

## СИНТЕЗ МАХ-ФАЗЫ $\text{Nb}_2\text{AlC}$ В ЗАЩИТНОМ РАСПЛАВЕ $\text{KBr}$

© 2024 г. И. А. Нагорнов<sup>a, \*</sup>, К. А. Барсуковский<sup>a, b</sup>, В. М. Сапронова<sup>a, b</sup>,  
Ф. Ю. Горобцов<sup>a</sup>, А. С. Мокрушин<sup>a</sup>, Н. П. Симоненко<sup>a</sup>,  
Е. П. Симоненко<sup>a</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: il.nagornov.chem@gmail.com

Поступила в редакцию 05.08.2024 г.

После доработки 21.08.2024 г.

Принята к публикации 25.08.2024 г.

Изучена возможность синтеза МАХ-фазы состава  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  при варьировании температуры (900–1250°С) и мольного соотношения исходных реагентов (порошков ниобия, алюминия, углерода, а также  $\text{KBr}$ , выполняющего защитную функцию при получении целевого соединения). Методом рентгенофазового анализа установлено, что при низких температурах синтеза (900–1100°С) происходит образование лишь промежуточных продуктов, а при температуре синтеза 900°С присутствует также металлический ниобий. Данные РЭМ и EDX-картирования подтверждают наличие МАХ-фазы при температурах 1200 и 1250°С. Показана эффективность снижения в исходной смеси содержания углерода и повышения количества алюминия. Изучено термическое поведение в токе воздуха продуктов, полученных при температурах 900 и 1250°С.

**Ключевые слова:** МАХ-фаза,  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ ,  $\text{NbC}$ , синтез в расплаве соли

**DOI:** 10.31857/S0044457X24120201, **EDN:** IUMFKW

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время тройные карбиды металлов, относящиеся к семейству МАХ-фаз с общей формулой  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ , где М – переходный металл, А – р-элемент, Х – углерод, азот или бор ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), привлекают все большее внимание [1–7] благодаря уникальному сочетанию свойств керамических материалов и металлических фаз для применения в окислительных высокотемпературных условиях. Фазовая чистота МАХ-фаз напрямую влияет на их механические и химические свойства [8–17]. Например, присутствие оксида алюминия в составе МАХ-фаз значительно снижает пластичность получаемых керамических образцов, а наличие мелкодисперсных карбидов металлов и интерметаллидов снижает окислительную стойкость [18].

МАХ-фаза  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  впервые была синтезирована методом дуговой плавки и отжига при 1000°С в течение 170 ч [19] в 1980-х годах. На данный момент имеется не очень большое количество сообщений о методах синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  с высокой степенью фазовой чистоты.

В качестве типичных примесей в процессе синтеза можно отметить карбиды и оксиды металлов, а также интерметаллиды. Так, в работе [12] методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получена МАХ-фаза  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  из порошковых смесей  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Al--Al}_4\text{C}_3$  (3 : 11 : 1), содержащая в своем составе примеси оксида алюминия, интерметаллидов на основе ниобия и  $\text{NbC}$  (~5%). Решить проблему отделения примеси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  попытались авторы [20], которые также использовали СВС, однако вводили тепловыделяющую добавку  $3\text{CaO}/2\text{Al}$  для успешного разделения фаз. Авторам удалось получить максимальное содержание МАХ-фазы (67%) при использовании 15% добавки  $\text{CaO}/\text{Al}$ . Метод изостатического прессования использовали авторы [10] для получения объемной керамики  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  при 1600°С и давлении 100 МПа в течение 8 ч. Полученная керамическая фаза содержала 3 об. % примесей, в основном оксид алюминия и карбид ниобия. Получение МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в виде тонких пленок было реализовано в исследованиях [21–26]. Однако по-

лученные пленки МАХ-фаз имели неизбежный градиент химического состава и типичные примесные фазы. В последнее время искровое плазменное спекание (ИПС) рассматривается научным сообществом как перспективный метод синтеза объемной керамики. Авторами [27–31] получена и одновременно консолидирована МАХ-фаза  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  высокой чистоты (до 100%) с использованием ИПС. Полученные керамические образцы содержали в своем составе только фазу  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , а также демонстрировали хорошие электрические, термические и механические свойства. Кроме того, слоистый  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в виде пленок привлекает большое внимание в оптоэлектронике благодаря быстрому оптическому переключению, высокой оптической прозрачности и высокой теплопроводности [22, 32, 33]. Авторы [34] осадили тонкие пленки МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  методом ультразвукового термического растворения в растворе этанола на подложку из  $\text{CaF}_2$ . Полученные высококристаллические пленки были использованы в лазере  $\text{Tm} : \text{YLF}$  и продемонстрировали перспективность для применения в оптоэлектронике. Благодаря высокой устойчивости к повреждениям и способности автономно устранять трещины в керамической матрице за счет образования защитного слоя из оксида алюминия при окислении, МАХ-фазы используются в качестве наполнителей керамических матриц [35–38]. В исследовании [39] реакционно-способные частицы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  были инкапсулированы в оксидную оболочку пластинчатого бемита путем гидролиза  $\text{AlN}$  в водной среде. Сама МАХ-фаза была получена методом высокотемпературного твердофазного синтеза при  $1600^\circ\text{C}$  в токе аргона. Полученные композиты продемонстрировали увеличение  $\zeta$ -потенциала до  $+78$  мВ при pH 3.7, что близко к значениям немодифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, авторы [40] предсказали с помощью DFT хорошую пластичность и высокую радиационную стойкость МАХ-фазы на основе ниобия, а исследователи [41] с использованием полнопотенциального линейаризованного метода присоединенных плоских волн (FP-LAPW) показали большую энергию когезии и высокий модуль объемного сжатия. Все представленные в литературе способы получения МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  являются энергозатратными и требуют сложного аппаратного обеспечения, в то время как работы, посвященные синтезу ни-

обиевых МАХ-фаз более простыми и легко масштабируемыми способами, такими как синтез в защитном расплаве соли, практически не встречаются.

