

Features of phase formation of composites based on MAX-phases of the TiH₂-Al-C and TiH₂-Si-C systems after thermal synthesis

O.V. Suprun, G.A. Bagluk

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, 3, Krzhizhanovskogo Str., Kyiv, 03142, Ukraine

Tel.: +380444240102, tel./fax +380444240102

E-mail: ksenya.suprun@gmail.com

Article info: received 21.11.2017, revised 06.12.2017, accepted 29.12.2017

Suprun O.V., Bagluk G.A. (2017) Features of phase formation of composites based on MAX-phases of the TiH₂-Al-C and TiH₂-Si-C systems after thermal synthesis, 4(37), doi: 10.26909/csl.4.2017.3

The results of an investigation of the features of phase formation of MAX phase materials after thermal synthesis from TiH₂-Al-C and TiH₂-Si-C powder mixtures were presented. Significant dependence of the phase composition of alloy on the temperature of thermal synthesis is shown. The x-ray diffraction pattern shown that for all initial mixtures during their heating process takes place formation of titanium carbide particles, ternary Ti₂AlC carbide and intermetallic Ti₃Al compound. Increasing the sintering temperature to 1300 °C leads to decreases the content of titanium carbide TiC and significant increases the content of Ti₂AlC ternary compounds. After synthesis at 1400 °C, the base phase of the alloy becomes the Ti₃AlC₂ ternary compound. After research of the interaction of components of a powder charge of TiH₂-Si-C system, it was revealed, that the main phase after synthesis at 1150 °C is titanium carbide. The ternary Ti₃SiC₂ and intermetallics Ti₅Si₄ and compound were also identified in the phase composition of the alloy. Increasing the sintering temperature to 1300 °C leads to decreases the content of titanium carbide TiC and increases the content of Ti₂AlC ternary compounds. After synthesis at 1400 °C, in materials other than Ti₃SiC₂ main phase would be admixtures of TiC and Ti₅Si₃. A modified model thermal synthesis of ternary compounds of the Ti-Al-C system, which includes the melting of aluminum and its interaction with titanium at low-temperature stages of the process, formation of the Ti₃Al intermetallic compound, formation titanium carbide grains as a result of interaction of the Al₄C₃ intermediate metastable phase with titanium or Ti₃Al intermetallic compound and the synthesis of ternary Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ compounds as a result of interaction of the Ti₃Al intermetallic compound with carbon and Ti₂AlC with titanium carbide TiC is propose. It was established that formation of titanium-silicon carbide Ti-Si-C system proceeds in two stages: through the formation of an eutectic melt TiSi₂-Si and due to the interaction of titanium carbide with TiSi₂.

Key words: MAX-phase, ternary compound, thermal synthesis, titanium, intermetallic compound, titanium carbide X-ray phase analysis.

Особливості фазоутворення при термічному синтезі композитів типу MAX-фаз, отриманих із порошкових сумішей на основі систем TiH₂-Al-C та TiH₂-Si-C

O.V. Супрун, Г.А. Баглюк

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

У статті наведені результати досліджень особливостей фазового аналізу матеріалів типу MAX-фаз, отриманих термічним синтезом із порошкових сумішей систем TiH₂-Al-C та TiH₂-Si-C. Показана суттєва залежність фазового складу сплаву від температури термічного синтезу. Так, за результатами рентгенофазового аналізу показано, що при нагріванні досліджуваних вихідних сумішей системи TiH₂-Al-C при 1150 °C відбувається виділення часток карбиду титану TiC, потрібної сполуки Ti₂AlC та інтерметаліду Ti₃Al. Збільшення температури синтезу до 1300 °C призводить до зменшення вмісту карбиду титану TiC та суттєвого збільшення вмісту потрібної сполуки Ti₂AlC, а після синтезу при 1400 °C базовою фазою сплаву стає потрібна сполука Ti₃AlC₂. При дослідженні взаємодії компонентів порошкової шихти на основі системи TiH₂-Si-C виявлено, що при температурі синтезу 1150 °C основною фазою сплаву є карбід титану. У фазовому складі сплаву ідентифікуються також потрібна сполука Ti₃SiC₂ та інтерметаліди Ti₅Si₄ і Ti₅Si₃. Збільшення температури спікання до 1300 °C призводить до зменшення в складі зразку карбиду титану TiC та збільшення кількості

Ti_3SiC_2 , а після синтезу при 1400 °С в продуктах, крім основної фази - Ti_3SiC_2 , можуть бути присутні домішки TiC та Ti_5Si_3 .

Вступ

В останні кілька років зростаючий інтерес учених викликають матеріали на основі безкисневої кераміки - тернарні сполуки, або так звані МАХ-фази.

Матеріали на основі шаруватих МАХ фаз або наноламінатна кераміка - новий вид легкооброблюваної конструкційної кераміки, яка потенційно може використовуватися в багатьох областях техніки, які піддаються сильним термічним, хімічним і механічним впливам в окислювальному середовищі [1].

