

УДК 546.05; 546.02; 539.26

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-13-21

Синтез литых материалов на основе МАХ-фаз в системе Cr–Ti–Al–C

© 2021 г. В.А. Горшков, Н.Ю. Хоменко, Д.Ю. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) им. А.Г. Мерзханова, г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Статья поступила в редакцию 22.05.20 г., доработана 18.12.20 г., подписана в печать 23.12.20 г.

Аннотация: Используя совместно два варианта процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: СВС из элементов и СВС-металлургии, получены литые материалы на основе МАХ-фаз Cr_2AlC и $(\text{Cr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})_2\text{AlC}$. В экспериментах применялись смеси с составами, рассчитанными согласно химической схеме $70\%(\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Al} + \text{C})/(2\text{Ti} + \text{Al} + \text{C}) + 30\%(3\text{CaO}_2 + 2\text{Al})$. Синтез осуществлялся в реакторе объемом 3 л при давлении аргона 5 МПа. Структуру и фазовый состав продукта реакции исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. В ходе работы установлено существенное влияние соотношения исходных реагентов на параметры синтеза и фазовый состав целевых продуктов. Показана возможность получения литого материала на основе легированной титаном фазы Cr_2AlC . Выявлено, что полученный продукт является композиционным материалом на основе фазы $(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{AlC}$ ($x = 0,18 \pm 0,28$), содержание которой составляет 43–62 мас.% в зависимости от исходного соотношения реагентов. Микроструктура материала характеризуется наличием ламинатных слоев с включениями карбидных зерен. В конечном продукте присутствуют примесные карбидные ($\text{Ti}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{C}$, Cr_7C_3 , Cr_3C_2) и интерметаллидные (Al_8Cr_5 , AlTi_3) соединения, что обусловлено недостаточным временем существования расплава, формирующегося в волне горения.

Ключевые слова: СВС-металлургия, МАХ-фаза, система Cr–Ti–Al–C, микроструктура, композиционный материал.

Горшков В.А. – докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8).
E-mail: gorsh@ism.ac.ru.

Хоменко Н.Ю. – науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН.
E-mail: natashayrievna@gmail.com.

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН.
E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Горшков В.А., Хоменко Н.Ю., Ковалев Д.Ю. Синтез литых материалов на основе МАХ-фаз в системе Cr–Ti–Al–C. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2021. Т. 15. No. 2. С. 13–21.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-13-21.

Synthesis of cast materials based on MAX phases in Cr–Ti–Al–C system

V.A. Gorshkov, N.Yu. Khomenko, D.Yu. Kovalev

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Russia

Received 22.05.2020, revised 18.12.2020, accepted for publication 23.12.2020

Abstract: Two variants of the self-propagating high-temperature synthesis process, namely SHS from elements and SHS metallurgy, were combined to obtain cast materials based on the MAX phases of Cr_2AlC and $(\text{Cr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})_2\text{AlC}$. Experiments involved mixtures with compositions calculated according to the chemical scheme $70\%(\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Al} + \text{C})/(2\text{Ti} + \text{Al} + \text{C}) + 30\%(3\text{CaO}_2 + 2\text{Al})$. Synthesis was carried out in a 3 l reactor at an argon pressure of 5 MPa. The structure and phase composition of the reaction product were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It was found during the research that the ratio of original reagents has a significant effect on the synthesis parameters and phase composition of desired products. The possibility of obtaining a cast material based on the titanium-doped Cr_2AlC phase was shown. It was found that the resulting product is a composite material based on the $(\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{AlC}$ ($x = 0.18 \pm 0.28$) phase, and the content of this phase is 43–62 wt.% depending on the original ratio of reagents. The material microstructure features by the presence of laminate layers with carbide grain inclusions. The end product

contains carbide ($Ti_{0,9}Cr_{0,1}C$, Cr_7C_3 , Cr_3C_2) and intermetallic (Al_8Cr_5 , $AlTi_3$) impurities due to the insufficient life time of a melt formed in the combustion wave.

Keywords: SHS metallurgy, MAX phase, Ti–Cr–Al–C system, microstructure, composite material.

Gorshkov V.A. – Dr. Sci. (Tech.), Leading researcher, Laboratory «SHS melts and cast materials», Merzhanov Institute of Structural Macrokineitics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osip'yan str., 8). E-mail: gorsh@ism.ac.ru.

Khomenko N.Yu. – Researcher, Laboratory of X-ray investigation, ISMAN. E-mail: natashayrievna@gmail.com.

Kovalev D.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of X-ray investigation, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

For citation: Gorshkov V.A., Khomenko N.Yu., Kovalev D.Yu. Synthesis of cast materials based on MAX phases in Cr–Ti–Al–C system. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 13–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-13-21.