Цель настоящей работы — изучение влияния температуры и мольного соотношения исходных реагентов (порошков ниобия, алюминия и углерода), а также количества соли  $\text{KBr}$  при синтезе МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  на состав и свойства получаемых продуктов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  использовали порошки ниобия, алюминия, графита и бромида калия производства РусХим (все исходные вещества имели квалификацию “х. ч.”).

Рентгенограммы продуктов синтеза записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов  $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$  с разрешением  $0.02^\circ$  при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с помощью программы MATCH! — Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany) с использованием базы данных Crystallography Open Database (COD).

Изучение микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением двухлучевого сканирующего электронно-ионного микроскопа FIB-SEM TESCAN AMBER (Tescan s.r.o., Чехия), ускоряющее напряжение 2 кВ.

Работу выхода материалов в воздушной среде определяли методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе Solver PRO (NT-MDT) с использованием проводящего зонда с покрытием из  $\text{W}_2\text{C}$ , откалиброванным на высокоориентированном пиролитическом графите (HOPG).

Термическое поведение порошков изучали с применением совмещенного ТГА/ДСК/ДТА-анализатора SDT Q-600 в интервале температур  $20\text{--}700^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10$  град/мин и скоростью потока воздуха  $250$  мл/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в рамках работы применяли метод синтеза в защитном расплаве солей [42–44] (в качестве соли использовали бромид калия) с применением трех подходов:

1. Синтез из простых веществ со стехиометрическим мольным соотношением исходных порошков  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1 : 1$  при различных температурах; масса использованного бромида калия соответствовала сумме масс порошков ниобия, алюминия и графита.
2. Синтез, в котором использовали нестехиометрическое мольное соотношение исходных порошков  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ;  $m(\text{KBr}) = m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C})$ .
3. Синтез, в котором мольное соотношение порошков составляло  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ , а  $m(\text{KBr}) = 3m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C})$ .

Навески порошков помещали в планетарную шаровую мельницу для измельчения, гомогенизации и механической активации на 3 ч при 300 об/мин. Далее смеси полученных составов прессовали в таблетки с помощью холодного ручного пресса, а затем подвергали термической обработке в трубчатой печи при различных условиях (табл. 1) в атмосфере аргона для предотвращения окисления смеси во время синтеза. Время выдержки при максимальной температуре составляло 5 ч.

После этого полученные термообработанные керамические образцы промывали дистиллированной водой от соли KBr и высушивали при 90°C до постоянной массы в сушильном шкафу.

В литературе имеются сведения, что МАХ-фазы вида  $\text{M}_2\text{AX}$  при загрузке синтеза со сте-

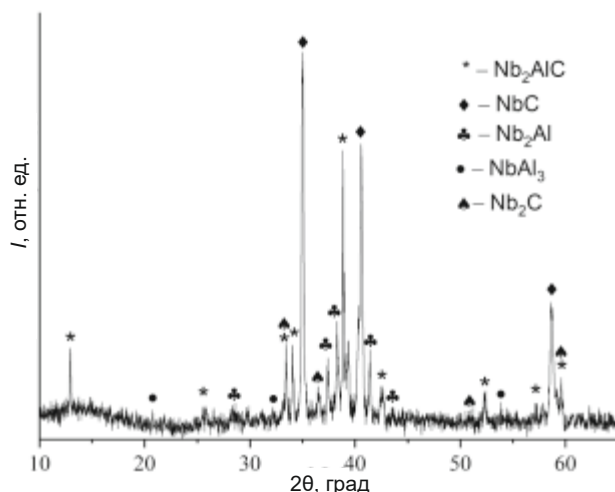
хиометрическим соотношением  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1 : 1$  в конечном счете имеют примеси карбидов ниобия, однако в работе [45] утверждается, что небольшой недостаток по углероду позволяет получить фазово-чистые МАХ-фазы. Поэтому принято решение в большей части экспериментов (изучение влияния температуры синтеза и повышения количества KBr) использовать мольное соотношение  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ . Однако исследование процесса получения данного соединения при стехиометрическом соотношении исходных реагентов также целесообразно.

При выполнении термической обработки образца со стехиометрическим соотношением  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1 : 1$  при температуре 900°C на рентгенограмме отсутствуют рефлексы целевой фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ . Синтез же при более высокой температуре (1100°C) приводит к тому, что в образце содержатся значимые количества примесных фаз NbC,  $\text{NbAl}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{Al}$  (рис. 1), однако наблюдаются также и интенсивные рефлексы, характерные для МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ .

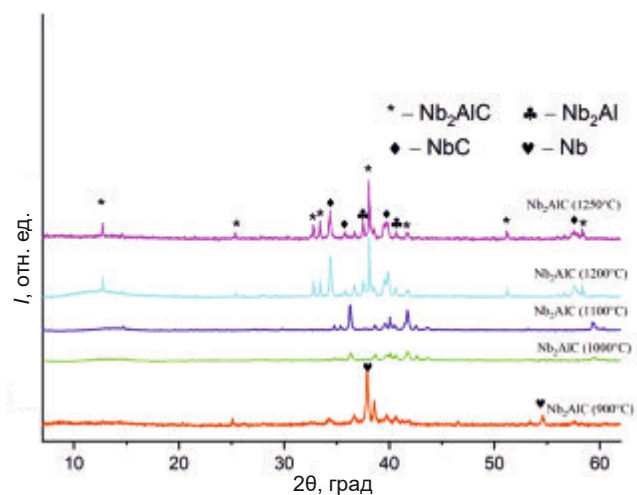
На рис. 2 представлены рентгенограммы образцов  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , при синтезе которых использовали соотношение  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$  при различных температурах (900, 1000, 1100, 1200 и 1250°C) в токе аргона в течение 5 ч. Как видно из рисунка, интенсивные рефлексы, характерные для МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , наблюдаются для составов, синтезированных при самых высоких температурах (1200 и 1250°C),

**Таблица 1.** Соотношение исходных порошков, а также условия синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$

$n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C})$	$m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C})$	$t, ^\circ\text{C}$
2 : 1.1 : 0.9	1 : 1	900
2 : 1.1 : 0.9	1 : 1	1000
2 : 1.1 : 0.9	1 : 1	1100
2 : 1.1 : 0.9	1 : 1	1200
2 : 1.1 : 0.9	1 : 1	1250
2 : 1 : 1	1 : 1	1250
2 : 1 : 1	1 : 1	900
2 : 1.1 : 0.9	3 : 1	900
2 : 1.1 : 0.9	3 : 1	1250

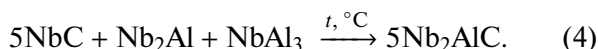
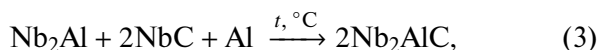
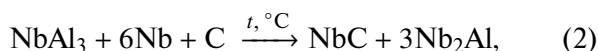
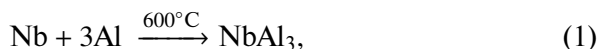


**Рис. 1.** Рентгенограмма синтезированного образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1 : 1$ ; температура 1100°C,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ ).

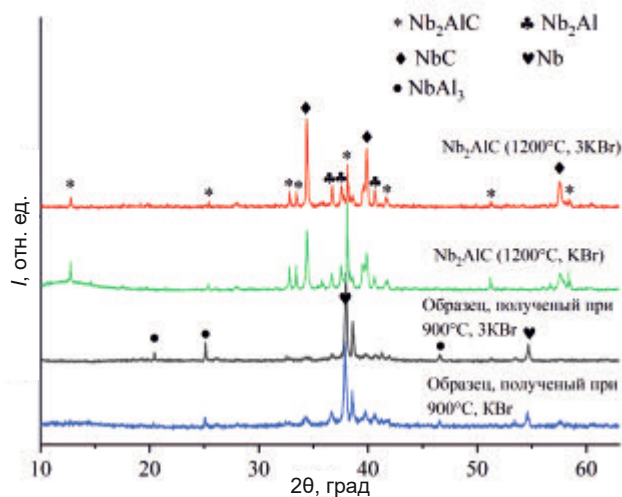


**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , синтезированных при температурах 900–1250°C ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ ).

использованных в настоящей работе. Для других образцов рефлексы, характерные для  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , являются малоинтенсивными. Стоит отметить, что образец, синтезированный при минимальной температуре 900°C, содержит металлический ниобий, рефлекс которого отчетливо проявляется при  $2\theta = 54.5^\circ$ . Хотя рефлекс при  $2\theta \sim 38^\circ$ , характерный для МАХ-фазы, может перекрываться с рефлексом от металлического ниобия, однако свойственный данной фазе рефлекс при малых углах  $2\theta \sim 6.9^\circ$  отсутствует. Поэтому говорить о формировании  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в значимом количестве некорректно. Установлено, что наибольшее содержание целевого продукта синтеза отмечается для образцов  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , синтезированных при 1200 и 1250°C (61.3 и 70.6% соответственно). По-видимому, это происходит из-за того, что при более низких температурах образуются промежуточные продукты (реакции (1)–(4)) [12, 30]:



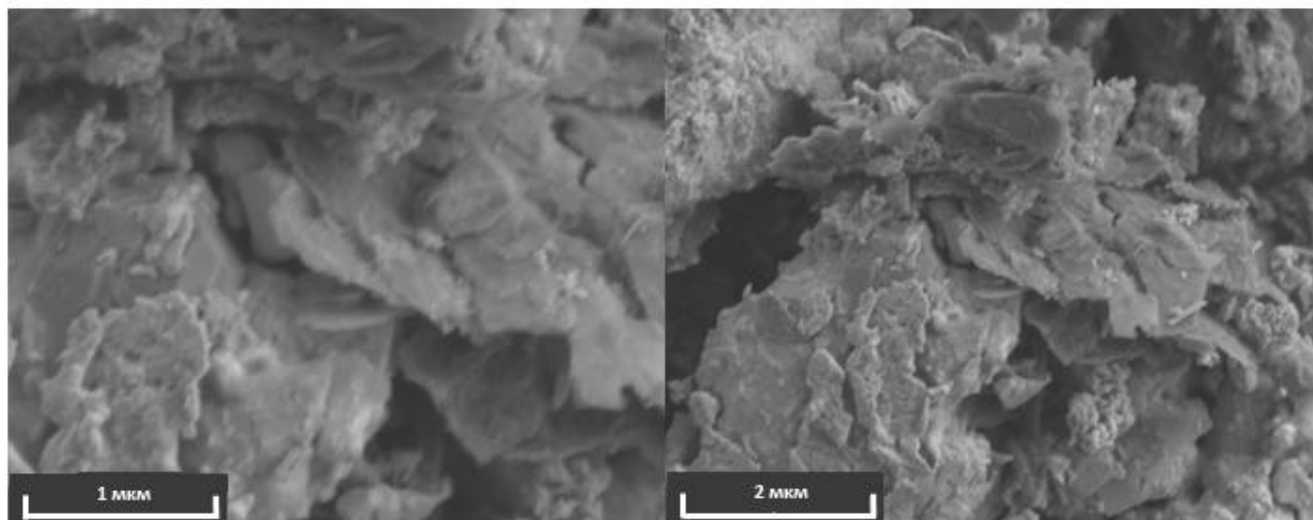
Кроме изменения стехиометрического соотношения исходных реагентов, для МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  предпринята попытка увеличить массовое содержание бромид калия. На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  (900,



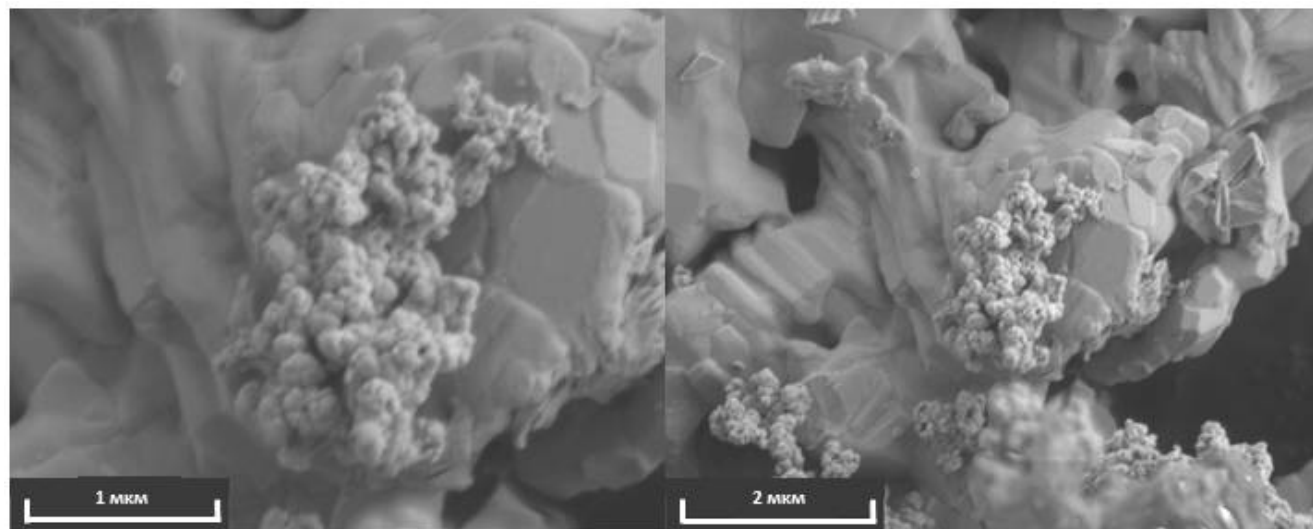
**Рис. 3.** Рентгенограммы синтезированных образцов  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  (900, 1200°C,  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ) с  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$  и  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 3 : 1$ .

1200°C) с соотношением  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$  и увеличенной загрузкой  $\text{KBr}$  ( $m(\text{KBr}) = 3m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C})$ ). На рентгенограммах видно, что для образца, синтезированного при 1200°C, наблюдаются рефлексы МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , в то время как для образца, синтезированного при 900°C, сохраняются рефлексы металлического ниобия. Кроме того, стоит отметить, что на всех рентгенограммах имеются значительные рефлексы, относящиеся к примесям  $\text{NbC}$ ,  $\text{Nb}_2\text{Al}$  и  $\text{NbAl}_3$ . Таким образом, можно констатировать, что при температуре синтеза 1200°C и соотношении  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$  содержание целевой фазы составляет 61.3%, а при увеличении содержания  $\text{KBr}$  в исходной смеси количество  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  уменьшается до 35.7%, т.е. увеличение загрузки  $\text{KBr}$  не сказывается положительно на фазовой чистоте МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , вероятно, из-за чрезмерного разбавления системы, влияющего и на тепловыделение при взаимодействии порошков металлов с углеродом.

Микроструктура и химический состав полученных образцов изучены с помощью растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На рис. 4 представлены РЭМ-микрофотографии образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , синтезированного из простых веществ с мольным соотношением исходных порошков  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$  при температуре 900°C в атмосфере  $\text{Ar}$  в течение 5 ч. На



**Рис. 4.** РЭМ-микрофотографии образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ ), синтезированного при температуре  $900^\circ\text{C}$ .



**Рис. 5.** РЭМ-микрофотографии образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ ), синтезированного при температуре  $1250^\circ\text{C}$ .