Отримання матеріалів на основі МАХ-фаз являє собою складну задачу за рахунок низьких термодинамічних стимулів утворення змішаних з'єднань із суміжних подвійних фаз, малих швидкостей дифузії компонентів у них, а також складності та невеликої точності визначення фактичного вмісту компонентів. З часу відкриття Ti_2AlC і Ti_3AlC_2 розроблено ряд технологій виготовлення даних потрібних карбідів серед яких такі, як гаряче ізостатичне пресування (ГІП) і гаряче пресування (ГП), імпульсне плазмове

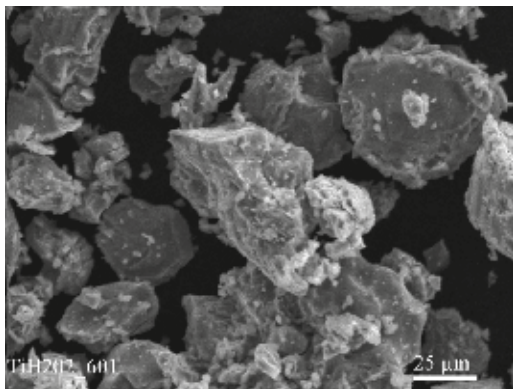
спікання або спікання в плазмі (SPS) [2], синтез при горінні або саморозповсюджуючийся високотемпературний синтез (СВС), механічно активоване спікання (МАС) та ін.

Серед різних методів отримання матеріалів на основі МАХ-фаз одним із економічно ефективним є метод СВС. У цьому методі використовують вихідні суміші, температури горіння яких перевищують температури плавлення кінцевих продуктів, одержуваних у рідкофазному стані [3-5].

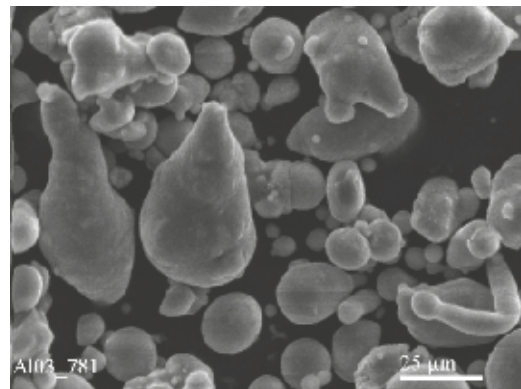
Метою даної роботи є встановлення основних закономірностей формування фазового складу порошкових композитів типу МАХ-фаз, а також виявлення потрібних сполук в сплавах на основі систем $Ti-Al-C$ та $Ti-Si-C$.

Матеріали і методи дослідження

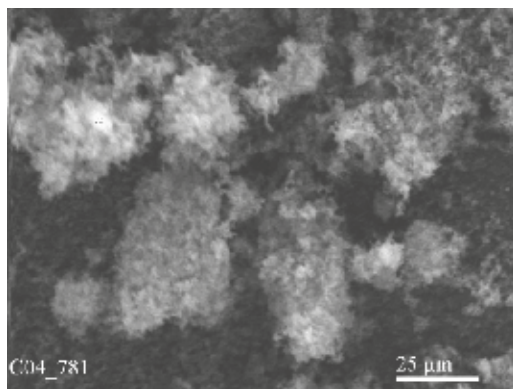
В якості вихідних матеріалів в роботі використовували суміші порошків гідриду титану, алюмінію, напівпровідникового кремнію та технічного вуглецю. Морфологія вихідних порошків наведена на рис. 1.



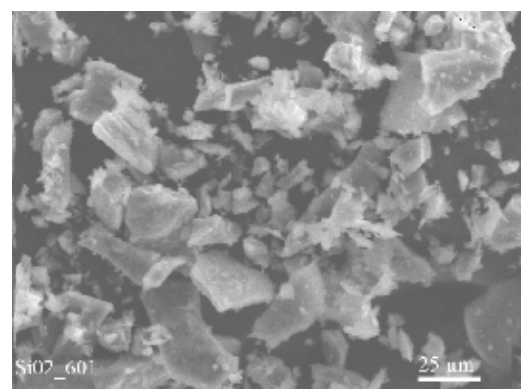
a



б



в



г

Рис. 1. Морфологія вихідних порошків гідриду титану (а), алюмінію (б), вуглецю (в), кремнію (г)

Сушильний стенд обладнаний Синтез і ущільнення Ti_3AlC та Ti_3SiC_2 були проведені у відповідності з наступною методикою. Змішували реагенти в молярному співвідношенні Ti-Al-C та Ti-Si-C – 3:2:1 в змішувачі типу «п'яна бочка» протягом 2 годин. Із отриманих порошкових сумішей під тиском 400 МПа пресували дослідні зразки, які в подальшому піддавалися спіканню у вакуумі при температурах 1150, 1300 та 1400 °C з ізотермічною витримкою 60 хв.

Мікроструктура вихідних порошоків та спечених зразків досліджувалась на оптичному мікроскопі XJL-17AT та на скануючому електронному мікроскопі JEOL Superprobe 733. Фазовий склад визначався за допомогою рентгенівського аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М у відфільтрованому в $CoK\alpha$ випроміненні в діапазоні кутів $2\theta \div 1300$ з покрововим скануванням. Зразок під час дифрагування обертався навколо своєї осі. Пошук відповідності дифракційних ліній відомим з'єднанням в системах Ti-Al-C та Ti-Si-C відбувався з використанням бази даних PDF-2. Уточнення структур проведено методом Рітвельда за допомогою комплексу програм PowderCellBase.