Введение

Тройные карбиды Cr_2AlC и Ti_2AlC являются представителями семейства МАХ-фаз, имеющих формулу $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный d -металл, A – элемент групп IIIA–VIA (Al , Si , Ge и др.), X – углерод или азот ($n = 1\div 5$). МАХ-фазы характеризуются гексагональной плотной упаковкой $R\bar{6}/m\bar{m}c$ и имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[M_{n+1}X_n]$ разделены монослоями атомов элементов IIIA–VIA групп. Интерес к подобным соединениям обусловлен особенной комбинацией физико-химических свойств, связанных со слоистостью на уровне кристаллической структуры. Материалы на основе МАХ-фаз обладают большим потенциалом для использования в промышленных сферах, поскольку имеют уникальное сочетание особенностей как металлов, так и керамики [1, 2], и являются перспективными для применения в условиях высоких температур и окислительных сред. Подобно металлам они характеризуются высокой электро- и теплопроводностью, легко обрабатываются, не чувствительны к термоударам, а как керамика они имеют низкую плотность и высокие модуль упругости, жаростойкость и жаропрочность [3–6]. К настоящему времени получено более 70 соединений, относящихся к семейству МАХ-фаз, среди которых Cr_2AlC является наиболее широко изученным после Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 [7–9].

Основными способами получения Cr_2AlC является синтез из элементов методами горячего прессования (HIP), плазменно-искрового спекания (SPS), спекания импульсным разрядом в вакууме, причем кроме основной фазы в составе материала присутствуют Cr_5Al_8 , Cr_2Al и Cr_7C_3 , а также непрореагировавшие Cr и C [10–12]. Ряд твердых рас-

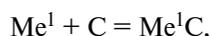
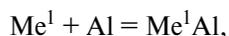
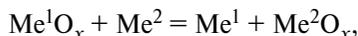
творов МАХ-фаз состава $211 - (Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ с $x = 0,05\div 0,2$ – был получен из смеси порошков CrC_x , TiC_x и Al путем горячего прессования [13]. Синтезировать $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ при $x > 0,2$ не удалось, в составе материала при увеличении содержания CrC_x в исходной смеси появляются вторичные карбидные фазы (Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , TiC). МАХ-фазы составов 312 и $413 - (Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ и $(Cr_{5/8}Ti_{3/8})_4AlC_3$ – получали методом горячего прессования порошков элементов при $t = 1500$ °C в течение 1 ч под давлением 30 МПа в потоке аргона [14]. Композиция $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ показала высокую стабильность. Вместе с тем синтезировать материал, содержащий только фазу $(Cr_{1-x}Ti_x)_{n+1}AlC_n$, сложно, и продукт содержит примеси карбидных (TiC_x , $(TiCr)C_x$, CrC_x) и интерметаллидных фаз системы $Ti-Al-Cr$.

Согласно термодинамическим расчетам [15] области существования твердых растворов $Ti_2AlC - Cr_2AlC$ крайне ограничены. В исследовании [16] были предприняты попытки синтеза МАХ-фаз составов 211 и 312 с использованием реакционного спекания порошков Cr , TiH_2 , Al и графита. Было отмечено, что как замещение титана хромом в Ti_3AlC_2 , так и взаимная растворимость Ti_2AlC и Cr_2AlC ограничены несколькими атомными процентами. Полученные материалы содержали значительное количество вторичных фаз TiC и $Al-Cr$.

Таким образом, при получении МАХ-фаз в системе $Cr-Ti-Al-C$ методами HIP, SPS и реакционного спекания в конечных продуктах всегда присутствуют примесные карбидные и интерметаллидные фазы.

Перспективным методом получения МАХ-фаз является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Эта технология практи-

чески не требует затрат электроэнергии, обладает высокой производительностью и экологической чистотой [17–19]. С помощью СВС из элементов были получены МАХ-фазы Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 и Ti_3SiC_2 [20–22]. В этих работах авторы использовали исходные смеси, состоящие из порошков титана, алюминия, углерода и кремния. Одним из технологических направлений метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является СВС-металлургия, позволяющая получать литые материалы за счет полного плавления компонентов в волне горения. Ее особенность состоит в использовании смесей, состоящих из оксидов металлов, металла-восстановителя (Al или Mg) и углерода, а также высокоэнергетических добавок, например $CaO_2 + Al$. Процесс основан на прохождении следующих экзотермических реакций:



где Me^1 — ранний переходный металл, Me^2 — Al или Mg.

Впервые метод СВС-металлургии для синтеза МАХ-фазы Cr_2AlC был применен в работе [23]. При определенном соотношении реагентов температура горения превышает температуру плавления исходных реагентов и конечных продуктов. В результате продукт в волне горения формируется в жидком состоянии. Из-за различного удельного веса под действием гравитации происходит сепарация тяжелой металлоподобной и легкой оксидной фаз образовавшихся продуктов [23–25]. В этих работах использовались исходные смеси, состоящие из оксидов хрома (VI) и (III) с алюминием и углеродом. Было показано, что основным параметром синтеза, определяющим состав конечных продуктов, является время жизни расплава, которое зависит от температуры горения исходной смеси. В работе [26] для синтеза литой фазы Cr_2AlC использовались смеси на основе химически сопряженных реакций: слабоэкзотермическая $Cr_2O_3 + 3Al + C$ (акцептор тепла) и сильноэкзотермическая $3CaO_2 + 2Al$ (донор тепла). Было установлено, что максимальное содержание фазы Cr_2AlC , равное 66 %, достигается при 30 %-ном содержании добавки $3CaO_2 + 2Al$ в исходной шихте.

