

## Неизотермический синтез трибологических композиционных материалов на основе МАХ-фаз и соединения $\text{AlMgB}_{14}$

*О.К. Лепакова\*, Н.И. Афанасьев, Р.В. Минин*

*Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

*\*klavdievna.K@yandex.ru*

**Реферат.** В последнее время в качестве новых антифрикционных материалов большой интерес представляют материалы на основе МАХ-фаз, которые имеют слоистую структуру, схожую со структурой графита и нитрида бора. Представлены результаты получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композитов на основе МАХ-фазы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , модифицированной боридом алюминия-магния  $\text{AlMgB}_{14}$ . Рассмотрены продукты синтеза, образующиеся при различных соотношениях исходных компонентов. Представлены рентгенофазовый, микроструктурный анализы продуктов синтеза. Показано, что оптимальное количество вводимой добавки ( $\text{AlMgB}_{14}$ ) для синтеза должно составлять 5–10 мас. %.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, МАХ-фазы, борид алюминия-магния  $\text{AlMgB}_{14}$ , трибологические материалы

### 1. Введение

Развитие современной техники связано с разработкой и внедрением новых материалов, демонстрирующих высокие эксплуатационные характеристики в экстремальных условиях. К числу таких материалов относятся материалы антифрикционного назначения, которые должны характеризоваться низким коэффициентом трения (не более 0.5), высокой износостойкостью [1]. В связи с этим в качестве новых антифрикционных материалов большой интерес представляют материалы на основе МАХ-фаз. МАХ-фазы представляют собой семейство тройных наноламинатных карбидов или нитридов с гексагональной структурой, химическая формула  $\text{Mn}+1\text{AXn}$ , где М – переходный металл; А – элемент IIIA – VIA подгрупп, а Х – углерод и/или азот,  $n = 1-3$  (в настоящее время имеются соединения с  $n > 3$ ). Благодаря структурным особенностям МАХ-фазы обладают уникальной комбинацией свойств, поскольку сочетают в себе характеристики металлов и керамик [1]. Всё это позволяет рассматривать их как перспективные материалы для конструкционных применений во многих областях.

В последние годы активно исследуется карбид титана кремния  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . В ряде исследований показано, что керамика на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  является перспективным трибологическим материалом, что обусловлено его слоистой структурой, которая схожа со структурой графита, нитрида бора [2]. Проводятся исследования влияния различных присадок ( $\text{TiC}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{SiC}$ ) в композитах на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  на трибологические характеристики с целью использования их в высокотемпературных узлах трения и механических узлах, связанных с износом [3, 4].

Борид алюминия-магния  $\text{AlMgB}_{14}$  представляет собой химическое соединение алюминия, магния и бора, которое характеризуется высокой твердостью (25–35 ГПа), низкой плотностью ( $2.66 \text{ г/см}^3$ ), чрезвычайно низким коэффициентом трения – 0.04–0.05, высоким индексом пластичности  $\text{H/E}-0.14$  [5]. Высокие механические и, в первую очередь, трибологические характеристики открывают широкие перспективы его практического применения в качестве износостойких покрытий, а также в составе композиционных материалов.

Целью данного исследования являлось получение методом СВС композиционного материала на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  с добавками боридов – алюминия магния  $\text{AlMgB}_{14}$ , исследование влияния добавки на фазовый состав, микроструктуру и свойства (в первую очередь, трибологические) синтезируемых композитов.