Результати досліджень та їх обговорення

В результаті термічного синтезу сплавів відбувається помітний об'ємний ріст вихідних пресовок. Зразки після термічного синтезу являють собою достатньо міцні губчасті конгломерати, що нагадують за зовнішнім виглядом зразки, що отримують методами СВС.

Аналіз рентгенівського спектра спеченої суміші Ti-Al-C, синтезованих при різних температурах (рис. 2) показали, що основною фазою спеченої при 1150 °C (рис. 2, а) суміші є карбід титану з кубічною кристалічною решіткою. У фазовому складі сплаву ідентифікуються також потрійна сполука Ti_2AlC та інтерметалід Ti_3Al .

Підвищення температури синтезу до 1300 °C призводить до суттєвого збільшення вмісту потрійної сполуки Ti_2AlC та відповідного зменшення вмісту карбиду титану TiC (рис. 2, б), а після синтезу при 1400 °C базовою фазою сплаву стає потрійна сполука Ti_3AlC_2 (рис. 2, в).

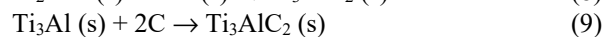
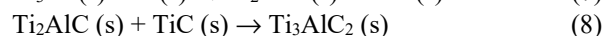
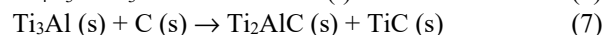
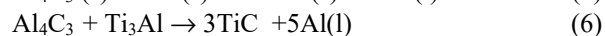
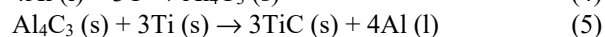
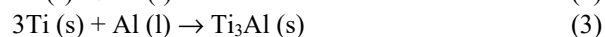
Дифракційна картина синтезованої суміші TiH_2 -Si-C, спеченої при 1150 °C (рис. 3, а) представлена кубічним карбідом титану TiC , інтерметалідами Ti_5Si_4 і Ti_5Si_3 , а також виявлені рефлекси потрійних з'єднань титанокремнієвого карбиду Ti_3SiC_2 .

При збільшенні температури спікання до 1300 °C (рис. 3, б) стехіометрія карбиду титану TiC дещо порушується, відмічається збільшення титанокремнієвого карбиду. З підвищенням температури спікання до 1400 °C (рис. 3, в) інтенсивність ліній карбиду титану TiC значно знижується, Основною фазою спеченої при 1400 °C суміші є титанокремнієвий карбід Ti_3SiC_2 .

Графічний результат уточнення систем Ti-Al-C та Ti-Si-C методом Рітвельда представлено на рис. 4, де зображені експериментальна та теоретична дифрактограми, різницевий профіль та розраховані положення максимумів піків.

Унаслідок дослідження методом Рітвельда підтверджено рентгенографічні і літературні відомості, згідно з якими у системах Ti-Al-C (рис. 5, а) та Ti-Si-C (рис. 5, б) при збільшенні температури синтезу відбувається збільшення потрійних сполук Ti_3AlC_2 та Ti_3SiC_2 відповідно та зменшення інтенсивності ліній карбиду титану TiC .

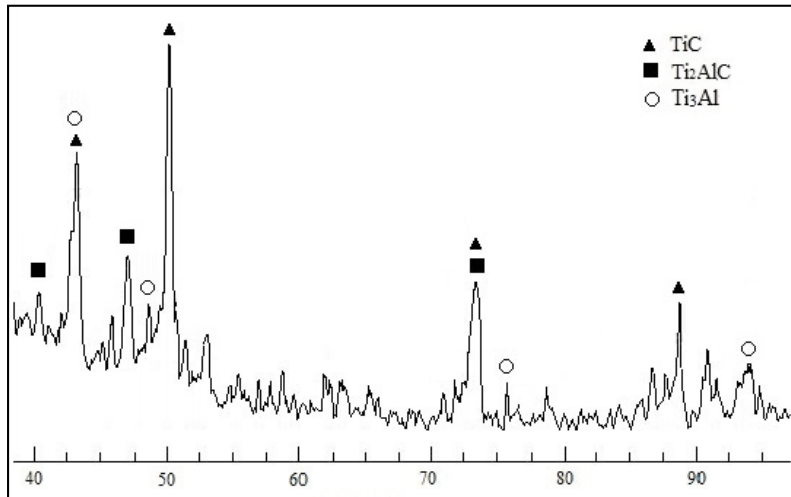
В роботах [5-7] запропоновані моделі синтезу потрійних сполук в системі Ti-Al-C. З урахуванням наведених вище результатів та даних ДТА даної системи з [6], відомі моделі можуть бути модифіковані до варіанту моделі, яка описується наступними реакціями (1)-(8):



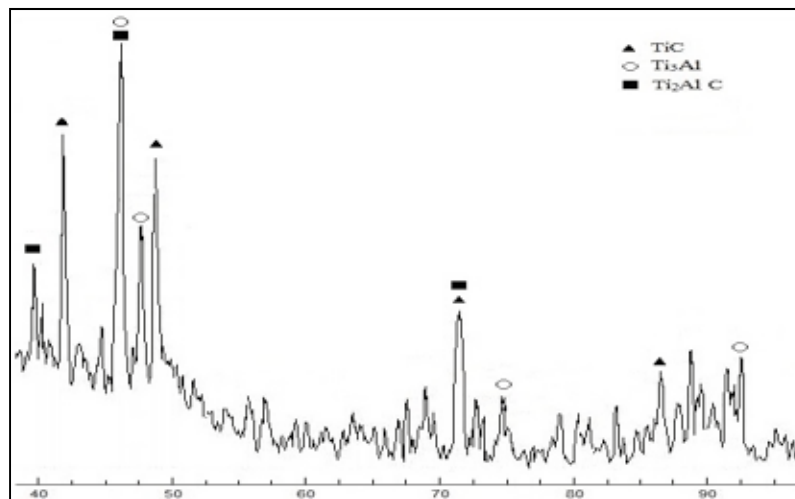
де індекс (s) відповідає твердому стану речовини, а індекс (l) – відповідному розплаву.

