

Ս.Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Ն.Գ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ս.Է. ՍԱՍՈՒՆՅԱՆ

**MAX-ՖԱՉԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԻ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՎ ՕՊՏԻՄԱԼ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՄԽԵՄԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ**

MAX-ֆազերը ($M_{n+1}AX_n$, որտեղ M-ը անցումային մետաղ է, A-ն՝ հիմնական խմբերի տարրը, X-ը՝ ածխածինը կամ ազոտը, $n=1\dots3$) օժտված են յուրահատուկ ֆիզիկամեխանիկական հատկություններով, ինչպիսիք են բարձր ամրությունը, մածուցիկությունը, ջերմակայունությունը և էլեկտրամագնիսական բնութագրերը: Այս նյութերի պահանջարկը շատ մեծ է հատկապես միկրոէլեկտրոնիկայում: Սակայն MAX-ֆազերի զանգվածային արտադրությունը դեռևս մնում է չլուծված և հանդիսանում է հրատապ խնդիր:

Աշխատանքում վերլուծվել են MAX-ֆազերի ստացման գոյություն ունեցող մեթոդները, ներառյալ MAX-ֆազերով համակցված նյութերի ստացման հրամետալուրգիական եղանակը, ծակոտկեն մամլվածքների եռակալումը, քիմիական գոլորշիների նստեցումը (ՔԳՆ), բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզը (ԲԲՍ), համակցված MAX-ֆազերի ստացման կերամիկական եղանակը: Արդյունքում առաջարկվել է օպտիմալ տեխնոլոգիական սխեմայի ընտրում և հիմնավորում՝ հետագա ներդրման նպատակով:

Աշխատանքում ուսումնասիրվել է երկաթ և սիլիցիում պարունակող MAX-ֆազերի ստացման գործընթացը ԲԲՍ մեթոդով: Կատարվել են ստացված նմուշների ռենտգենակառուցվածքային, ռենտգենաապեկտրային և մորֆոլոգիական վերլուծություններ: Ցույց է տրվել, որ ԲԲՍ մեթոդը արդյունավետ է հատկապես բարձր ելքով և էներգիայի նվազագույն ծախսերով MAX-ֆազեր ստանալու դեպքում: Ստացված նմուշներն ունեն խիտ բյուրեղային կառուցվածք և միատարր ֆազային բաշխվածություն, ինչը դրանք հեռանկարային է դարձնում բարձրջերմաստիճանային ծածկույթների ստացման, էլեկտրոնիկայի և այլ ոլորտներում օգտագործելու համար: Դիտարկվել են նաև սինթեզի պայմանների օպտիմալացման և օգտագործվող տարրերի համակցությունների ընդլայնման հետագա հետազոտությունների հեռանկարները:

MAX-ֆազ ստանալու համար սինթեզի օպտիմալ պայմաններն ընտրվել են՝ համաձայն $(Fe,Ti)_3(Al,Si)_2C_2$ բանաձևի: Ցույց է տրվել, որ ֆերոսիլիցիումի, տիտանի, ալյումինի և ածխածնի փոշիներից պատրաստված բովախառնուրդից ԲԲՍ մեթոդով ստացվել է փոշեման արգասիք, որում MAX-ֆազի պարունակությունը կազմել է 93% ըստ զանգվածի, որտեղ երկաթով հարուստ Fe_3Si_3 , Fe_3Si և $FeSi$ ֆազերի պարունակությունը հիմնական զանգվածին տալիս է ֆերոմագնիսական հատկություններ: Չլուծվող խառնուրդի պարունակությունը՝ ըստ զանգվածի, կազմում է 7% (5% Ti_3Si_3 և 2% TiC): Ստացված MAX-ֆազերի միկրոկառուցվածքն ունի շերտավոր, լամինատային տեսք և օժտված է ֆերոմագնիսական հատկություններով:

Առանցքային բաներ. Max-ֆազեր, բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզ, մետաղափոշիներ, փոշեմետալուրգիա, եռակալում, բյուրեղային կառուցվածք, ֆազային փոխակերպումներ:

Ներածություն: Գիտության և տեխնիկայի ժամանակակից ոլորտների զարգացումը պահանջում է նոր, համալիր հատկություններով օժտված նյութերի ստեղծում, որոնք կպարունակեն բազմաթիվ հատկություններով օժտված բաղադրիչներ: Այդպիսի նյութերի դասին են պատկանում MAX-ֆազերը, որոնք միաժամանակ ունեն երկակի հատկություններ. մի կողմից՝ մետաղների նման ցուցաբերում են բարձր էլեկտրահաղորդականություն և ջերմահաղորդականություն, իսկ մյուս կողմից՝ կոմպոզիտային նյութերի նման ունեն բարձր ամրություն, պլաստիկություն, ջերմակայունություն, կոռոզիակայունություն, թեթև են, ծակոտկեն և ունեն ջերմային ընդարձակման ցածր գործակից: Այս նյութերը կայուն են բարձր ջերմաստիճանային օքսիդացման նկատմամբ, հեշտ ենթարկվում են մեխանիկական մշակման, ունեն բարձր հալման ջերմաստիճան և չեն կորցնում իրենց կայունությունը 1000°C -ից բարձր ջերմաստիճաններում: Այս համալիր հատկությունների զուգակցումը բացատրվում է MAX-ֆազերի յուրահատուկ բազմաֆազ և շերտավոր կառուցվածքով, որոնք պարունակում են ստեխիոմետրական բաղադրությամբ մետաղների կարբիդներ, սիլիցիդներ, ինչպես նաև ինտերմետաղական ֆազեր [1]:

MAX-ֆազերը հետազոտողների կողմից հայտնաբերվել են 20-րդ դարի կեսերին, երբ ակադեմիկոս Վ.Ա. Բուբովը և նրա գործընկերներն ուսումնասիրեցին ածխածնի և նիտրիդային միացությունների կառուցվածքն ու հատկությունները: Նրանք պարզեցին, որ որոշ միացություններ ունեն անսովոր բյուրեղային կառուցվածք, որը չի կարող դասակարգվել որպես բնորոշ կերամիկա կամ մետաղ [2]: MAX-ֆազերի ստեղծման առանցքային կետերից մեկն էլ այն էր, որ դրանք մաքուր տարրերի և միացությունների միջև համակարգային ֆազերն են, այդ իսկ պատճառով դրանք երբեմն կոչվում են «առավելագույն ֆազեր» կամ «MAX-ֆազեր»:

MAX-ֆազերի սինթեզի մասին առաջին զեկույցները կատարվել են Նովոսնիի և այլոց աշխատություններում, որոնք գրվել են անցյալ դարի 60-ական թվականներին: Բացի դրանից, 1967 թվականին սինթեզվեց եռակի սիլիցիումի կարբիդը՝ Ti_3SiC_2 ֆազը, որը հետագայում դարձավ ամբողջ ընտանիքի նախատիպը և առայժմ ամենաուսումնասիրվածն է [3, 4]:

MAX-ֆազերը եռաշերտ միացությունների ընտանիք են, որոնք ունեն $M_{n+1}AX_n$ տիպի ստեխիոմետրիա ($n = 1, 2, 3\dots$), որտեղ M-ն անցումային d-մետաղ է, A –ն՝ p-տարր (օրինակ՝ Si, Ge, Al, S, Sn և այլն), X-ն՝ ածխածին կամ ազոտ (նկ. 1):

1																	18
H	2	M = Առաջին խմբերի անցումային տարրն է X = Ա խմբի տարրն է X = O կամ N										13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									

Նկ. 1. Ընդհանուր բաղադրությամբ նանոլամինատների ձևավորման [3, 4] տարրերի պարբերական աղյուսակ

MAX-ֆազերի ստացման եղանակների ընտրությունը որոշիչ դեր է խաղում դրանց կառուցվածքի և հատկությունների ձևավորման գործում: Մետալուրգիական եղանակները հնարավորություն են տալիս ստանալ բարձր մաքրությամբ MAX-ֆազեր, սակայն պահանջում են զգալի էներգիա և ժամանակ: Կերամիկական եղանակները հայտնի են իրենց պարզությամբ և մատչելիությամբ, բայց կարող են զիջել վերջնանյութի արդյունավետությամբ և որակով: Բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի (ԲԻՄ) եղանակն առանձնանում է իր արդյունավետությամբ և նյութերի արագ սինթեզի հնարավորությամբ:

Աշխատանքի նպատակն է կատարել MAX-ֆազերի ստացման տարբեր եղանակների վերլուծություն՝ օպտիմալ տեխնոլոգիական սխեմայի բացահայտման նպատակով, ինչպես նաև ուսումնասիրել երկաթ և սիլիցիում պարունակող MAX-ֆազերի ստացման տարբեր մեթոդներ, ընտրել օպտիմալ մեթոդը, ԲԻՄ մեթոդով սինթեզել նմուշներ և ուսումնասիրել դրանց հատկությունները:

Խնդրի դրվածքը և մեթոդիկայի հիմնավորումը: Երկաթ և սիլիցիում պարունակող MAX-ֆազերի ստացման մեթոդներից է փոշեմետալուրգիական մեթոդը, որի դեպքում մետաղների և ոչ մետաղների փոշիները խառնվում են պահանջվող չափաբաժիններով, այնուհետև ենթարկվում եռակալման բարձր ջերմաստիճաններում: Այս եղանակով MAX-ֆազեր ստանալու համար անհրաժեշտ է ջերմաստիճանի և ճնշման մանրակրկիտ վերահսկում, որպեսզի ապահովվի բյուրեղային ճիշտ կառուցվածքի ձևավորումը:

Առավելություններից են բաղադրության և կառուցվածքի լավ վերահսկումը և բարդ կոմպոզիտային նյութեր ստեղծելու հնարավորությունը:

Որպես թերություն պետք է նշել, որ պահանջվում են երկարատև տաքացման ցիկլեր, ինչպես նաև հնարավոր է խնդիրների առաջացում ֆազերի քիմիական մաքրության հարցում:

Գոլորշիների քիմիական նստեցման մեթոդը (ԳՔՆ) ներառում է գազային կամ հեղուկ ֆազում տարրերի միջև ռեակցիան, որին հաջորդում է պինդ նյութի ձևավորումը: Այս մեթոդը հնարավորություն է տալիս ստանալ MAX ֆազեր բարձր մաքրությամբ, սակայն այն պահանջում է բարդ սարքավորումներ և ժամանակատար գործընթաց է: Գոլորշիների քիմիական նստեցման տեխնոլոգիայի դեպքում ենթաշերտի մակերևույթի վրա ձևավորվում է մետաղների կամ միացությունների բարակ թաղանթապատ ծածկույթ, որի արդյունքում նյութի մակերեսը կարող է փոփոխվել մաշակայունության, օքսիդացման և կոռոզիոն կայունության, ինչպես նաև էլեկտրական, օպտիկական, շփագիտական և այլ հատուկ հատկությունների պահանջներին համապատասխան: Այս տեխնոլոգիայի առավելություններից պետք է նշել ստացված նյութի բարձր մաքրությունը և քիմիական կազմի ճշգրիտ հսկողությունը: Որպես թերություն պետք է նշել բարձր արժեքը և տեխնոլոգիական գործընթացի բարդությունը:

Համակցված MAX-ֆազային համաձուլվածքների արտադրության հրամետալուրգիական մեթոդները մետալուրգիայի և նյութագիտության ոլորտում հեռանկարային մոտեցումներից են: Այս մեթոդները հնարավորություն են տալիս ստանալ եզակի նյութեր, որոնք համատեղում են կերամիկայի և մետաղների հատկությունները:

Ընդհանուր մոտեցումներից մեկը բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի մեթոդն է, երբ մետաղի և կերամիկական փոշիների միջև սկսվում է այրման ռեակցիա՝ ցանկալի կառուցվածքով և հատկություններով MAX-ֆազ ձևավորելու նպատակով: Այս գործընթացը սովորաբար տեղի է ունենում արագ և առաջացնում է բարձր ջերմաստիճաններ, ինչը հանգեցնում է MAX-ֆազի ձևավորմանը մեկ քայլով: Գործընթացը համեմատական իմաստով պարզ և էներգաարդյունավետ է: Մեկ այլ մեթոդ ներառում է դինամիկ եռակալում, երբ մետաղափոշուց և կերամիկական նյութերի փոշիներից պատրաստված բովախառնուրդը եռակալվում է բարձր ջերմաստիճանում՝ նպաստելու համար MAX-ֆազի առաջացմանը պինդ ֆազային ռեակցիաների միջոցով: Հրամետալուրգիական այս մեթոդներն ունեն առավելություններ, ինչպիսիք են արագ մշակումը, բարձր մաքրությունը և բարդ կոմպոզիտային նյութեր ստանալու ու արտադրելու հնարավորությունը:

Հրամետալուրգիական մեթոդներով ստացված MAX-ֆազային համաձուլվածքների որոշ օրինակներից են Ti-Al-C, Ti-Si-C, Cr-Al-C, Nb-Al-C, ինչպես նաև այլ համակարգերով MAX-ֆազային հիմքով կոմպոզիտային նյութերը՝ մետաղական, կերամիկական կամ միջմետաղական ֆազերի ներառումներով: Սրանք բազմաշերտ և զրադիենտ նյութեր են, որոնք համատեղում են տարբեր MAX-ֆազեր և այլ բաղադրիչներ: Նման նյութերը ցուցաբերում են հատկությունների յուրահատուկ համադրություն, ներառյալ բարձր ամրությունը, ջերմակայունությ-

յունը, մաշակայունությունը և կոռոզիոն կայունությունը, ինչը դրանք դարձնում է կիրառելի տարբեր ոլորտներում: Այս նյութերի առավելություններից են բարձր պլաստիկությունը և մածուցիկությունը՝ հատկապես սենյակային ջերմաստիճաններում, ինչը բնորոշ չէ կերամիկական նյութերին, ունեն նաև բարձր մեխանիկական հատկություններ, շատ բարձր ջերմակայունություն և էլեկտրահաղորդականություն:

MAX-ֆազային համաձուլվածքների ստացումը հրամետալուրգիական մեթոդներով կարող է լինել բարդ և ծախսատար, քանի որ պահանջվում են մաքուր մետաղներ, բարդ տեխնոլոգիաներ և ջերմաստիճանի, ճնշման ու ժամանակի մանրակրկիտ կառավարում, ինչպես նաև որոշ M և A խմբերի տարբեր՝ սինթեզի համար, թանկ են և հազվագյուտ:

MAX-ֆազերի ($M_{n+1}AX_n$) ստացման ավանդական մեթոդներից են եռակալումը և հալումը: Նախ պատրաստվում են բաղադրիչները փոշու տեսքով, ներառյալ անցումային մետաղները (M), գլխավոր A խմբի տարբերը (օրինակ՝ սիլիցիում, ալյումին և այլն) և ածխածինը կամ ազոտը (X): Այս բաղադրիչները խառնվում են որոշակի մոլային հարաբերակցությամբ: Ստացված բովախառնուրդը լցվում է մայրակի մեջ և եռակալվում բարձր ջերմաստիճանում, որը սովորաբար կատարվում է վակուումում կամ պաշտպանիչ մթնոլորտում՝ օքսիդացումից խուսափելու համար: Եռակալման ջերմաստիճանը սովորաբար տատանվում է մի քանի հարյուրից մինչև մի քանի հազար աստիճան Ցելսիուս՝ կախված MAX-ֆազի բաղադրությունից և պահանջվող հատկություններից: Եռակալումից հետո նախապատրաստվածքը սառչում է, և ստացվում պինդ միաձույլ MAX-ֆազի կառուցվածք: Կարևոր քայլը սառեցման արագության վերահսկումն է՝ ներքին լարումներից և դեֆորմացիաներից խուսափելու համար:

Հալեցման մեթոդի դեպքում, ինչպես եռակալման ժամանակ, MAX-ֆազի բաղադրիչները խառնվում են փոշու կամ հատիկների տեսքով, որպեսզի ապահովվի դրանց բաղադրամասերի հավասարաչափ բաշխումը: Խառնուրդը բեռնվում է վառարանի մեջ և տաքացվում մինչև հալման ջերմաստիճանը, որը սովորաբար ավելի բարձր է, քան ամենադժվարահալ բաղադրիչի հալման ջերմաստիճանն է, օրինակ՝ տիտանի կամ սիլիցիումի կարբիդը: Հալումը տեղի է ունենում մթնոլորտի վերահսկողության տակ կամ վակուումում՝ օքսիդացումից խուսափելու համար: Հալվելուց հետո խառնուրդը սառչում է մինչև սենյակային ջերմաստիճան, ինչը հանգեցնում է տրված կառուցվածքով և քիմիական բնութագրերով պինդ Max-ֆազի ձևավորմանը:

Եռակալման և հալման մեթոդները, MAX-ֆազերի ստացման համար, ունեն յուրահատուկ առավելություններ ու թերությունները: Եռակալումը թույլ է տալիս ավելի լավ վերահսկել ֆազային անցումները և պահանջում է ավելի քիչ էներգիա,

բայց այն երկարատև է և երբեմն պահանջում է բարձր ճնշում: Հալումը, մյուս կողմից, թույլ է տալիս ավելի արագ ստանալ բարձր խտությամբ նյութեր, բայց այն շատ էներգատար է և պահանջում է հսկողություն սահմանել սառեցման գործընթացի նկատմամբ:

Երկու մեթոդներն էլ ունեն իրենց առավելություններն ու թերությունները՝ կախված MAX-ֆազի հատուկ պահանջներից, ինչպիսիք են բարձր տեսակարար ամրությունը, կառուցվածքային համասեռությունը, մաշակայունությունը և ջերմակայունությունը: Մեթոդի ընտրությունը կախված է արտադրության հատուկ պայմաններից և վերջնական արտադրանքի պահանջներից:

MAX-ֆազային նյութերի ստացման բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի (ԲԻՍ) գործընթացը հիմնված է բաղադրիչների միջև էկզոթերմիկ ռեակցիայի վրա, որոնք ինքնաբերաբար տարածում են ռեակցիան ամբողջ նմուշում: Այս մեթոդը բարձր ջերմաստիճանի հետևանքով օգտագործվում է հրակայուն միացությունների սինթեզի համար, ինչպիսիք են MAX-ֆազերը:

Բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզը (ԲԻՍ)՝ որպես դժվարահալ միացությունների ստացման նոր մեթոդ, հայտնաբերվել է ռուս գիտնականներ Ա.Գ. Մերժանովի, Ի.Պ. Բորովիևսկու և Վ.Մ. Շկիրնի կողմից 1967 թ. [5]:

ԲԻՍ-ի հիմքում ընկած է երկու և ավելի քիմիական տարրերի կամ միացությունների էկզոթերմիկ փոխազդեցության ռեակցիան, որն ընթանում է ուղղորդված այրման ռեժիմում: Գործընթացն իրականացվում է էլանյութերի փոշիներից պատրաստված բովախառնուրդի մանրահատ շերտում՝ ռեակցիայի տեղային բռնկումից հետո, և տարածվում է ամբողջ համակարգով՝ շնորհիվ չտաքացված էլանյութերի բարձր ջերմահաղորդականության: Ռեակցիայի տարածման արագությունը և ջերմաստիճանը կախված են մի շարք ֆիզիկաքիմիական պարամետրերից [6]՝ թերմոդինամիկական, ֆիզիկական, տեխնոլոգիական և քիմիական:

ԲԻՍ գործընթացների ընդհանուր բանաձևը կարելի է ներկայացնել հետևյալ տեսքով.

$$\Sigma X_i + \Sigma Y_j = \Sigma Z_k + Q, \quad (1)$$

որտեղ X_i -ը մետաղն է պինդ վիճակում (օրինակ՝ Mg, Al, Ti, Zr, Nb, Cr, Mo, Ni), Y_j -ն՝ ոչ մետաղը պինդ, հեղուկ կամ գազանման վիճակում (օրինակ՝ C, B, Si, S, N₂, O₂, H₂), Z_k -ն՝ սինթեզի նյութերը (կարբիդներ, բորիդներ, սիլիցիդներ, սելենիդներ, նիտրիդներ, օքսիդներ, հիդրիդներ, պինդ լուծույթներ, ինտերմետաղական ֆազեր (եթե որպես Yj հանդես է գալիս մետաղը), Q-ն՝ էկզոթերմիկ ռեակցիայի ընթացքում անջատվող ջերմությունը:

ԲԻՍ-տեխնոլոգիաների գլխավոր առավելությունները, դժվարահալ միացությունների և դրանց հիման վրա նյութերի ստացման այլ մեթոդների համեմատ, այն է, որ գործընթացներն ընթանում են քիմիական ռեակցիայի ջերմության հաշ-

վին, և տաքացման համար չի պահանջվում լրացուցիչ ջերմային էներգիա: Գործընթացի արտադրողականությունը հիմնականում որոշվում է այրման արագությամբ, որը կազմում է 10...30 մմ/վրկ: Սինթեզի նյութերը բնութագրվում են բարձր մաքրությամբ, քանի որ այրման ջերմաստիճանը կազմում է 2000...3000⁰C, և շատ խառնուրդներ քայքայվում են կամ ցնդում: ԲԻՍ գործընթացի բարձր ջերմաստիճանը թույլ է տալիս մեկ փուլով ստանալ պարզ և բազմաբաղադրիչ միացություններ անմիջապես այրման ալիքում: ԲԻՍ տեխնոլոգիայի մյուս առավելությունը կոմպոզիտային նյութերի սինթեզի հնարավորությունն է, որոնց ստացումն այլ հայտնի մեթոդներով պահանջում է մեծ ծախսեր և բարդ ու թանկարժեք սարքավորումներ, իսկ որոշ դեպքերում ուղղակի անհնար է [7]: ԲԻՍ-տեխնոլոգիան հաջողությամբ կիրառվում է նաև տարբեր բազմաբաղադրիչ MAX-ֆազերի սինթեզի դեպքում:

Բարձրջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի մեթոդը ընտրվել է երկայթ և սիլիցիում պարունակող MAX-ֆազեր ստանալու համար, որն ուղղակիորեն պայմանավորված է հետազոտության ներքոհիշյալ պահանջներով:

1. Ռեակցիայի բարձր ջերմաստիճանը: MAX-ֆազերը բարդ միացություններ են, որոնք պահանջում են բարձր ջերմաստիճաններ՝ կայուն կառուցվածք ձևավորելու համար: ԲԻՍ-ը բաղադրիչների էկզոթերմիկ ռեակցիայի շնորհիվ կարողանում է հասնել պահանջվող ջերմաստիճանի, որն ապահովում է ֆազերի արդյունավետ ձևավորումը՝ առանց երկարատև արտաքին տաքացման անհրաժեշտության:

2. Գործընթացի արագությունը: Ի տարբերություն ավանդական սինթեզի մեթոդների, ինչպիսիք են փոշեմետալուրգիական կամ քիմիական նստեցումը, ԲԻՍ-ը չափազանց արագ գործընթաց է: Էկզոթերմիկ ռեակցիան նմուշի միջով տարածվում է վայրկյանների ընթացքում, ինչը զգալիորեն նվազեցնում է սինթեզի ժամանակը և մեթոդը դարձնում հատկապես նախընտրելի մեծածավալ արտադրության համար:

3. Պարզություն և ծախսարդյունավետություն: ԲԻՍ-ը չի պահանջում բարդ սարքավորումներ և բարձր ջերմաստիճանի երկարաժամկետ պահպանում, ինչպես քիմիական նստեցման կամ փոշեմետալուրգիայի մեթոդների դեպքում: Սա գործընթացը դարձնում է ավելի ծախսարդյունավետ, հատկապես, երբ սինթեզվում են բարձրջերմաստիճանային նյութեր, ինչպիսիք են MAX-ֆազերը:

4. Ստացված արտադրանքի մաքրությունը: Ռեակցիայի արագության և շրջակա միջավայրի հետ նվազագույն փոխազդեցության շնորհիվ՝ ԲԻՍ մեթոդը թույլ է տալիս ստանալ MAX-ֆազեր՝ համեմատաբար բարձր մաքրության աստիճանով, ինչը կարևոր է այն նյութերի դեպքում, որոնք նախատեսված են օգտա-

գործելու համար բարձր տեխնոլոգիաների ոլորտներում, օրինակ՝ էլեկտրոնիկայի կամ օդատիեզերական ճարտարագիտության մեջ):

5. Կիրառելիությունը երկաթ-սիլիցիումային համակարգերի դեպքում: ԲԻՍ-ի արդյունավետությունն ապացուցվել է երկաթի և սիլիցիումի վրա հիմնված հրակայուն միացությունների և նյութերի սինթեզի գործընթացում, ինչը այն հարմար է դարձնում այս հետազոտության համատեքստում պահանջվող բազմաբաղադրիչ MAX-ֆազերը ստանալու համար:

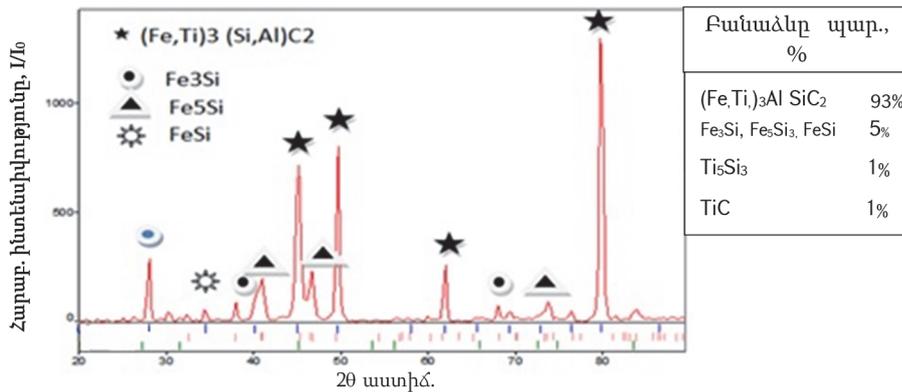
Հետազոտության արդյունքները: Բարձրջերմաստիճանային սինթեզի մեթոդով նմուշների պատրաստման համար օգտագործվել են հետևյալ փոշիները՝ ΦC-75 մակնիշի FeSi (25% Si, 2...4 մկմ հատիկաչափական կազմով), տեխնիկական ածխածին (մուր) Π-701 մակնիշի (99,5%, 2...4 մկմ հատիկաչափական կազմով), ΠTC մակնիշի Ti (մաքրությունը 99%, մասնիկների միջին չափսը 3...6 մկմ), ΠA-4 մակնիշի ալյումինի փոշի (99%, 50 մկմ հատիկաչափական կազմով): Նշված նյութերի փոշիները ըստ զանգվածի որոշակի չափաբաժիններով խառնվել են ճենապակյա տարողության մեջ մինչև համասեռ զանգվածի ստացումը: Սինթեզն իրականացվել է մթնոլորտային ճնշման պայմաններում տիտան-ռենիումային համաձուլվածքից պատրաստված ռեակտորի մեջ, որում նախապես լցվել է ավազ: Ավազի կենտրոնական մասում արվել է փոսիկ, որտեղ տեղադրվել է բովախառնուրդը: Որպես հարուցիչ օգտագործվել է Ti-ի և C-ի խառնուրդը: Շիկացած լարով սկիզբ է դրվել ԲԻՍ գործընթացին: Այրման ալիքը տարածվում է վերևից ներքև, որի արդյունքում սինթեզվում է համաձուլվածքը: Այրումը տևել է 25...30 վրկ, որից հետո համաձուլվածքը սառեցվել է օդում: Մեխանիկական եղանակով համաձուլվածքն անջատվել է խարամից և ենթարկվել ռենտգենաֆազային վերլուծության (ՌՖՍ): Ֆազային բաղադրության ուսումնասիրությունն իրականացվել է ռենտգենային Ultima IV (Rigaky) դիֆրակտորի միջոցով $Cu\alpha$ -ձառագայթամամբ: Նմուշների կառուցվածքի ուսումնասիրությունն իրականացվել է «Mira» տեսաձրող էլեկտրոնային մանրադիտակով «Tescan» ֆիրմայի արտադրության (Չեխիա) «Aztec» անալիզատորով: ԲԻՍ գործընթացով MAX-ֆազի ստացման սարքի աշխատանքը նկարագրված է [8, 9] աշխատանքներում:

ԲԻՍ մեթոդով MAX-ֆազ ստանալու փորձերն իրականացվել են աշխատանք [10]-ում նկարագրված մեթոդի համաձայն: Ստացված արգասիքները ենթարկվել են տարբեր վերլուծությունների:

(Fe,Ti)₃(Si,Al)₂ բանաձևով MAX-ֆազերի ստացման համար նախապատրաստվել են երեք բաղադրություններ՝ FeSi-10, 20 և 30% ավելցուկով: Նախնական բովախառնուրդը պատրաստվել է բաղադրիչների տարատեսակ քանակաչափական հարաբերակցություններով՝ 3Ti-1(Al,Si)-2C-1FeSi, 3Ti-1Al-2C-2FeSi, 3Ti-1Al-2C-3FeSi: Լավագույն արդյունքները, ինչպես ենթադրվում էր, ստացվել է 30% FeSi-ի ավել-

ցուկի դեպքում, քանի որ վերջինիս ավելացմանը զուգահեռ ավելացել է նաև երկաթի պարունակությունը, որն իր հերթին հանգեցնում է մագնիսական բարձր հատկություններով համաձուլվածքի ստացմանը: Նշված բովախառնուրդներից ԲԻՍ մեթոդով ստացվել են մետաղական զանգվածներ, որոնք օգտագործվել են որպես ուսումնասիրության առարկա տարբեր վերլուծությունների ժամանակ:

Նկ. 2-ում ներկայացված են ստացված MAX-ֆազի ռենտգենաֆազային վերլուծության ռենտգենագրերը և ֆազային կազմը, համաձայն որի՝ սինթեզի արդյունքում ստացված արգասիքն են՝ հիմնական ֆազը $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$ է (93 զանգ. %), երկաթի սիլիցիդները (5 զանգ. %), ինչպես նաև տիտանի կարբիդը (1 զանգ. %) և սիլիցիդը Ti_5Si_3 (1 զանգ. %): Արդյունքից հետևում է, որ ստացված հիմնական MAX-ֆազն ունի անհամաչափ կառուցվածք: Հիմնական միատարր զանգվածում կան տարբեր ներդրված ֆազեր, որոնք հիշեցնում են երկաթ պարունակող տարբեր սիլիցիդներ: Չի բացառվում նաև տիտանի և ալյումինի կարբիդների և սիլիցիդների պարունակությունը, ինչպես ցույց է տալիս ռենտգենաֆազային անալիզը (նկ. 2):



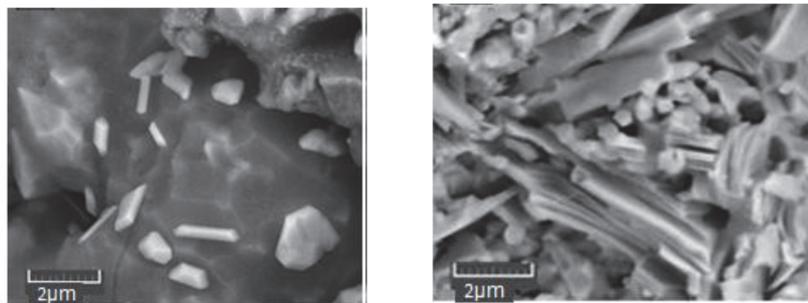
Նկ. 2. ԲԻՍ գործընթացով ստացված արգասիքի ռենտգենագիրը FeSi 30 % ավելցուկի դեպքում

Փորձերը ցույց են տվել, որ ԲԻՍ մեթոդով ֆերոսիլիցիումի, տիտանի, ալյումինի և ածխածնի փոշիներից կարելի է ստանալ MAX-ֆազեր ոչ հոմոգեն կառուցվածքով, որի հիմնական մասը $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$ -ն է, ինչպես նաև պարունակում է տարբեր չափերի և ձևերի սիլիցիդների, տիտանի և երկաթի կարբիդների պինդ լուծույթներ: Կարելի է նշել, որ ֆազագոյացման ժամանակ տիտանն ու երկաթը նույն վարքագիծն են ցուցաբերում սիլիցիդների և կարբիդների նկատմամբ, ինչպես ցույց է տրված նախնական թերմոդինամիկական հաշվարկներով:

Այսպիսով, սինթեզի արդյունքում ստացվել է երկֆազ նյութ, որը պարունակում է կրկնակի կարբիդի $(\text{Fe,Ti})\text{C}$ խառնուրդ և MAX-ֆազ $(\text{Fe,Ti})_3(\text{AlSi})\text{C}_2$ (նկ. 3 ա, բ): Կառուցվածքային տվյալների օգտագործմամբ նյութի քանակական վերլու-

ծությունը ցույց է տվել, որ ներառումների պարունակությունը կազմում է 7 զանգվածային %, իսկ $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$ ֆազի պարունակությունը՝ 93 զանգվածային %:

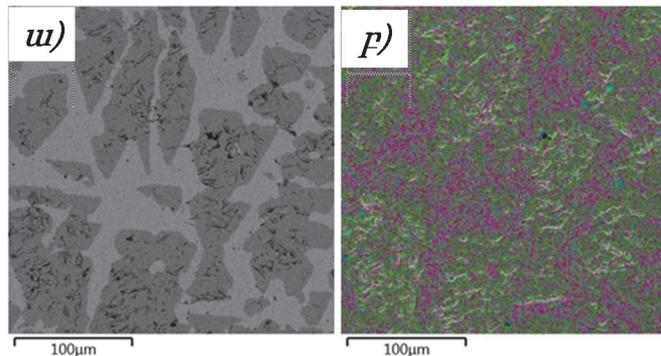
Ինչպես երևում է նկ. 4ա-ից, մետաղական ֆազը բաղկացած է հիմնական ֆազերից, ինչպես նաև երկաթի սիլիցիդների համար բնորոշ սև կետերից: Հունգենացման գործընթացում երկաթի սուլֆիդային ֆազերի փոխազդեցությունն ուղեկցվում է $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$ տիպի պինդ լուծույթների ձևավորմամբ՝ անկանոն կառուցվածքով: Երկաթի սիլիցիդներով հարստացված ֆազը առավելապես տեղակայված է մետաղի հատիկի սահմանի երկայնքով: Այդ ֆազերի հատիկները 25...50 մկմ չափսի են և հստակ պահպանում են իրենց սահմանները:



ա)

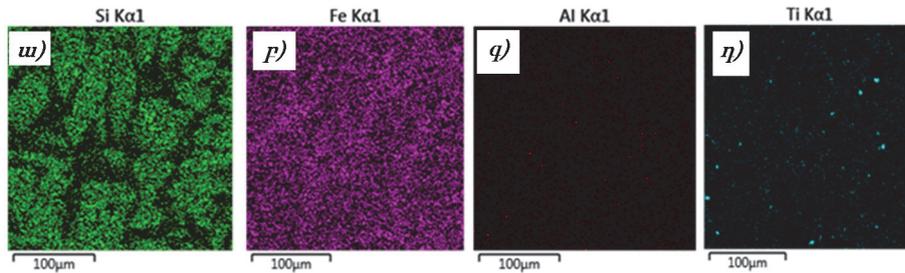
բ)

Նկ. 3. *ԲԻՄ մեթոդով ստացված նյութի կառուցվածքը Ti-Fe-Si-Al-C համակարգում՝
ա - x500, բ - x10000*