## 2. Материалы и методика эксперимента

Для синтеза  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  использовали порошок титана ПТС-2 (0–280 мкм), кремния КР-1 (размер частиц <20 мкм), углерода (сажа марки ПМ-15 с размером частиц <0.5 мкм). Для синтеза  $\text{AlMgB}_{14}$  брали порошки алюминия АСД-4 (размер частиц <10 мкм), магния МПФ-3 (размер частиц менее 250 мкм), бора чёрного аморфного (размер частиц 1–5 мкм). Готовили смеси с содержанием в реакционных шихтах 1, 5 и 20 мас.%  $\text{AlMgB}_{14}$ . Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) проводили в реакторе постоянного давления в атмосфере аргона. Фазовый состав синтезированных продуктов определяли с помощью дифрактометра ДРОН – 2 (излучение  $\text{CoK}\text{-}\alpha$ ). Микроструктуру изучали с помощью оптической и растровой электронной микроскопии.  $\text{AlMgB}_{14}$  получали методом СВС с помощью химической печи [6]. СВС-образцы системы  $\text{Al-Mg-14B}$  представляли пористые спёки, которые легко измельчались до размера частиц ~10 мкм.

## 3. Результаты

$\text{AlMgB}_{14}$  получали методом СВС с помощью химической печи [6]. СВС-образцы представляли пористые спёки, которые легко измельчались до размера частиц ~ 10 мкм. По данным рентгенофазового анализа основной фазой СВ-синтезированного продукта является  $\text{MgAlB}_{14}$ . (~95 мас.%). На дифрактограмме фиксируется также алюмомагнезиальная шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (~5 мас.%) (рис.1) На рис.2 приведена структура поверхности излома. Видно, что СВС – продукт представляет из себя пористый спёк, состоящий из частиц  $\text{AlMgB}_{14}$ , размер которых не превышает 2 мкм.

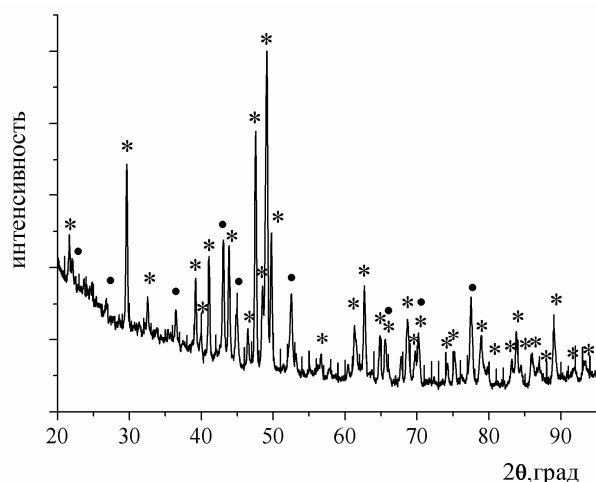


Рис.1. Дифрактограмма синтезированного продукта, точки \* –  $\text{AlMgB}_{14}$ , • –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

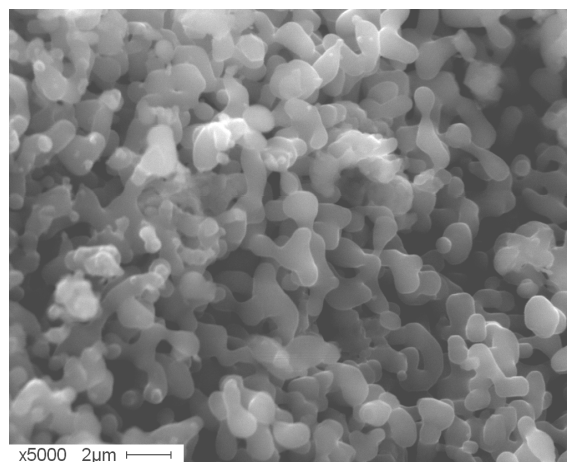


Рис.2. РЭМ – поверхность излома СВС-продукта  $\text{AlMgB}_{14}$ .