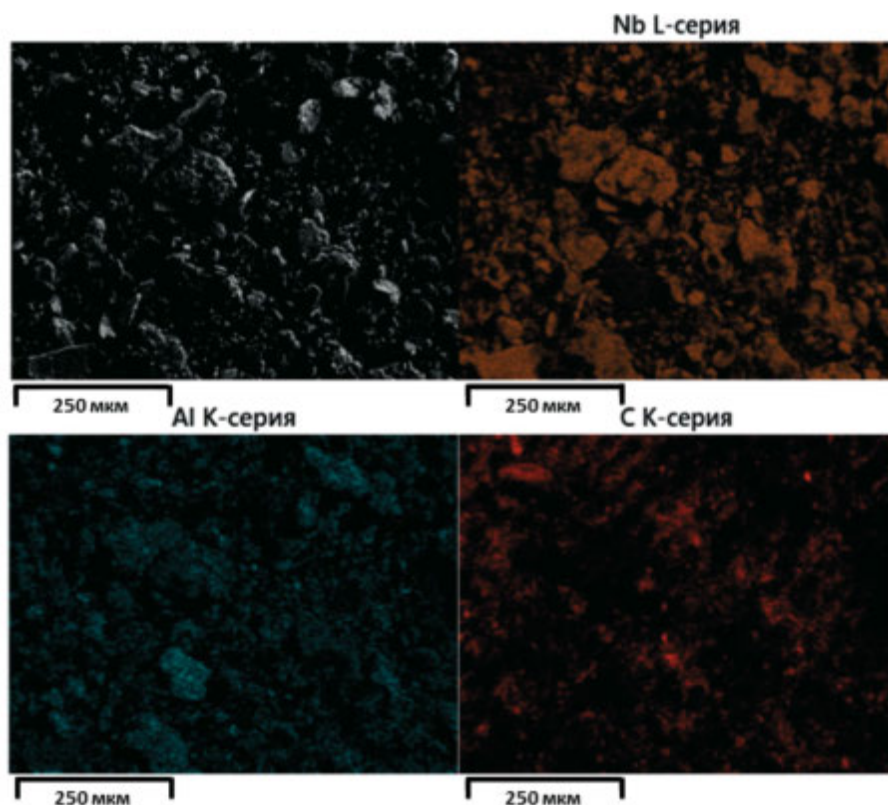
микрофотографии видны слоистые агрегаты частиц, размер которых не превышает 3 мкм и которые можно отнести к деформированным при помоле частицам металлического ниобия. Кроме того, присутствуют более мелкие агрегаты, имеющие рыхлую структуру, которые, по-видимому, можно отнести к фазам карбида ниобия, что согласуется с данными РФА.

На рис. 5 представлены РЭМ-микрофотографии образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , синтезированного при  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$  и температуре  $1250^\circ\text{C}$ . Наблюдаются монолитные слоистые агрегаты частиц МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , размер кото-

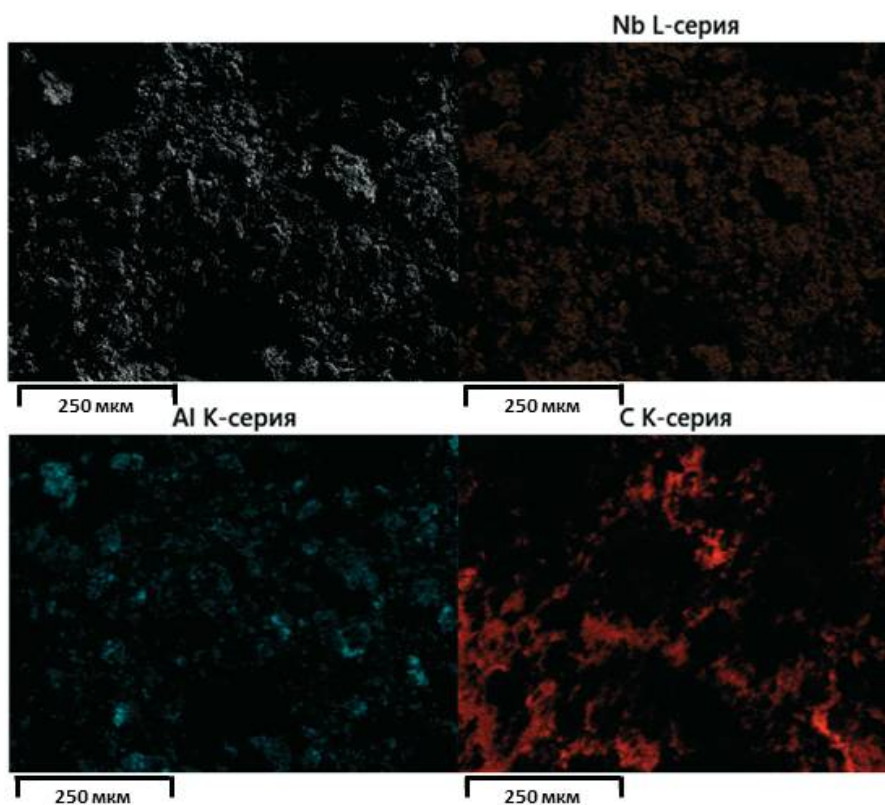
рых не превышает 2 мкм, а также более рыхлые агрегаты, которые можно отнести к фазам карбида ниобия.

