

В.А. МАРТИРОСЯН, М.Э. САСУНЦЯН, Н.Г. СААКЯН

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МАХ-ФАЗ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ И КРЕМНИЕМ, МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза исследована возможность получения из смеси порошков FeSi, Ti, Al и сажи при разных соотношениях нового типа порошкообразной МАХ-фазы с ферромагнитными свойствами. Выбраны оптимальные условия синтеза для получения МАХ-фазы по формуле  $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$  с 90%-ным содержанием основного материала с включениями  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , TiC и  $\text{TiSi}_2$ . Результаты эксперимента подтверждены микрорентгено-спектральным анализом.

**Ключевые слова:** порошки, титан, железо, ферросилиций, МАХ-фаза, карбид, силицид, ферромагнетик.

**Введение.** Развитие современных областей науки и техники требует создания новых материалов с набором различных функциональных свойств, изменяющихся в широком диапазоне. В спинтронике, являющейся одной из наиболее интенсивно развивающихся областей, существует потребность в материале, в котором сочетались бы свойства МАХ-фазы и ферромагнетика [1,2].

В последнее время был синтезирован новый тугоплавкий материал с железом [3]. Наличие этого металла обеспечит полученному веществу дополнительные магнитные свойства, что позволит создать особо термостойкие огнеупорные покрытия и сверхминиатюрные устройства хранения информации, которые будут отличаться особой слоистой структурой кристаллической решетки и уникальным сочетанием наиболее востребованных свойств металла и керамики [4]. МАХ-фазы демонстрируют высокую жесткость и упругость, устойчивость к химическому и тепловому воздействию, низкий удельный вес, малый коэффициент теплового расширения. Такие материалы хорошо проводят тепло и электрический ток. Свойства магнитных МАХ-фаз с содержанием железа позволяют также использовать их, например, для создания высокоэффективных двигателей, конструирования устойчивых к повреждениям тепловых систем с высокой стойкостью и сохранением жесткости при высоких температурах. Открываются новые возможности и для производства особо жестких и термостойких огнеупоров, высокотемпературных нагревательных элементов, покрытий для электрических контактов, устройств и механизмов для ядерной промышленности.

Известно, что МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрией  $M_{n+1} A X_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), где М – переходный *d*-металл (Ti, Fe, Ni, Co, V, Cr, Mo и др.); А – *p*-элемент (например, Si, Ga, Ge, Al, Cd, Sn и др.); X – углерод или азот.

В МАХ-фазах присутствует углерод. В таких системах, во-первых, углерод участвует как восстановитель; во-вторых, он регулирует рост кристалликов силицида железа для начальной стадии. Углерод участвует также в образовании газовых пузырьков, что придает МАХ-фазе пористость, легкость и слоистость.

Следует обратить особое внимание на МАХ-фазы, в частности на  $Ti_3SiC_2$ , которые, в основном, получают методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Показано, что силикокарбид титана является аномально мягким материалом в сравнении с TiC, а его твердость характеризуется сильной анизотропией [5-7]. При образовании МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  промежуточной фазой всегда является силицид  $Ti_5Si_3$ . В этих случаях преимуществом является то, что одновременно образуются как карбиды, так и силициды титана.

Важную роль играет также титан. Во многих МАХ-фазах, полученных методом СВС, процесс начинается именно с титана. Титан взаимодействует с сажей и алюминием, образуя TiC и жидкую фазу Ti–Al. Далее зёрна TiC при охлаждении растворяются в жидкой фазе Ti–Al с образованием, например,  $Ti_3AlC_2$  [8-11].

С учетом вышесказанного замещение титана железом полностью неоправдано. Являясь также *d*-элементом, железо мало растворяется в титане (максимум 10%), но одинаковые диаметры этих двух элементов позволяют замещать их друг в друге, образуя твердые растворы. Полное замещение алюминия кремнием также нецелесообразно с точки зрения образования интерметаллидов. Кроме того, при получении МАХ-фазы методом СВС алюминий увеличивает термичность процесса.