На рис.3 приведены дифрактограммы продуктов синтеза смесей на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  с различным содержанием добавки  $\text{AlMgB}_{14}$ . На рис.3а приведена дифрактограмма продукта, рассчитанного на образование  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Продукт состоит из  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{TiC}$  и  $\text{TiSi}_2$ . На рис.3б приведена дифрактограмма СВС-продукта состава 99 мас.%  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  + 1 мас.%  $\text{AlMgB}_{14}$ . Дополнительно к фазам  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{TiC}$  и  $\text{TiSi}_2$  на дифрактограмме появились слабые линии, принадлежащие дибориду титана  $\text{TiB}_2$ . Введение в исходную смесь 5мас.%  $\text{AlMgB}_{14}$  привело к заметному снижению интенсивности основных линий карбосилицида титана и появлению на дифрактограмме линий диборида титана (рис.3в). Увеличение содержания  $\text{AlMgB}_{14}$  до 20 мас.% привело к существенному изменению фазового состава конечного продукта. В продукте фиксируются диборид титана, карбид титана, карбид кремния и в небольшом

количестве  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (рис.3г). Снижение содержания  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  и появление новых фаз при введении в реакционную смесь алюмо – магниевого борида можно объяснить взаимодействием  $\text{AlMgB}_{14}$  с компонентами реакционной смеси в волне горения, что приводит к нарушению соотношений компонентов для синтеза карбосилицида титана.

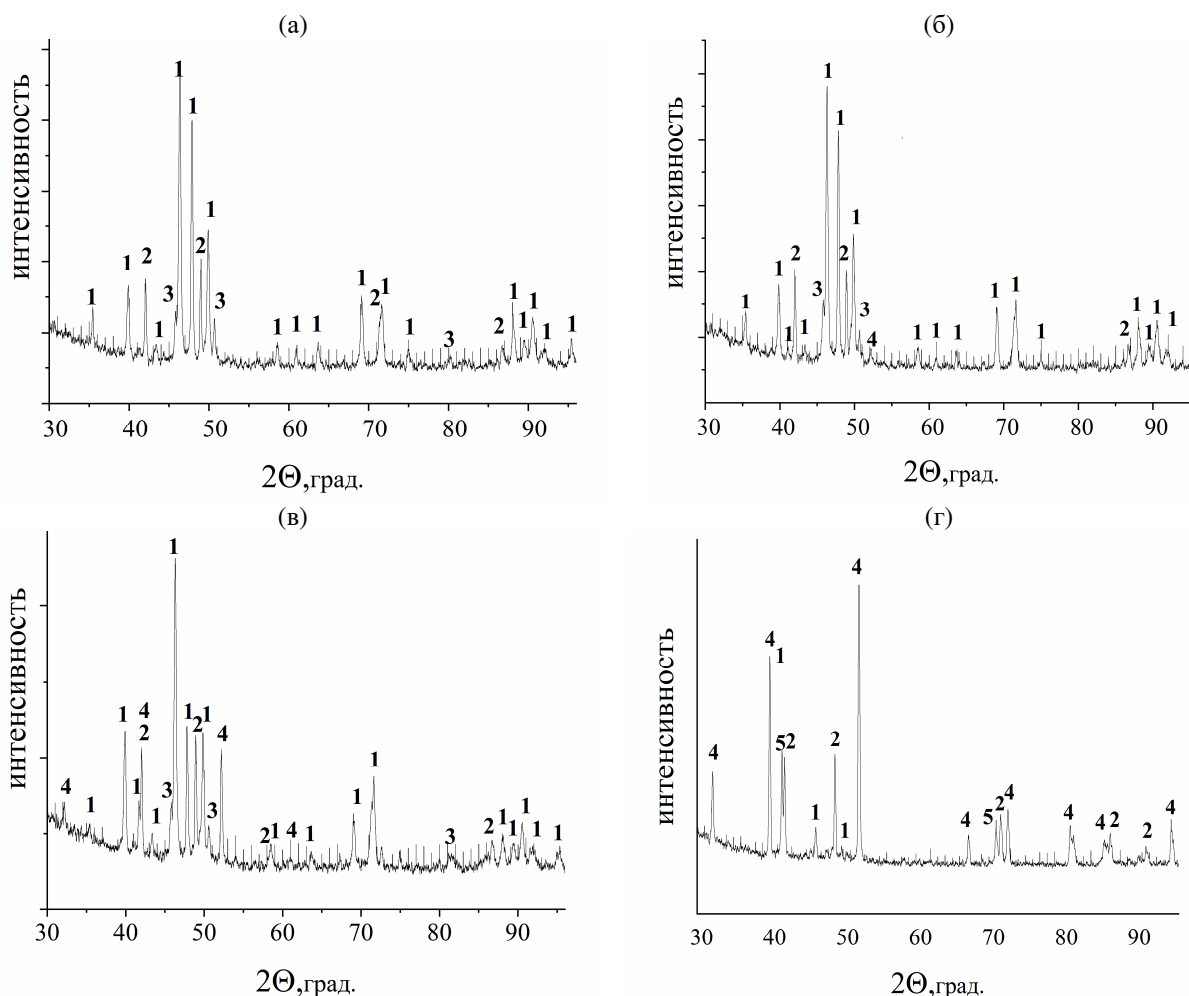
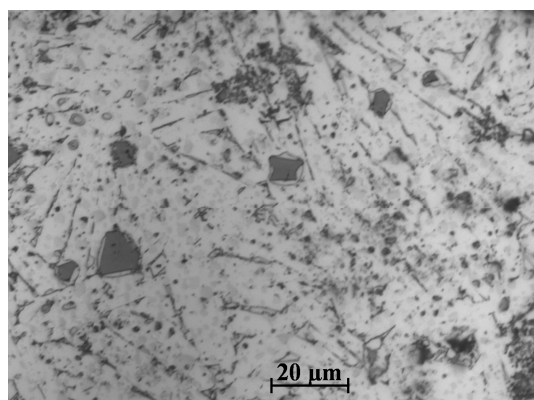