Цель настоящего исследования состояла в установлении возможности получения легированной титаном фазы Cr_2AlC при совмещении двух процессов — самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из элементов и СВС-металлургии.

Материалы и методика экспериментов

В качестве исходных компонентов использовали порошки оксидов хрома Cr_2O_3 (ЧДА) (производства Первоуральского ПО «Хромпик») и кальция CaO_2 (Ч) (НПК «Реактив», г. Новосибирск), а также алюминий марки АСД-1 («Волгоградская алюминиевая компания»), титан ПТМ (АО «ПОЛЕМА», г. Тула) и графит МПГ (ООО «Графит-ресурс», Челябинская обл.) с размером частиц менее 100 мкм. Расчет соотношений компонентов исходных смесей проводили, используя следующие химические реакции:



В качестве базовой использовали шихту, соответствующую схемам (1) и (2), состав которой 70%($Cr_2O_3 + 3Al + C$) + 30%($3CaO_2 + 2Al$) был апробирован в работе [26]. Эта смесь горит в стационарном режиме. После прохождения волны горения материал находится в жидкофазном состоянии, что из-за различного удельного веса приводит к разделению продукта на 2 слоя: нижний — металлоподобный, верхний — оксидный.

Для получения легированной титаном фазы Cr_2AlC в базовый состав добавляли смесь, составленную по уравнению (3). Массовые соотношения между смесями ($Cr_2O_3 + 3Al + C$) (1) и ($2Ti + Al + C$) (3) варьировали, а содержание высокоэнергетического компонента ($3CaO_2 + 2Al$) (2) было постоянным и составляло 30 % от массы шихты (табл. 1). Шихту готовили в планетарном смесителе. Готовую смесь массой 20 г помещали в кварцевый контейнер диаметром 20 мм, высотой 50 мм. Процессы синтеза проводили в СВС-реакторе (рис. 1) объемом 3 л при начальном давлении аргона 5 МПа.

Инициирование реакции осуществляли вольфрамовой спиралью. Скорость горения определяли по формуле

$$U_r = h/\tau,$$

где h — высота порошковой засыпки, τ — время сгорания образца, которое замеряли с помощью секундомера и видеокамеры по среднему значению из 3 экспериментов.

Для оценки параметров синтеза использовали следующие величины:

— выход продукта в слиток

$$\eta^1 = M_{\text{сл}}/M_{\text{см}} \cdot 100 \%$$

— потеря массы за счет разлета компонентов при горении

$$\eta^2 = (M_{\text{см}} - M_{\text{к}})/M_{\text{см}} \cdot 100 \%$$

где $M_{\text{сл}}$ — масса слитка, $M_{\text{см}}$ — масса исходной смеси, $M_{\text{к}}$ — общая масса продукта после горения.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли

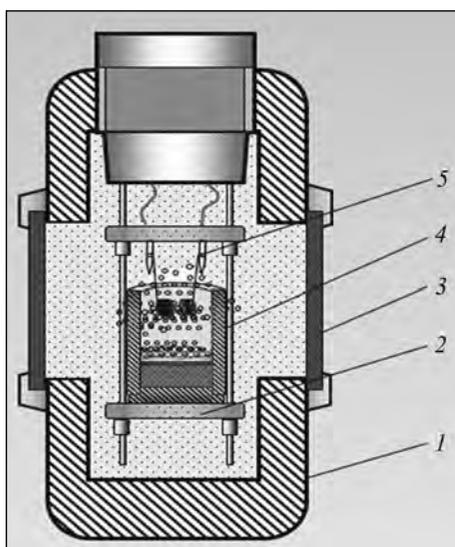


Рис. 1. Схема СВС-реактора

1 — корпус, 2 — основание, 3 — окна для наблюдений, 4 — кварцевая форма со смесью, 5 — иницирующая спираль

Fig. 1. SHS reactor diagram

1 — body, 2 — base, 3 — inspection windows, 4 — quartz mold with mixture, 5 — initiating spiral

на дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором на вторичном пучке ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 12 \div 100^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и экспозицией 4 с в точке. Количественный анализ был выполнен методом Ритвельда в пакете программ PDWin (НПП «Буревестник», Россия). В качестве исходной модели для уточнения использовали структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database [27]. Уточнялись профильные параметры рефлексов, фон, параметры элементарной ячейки и процентное содержание фаз.

Рассчитанный в процессе уточнения взвешенный фактор расхождения с учетом фона для всех образцов находился в интервале $R_{wp} = 8 \div 12 \%$. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки использовали метод внутреннего эталона, которым служил кремний (NIST SRM 640b). Исследование микроструктуры и элементный анализ образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Ultra plus на базе Ultra 55 («Carl Zeiss», Германия).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Данные РФА слитка (рис. 2), образовавшегося при горении базовой шихты, показали, что продукт содержит фазы Cr_2AlC , Cr_7C_3 и Cr_5Al_8 (табл. 2). При добавлении в шихту смеси 3 параметры синтеза — скорость горения (U_r) и потеря массы (η^2) — меняются незначительно (табл. 1). Однако выход целевого продукта в слиток (η^1) для композиций составов 2 и 3 увеличивается по сравнению с базовой смесью на 30 %.