В данной работе для получения порошкообразной МАХ-фазы в присутствии одновременно железа и кремния нами был использован не дорогостоящий и дефицитный кремний, а моносилицид железа (FeSi), полученный из железо- и кремнийсодержащих отходов действующих металлургических заводов. Таким образом, синтезированная МАХ-фаза имеет следующий состав:  $(Fe,Ti)_3(Al,Si) C_2$ , где железо и титан выступают как *d*-элементы, а Si и Al – как *p*-элементы.

Микроструктура такого МАХ-материала, синтезированного методами порошковой металлургии (СВ синтеза), имеет слоистую, ламинатную при-

роду с магнитными свойствами и, в зависимости от температуры и времени синтеза, может быть тонкодисперсной и крупнокристаллической.

**Постановка задачи.** Известно, что по фазовой диаграмме Fe-Si [8], в зависимости от содержания железа и кремния, образуются силициды, богатые железом  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{FeSi}$  и кремнием  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}_5$ , которые имеют различное назначение (рис. 1).

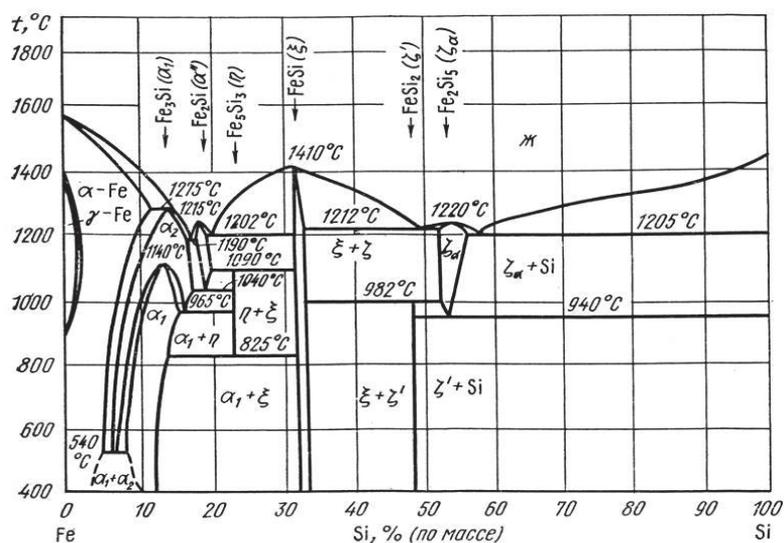


Рис. 1. Фазовая диаграмма Fe-Si

Особый интерес представляют модифицированные силициды, богатые железом  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и  $\epsilon\text{Fe}_5\text{Si}_3$ , которые проявляют магнитные свойства даже при комнатной температуре. Эти силициды являются ферромагнетиками и вместе с полупроводником Si применяются в спинтронике. Образование гибридной связи ферромагнетик-полупроводник на основе модифицированных силицидов  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и  $\epsilon\text{Fe}_5\text{Si}_3$  является новым перспективным направлением в микроэлектронике.

Из указанных силицидов наиболее стабильным является моносилицид железа, который проявляет устойчивость, начиная от комнатной до высоких температур ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ). Получение моносилицида более вероятно также с энергетической точки зрения. Некоторые исследователи придерживаются того мнения, что при контакте Fe-Si вначале образуется моносилицид, на базе которого затем формируются  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}_5$ .

Таким образом, наличие железа и кремния при получении МАХ-фаз методом СВС не отрицает получения богатых железом силицидов, которые могут придать полученному сплаву ферромагнитные свойства.

**Материалы и методы.** Для синтеза образцов использовались порошки: FeSi - ФС-75 (75% Si, 2 мкм), углерод технический (сажа) марки П-701 (99,5%, 2 мкм), Ti ПТС (чистота 98%, средний размер частиц 100 мкм), алюминий марки ПА-4 (99%, 50 мкм). Порошки указанных реагентов в определенных процентах по массе тщательно перетирали в фарфоровой ступке до получения однородной смеси. Синтез проводили в реакторе при атмосферном давлении. Составы синтезированных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Съемку морфологии поверхности и структуры образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения "Mira" фирмы "Tescan" (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором "Aztec". Исследование фазового состава проводилось на рентгеновском дифрактометре Ultima IV (Rigaku) в CuK $\alpha$ -излучении [12].

Эксперименты по получению МАХ-фазы методом СВС проводили по методике, описанной в работе [13].