Для более подробного изучения качественного и количественного состава полученных образцов проведена энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX-картирование, рис. 6 и 7). Представленные данные демонстрируют качественное различие продуктов, синтезированных при 900 и  $1250^\circ\text{C}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ). По результатам EDX-анализа, процентное атомное соотношение  $\text{Nb} : \text{Al}$  для выбранной локальной области образца, синтезиро-





**Рис. 6.** Результаты EDX-картирования образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ ), синтезированного при температуре  $900^\circ\text{C}$ .



**Рис. 7.** Результаты EDX-картирования образца  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ), синтезированного при температуре  $1250^\circ\text{C}$ .

ванного при 900°C, составляет 5.1 : 5.8 ат. %, а для МАХ-фазы, синтезированной при 1250°C, – 5.8 : 2.7 ат. % соответственно. Таким образом, стехиометрическое соотношение Nb : Al ~ 2 : 1 сохраняется только для образца, синтезированного при 1250°C. Полученные данные хорошо согласуются с результатами РФА.

Для образцов с исходным соотношением  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ , синтезированных при 900 и 1250°C, определены значения работы выхода электрона с поверхности материалов методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ). Исследования показали, что работа выхода уменьшается с 5.04 эВ (обработка при 900°C) до 4.93 эВ (обработка при 1250°C). Первое значение хорошо согласуется с литературным для NbC, составившим 4.85–4.95 эВ при измерении Кельвин-зондовым методом (не КЗСМ) [46] с учетом того, что при КЗСМ обычно наблюдаются немного повышенные значения работы выхода [47] по сравнению с данной методикой. Величина же этого параметра для металлического ниобия в основном находится в диапазоне 4.0–4.5 эВ [48]. Вместе это позволяет предположить, что при низкой температуре обработки продукт представляет собой зерна металлического ниобия, покрытого слоем NbC (начало взаимодействия компонентов). Изменение работы выхода с ростом температуры обработки явно связано с формированием повышенного количества МАХ-фазы Nb<sub>2</sub>AlC.

Изучено также термическое поведение данных образцов в токе воздуха. На рис. 8 представлены ДСК- и ТГА-кривые образца, синтезированного при 900°C. На изображении отчетливо виден интенсивный экзотермический эффект с максимумом при ~520°C и одновременным ростом массы на ~13%, который можно отнести к горению металлического ниобия, что соответствует литературным данным. Также наблюдается небольшой экзотермический эффект при ~680°C, что можно связать с началом окисления карбидов и МАХ-фазы до соответствующих оксидов.

На рис. 9 представлены ДСК- и ТГА-кривые для образца Nb<sub>2</sub>AlC, синтезированного при 1250°C ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ). Как видно из рисунка, для него характерны два малоинтенсивных экзотермических эффекта с максимумами при 550 и 700°C. Кроме того, на кривой ТГА начиная с температуры ~500°C

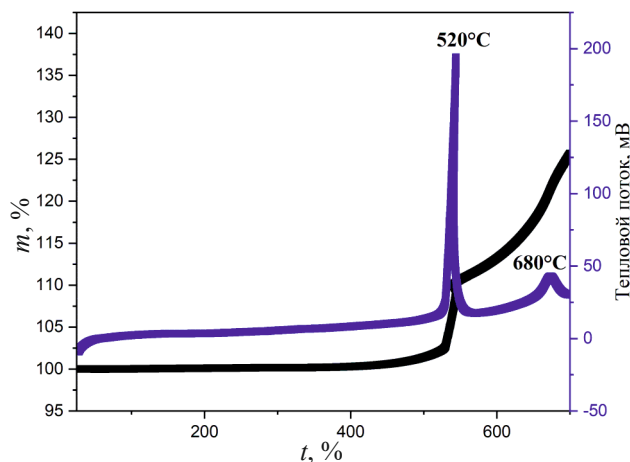


Рис. 8. Кривые ДСК (синяя) и ТГА (черная) образца ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ , 900°C) в токе воздуха.

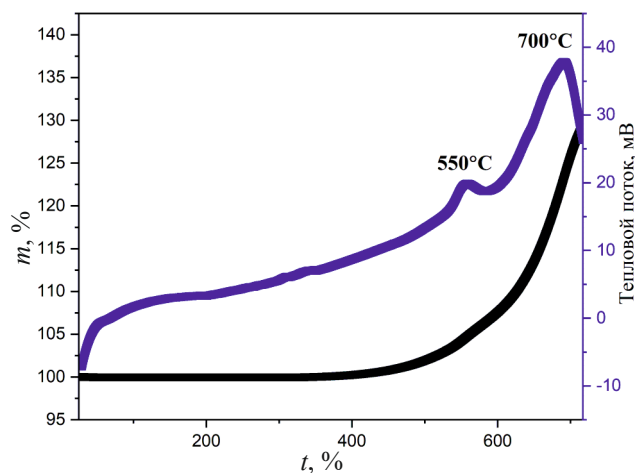
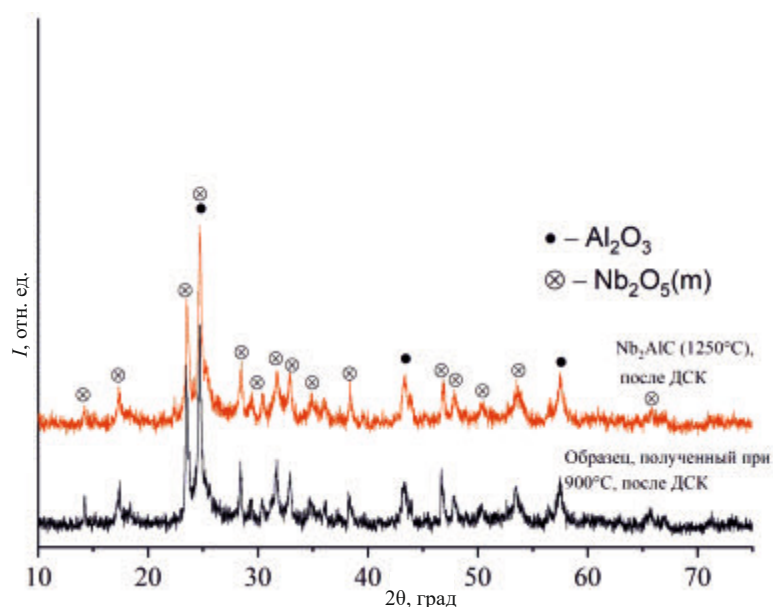