Згідно запропонованої моделі на початковій стадії нагрівання вихідної шихти починаючи з ~400 °C відбувається виділення атомарного водню з кристалічної ґратки гідриду титану (реакція (1)), а при температурі вище точки плавлення алюмінію (660 °C) починається плавлення алюмінію (реакція (2)), в результаті чого велика кількість атомів Al дифундують утворюючи фази інтерметаліду Ti_3Al (реакція (3)).

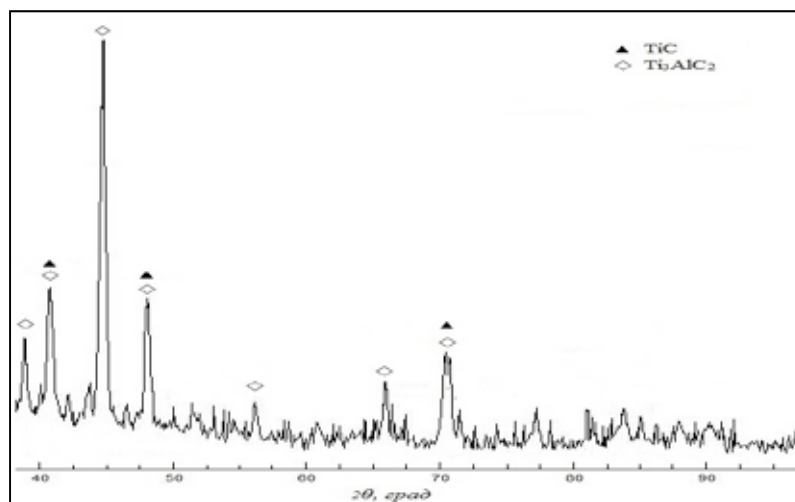
При підвищенні температури до 1150 °C згідно з результатами рентгеноспектрального аналізу (рис. 2, а) в складі матеріалу з'являються фази Ti_2AlC та TiC . Однак, термодинамічна оцінка прямої реакції синтезу TiC з титану та вуглецю вказує, що проходження такої реакції можливе при суттєво більш високих температурах (не нижче 1600 °C) [7], тому для формування карбідних фаз титану при відносно низьких температурах необхідно існування більш легкоплавких проміжних фаз. Автори роботи [7] припустили, що при температурах ~660÷800 °C можливе існування проміжної метастабільної фази Al_4C_3 , що синтезується за реакцією (4), та за наявності якої можливе формування карбідів титану за відносно низьких температур (реакції (5) та (6)). Таким чином, потрійна сполука Ti_2AlC , може бути отримана в результаті взаємодії інтерметаліду Ti_3Al з вуглецем (реакція (7)).