**Результаты исследования и их обсуждение.** Для получения МАХ-фазы по формуле  $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$  были приготовлены три состава с избытком FeSi – 10, 20 и 30%. Исходная шихта смешивалась в различных стехиометрических соотношениях компонент: 3Ti -1(Al,Si) -2C-1FeSi, 3Ti-1Al-2C-2FeSi, 3Ti-1Al-2C-3FeSi. Наилучшие результаты, как и предполагалось, были получены при 30% избытке FeSi, поскольку с увеличением содержания FeSi увеличивается содержание железа, что приводит к получению силицидов с высокими магнитными свойствами.

На рис.2 приведен общий вид полученной МАХ- фазы.



Рис. 2. Общий вид полученной МАХ- фазы

Из приведенных выше смесей методом СВС были получены сплавы. Далее эти сплавы были использованы в качестве объектов исследования для проведения различных анализов.

Ниже приводятся результаты рентгеноструктурного анализа полученного продукта.

Выявлено, что в продуктах синтеза, кроме основной фазы  $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$ , присутствуют пики, принадлежащие карбиду и силициду титана (~10... 15 об.%) (рис. 3). В результате РФА установлено, что в основную фазу входят включения кристаллов  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{FeSi}$ , а также  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и  $\text{TiC}$ .

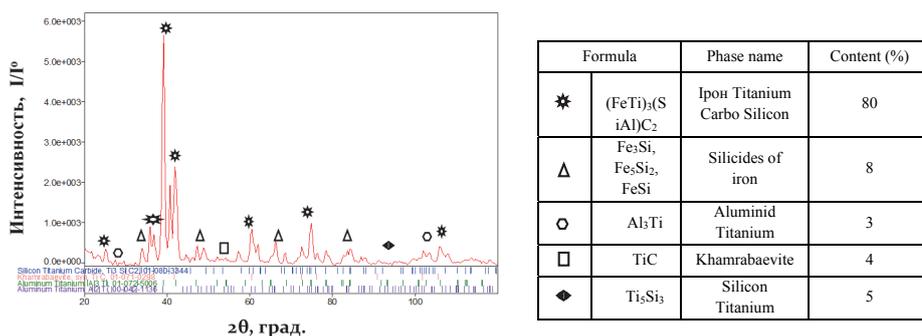


Рис. 3. Рентгенограммы СВС продуктов с избытком  $\text{FeSi}$  30% от стехиометрии

На рис. 4 приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) по карте для полученной металлической фазы. На рисунке наблюдается неравномерное распределение фаз как в зернах основной фазы (рис. 4а), так и на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего микроскопа (рис. 4б).

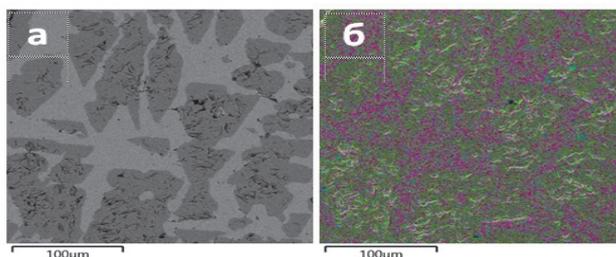


Рис. 4. Фазовый состав (а) и микрофотография (б) полученного продукта,  $\times 500$

Как видно из рисунка, металлическая фаза состоит из основной фазы, а также заметны черные точки, характерные для силицидов железа. В процессе гомогенизации взаимодействие фаз сульфидов железа сопровождается формированием двух и более твердых растворов разупорядоченной структуры типа  $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$ . Зерна этих фаз со средним размером около 25...50 мкм сохраняют четко выраженные границы. Включения фазы, обогащенные силицидами железа, локализуются преимущественно на границе зерен.

Для точного выяснения определения содержания полученных продуктов и эволюции распределения Me по размерам был применен современный

микрорентгеноспектральный метод анализа. Ход анализа проходит в следующей последовательности (рис. 5а-в). Для нашего случая сняты три спектра. В таблице приводится химический состав отдельных спектров.