Նկ. 4. *Ստացված MAX-ֆազի բաղադրությունը և միկրոպատկերը x500*

Ստացված արգասիքների կառուցվածքը և ներդրված սիլիցիդների բաշխումը ըստ չափերի և ձևի ավելի ճիշտ գնահատելու համար կատարվել է կառուցվածքային վերլուծության նոր՝ ժամանակակից միկրոռենտգենասպեկտրային (ՄՌՄԱ) անալիզարարի վրա, որն աշխատում է ավտոմատ ռեժիմով: Հետազոտության արդյունքները ներկայացված է նկ. 5-ում:



Նկ. 5. *ԲԻՍ մեթոդով ստացված փորձանմուշի հետազոտության արդյունքները.*
ա - գ - քարտեզի վրա ՄԿՄԱ-ի արդյունքները

Ստորև ներկայացված է տարրերի ընդհանուր պարունակությունը ըստ սպեկտրների (աղյուսակ):

Աղյուսակ

Տարրերի ընդհանուր պարունակությունը

Սպեկտրի համարները	Al	Si	Ti	C	Fe
Սպեկտր 1	0,54	22,65	7,68	1,18	67,95
Սպեկտր 2	0,46	22,84	6,85	1,33	68,52
Սպեկտր 3	0,38	22,82	6,76	0,93	68,95
Միջինը	0,46	22,82	7,04	0,81	68,47

Ինչպես երևում է աղյուսակից, համաձուլվածքում առանձին տարրերի բաշխումը նույնպես անհավասար է: Հիմնականում համաձուլվածքում գերակշռում են սիլիցիումը, երկաթը և տիտանը: Այլումինի քանակությունը փոքր է (նկ. 5 գ), որը, ըստ երևույթին, կապված է խարամի մեջ նրա անցման հետ:

Եզրակացություն: Հետազոտության ընթացքում հաջողությամբ սինթեզվել է նյութերի նոր դաս՝ երկաթ և սիլիցիում պարունակող MAX-ֆազեր՝ օգտագործելով ինքնատարածվող բարձրջերմաստիճանային սինթեզի (ԲԻՍ) մեթոդը: Ստացված արդյունքները հաստատում են այս մեթոդի արդյունավետությունը MAX-ֆազերի սինթեզի դեպքում՝ շնորհիվ հետևյալ ձեռքբերումների.

1. **ԲԻՍ մեթոդի արդյունավետությունը.** Ռեակցիաների արագ և էկոթերմիկ ընթացքը հնարավորություն տալիս նվազագույն էներգիայի ծախսերով և կարճ ժամանակում ստանալ նպատակային MAX-ֆազերը: Ռեակցիայի ընթացքում տաքացման առավելագույն ջերմաստիճանը հասել է 2500°C-ի, որն ապահովել է ելանյութերի ամբողջական փոխակերպումը:

2. **Ռենտգենակառուցվածքային վերլուծություն.** Ռենտգենակառուցվածքային վերլուծությունը հաստատել է MAX-ֆազերին բնորոշ բյուրեղային կառուցվածքների առաջացումը: Արդյունքները ցույց են տվել, որ սինթեզի հիմնական ֆազը պարունակում է երկրորդական ֆազերի չնչին քանակներ:

3. **Միկրոռենտգենասպեկտրային վերլուծություն.** Միկրոռենտգենասպեկտրային վերլուծությամբ (ՄՌՍԱ) նմուշների տարրական կազմի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ ստացված կազմը համապատասխանում է հաշվարկված ստեխիոմետրական գործակիցներին, ինչը հաստատում է սինթեզի մաքրության բարձր աստիճանը:

4. **Մորֆոլոգիական վերլուծություն.** Սկանավորող էլեկտրոնային մանրադիտակով (SEM) ուսումնասիրվել են սինթեզված նյութերի մորֆոլոգիան և մակերեսային կառուցվածքը: Նմուշները բնութագրվում են խիտ կառուցվածքով՝ նվազագույն ծակոտկենությամբ և համասեռ ֆազային բաշխմամբ, ինչը կարևոր է բարձր տեխնոլոգիական ոլորտներում այդ նյութերի հետագա օգտագործման համար:

Որոշվել են սինթեզված ֆազի՝ $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$ բյուրեղագրական պարամետրերը: Պարզվել է, որ այս ֆազը պատկանում է վեցանկյուն սինգոնիային և ներկայացնում է պինդ լուծույթ, որի կառուցվածքում Ti և Fe ատոմները անկանոն են դասավորված մետաղ-ածխածնային շերտում՝ կառուցվածքում հավասար բաժիններով դիրքեր զբաղեցնելով: Երկաթով հարուստ սիլիցիդների առկայությունը մագնիսական հատկություններ է հաղորդում ստացված MAX-ֆազին:

Հետազոտության արդյունքները հիմք են հանդիսանում հետևյալ եզրակացության համար. ԲԻՍ-ը հեռանկարային և ծախսարդյունավետ մեթոդ է MAX-ֆազերի սինթեզի համար՝ բարձր ելքով և էներգիայի նվազագույն ծախսերով: Ստացված MAX-ֆազերն ունեն անհրաժեշտ ֆիզիկաքիմիական հատկություններ, ինչը նրանց հեռանկարային է դարձնում տարբեր ոլորտներում օգտագործելու համար, ներառյալ բարձրջերմաստիճանային ծածկույթները, էլեկտրոնիկական և օդատիեզերական արդյունաբերությունը: Հետագա հետազոտության ուղղությունները կարող են լինել բաղադրության և սինթեզի պայմանների օպտիմալացումը՝ նյութի էլքի բնութագրերը բարելավելու համար, ինչպես նաև տարրերի այլ համակցությունների ուսումնասիրությունը՝ կիրառելի MAX-ֆազերի շրջանակն ընդլայնելու համար:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Jeitschko W., & Nowotny H.** Carbides of Transition Metals with Nitrides of Metals // Journal of Solid State Chemistry.- 1971.- 5(2).-P. 79–93.
2. **Radovic M., & Barsoum M.W.** MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics // American Ceramic Society Bulletin.- 2013.- 92(3).- P. 20–27.
3. **Новиков А.С., Пайкин А.Г., Шулов В.А.** Получение свойства и перспективы применения MAX-материалов на основе титана // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2006. - №11. - С. 24.
4. **Barsoum M.W.** The $\text{Mn}+1\text{AX}_n$ Phases: A New Class of Solids // Progress in Solid State Chemistry.- 2000.- 28(1...4).- P. 201–281. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)

