	6.6	0
3	30	79.5	17.3	3.2	0	0	0
4	40	69.6	9.4	3.3	7.4	10.3	0
5	50	81.7	3.0	4.3	2.2	8.8	0
6	60	55.4	7.7	3.6	0	19.3	14

Таблица 4. Составы продукта синтеза из смеси с 50%-ным недостатком углерода до и после выщелачивания

Выщелачивание	Фазовый состав, мас. %					
	Nb ₂ AlC	NbC	Nb ₂ C	Nb ₂ Al	MgAl ₂ O ₄	MgO
До	53.3	4.6	1.9	27.2	11	2.0
После	81.7	3.0	4.3	2.2	8.8	0

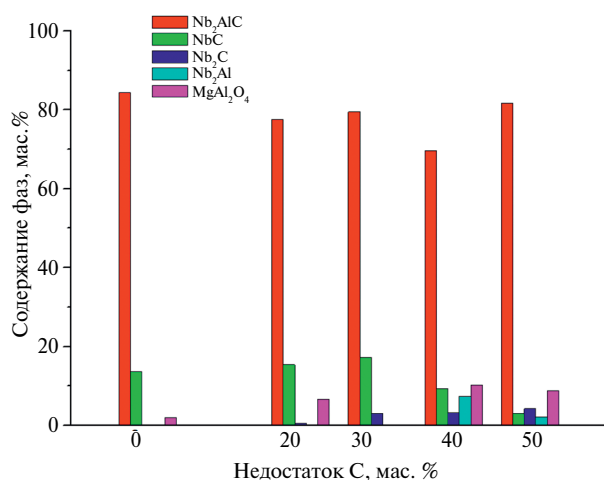
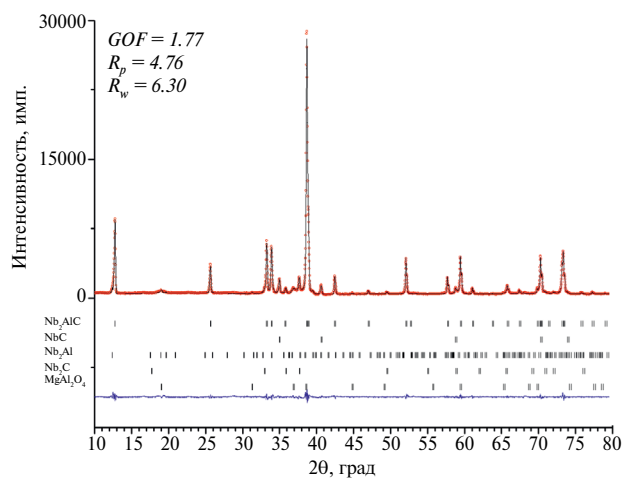
ем невозможно, поэтому содержание углерода в смеси IV снижали. В результате количество карбидов NbC и Nb₂C в продукте синтеза уменьшилось. Минимальное количество карбидов ниобия образуется при 50%-ном недостатке углерода в смеси IV (табл. 3, № 5).

При дальнейшем уменьшении количества углерода на этапе выщелачивания произошло восстановление серы из серной кислоты алюминием (табл. 3, № 6). Механизм и причины восстановления серы в работе не рассматривались.

Увеличение содержания MgAl₂O₄ при снижении углерода вызвано, по-видимому, ростом количества алюминия, не вступившего в реакцию образования Nb₂AlC из-за недостатка углерода.

Алюминий реагирует с Mg(ClO₄)₂ с образованием Al₂O₃ и последующим его взаимодействием с MgO при температуре горения с образованием шпинели. В табл. 4 приведен состав продуктов горения смеси с 50%-ным недостатком углерода до и после кислотного выщелачивания. В полупродукте присутствует значительное количество Nb₂Al, который после выщелачивания образует водорастворимые соли. Выход Nb₂AlC от исходной массы шихты составлял 55%. При недостатке углерода больше 60% горение в самораспространяющемся режиме не происходило.