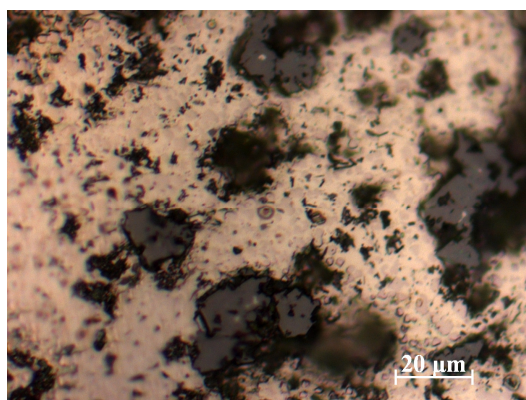
Рис.3. Дифрактограммы СВС – продуктов на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  с добавками б – 1, в – 5, г – 20 мас.%  $\text{AlMgB}_{14}$ . 1 –  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , 2 –  $\text{TiC}$ , 3 –  $\text{TiSi}_2$ , 4 –  $\text{TiB}_2$ , 5 –  $\text{SiC}$ .

Исследования микроструктуры подтверждают результаты рентгенофазового анализа. На рис.4 приведены микроструктуры СВС-продуктов на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  с добавками  $\text{AlMgB}_{14}$ . На микрофотографии микроструктуры образца с добавкой 1 мас.%  $\text{AlMgB}_{14}$  (рис.4а) можно выделить следующие структурные составляющие: пластинчатые кристаллы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , мелкие округлые частицы светло-серого цвета – карбид титана и более крупные кристаллы тёмного цвета – алюмо-магний борид  $\text{AlMgB}_{14}$ . Кристаллы  $\text{AlMgB}_{14}$  окружены светлыми ободками, что является результатом взаимодействия  $\text{AlMgB}_{14}$  с компонентами реакционной шихты. Микроструктура образца с добавкой в исходную шихту 5 мас.%  $\text{AlMgB}_{14}$  показана на рис.4б. Пластинчатые кристаллы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  травлением выявляются менее чётко. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис.3в), в продукте фиксируется достаточно большое количество диборида титана. Однако металлографически выявить его не удалось. Наблюдаемые крупные серые частицы –  $\text{AlMgB}_{14}$ . При введении в исходную смесь 20 мас.%  $\text{AlMgB}_{14}$  в структуре образцов исчезли пластинчатые кристаллы  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Структура состоит