a

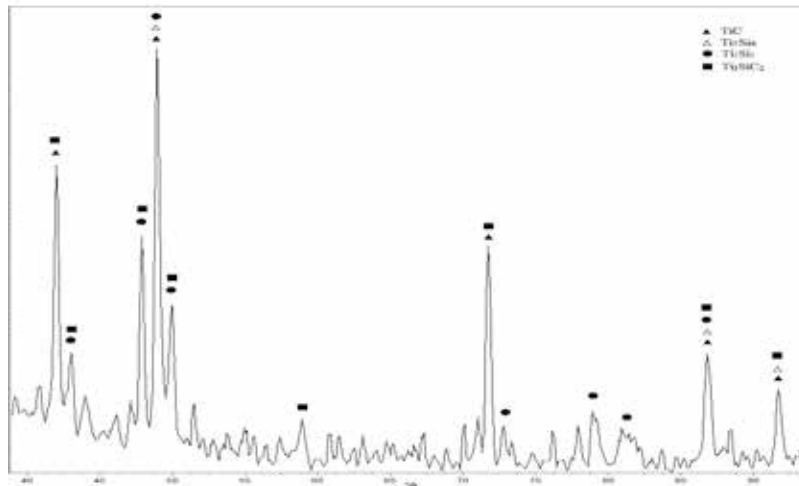


б

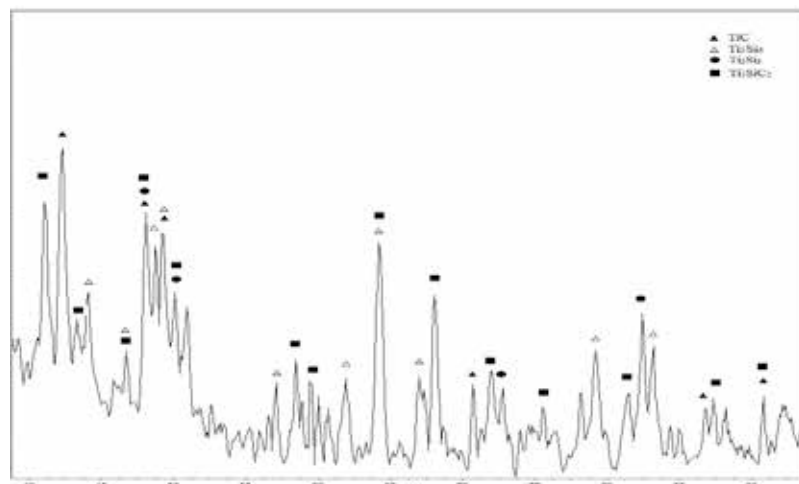


в

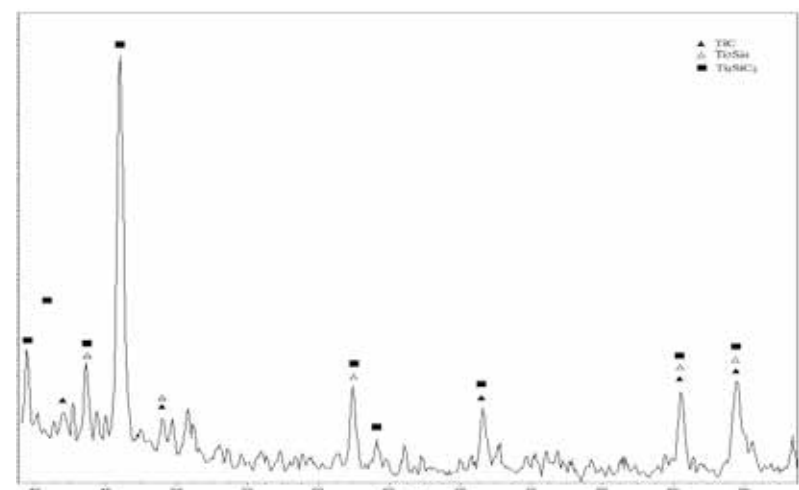
Рис. 2. Фрагменти рентгенограм сплавів системи Ti-Al-C після термічного синтезу при 1150 (а), 1300 (б) та 1400 °C (в)