Таким образом, оптимальным составом, обеспечивающим максимальный выход целевой фазы Nb₂AlC ~82%, является состав с 50%-ным недостатком углерода в смеси (табл. 2, № 5). На рис. 2

**Рис. 2.** Влияние недостатка углерода в смеси IV на фазовый состав продукта (кислотное выщелачивание в H₂SO₄ в течение 2 ч при 120–140°C).**Рис. 3.** Дифрактограмма (экспериментальная, расчетная и разностная) продукта после выщелачивания при 50%-ном недостатке углерода в смеси.

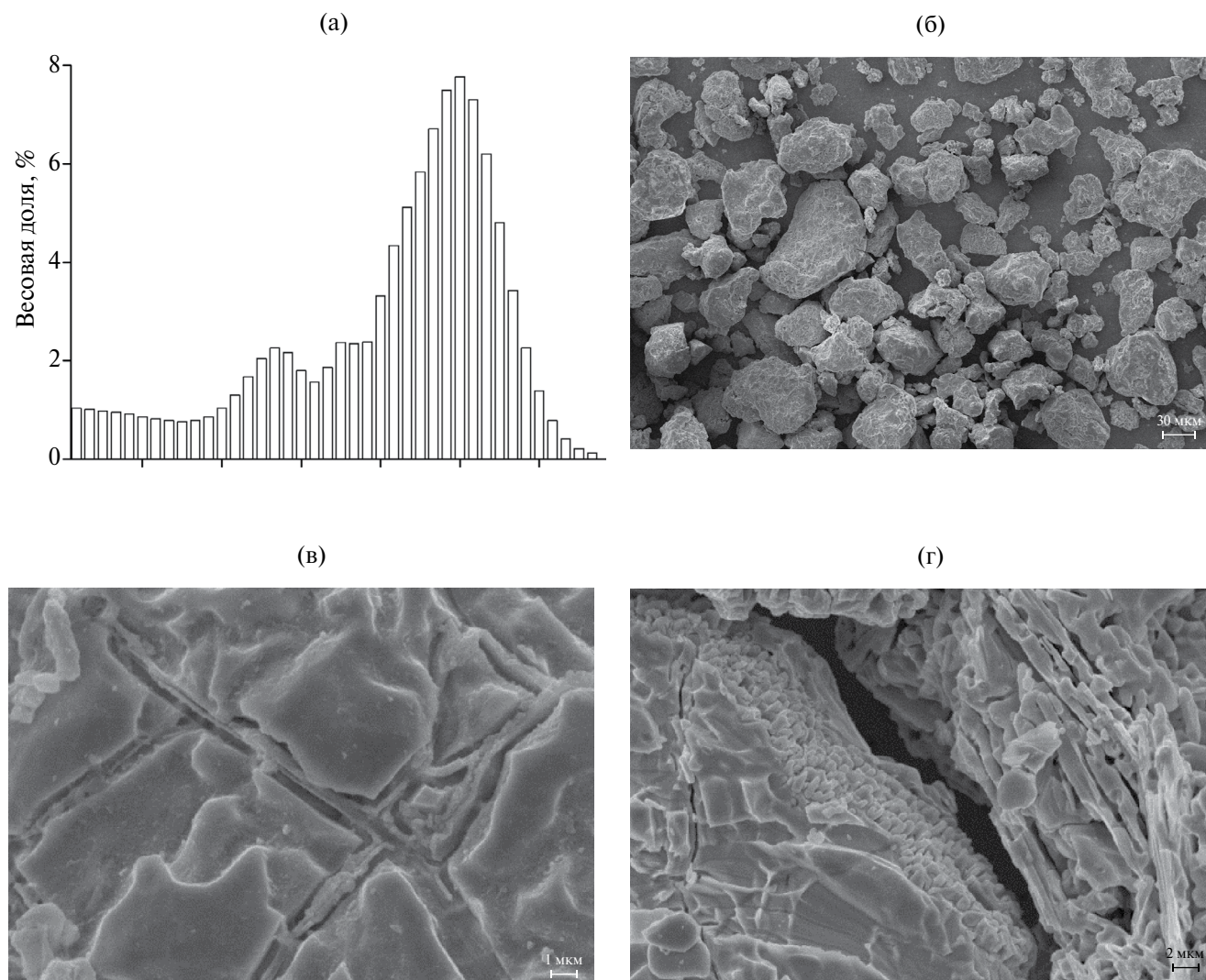


Рис. 4. Распределение по размерам (а) и микрофотографии частиц порошка (б–г) после выщелачивания при 50%-ном недостатке углерода в смеси.