Фазовый состав слитков, сформировавшийся после горения смесей 2 и 3, характеризуется наличием более 5 соединений (рис. 3, табл. 2). Сопоставление с базой порошковых дифракционных данных ICDD PDF2 показало, что угловое

Таблица 1. Состав исходных смесей и параметры синтеза

Table 1. Composition of initial mixtures and synthesis parameters

№ состава	Доли смесей согласно ур. (1), (2) и (3)	Расчетный состав слитка	U_r , см/с	η^1 , %	η^2 , %
1	0,7(1) + 0,3(2)	Cr_2AlC	0,60	34	8
2	0,7[0,85(1) + 0,15(3)] + 0,3(2)	$(\text{Cr}_{0,85}\text{Ti}_{0,15})_2\text{AlC}$	0,76	49	9
3	0,7[0,7(1) + 0,30(3)] + 0,3(2)	$(\text{Cr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3})_2\text{AlC}$	0,65	46	7

Таблица 2. Фазовый состав продуктов синтеза

Table 2. Phase composition of synthesis products

Фаза	Сингония, пространственная группа	ICDD PDF2 card	Состав смеси, мас. %		
			1	2	3
Cr ₂ AlC	P6 ₃ /mmc	29-0017	66,0	—	—
(Cr _{1-x} Ti _x) ₂ AlC	P6 ₃ /mmc	—	—	62,1	42,9
Ti ₂ AlC	P6 ₃ /mmc	29-0095	—	5,6	12,2
Ti _y Cr _{1-y} C	Fm3m	70-2903	—	5,6	10,0
Cr ₇ C ₃	Pmcm	36-1482	8,1	0,2	6,0
Cr ₃ C ₂	Pnam	35-0804	8,2	—	—
Al ₈ Cr ₃	R3m	71-0140	17,7	26,5	8,4
AlTi	P4/mmm	65-5414	—	—	3,9
C	P6 ₃ /mmc	41-1487	—	—	16,6

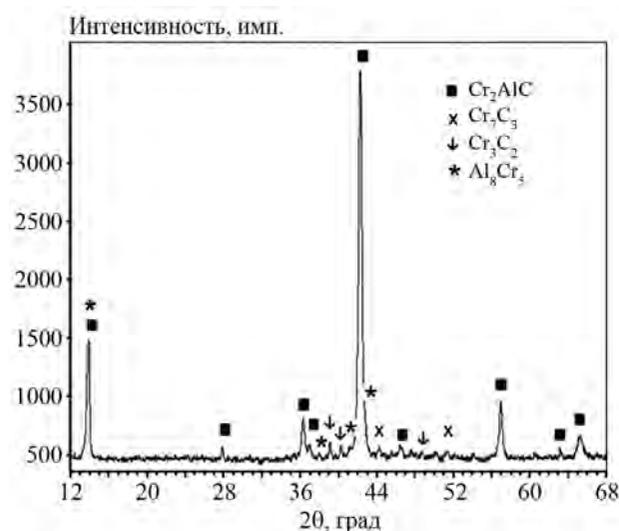


Рис. 2. Дифрактограмма материала, полученного при горении базовой смеси состава 1

Fig. 2. XRD pattern of the material obtained at composition 1 mixture burning

положение рефлексов одной из фаз соответствует Ti₂AlC. Положения дифракционных линий второй МАХ-фазы близки к Cr₂AlC, однако сдвинуты в сторону меньших углов, т.е. параметры ее элементарной ячейки больше, чем у Cr₂AlC.

Фрагмент дифрактограмм в области углов $2\theta = 52,5 \div 58,0^\circ$, показывающий угловое смещение рефлекса 106 МАХ-фаз, представлен на рис. 4. Можно предположить, что это смещение вызвано изоморфным замещением в ячейке части атомов Cr атомами Ti. Известно, что легирование титаном фазы Cr₂AlC приводит к увеличению параметров ее элементарной ячейки [13] вслед-

ствие различия атомных радиусов титана (2,0 Å) и хрома (1,85 Å).

На основе линейной аппроксимации зависимости объема элементарной ячейки Cr₂AlC [28], Ti₂AlC [29] и (Cr_{1-x}Ti_x)₂AlC [13] от состава (рис. 5) и данных настоящей работы (табл. 3) была проведена оценка доли титана в фазе (Cr_{1-x}Ti_x)₂AlC, полученной при горении составов 2 и 3. Оказалось, что в зависимости от исходного состава смеси происходит замещение титаном 18–28 ат.% Cr.

Микроструктура излома слитка (состав 3) и элементный анализ структурных составляющих подтверждают наличие МАХ-фазы (рис. 6). На изломе наблюдается слоистая структура, характерная для МАХ-фаз, в объеме которой расположены округлые карбидные и интерметаллидные зерна. Состав слоистой фазы, рассчитанный по точкам 4–7, определяет $x = 0,29$ и формулу (Cr_{0,71}Ti_{0,29})₂AlC_{0,97}, что близко к значению $x = 0,28$, полученному на основе данных по метрике элементарной ячейки (см. табл. 3).