a

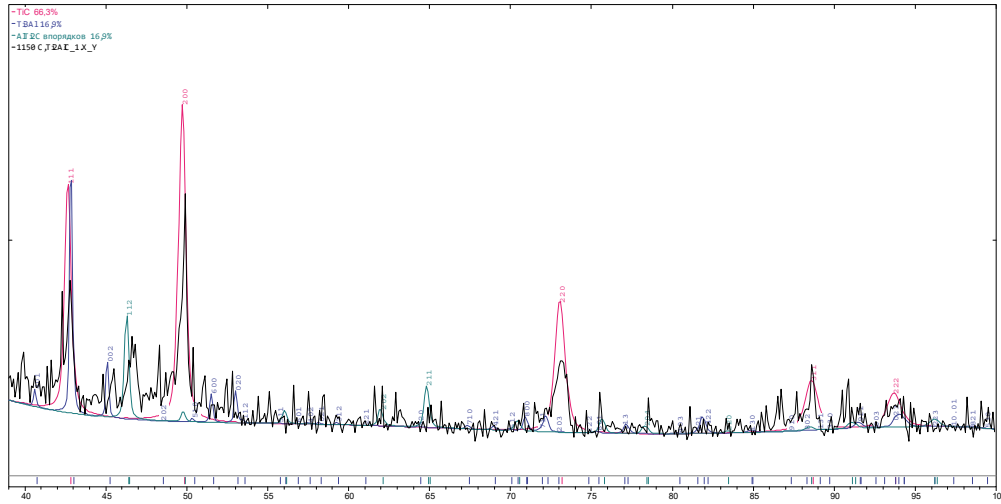


б

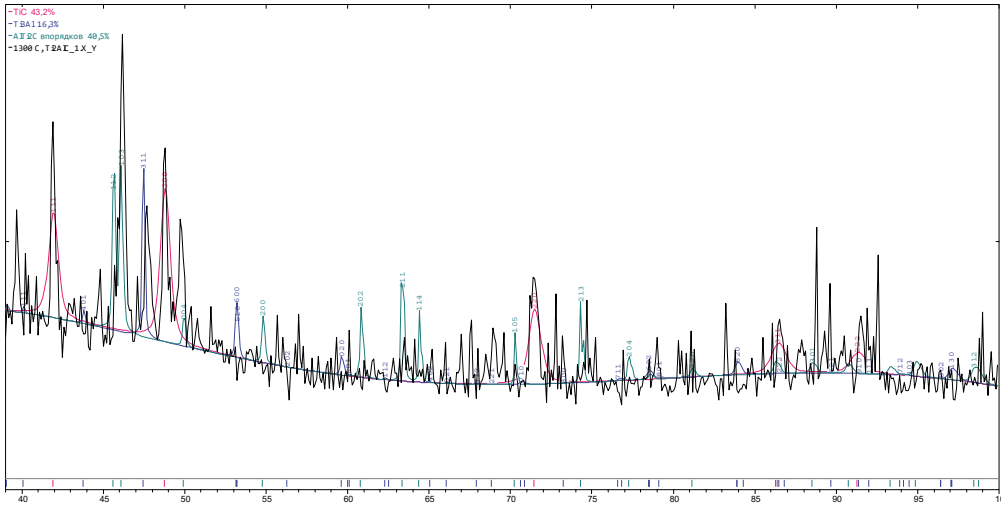


в

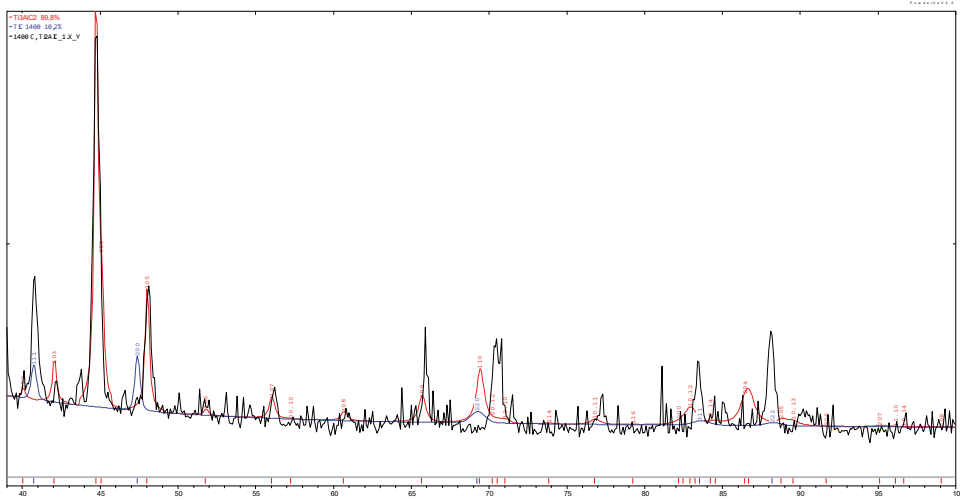
Рис. 3. Фрагменти рентгенограм сплавів системи Ti-Si-C після термічного синтезу при 1150 (а), 1300 (б) та 1400 °С (в)