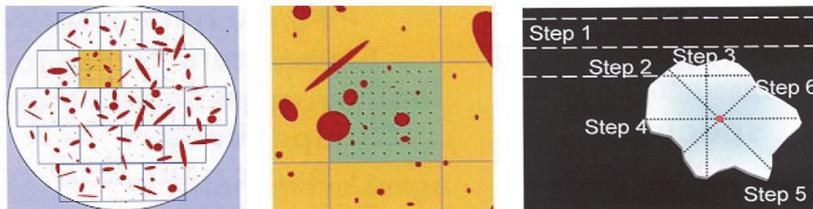


Рис. 5. Автоматический анализ включений: а - разделение изображения на поля; б - перемещение электронного пучка по полю в массиве; в - определение размеров частиц, обнаруженных обратно рассеянными электронами, центрирование пучка на каждой частице и получение состава с помощью МРСА

Как видно из таблицы, количество алюминия заметно снизилось. Причина этого в том, что часть алюминия входит в состав шлака в виде алюминатов. Алюминий с кремнием не реагирует. Титан также плохо растворяется в железе (растворимость титана в  $\alpha$ -Fe не превышает 9,8 ат. %), но так как радиусы титана и железа почти одинаковы, они в кристаллической решетке МАХ-фазы заменяют друг друга. Часть углерода связана с титаном в виде карбидов.

Таблица

Общий состав элементов, в % по массе

Название спектра	Al	Si	Ti	C	Fe
Спектр 1	0,54	22,65	7,68	1,18	67,95
Спектр 2	0,46	22,84	6,85	1,33	68,52
Спектр 3	0,38	22,82	6,76	0,93	68,95
Усреднение	0,46	22,82	7,04	0,81	68,47

На рис. 6 показано распределение отдельных элементов в составе МАХ-фазы.

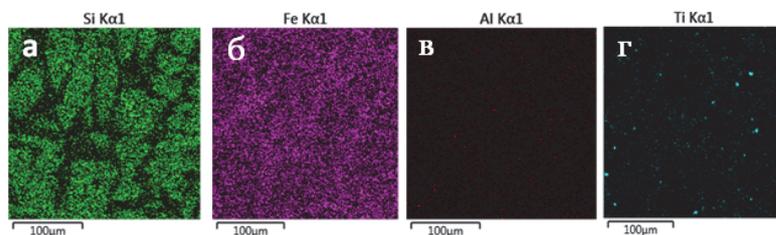


Рис. 6. Результаты исследования образца СВС продукта: а – г - результаты МРСА по карте

Как видно из этих рисунков, распределение отдельных элементов в сплаве также неравномерно. В основном в сплаве преобладают кремний, железо и титан. Количество алюминия небольшое (рис. бв), что, по-видимому, связано с переходом его в шлак.

Проведена визуальная оценка вариаций химического состава. Пиксели со спектрами (одинакового состава) представлены одинаковым цветом.

На рис. 7а,б приведен концентрационный профиль распределения элементов по линиям 1 и 2 для образца 2.