показано влияние недостатка углерода в смеси IV на фазовый состав продукта после кислотного выщелачивания в H_2SO_4 в течение 2 ч при 120–140°C. На рис. 3 приведена дифрактограмма (экспериментальная, расчетная и разностная) продукта после выщелачивания при 50%-ном недостатке углерода в смеси.

Дифрактограмма порошка (рис. 3) свидетельствует о высокой степени кристалличности структуры Nb_2AlC (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$). Параметры элементарной ячейки составили $a = 3.1079(1)\text{\AA}$ и $c = 13.8815(4)\text{\AA}$.

Распределение частиц порошка по размерам показывает, что средний размер частиц составляет 35 мкм (рис. 4а). Морфология частиц Nb_2AlC характеризуется типичной для МАХ-фазы пластинчатой формой (рис. 4б–4г) с толщиной пластинок 100–500 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали возможность получения порошка, содержащего ~82% Nb_2AlC , методом СВС в режиме горения из элементов с использованием подогревающей добавки $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{--Mg}$. Основные примесные фазы – карбиды ниобия (NbC , Nb_2C) и MgAl_2O_4 . Выход целевого продукта Nb_2AlC зависит от содержаний углерода и подогревающей добавки в шихте. Установлено, что уменьшение количества углерода относительно его стехиометрического количества приводит к снижению содержания карбидов ниобия. Определены оптимальные соотношения компонентов и условия кислотного выщелачивания для получения порошка на основе Nb_2AlC , с содержанием карбидов ниобия ~7 мас. %.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено с использованием оборудования Распределенного центра пользователей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии наук.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии наук (номер государственной регистрации 122032900080-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. The MAX Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. P. 201–281.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
2. Barsoum M.W. MAX Phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. Weinheim: Wiley, 2013. P. 437.
3. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 195–227.
4. 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 $M_2\text{AlC}$ ($M=\text{Ti, Cr, Nb, and V}$) // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 2005. V. 72. P. 115–120.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115120>
5. Salama I., El-Raghy T., Barsoum M. W. Oxidation of Nb_2AlC and $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ Air // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 3. P. 152–158.
<https://doi.org/10.1149/1.1545461>
6. Tan L., Yang S. First-Principles Calculation of $\text{Nb}_2\text{AlC}/\text{Nb}$ // JOM. 2013. V. 65. № 2. P. 326–330.
<https://doi.org/10.1007/s11837-012-0548-1>
7. Salama I., El-Raghy T., Barsoum M.W. Synthesis and Mechanical Properties of Nb_2AlC and $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ // J. Alloys Compd. 2002. V. 347. №1–2. P. 271–278.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00756-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00756-9)
8. Schuster J.C., Nowotny H. Investigations of the Ternary Systems (Zr, Hf, Nb, Ta)-Al-C and Studies on Complex Carbides // Z. Metallkd. 1980. B. 71. H. 6. P. 341–346.
9. Радишевский В.Л., Ленакова О.К., Афанасьев Н.И. Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC // Вестн. Томского гос. ун-та. Химия. 2015. № 1. С. 33–38.
<https://doi.org/10.17223/24135542/1/5>
10. Miloserdov P., Gorshkov V., Kovalev I., Kovalev D. High-temperature Synthesis of Cast Materials Based on Nb_2AlC MAX Phase // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 2. Part A. P. 2689–2691.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.198>
11. Shiryayev A. Thermodynamics of SHS Processes: An Advanced Approach // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1995. V. 4. № 4. P. 351–362.
12. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345–352.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
13. Crystallography Open Database.
<http://www.crystallography.net/cod>
14. Jain S.P., Ong G. Hautier et al. The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation // Appl. Mater. 2013. V. 1. № 1. P. 011002.
<https://doi.org/10.1063/1.4812323>