Рис. 9. Кривые ДСК (синяя) и ТГА (черная) образца Nb<sub>2</sub>AlC ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ,  $m(\text{KBr}) : m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) = 1 : 1$ , 1250°C) в токе воздуха.

наблюдается увеличение массы навески. Экзотермический эффект в сумме со стремительным увеличением массы образца на ~28% позволяет сделать вывод о том, что происходит окисление образца, как можно предположить, до оксидов ниобия, алюминия и углерода, что подтверждается данными РФА (рис. 10). При нагреве в токе воздуха до температуры 700°C продукты синтеза при 900 и 1250°C подвергаются полному окислению: рентгенограммы обоих образцов содержат исключительно рефлексы, характерные для оксидов Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 10.** Рентгенограммы полученных образцов ( $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ; 900°C (черная), 1250°C (красная)), образовавшихся в результате их окисления в процессе ДСК-ТГА до температур 700°C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках выполненной работы изучены возможности синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в расплаве солей (с добавкой в этом качестве  $\text{KBr}$ ) в условиях варьирования температуры синтеза и мольного соотношения исходных реагентов (порошков  $\text{Nb}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{C}$ ), исследовано также влияние введения повышенного количества соли  $\text{KBr}$ . Показано, что условия синтеза значительно влияют на фазовый состав образующихся продуктов. Методом РФА установлено, что при низких температурах синтеза (900–1100°C) МАХ-фаза  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  в продуктах не наблюдается, а формируются промежуточные продукты ее синтеза ( $\text{NbC}$ ,  $\text{Nb}_2\text{Al}$  и  $\text{NbAl}_3$ ). При температуре синтеза 900°C отмечено преимущественное содержание исходного металлического ниобия. Данные РЭМ и EDX-картирования подтверждают образование МАХ-фазы при температурах 1200–1250°C. С помощью совмещенного ДСК–ТГА-анализатора изучено термическое поведение продуктов синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$ , полученных при температурах 900 и 1250°C.

Выполненные эксперименты позволили определить оптимальные условия синтеза МАХ-фазы  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  (с фиксацией времени выдержки в течение 5 ч и используемой атмосферы аргона), при которых содержание целевого продукта максимально (70.6%):

- мольное соотношение исходных компонентов  $n(\text{Nb}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$ ;
- соотношение  $m(\text{Nb} + \text{Al} + \text{C}) : m(\text{KBr}) = 1 : 1$ ;
- температура синтеза 1250°C.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Изучение микроструктуры и фазового состава образцов выполнено с применением оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xue Y., Wang C., Zeng Q. et al. // Tribology International. 2023. V. 178. P. 108009. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.108009>