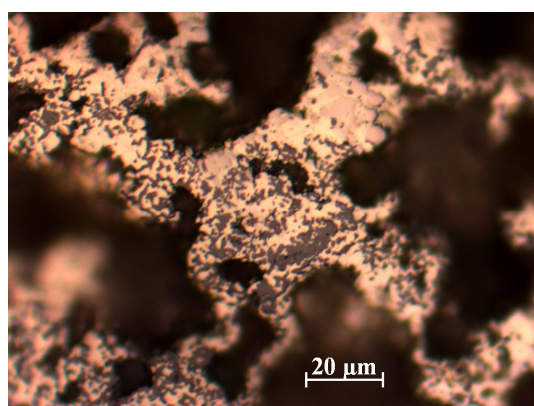
из мелкодисперсных кристаллов  $\text{TiB}_2$  (светлые кристаллы),  $\text{TiC}$  (розоватого цвета) и  $\text{SiC}$  (тёмно-серого цвета) (рис.3г).



(a)



(б)



(в)

Рис.4. Микроструктуры СВС-продуктов на основе  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  с добавками: а – 1, б – 5, в – 20 мас.%  $\text{AlMgB}_{14}$ .

Формирование гетерофазной структуры при введении в исходную шихту 20 мас.%  $\text{AlMgB}_{14}$  можно объяснить разложением в волне горения борида алюминия-магния и взаимодействием продуктов разложения с компонентами шихты. При этом температура в волне горения должна быть  $>2250^\circ\text{C}$ , так как, по данным [7] температура разложения образца « $\text{AlMgB}_{14}$ » (94.2 мас.%  $\text{AlMgB}_{14}$  – 5.8 мас.%  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) составляет  $2250\pm 30^\circ\text{C}$ .

#### 4. Заключение

Исследованиями показано взаимодействие добавки ( $\text{AlMgB}_{14}$ ) с компонентами исходной шихты –  $3\text{Ti-Si-2C}$ . Показано, что при введении в исходную смесь 20 мас. %  $\text{AlMgB}_{14}$  изменяются фазовый состав и микроструктура конечного продукта. Оптимальное количество вводимой добавки ( $\text{AlMgB}_{14}$ ) для синтеза должно составлять 5–10 мас.%. Для получения материалов на основе МАХ-фаз с более высокими физико-механическими свойствами (включая трибологические) необходимо продолжение данной работы с целью оптимизации как параметров проведения СВС, так и составов исходной шихты.

#### 5. Список литературы

- [1] Barsom M., *J. Prog. Solid State Ch.*, **28**, 201, 2000; doi:10.1016/BI0079-6786(00)00006-6
- [2] Yuanyuan Z., Aigua Z., Yiqiu J., Jin J., Libo W., Bin W., Qingfeng Z., Myhra S., Summers J., *J. Ceramic International*, **41**, 6950, 2015; doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.150
- [3] Yang I., Gu W., Pan L., Song K., Chen X., Qiu T., *J. Wear*, **271**, 2940, 2011;

- doi: 10.1016/j.wear.2011.06.017
- [4] Shi X., Wang M., Hu Z., Zhai W., Zhang Q., *J. Mater. Des.*, **45**, 179, 2013;  
doi: 10.1016/j.matdes.2012.08.069
- [5] Cook B., Harring J., Lewis T., Russell A., *Scripta materialia*, **42**, 2000, P. 597,  
doi: 10.1016/S.1359 6462(99)00400-5
- [6] Лепакова О.К., Браверман Б.Ш., Афанасьев Н.И. Голобоков Н.Н., *Патент РФ*  
№26971146.
- [7] Несмелов Д., Удалов Ю., Орданьян С., Данилович Д., Перевислов С., *Четвёртый  
междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы  
и перспективные технологии»*, Сборник материалов, том III, Москва, Россия, 27–30  
ноября, 233, 2018.