5. **Мержанов А.Г.** Процессы горения и синтез материалов.- Черноголовка: ИСМ-АН, 1998. - 512 с.
6. **Федотов А.Ф., Амосов А.П., Радченко В.П.** Моделирование процесса прессования порошковых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.- М.: Машиностроение-1, 2005.- С. 258-281. - ISBN 5-94275-185-4
7. **Мержанов А.Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика.- Черноголовка: Территория, 2001. - 432 с.
8. **Zhang J., Zhou Y., & Sun Z.** The Formation of MAX Phases // Materials Science and Engineering A.- 2009.- 500(1-2).- P. 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.024>
9. **Сметкин А.А., Каченюк М.Н.** Механосинтез и характеристики порошковых композиций Ti-Si и Ti-SiC-C // Керамика и композиционные материалы: Тез. докл. V Всерос. конф. - Сыктывкар, 2004. - С. 115.
10. **Ревенко А.Г.** Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. - Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1994. - 264 с.

Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 08.10.2024:

С.Г. АГБАЛЯН, Н.Г. СААКЯН, М.Е. САСУНЦЯН

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ МАХ-ФАЗ И РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

МАХ-фазы ($M_{n+1}AX_n$, где М – переходный металл, А – элемент основной группы, X – углерод или азот, $n=1...3$) обладают уникальными физико-механическими свойствами, такими как высокая прочность, вязкость, термическая стабильность и электромагнитные характеристики. Спрос на эти материалы очень высок, особенно в микроэлектронике. Однако проблема массового производства МАХ-фаз до сих пор остается нерешенной и актуальной.

В работе проанализированы существующие методы получения МАХ-фазы, в том числе пирометаллургический метод получения МАХ-фазовых композиционных материалов, методы спекания пористых прессованных образцов, химического осаждения из газовой фазы, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), керамический метод получения МАХ-фазовых композитов. В результате предложены выбор и обоснование оптимальной технологической схемы для дальнейшей реализации.

Изучен процесс получения МАХ-фазы, содержащей железо и кремний, методом СВС. Проведен рентгеноструктурный, рентгеноспектральный и морфологический анализ полученных образцов. Показано, что метод СВС особенно эффективен при получении МАХ-фазы с высоким выходом и минимальными энергетическими затратами. Полученные образцы имеют плотную кристаллическую структуру и однородное фазовое распределение, что делает их перспективными для получения высокотемпературных покрытий, использования в электронике и других областях. Рассмотрены перспективы дальнейших исследований по оптимизации условий синтеза и расширению сочетаний используемых элементов.

Для получения МАХ-фазы были выбраны оптимальные условия синтеза по формуле $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$. Показано, что методом СВС получена порошковая смесь из порошков ферросилиция, титана, алюминия и углерода, в которой содержание МАХ-фазы составило 93% по массе, где содержание богатых железом фаз Fe_5Si_3 , Fe_3Si и FeSi придает основной массе ферромагнитные свойства. Массовое содержание нерастворимой смеси составляет 7% (5% Ti_5Si_3 и 2 % TiC). Полученная микроструктура МАХ-фазы имеет слоистый вид и обладает ферромагнитными свойствами.

Ключевые слова: МАХ-фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, металлические порошки, порошковая металлургия, спекание, кристаллическая структура, фазовые превращения.

S.G. AGHBALYAN, N.G. SAHAKYAN, M.E. SASUNTSYAN

ANALYSIS OF METHODS FOR OBTAINING MAX-PHASES AND DEVELOPING AN OPTIMAL TECHNOLOGICAL SCHEME

MAX phases ($\text{Mn}+1\text{AX}_n$, where M is a transition metal, A is a main group element, X is carbon or nitrogen, and $n=1\dots3$) possess unique physicochemical properties, such as high strength, toughness, thermal stability, and electromagnetic characteristics. The demand for these materials is particularly high in microelectronics. However, mass production of MAX phases remains an unresolved and relevant issue.

This paper analyzes the existing methods for producing MAX phases, including the pyrometallurgical method for obtaining MAX phase composite materials, sintering of porous pressed samples, chemical vapor deposition (CVD), self-propagating high-temperature synthesis (SHS), and the ceramic method for producing MAX phase composites.

As a result, an optimal technological scheme has been proposed and justified for further implementation. The study focuses on the process of obtaining a MAX phase containing iron and silicon via the SHS method. X-ray structural, X-ray spectral, and morphological analyses of the obtained samples are conducted. It is shown that the SHS method is particularly effective for producing a MAX phase with high yield and minimal energy costs. The samples obtained have a dense crystalline structure and uniform phase distribution, making them promising for high-temperature coatings, applications in electronics, and other fields. Future research prospects for optimizing the synthesis conditions and expanding the combinations of elements used are also discussed.

Optimal synthesis conditions were selected for obtaining the MAX phase according to the formula $(\text{Fe,Ti})_3(\text{Al,Si})\text{C}_2$. It was demonstrated that using the SHS method, a powder mixture of ferrosilicon, titanium, aluminum, and carbon was obtained, in which the content of the MAX phase was 93% by mass, with iron-rich phases such as Fe_5Si_3 , Fe_3Si , and FeSi imparting ferromagnetic properties to the main mass. The mass content of the insoluble mixture is 7% (5% Ti_5Si_3 and 2% TiC). The microstructure of the obtained MAX phase exhibits a layered appearance and possesses ferromagnetic properties.

Keywords: MAX phase, self-propagating high-temperature synthesis, metal powders, powder metallurgy, sintering, crystalline structure, phase transformations.