Результаты проведенных исследований показывают, что при добавлении в базовую шихту смеси 3 скорость горения и потеря массы меняются незначительно, однако наблюдается увеличение выхода целевого продукта в слиток. Это связано с тем, что смесь 3 не содержит оксидной фазы и состоит из элементов (Ti, Al, C), переходящих в составе соединений в слиток. Очевидно, что приведенная схема реакций (1)–(3), на основе которых рассчитывался равновесный состав целевой МАХ-фазы, не будет отражать всех реально протекающих в многофазной системе взаимодействий при СВС. Действительно, РФА синтезированного

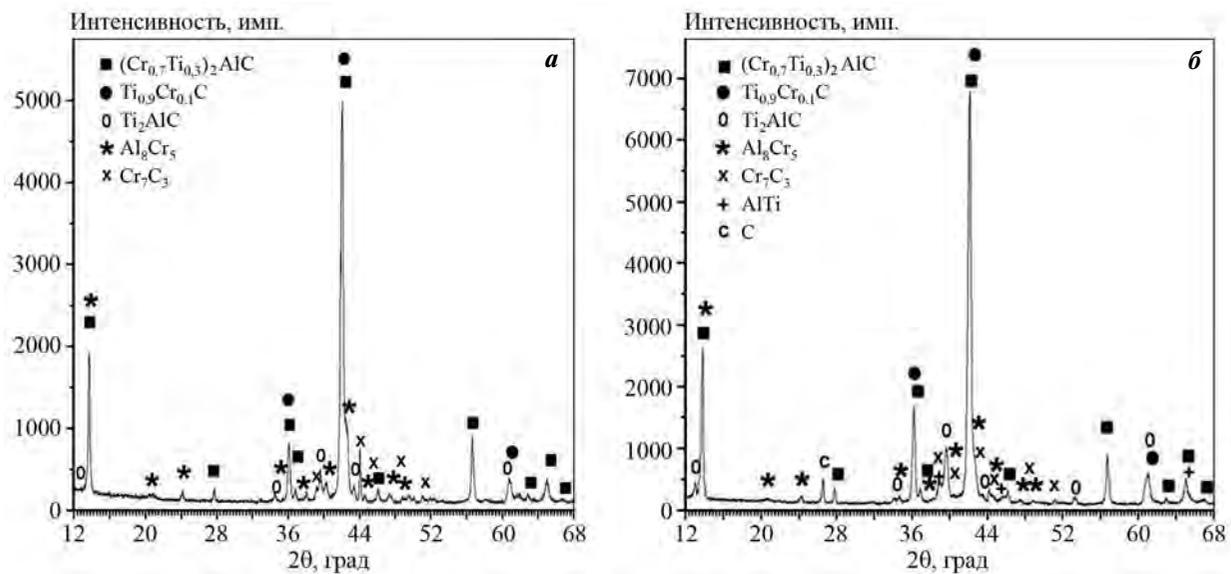


Рис. 3. Дифрактограммы материалов, полученных при горении смесей составов 2 (а) и 3 (б)

Fig. 3. XRD patterns of materials obtained at composition 2 (a) and 3 (b) mixture burning

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки МАХ-фаз в системе Cr₂AlC–Ti₂AlC

Table 3. Unit cell parameters of MAX phases in the Cr₂AlC–Ti₂AlC system

Атомная доля Ti x	Фаза	Параметры ячейки			Лит. ссылка
		a, Å	c, Å	V, Å ³	
0	Ti ₂ AlC	3,051	13,637	109,93	[29]
0	Cr ₂ AlC	2,863	12,814	90,96	[28]
0,05	(Cr _{0,95} Ti _{0,05}) ₂ AlC	2,862	12,825	90,98	
0,1	(Cr _{0,9} Ti _{0,1}) ₂ AlC	2,864	12,829	91,13	[13]
0,2	(Cr _{0,8} Ti _{0,2}) ₂ AlC	2,869	12,855	91,64	
0	Cr ₂ AlC (Состав 1)	2,8606(8)	12,8314(9)	90,9(4)	Наст. работа
0,18	(Cr _{1-x} Ti _x) ₂ AlC (Состав 2)	2,8685(4)	12,8421(6)	91,5(1)	Наст. работа
0,28	(Cr _{1-x} Ti _x) ₂ AlC (Состав 3)	2,8705(8)	12,886(8)	91,9(5)	Наст. работа

материала, показал, что его фазовый состав существенно отличается от расчетного. Это свидетельствует о том, что процессы, происходящие в жидкой фазе, образующейся в волне горения и при ее быстрой кристаллизации, приводят к формированию неравновесного состава продукта.

Рассмотрим особенности синтеза твердых растворов Cr₂AlC–Ti₂AlC при совмещении технологий СВС из элементов и СВС-металлургии. В первом случае процесс основан на реакциях металл (Ti, Mo, Ta и др.) + неметалл (C, B, N), когда адиабатическая температура горения не превышает температуру плавления продуктов взаимодей-

ствия, т.е. в волне горения продукты находятся в конденсированном состоянии. Во втором случае процесс СВС-металлургии основан на окислительно-восстановительных реакциях термитного типа (Me₁O_x + Me₂). Основные химические превращения происходят в жидкой фазе, формирующейся при прохождении волны горения. Основным параметром, влияющим на формирование МАХ-фаз в СВС-металлургии, является время жизни расплава, которое зависит от тепловыделения термитной реакции и параметров синтеза — массы смеси, теплоотвода и т.д. [23–25].