2. Magnus C. // *Wear*. 2023. V. 516–517. P. 204588.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2022.204588>
3. Wang S., Ma J., Zhu S. et al. // *Mater. Des.* 2015. V. 67. P. 188.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.11.043>
4. Gupta S., Filimonov D., Palanisamy T. et al. // *Wear*. 2008. V. 265. № 3–4. P. 560.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.11.018>
5. Gupta S., Barsoum M.W. // *Wear*. 2011. V. 271. № 9–10. P. 1878.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.043>
6. Podhurska V.Y., Kuprin O.S., Chepil R.V. et al. // *Mater. Sci.* 2023. V. 59. № 1. P. 10.  
<https://doi.org/10.1007/s11003-023-00737-8>
7. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 5. P. 705.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
8. Hettinger J.D., Lofland S.E., Finkel P. et al. // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. № 11. P. 115120.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115120>
9. Lofland S.E., Hettinger J.D., Harrell K. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. № 4. P. 508.  
<https://doi.org/10.1063/1.1641177>
10. Salama I., El-Raghy T., Barsoum M. // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 347. № 1–2. P. 271.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00756-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00756-9)
11. Zhang W., Travitzky N., Hu C. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 10. P. 2396.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03187.x>
12. Yeh C.L., Kuo C.W. // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 496. № 1–2. P. 566.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.113>
13. Bortolozzo A.D., Sant'Anna O.H., da Luz M.S. et al. // *Solid State Commun.* 2006. V. 139. № 2. P. 57.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.05.006>
14. Bortolozzo A.D., Sant'Anna O.H., dos Santos C.A.M. et al. // *Solid State Commun.* 2007. V. 144. № 10–11. P. 419.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.028>
15. Bortolozzo A.D., Fisk Z., Sant'Anna O.H. et al. // *Physica C: Superconductivity*. 2009. V. 469. № 7–8. P. 256.  
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.02.005>
16. Medkour Y., Bouhemadou A., Roumili A. // *Solid State Commun.* 2008. V. 148. № 9–10. P. 459.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.09.006>
17. Bouhemadou A., Khenata R. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. № 4.  
<https://doi.org/10.1063/1.2773634>
18. Chen J.X., Zhou Y.C. // *Scripta Mater.* 2004. V. 50. № 6. P. 897.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.12.002>
19. Schuster J.C., Nowotny H. // *Int. J. Mater. Res.* 1980. V. 71. № 6. P. 341.  
<https://doi.org/10.1515/ijmr-1980-710601>
20. Miloserdov P.A., Gorshkov V.A., Kovalev I.D. et al. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 2. P. 2689.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.198>
21. Scabarozi T.H., Roche J., Rosenfeld A. et al. // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. № 9. P. 2920.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.12.047>
22. Shang L., to Baben M., Pradeep K.G. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 1. P. 35.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.005>
23. Li Y., Qian Y., Zhao G. et al. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 8. P. 6622.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.033>
24. Wilhelmsson O., Rasander M., Carlsson M. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. № 10. P. 1611.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600724>
25. Eklund P., Beckers M., Jansson U. et al. // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. № 8. P. 1851.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.184>
26. Hopfeld M., Grieseler R., Vogel A. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 257. P. 286.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.034>
27. Zhou W., Li K., Zhu J. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2018. V. 120. P. 218.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.029>
28. Zhou W.B., Mei B.C., Zhu J.Q. // *Mater. Lett.* 2005. V. 59. № 12. P. 1547.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.019>
29. Zhou W., Mei B., Zhu J. // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. № 7. P. 1399.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.04.018>
30. Hu C., Sakka Y., Tanaka H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 487. № 1–2. P. 675.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.036>
31. Shein I.R., Ivanovskii A.L. // *Phys. B: Condens. Matter*. 2013. V. 410. P. 42.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.10.036>
32. Tan L., Yang S. // *JOM*. 2013. V. 65. № 2. P. 326.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-012-0548-1>
33. Hu Y., Yang X., Li L. et al. // *Optik*. 2022. V. 256. P. 168743.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.168743>
34. Hu Y., Yang W., Qi T. et al. // *Optics Laser Technol.* 2023. V. 161. P. 109116.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109116>
35. Stumpf M., Fey T., Kakimoto K. et al. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 16. P. 19352.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.164>
36. Boatemaa L., Bosch M., Farle A. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 12. P. 5684.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15793>
37. Ma J., Li F., Cheng J. et al. // *Tribology Lett.* 2013. V. 50. № 3. P. 323.  
<https://doi.org/10.1007/s11249-013-0126-x>
38. Shi X., Wang M., Xu Z. et al. // *Mater. Des.* 2013. V. 45. P. 365.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.069>
39. Stumpf M., Kollner D., Biggemann J. et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 21. № 6.  
<https://doi.org/10.1002/adem.201900048>

40. Hadi M.A., Christopoulos S.-R.G., Chroneos A. et al. // Mater. Today Commun. 2020. V. 25. P. 101499. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101499>
41. Saad Essaoud S., Jbara A.S. // Indian J. Phys. 2023. V. 97. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.1007/s12648-022-02386-0>
42. Badie S., Dash A., Sohn Y.J. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1669. <https://doi.org/10.1111/jace.17582>
43. Zhang Z., Zhou Y., Wu S. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 22. P. 36942. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.025>
44. Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. <https://doi.org/10.1134/S0036023624600850>
45. Zhang H., Hu T., Wang X. et al. // Scientific Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 14192. <https://doi.org/10.1038/srep14192>
46. Fujii R., Gotoh Y., Liao M.Y. et al. // Vacuum. 2006. V. 80. № 7. P. 832. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.11.030>
47. Mansfeldova V., Zlamalova M., Tarabkova H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 3. P. 1902. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10519>
48. Tippey K.E., Afanador R., Doleans M. et al. // J. Phys.: Conference Series 2018. V. 1067. P. 082010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1067/8/082010>

## SYNTHESIS OF Nb<sub>2</sub>AlC MAX-PHASE IN KBr PROTECTIVE MELT

I. A. Nagornov<sup>a, \*</sup>, K. A. Barsukovsky<sup>a, b</sup>, V. M. Sapronova<sup>a, b</sup>, Ph. Y. Gorobtsov<sup>a</sup>,  
A. S. Mokrushin<sup>a</sup>, N. P. Simonenko<sup>a</sup>, E. P. Simonenko<sup>a</sup>, N. T. Kuznetsov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup>Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

\*e-mail: [il.nagornov.chem@gmail.com](mailto:il.nagornov.chem@gmail.com)

The possibility of synthesis of Nb<sub>2</sub>AlC MAX-phase composition at varying temperature (900–1250°C) and molar ratio of initial reagents (powders of niobium, aluminum, carbon, as well as KBr salt, which performed a protective function in obtaining the target compound) was studied. By XRD it was found that at low synthesis temperatures (900–1100°C) only intermediate products are obtained, and at the synthesis temperature of 900°C metallic niobium is also present. SEM and EDX-mapping data confirm the formation of MAX-phase at higher synthesis temperatures of 1200 and 1250°C. The effectiveness of decreasing the content of carbon in the initial mixture and increasing the aluminum content is shown. The thermal behavior in air current of the products obtained at temperatures of 900 and 1250°C was studied.

**Keywords:** MAX phase, Nb<sub>2</sub>AlC, NbC, synthesis in molten salt