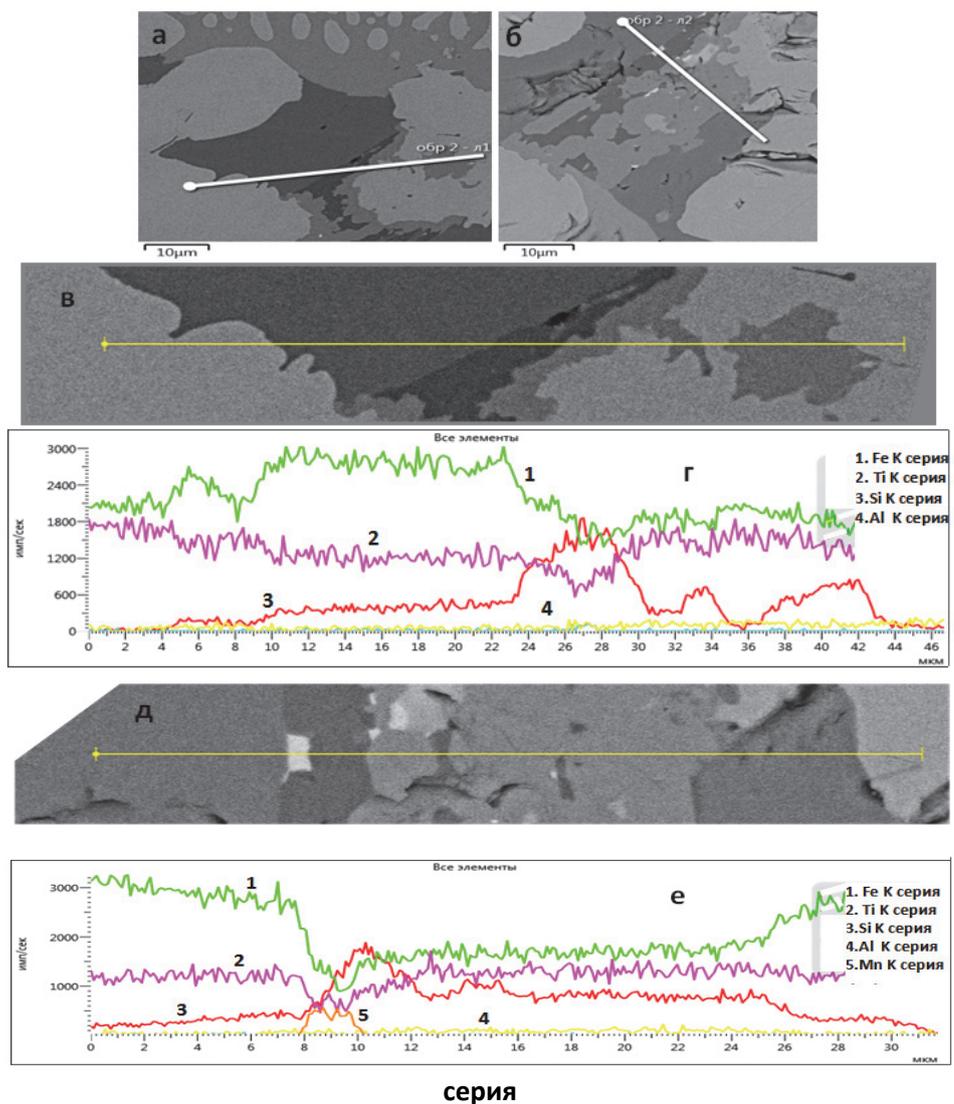


Рис. 7. Результаты МРСА по линиям образца № 2

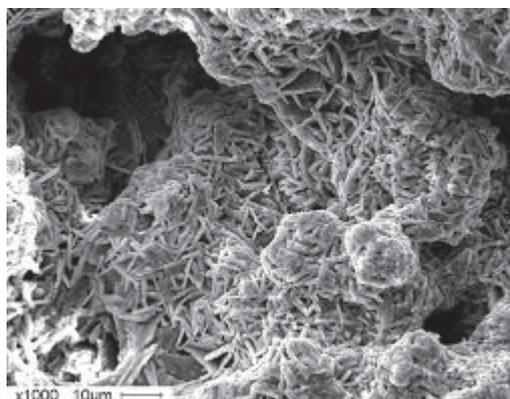
Результаты МРСА показывают, что основные фазы представляют собой железо, кремний и титан (рис. 7г и е). По данным количественного РФА, содержание карбида титана (TiC) в образце наименьшее. Также обнаруживается 5% TiSi<sub>2</sub>. Но эти соединения на рентгенограммах (рис. 3) и на рисунках (рис. 7г и е) не фиксируются.

По линии 1 (рис. 7а,в,г) пространства размерами частиц 0...9 мкм находятся в гомогенной фазе. Но концентрационные профили показывают (рис. 7г), что вид кривых часто меняется в связи с образованием разных новых фаз. Пространства размерами частиц 9...21 мкм занимают большую территорию, напоминающую область силицидов железа (Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), которая повторяется также от 34...40 мкм. Пространства размерами 24...30 мкм сопровождаются новообразованиями, которые тянутся по длине 34...42 мкм. Эти силициды находятся в гомогенной МАХ- фазе. В верхней части в нескольких местах линии заметны черные точки, напоминающие различные карбиды и силициды титана и алюминия. Это, по-видимому, связано с переходами богатых железом различных силицидов (Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Si, FeSi) разных форм.