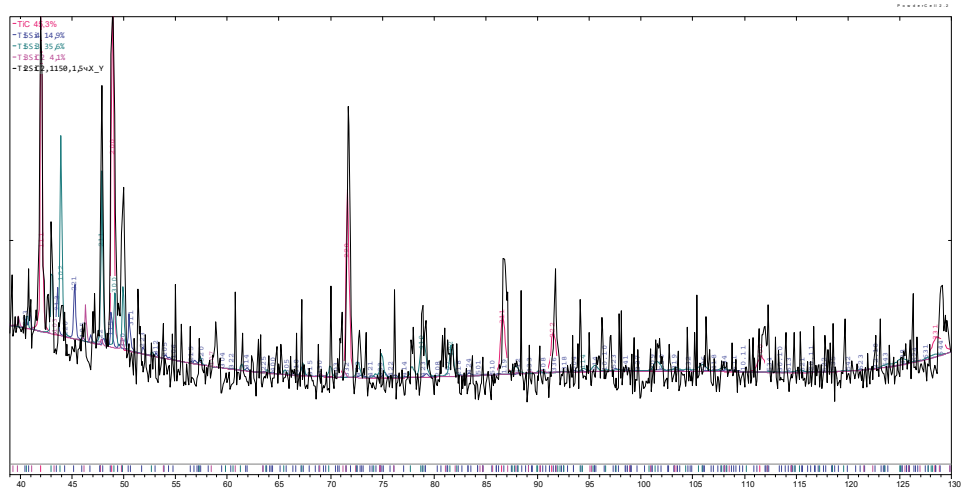
a



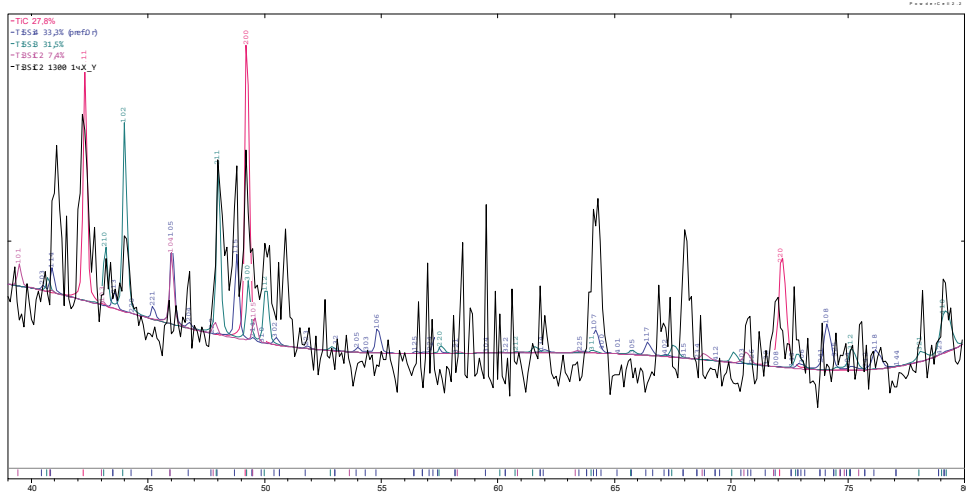
б



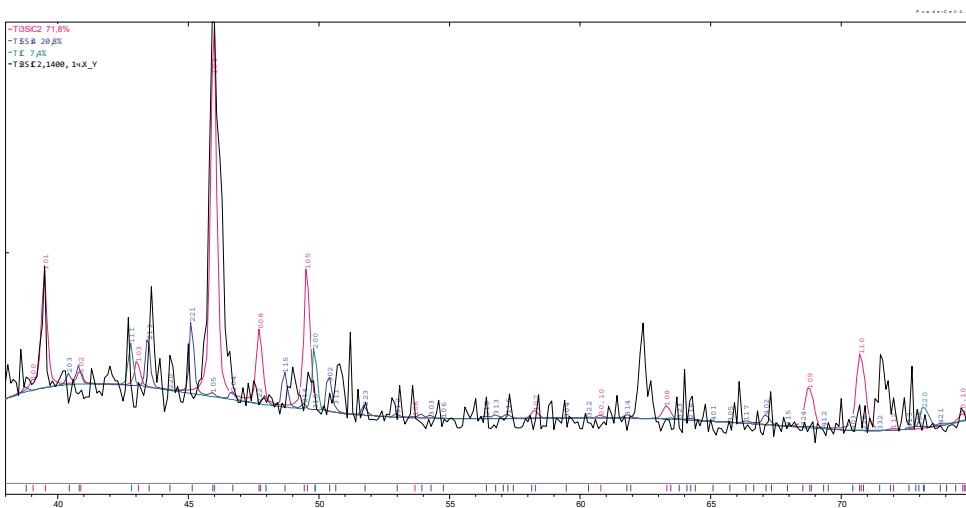
в



2



δ



e

Рис. 4. Теоретичний (верхній) експериментальний (середній) та різниця між експериментальним і теоретичним (нижн.) профілями дифрактограми систем: Ti-Al-C при 1150 (а), 1300 (б) та 1400 °C (в) та Ti-Si-C при 1150 (г), 1300 (д) та 1400 °C (е) в області $2\theta = 40-100^\circ$

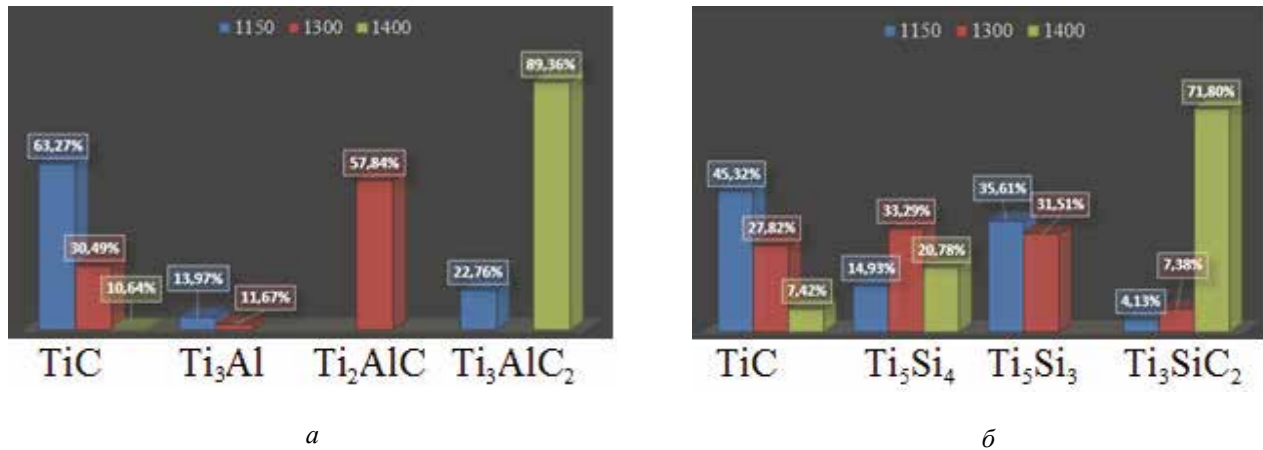
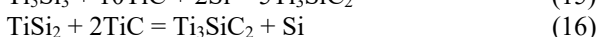


Рис. 5. Відсоткове значення фаз розраховане методом Рітвельда, утворених в системах Ti-Al-C (а) та Ti-Si-C (б)

З підвищенням температури синтезу до 1400 °C можлива взаємодія потрібної сполуки Ti₂AlC з карбідом титану TiC та інтерметаліду Ti₃Al з вуглецем (реакції (8) та (9)). В результаті проходження таких реакцій основною фазою сплаву стає вже потрібна сполука Ti₃AlC₂, наявність якої в сплаві, синтезованому при 1400 °C, підтверджується даними спектроскопії (рис. 2, в) та уточненням структури методом Рітвельда (рис. 5, а).

Для системи Ti-Si-C формування титанокремнієвого карбіду протікає в два етапи: через стадію утворення евтектичного розплаву TiSi₂-Si і за рахунок взаємодії карбіду титану з TiSi₂.

Послідовність основних стадій хімічних перетворень описуються наступними реакціями:



Згідно літературних даних [8], на першій стадії відбувається виділення атомарного водню (реакція (10)), на другій стадії синтезу титан реагує з вуглецем з утворенням карбіду титану TiC по реакції 11. Реакція (11) залучає весь активний вуглець в системі. Далі відбувається стадія силіцидоутворення, при чому вибір шляху, по якому піде цей процес, визначається концентрацією вільного кремнію. В умовах надлишку кремнію буде формуватися переважно силіцид з низьким вмістом титану - TiSi₂ (реакція 12), а в умовах нестачі кремнію буде утворюватися силіцид з високим вмістом титану - Ti₅Si₃ та Ti₅Si₄ (реакція 13, 14).