Введение в базовую смесь 70%(Cr₂O₃ + 3Al + C) +

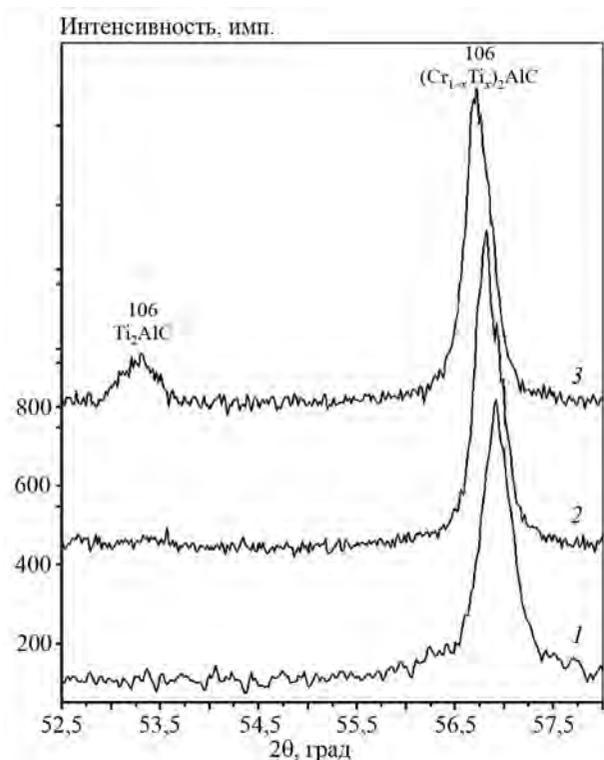


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм с рефлексом 106 MAX-фазы $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ составов 1–3

Fig. 4. Fragments of XRD patterns with Reflection 106 of composition 1–3 $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ MAX phase

+ 30%(3CaO₂ + 2Al) с $T_{ад} = 2820$ К [26] элементной смеси 2Ti + Al + C с $T_{ад} = 2468$ К [30] приводит к уменьшению температуры горения смесей составов 2 и 3. В результате уменьшается время существования и гомогенизации расплава.

Общепринятым механизмом формирования MAX-фаз при СВС является механизм, когда на первой стадии процесса образуются наиболее высокотемпературные карбидные фазы, которые затем растворяются в окружающем интерметаллидном расплаве с последующей кристаллизацией тройных соединений $M_{n+1}AX_n$ [20–22]. В результате снижения температуры горения карбиды (TiCr)C, Cr₇C₃ и Cr₃C₂ не полностью растворяются в окружающем расплаве Al–Cr–Ti, и в составе синтезированного материала присутствует определенное количество интерметаллидных фаз Al₈Cr₅ и AlTi₃ (см. табл. 2). Для состава 3 с наибольшим количеством смеси 2Ti + Al + C понижение адиабатической температуры горения максимально, и в результате в продукте обнаружено 7 фаз, в том числе непрореагировавший графит.

Анализ результатов работ [13, 14] по синтезу

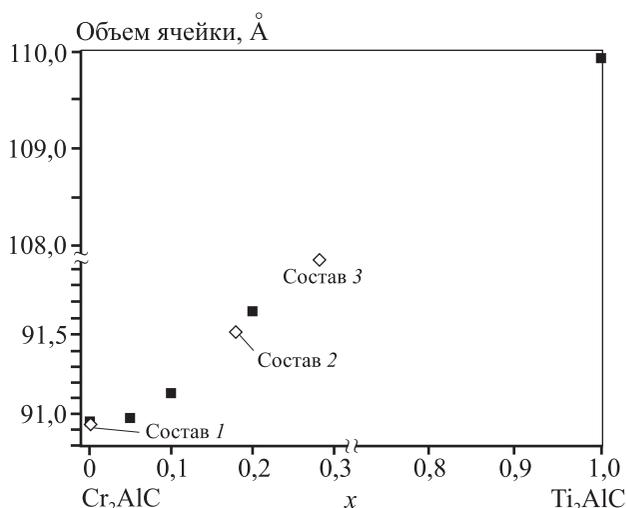
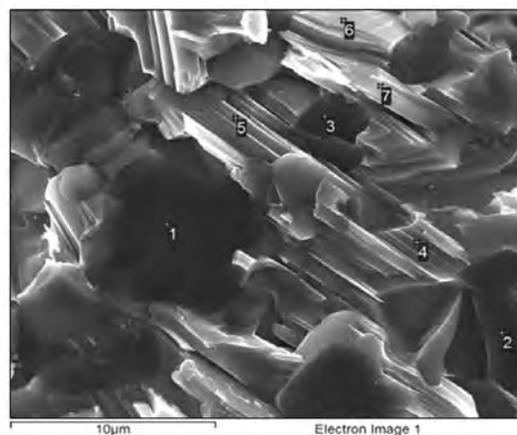


Рис. 5. Объем элементарной ячейки Cr₂AlC, Ti₂AlC и $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ в зависимости от атомной доли Ti, по данным [13, 28, 29] и результатам настоящей работы