По линии 2 (рис. 7 б,д,е) пространство размерами частиц до 8 мкм находится в гомогенной фазе. В пространстве размерами частиц 8...9 мкм образуется новая фаза, напоминающая квадрат. По-видимому, эта фаза напоминает включения карбида (TiC) или силицида титана (TiSi<sub>2</sub>). Для пространств размерами частиц 9...11 мкм также характерно изменение фаз. Этот конгломерат похож на силицид железа (Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>). Пространство частиц размерами от 11...14 мкм напоминает образование новой фазы, чуть округленной формы, напоминающей другой силицид железа (Fe<sub>3</sub>Si). Пространство размерами частицы 16...25 и 28...30 мкм - это основная МАХ фаза. Между ними фаза, напоминающая фазу 0...8 мкм, также гомогенная.

Таким образом, результаты МРСА подтвердили данные РФА. Полученная основная МАХ-фаза находится в смеси с другими фазами, т.е. разнородная. В основной гомогенной массе есть разные вкрапления силицидов, алюминидов и карбидов титана и железа, что также подтверждается данными РФА (рис. 3).

Экспериментальные исследования показали, что после инициирования горения в режиме СВС удастся получить продукт, который после охлаждения представляет собой слоистый, легкий и более устойчивый пористый материал (рис. 8). После измельчения получается порошкообразная МАХ-фаза, представляющая собой композит для получения различных материалов методом порошковой металлургии. Благодаря содержанию железа и кремния полученный продукт жесткий и сохраняет все свойства композитов, поскольку в нем, кроме карбидов железа и титана, содержатся также силициды этих металлов.



*Рис. 8. Структура поверхности продукта синтеза в системе Ti–Fe–Si–Al–C, полученного методом СВС*

**Заключение.** Эксперименты показали, что из порошков ферросилиция, титана, алюминия и сажи методом СВС можно получить МАХ-фазу неравномерного строения, содержащую основную массу  $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$  и вкрапления различного размера и формы твердых растворов силицидов и карбидов титана и железа. Следует отметить, что в ходе фазообразования титан и железо проявляют одинаковый характер по отношению к силицидам и карбидам.

Таким образом, в результате синтеза был получен неоднородный материал, содержащий кубическую фазу двойного карбида  $(\text{Fe,Ti})\text{C}$  и МАХ-фазу  $(\text{Fe,Ti})_3\text{Al, SiC}_2$ . Проведенный с использованием структурных данных количественный анализ материала трех независимых экспериментов показал, что содержание включений составляет 10% по массе, а содержание фазы  $(\text{Fe,Ti})_3(\text{AlSi})\text{C}_2$  достигает 90% по массе.

Определены основные кристаллографические параметры синтезированной фазы  $(\text{Fe,Ti})_3\text{Al SiC}_2$ . Установлено, что эта фаза относится к гексагональной сингонии и представляет собой твердый раствор со структурой, в которой атомы Ti и Fe расположены в металлоуглеродистом слое разупорядочно, занимая в равных долях позиции в структуре. Наличие силицидов, богатых железом, придает полученной МАХ-фазе магнитные свойства. После получения МАХ-фазы путем измельчения образуются порошки продукта.