Утворення Ti₃SiC₂ через Ti₅Si₃ відбувається в результаті реакції (15), як вказано в роботі [9]. Ti₃SiC₂ також може утворюватися в

результаті реакції між карбідом титану і TiSi₂ з виділенням вільного кремнію (реакція (16)). Цей процес був досліджений раніше Надуткіним та ін. [10].

Висновки

1. Показаний вплив температури термічного синтезу сплавів систем Ti-Al-C та Ti-Si-C на фазовий склад матеріалів.

2. Встановлено, що після синтезу при 1150 °C основною фазою сплаву системи Ti-Al-C є карбід титану. У фазовому складі сплаву ідентифікуються також потрібна сполука Ti₂AlC та інтерметалід Ti₃Al. Підвищення температури синтезу до 1300 °C призводить до суттєвого збільшення вмісту потрібної сполуки Ti₂AlC та відповідного зменшення вмісту карбіду титану TiC, а після синтезу при 1400 °C базовою фазою сплаву стає потрібна сполука Ti₃AlC₂.

3. При температурі синтезу 1150 °C сплаву системи Ti-Si-C дифракційна картина представлена кубічним карбідом титану і деякою кількістю інтерметалідів Ti₅Si₄ і Ti₅Si₃. Також ідентифікується титанокремнієвий карбід Ti₃SiC₂. Збільшення температури спікання до 1300 °C призводить до порушення стехіометрії карбіду титану TiC та збільшення кількості потрібної сполуки Ti₃SiC₂. Проведені експерименти показують, що після синтезу при 1400 °C в продуктах, крім основної фази - Ti₃SiC₂, можуть бути присутні домішки TiC та Ti₅Si₃ вміст яких залежить від складу вихідної шихти.

4. Методом Рітвельда підтверджено рентгенографічні і літературні відомості, згідно з якими у системах Ti-Al-C та Ti-Si-C при збільшенні температури синтезу відбувається збільшення потрібних сполук Ti₃AlC₂ та Ti₃SiC₂ відповідно та зменшення інтенсивності ліній карбіду титану TiC.

5. Запропонована модифікована модель термічного синтезу потрібних сполук в системі Ti-Al-C, що включає плавлення алюмінію та його взаємодію з титаном на низькотемпературних

стадіях процесу, та формування фази інтерметаліду Ti_3Al , в результаті взаємодії проміжної метастабільної фази Al_4C_3 з титаном або інтерметалідом Ti_3Al , та синтез потрійних сполук Ti_2AlC та Ti_3AlC_2 в результаті взаємодії інтерметаліду Ti_3Al з вуглецем та Ti_2AlC з карбідом титану TiC .

6. Встановлено, що для системи $Ti-Si-C$ формування титанокремнієвого карбіду протікає в два етапи: через стадію утворення евтектоїдного розплаву $TiSi_2-Si$ і за рахунок взаємодії карбіду титану з $TiSi_2$.

References

1. Low I., Zhou Y. C. MAX phases : microstructure, properties, and applications / I. Low, Y. Zhou. – New York, United States: Nova Science Publishers Inc, – 2012. – 294 p.
2. Processing and properties of max phases – based materials using SHS technique / [L. Chlubny, J. Lis, K. Chabior and others]. // Archives of Metallurgy And Materials. – 2015. – Vol. 60, Issue 2. – P. 859–863.
3. Barsoum M.W. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. – Wiley VCH. – 2013. – 436 p.
4. Старостина А.В., Прихна Т.А., Карпец М.В. и др. Синтез тройных соединений системы $Ti-Al-C$ в условиях высоких давлений и температур // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 5. – С. 32–41.
5. Wang X. H., Zhou Y. C. Microstructure and properties of Ti_3AlC_2 prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process // Acta Mater. – 2002. – 50. – P. 3141–3149.
6. Wang X. H., Zhou Y. C. Solid-liquid reaction synthesis and simultaneous densification of polycrystalline Ti_2AlC // Zeitschrift fuer Metallkunde. – 2002. – Vol. 93. – №. 1. – P. 66-71.
7. Zhou A., Wang C., Huang Y. A Possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 // Materials Science and Engineering A. – 2003. – Vol. 352. – № 1-2. – P. 333-339.
8. Preparation of Ti_3SiC_2 / P.V. Istomin, A.V. Nadutkin, Y.I. Ryabkov, B.A. Goldin. // Inorganic Materials. – 2006. – Vol. 42. – № 3. – P. 250–255.
9. Yang, S.L., Sun, Z.M., and Hashimoto H. Reaction in Ti_3SiC_2 Powder Synthesis from a $Ti-Si-TiC$ Powder Mixture, J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 368. – № 1/2. – P. 312–317.
10. Надуткин А.В., Щанов М.Ф., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Структурные превращения в системе $Ti-Si-C$ в термобарических условиях // Материалы IV Всероссийской конференции Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов Сырье, синтез, свойства — Сыктывкар. – 2002. – С. 70-85.