Fig. 5. Cr₂AlC, Ti₂AlC and $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ unit cell volume depending on the Ti atomic fraction based on the data provided in [13, 28, 29] and results of this research



Спектр	Содержание, мас. %				Всего
	C	Al	Ti	Cr	
1	18,2	0,4	63,9	17,5	100,0
2	0,3	45,7	0,3	53,7	100,0
3	18,7	0,2	63,7	17,4	100,0
4	8,5	19,3	20,5	51,7	100,0
5	8,6	19,9	20,1	51,4	100,0
6	7,9	18,7	19,6	53,8	100,0
7	8,1	18,9	20,6	52,4	100,0

Рис. 6. Микроструктура излома слитка и состав структурных составляющих материала, полученного при горении смеси 3

Fig. 6. Microstructure of ingot fracture and composition of structural components of the material obtained at mixture 3 burning

MAX-фаз в системе Cr—Ti—Al—C показал, что конечные продукты, полученные методом порошковой металлургии, также содержат примеси карбидных (TiC_x , $TiCrC_x$ и CrC_x) и интерметаллидных (Al_8Cr_5 , $AlTi$) фаз.

Авторы [15] на основе термодинамических расчетов показали, что области существования твердых растворов в системе Ti_2AlC — Cr_2AlC крайне ограничены. Вблизи стороны Ti_2AlC максимальное содержание Cr в фазе твердого раствора $(Ti_{1-x}Cr_x)_2AlC$ составляет $x = 0,07$ при $t = 1600$ °C и с понижением температуры падает практически до нуля при 450 °C. Вблизи фазы Cr_2AlC при $t = 1600$ °C максимальное содержание Ti в твердом растворе $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ составляет $x = 0,055$. В результате, согласно [15], существование равновесной фазы $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ во всей области составов x невозможно.

Термодинамически более выгодна двухфазная область, включающая отдельные тройные фазы Ti_2AlC и Cr_2AlC . Вместе с тем экспериментальные результаты [13, 31] и полученные нами данные свидетельствуют о возможности образования легированной титаном фазы Cr_2AlC с содержанием до 30 ат.% Ti.

Заключение

Исследование фазового состава продуктов горения смесей $70\%(Cr_2O_3 + 3Al + C)/(2Ti + Al + C) + 30\%(3CaO_2 + 2Al)$ при совмещении процессов СВС из элементов и СВС-металлургии показало возможность получения литого материала на основе легированной титаном фазы Cr_2AlC . Содержание $(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ в продукте составляет 43–62 %, а доля легирующего Ti, замещающего Cr, — $0,18 \pm 0,28$ %.

Микроструктура материала характеризуется наличием ламинатных слоев с включениями карбидных зерен. Максимальное содержание легированной титаном MAX-фазы (62 %) получено при использовании в базовой смеси 15 % ($2Ti + Al + C$), отвечающей составу 2 (см. табл. 1).

При увеличении в шихте в 2 раза доли элементной смеси адиабатическая температура горения снижается, что приводит к уменьшению времени существования расплава. В результате для состава 3, содержащего 30 % ($2Ti + Al + C$), в продукте горения присутствует значительное количество нецелевых фаз — интерметаллидов, карбидов и графита.

Литература/References

1. Barsoum M.W. MAX phases. Properties of machinable ternary carbides and nitrides. 1-st ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
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 M_2AlC ($M = Ti, Cr, Nb, \text{ and } V$). *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72. P. 115–120.
3. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41. P. 195–227.
4. Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 2013. Vol. 92. No. 3. P. 20–27.
5. Poon B., Ponson L., Zhao J., Ravichandran G. Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX phase materials. *J. Mech. Phys. Solids*. 2011. Vol. 59. P. 2238–2257.
6. Md. Atikur Rahman, Md. Zahidur Rahaman. Study on structural, electronic, optical and mechanical properties of MAX phase compounds and applications review article. *Amer. J. Modern Phys.* 2015. Vol. 4. No. 2. P. 75–91.
7. Tian W.B., Wang P.L., Zhang G., Kan Y., Li Y., and Yan D. Synthesis and thermal and electrical properties of bulk Cr_2AlC . *Scripta Mater.* 2006. Vol. 54. P. 841–846.
8. Lin Z., Zhou Y., Li M. Synthesis, microstructure, and property of Cr_2AlC . *J. Mater. Sci. Technol.* 2007. Vol. 23. No. 6. P. 721–746.
9. 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. Vol. 130. P. 445–449.
10. Tian W., Vanmeensel K., Wang P., Zhang G., Li Y., Vleugels J., Biest O. Synthesis and characterization of Cr_2AlC ceramics prepared by spark plasma sintering. *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 4442–4445.
11. Tian W., Sun Z., Du Y., Hashimoto H. Synthesis reactions of Cr_2AlC from $Cr-Al_4C_3-C$ by pulse discharge sintering. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 3852–3855. DOI:10.1016/j.matlet.2008.05.001.
12. Tian W., Wang P., Kana Y., Zhang G., Li Y., Yan D. Phase formation sequence of Cr_2AlC ceramics starting from $Cr-Al-C$ powders. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 443. P. 229–234. DOI:10.1016/j.msea.2006.08.064.
13. Kim C., Hwang S., Ha J., Kang S., Cheong D. Synthesis of a $Cr_2AlC-Ti_2AlC$ ternary carbide. *J. Ceram. Process. Res.* 2010. Vol. 11. No. 1. P. 82–85.
14. Zhimou Liu, Liya Zheng, Luchao Sun, Yuhai Qian, Jingyang Wang, Meishuan Li. $(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$ and $(Cr_{5/8}Ti_{3/8})_4AlC_3$: New MAX-phase compounds in Ti—