Таким образом, из смеси порошков ферросилиция, титана, алюминия и сажи методом СВС можно получить порошковый продукт, в котором содержание МАХ-фазы по формуле  $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$  составляет 90% по массе, а содержание включений, богатых железом кристаллов  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и  $\text{FeSi}$ , а также  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и  $\text{TiC}$  составляет 10% по массе, что придает основной массе магнитные свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Армяно-Белорусского совместного гранта (грант 16.АБ-48).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ando K.** Magneto-optics of diluted magnetic semiconductors: New materials and applications // Magneto-Optics.- Springer.- Berlin, Germany, 2000.- Vol. 128.- P. 211-241.
2. **Otani Y., Miyajima R., Chikazumi S.** Large Barkhausen jumps observed in Nd-Fe-B sintered magnets at very low temperatures // IEEE Trans. Magn. – 1989.- V. 25, №5.- P. 3421-3433.
3. **Baranov N.V., Sinitsyn E.V., Ignatyev E.A., Andreev S.V.** Magnetization reversal of Nd-Fe-B sintered magnets at low temperatures // JMMM.-1994.- V. 130. – P. 133-137.
4. Nd-Fe-B permanent magnet materials / **M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamaoto, et al** // J. Appl. Phys. – 1987.- V.26, № 6. – P. 785-800.
5. **Медведева Н.И., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л.** Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида  $Ti_3SiC_2$  // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52, №4. – С. 806–822.
6. **Barsoum M.** The  $M_n+1AX_n$  phases: a new class of solids // Prog. SolidSt. Chem. – 2000. – № 28. – P. 201–281.
7. **Получение  $Ti_3SiC_2$  / П.В. Истомина, А.В. Надуткин, Ю.И. Рябков и др. // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 292–297.**
8. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3-х томах. Т.2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева.-М.: Машиностроение, 1997.-1024 с.
9. Определение оптимальных условий синтеза в тройной системе Ti–Al–N для получения продуктов, содержащих наибольшее количество MAX-фаз / **С.И. Колесников** и др. // Башкир. хим. журнал. – 2012. – Т. 19, № 4. – С. 162–165.
10. **Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H.** Deformation and fracture behavior of ternary compound  $Ti_3SiC_2$  at 25–1300 °C // J. Materials Letters. – 2003. – № 57. – P. 1295–1299.
11. **Lacaze J., Sundman B.** An assessment of the Fe-C-Si system // Metall. Trans.,A.- 1991.-V.22, №10.-P. 2211-2223.
12. **Ревенко А.Г.** Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. - Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1994. - 264 с.
13. **Сасунцян М.Э.** Высокотемпературный синтез моносилицида железа из производственных шлаков // Изв. НАН РА и НПУА. Сер. Техн. наук. -2018.- Вып. 71, N1.-С. 3-9.

Национальный политехнический университет Армении. Материал поступил в редакцию 12.09.2018.

Վ.Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Մ.Է. ՍԱՍՈՒՆՅՅԱՆ, Ն.Գ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

**ԲԱՐՁՐՉԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԻՆՔՆԱՏԱՐԱԾՎՈՂ ՍԻՆԹԵԶԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ  
ԵՐԿԱԹՈՎ ԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄՈՎ ԼԵԳԻՐՎԱԾ MAX-ՖԱԶԻ ՓՈՇՈՒ ՍՏԱՑՈՒՄԸ**

Բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի եղանակով ուսումնասիրվել է ֆերոմագնիսական հատկություններով օժտված նոր տեսակի MAX-ֆազի ստացման հնարավորությունը, օգտագործելով FeSi-ի, Ti -ի Al-ի և ածխածնի փոշեխառնուրդը՝ վերցված տարբեր հարաբերություններով: Ընտրված են սինթեզի օպտիմալ պայմանները, որոնք թույլ են տալիս ստանալ MAX-ֆազ հետևյալ բանաձևով՝  $(\text{Fe,Ti})_3 (\text{Al,Si})\text{C}_2$ , հիմնական նյութի 90% պարունակությամբ և 10%  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  արգասիքների ներգրավմամբ: Փորձարկումների արդյունքները հաստատագրվել են միկրոռենտգենասպեկտրային վերլուծության եղանակով:

**Առանցքային բառեր:** փոշիներ, տիտան, երկաթ, ֆերոսիլիցիում, MAX-ֆազ, կարբիդ, սիլիցիդ, ֆերոմագնետիկ:

V.H. MARTIROSYAN, M.E. SASUNTSYAN, N.G. SAHAKYAN

**OBTAINING MAX-PHASE POWDERS DOPED WITH IRON AND SILICON BY  
THE METHOD OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS**

The possibility of obtaining a new type of MAX- phases, possessing ferromagnetic properties from a mixture of FeSi, Ti, Al and soot powders at different ratios has been studied by the method of self-propagating high-temperature synthesis. The optimal synthesis conditions for obtaining MAX phases were chosen according to the formula:  $(\text{Fe, Ti})_3 (\text{Al, Si})\text{C}_2$ , with a 90% content of the base material, with inclusions of 10%  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{TiC}$  and  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . The results of the experiment have been confirmed by the method of micro-X-ray spectral analysis.

**Keywords:** powders, titanium, iron, ferrosilicon, MAX- phase, carbide, silicide, ferromagnet.