- Cr—Al—C system. *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 97. No. 1. 2013. P. 1—3. DOI: 10.1111/jace.12731.
15. Thien C. Duong, Anjana Talapatra, Woongrak Son, Miladin Radovic, Raymundo Arróyave. On the stochastic phase stability of Ti₂AlC—Cr₂AlC. *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. P. 5138—5138. DOI: 10.1038/s41598-017-05463-1.
 16. Horlait D., Grasso S., Al Nasiri N., Burr P.A., Lee W.E. Synthesis and oxidation testing of MAX phase composites in the Cr—Ti—Al—C quaternary system. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 99. No. 2. P. 682—690. DOI: 10.1111/jace.13962.
 17. Merzhanov A.G. SHS on the pathway to industrialization. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2001. Vol. 10. No. 2. P. 237.
 18. Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 12. P. 1779—1786.
 19. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203—239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
 20. Łopacinski M., Puszynski J., Lis J. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high-temperature synthesis technique. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. No. 12. P. 3051—3053. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01138.x.
 21. Chun-Cheng Zhu, Jia Zhu, Hua Wu, Hong Lin. Synthesis of Ti₃AlC₂ by SHS and thermodynamic calculation based on first principles. *Rare Metals.* 2015. Vol. 34. No. 2. P. 107—110. DOI: 10.1007/s12598-013-0174-2.
 22. Konovalikhin S.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E., Vadchenko S.G., Shchukin A.S. Formation of nanolaminate structures in the Ti—Si—C system: A crystallochemical study. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2014. Vol. 23. No. 4. P. 217—221. DOI: 10.3103/S1061386214040049.
 23. Горшков В.А., Милосердов П.А., Лугинина М.А., Сачкова Н.В., Беликова А.Ф. Высокотемпературный синтез литого материала с максимальным содержанием МАХ-фазы Cr₂AlC. *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. No. 3. С. 260—266. DOI: 10.7868/S0002337X1703006X. 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 Cr₂AlC. *Inorgan. Mater.* 2017. Vol. 53. No. 3. P. 271—277. DOI: 10.1134/S0020168517030062.
 24. Горшков В.А., Милосердов П.А., Сачкова Н.В., Лугинина М.А., Юхвид В.И. СВС-металлургия литых материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2017. No. 2. С. 47—54. DOI: 10.17073/1997-308X-2017-2-47-54.
 25. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Sachkova N.V., Luginina M.A., Yuhvid V.I. SHS Metallurgy of Cr₂AlC MAX phase-based cast materials. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 5. P. 570—575.
 25. Горшков В.А., Милосердов П.А., Карпов А.В., Шукин А.С., Сычев А.Е. Исследование состава и свойств материала на основе МАХ-фазы Cr₂AlC, полученного методом СВС-металлургии. *Физика металлов и металловедение.* 2019. Т. 120. No. 5. С. 512—517. DOI: 10.1134/S0015323019050048.
 26. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Karpov A.V., Shchukin A.S., Sytshev A.E. Investigation of the composition and properties of a Cr₂AlC MAX phase-based material prepared by metallothermic SHS. *Phys. Met. Metallogr.* 2019. Vol. 120. No. 5. P. 471—475. DOI: 10.1134/S0031918X19050041.
 26. Горшков В.А., Милосердов П.А., Хоменко Н.Ю., Сачкова Н.В. Получение литых материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC методом СВС-металлургии с использованием химически сопряженных реакций. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2019. No. 4. С. 14—20. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-4-14-20.
 27. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Khomenko N.Y., Sachkova N.V. Production of cast materials based on Cr₂AlC MAX phase by SHS metallurgy using coupled chemical reaction. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2019. No. 4. P. 14—20 (In Russ.).
 27. Crystallography open database. <http://www.crystallography.net/cod>.
 28. Barsoum M.W., El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79. P. 1953—1956. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x.
 29. Lee D.B., Nguyen T.D. Cyclic oxidation of Cr₂AlC between 1000 and 1300 °C in air. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 464. P. 434—439. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.10.018.
 30. Ying G.B., He X., Du S., Zheng Y., Zhu C., Wu Y., Wang C., (Xiaodong He, Shanyi Du, Yongting Zheng, Chuncheng Zhu, Yuping Wu, Cheng Wang). Kinetics and numerical simulation of self-propagating high-temperature synthesis in Ti—Cr—Al—C systems. *Rare Met.* 2014. Vol. 33. No. 5. P. 527—533.
 31. Schuster J. C., Nowotny H., Vaccaro C. The ternary systems: CrAlC, VAlC, and TiAlC and the behavior of H-phases (M₂AlC). *J. Solid State Chem.* 1980. Vol. 32. No. 2. P. 213—219. DOI: 10.1016/0022-4596(80)90569-1.