

Научная статья

УДК 541.35

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.017

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МАХ-ФАЗ Ti_xAl_{1-x} МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

**Михаил Сергеевич Гурин¹, Дмитрий Сергеевич Штарев², Александр Вячеславович Сюй³,
Глеб Игоревич Целиков⁴, Олег Олегович Шичалин⁵, Виктор Владимирович Криштоп⁶**

^{1–3,5}Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

^{3,4}Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),
г. Долгопрудный, Россия

⁶Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия

¹mikhailshakur2@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-2485-4858>

²shtarev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1274-0183>

³alsyuy271@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-2373-8812>

⁵oleg_shich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2441-6209>

⁶krishtop@list.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8871-8751>

Аннотация

Приведены результаты синтеза МАХ-фаз Ti_xAl_{1-x} методом искрового плазменного спекания. Показано, что чистота синтезированного состава зависит от режима искрового плазменного спекания. Достигнута чистота МАХ-фазы 84 %. Материал охарактеризован методом РФА. Определены оптимальные условия синтеза МАХ-фазы 211.

Ключевые слова:

искровое плазменное спекание, МАХ-фаза, синтез, структура

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 22-19-00094.

Для цитирования:

Особенности синтеза МАХ-фаз Ti_xAl_{1-x} методом искрового плазменного спекания / М. С. Гурин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 97–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.017.

Original article

FEATURES OF THE SYNTHESIS OF MAX-PHASES Ti_xAl_{1-x} BY SPARK PLASMA SINTERING

**Mikhail S. Gurin¹, Dmitry S. Shtarev², Alexander V. Syuy³, Gleb I. Tselikov⁴, Oleg O. Shichalin⁵,
Victor V. Krishtop⁶**

^{1–3,5}Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

^{3,4}Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia

⁶Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

¹mikhailshakur2@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-2485-4858>

²shtarev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1274-0183>

³alsyuy271@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-2373-8812>

⁵oleg_shich@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2441-6209>

⁶krishtop@list.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8871-8751>

Abstract

The results of the synthesis of MAX-phases Ti_xAl_{1-x} by the method of spark plasma sintering are presented. It is shown that the purity of the synthesized composition depends on the regime of spark plasma sintering. The purity of the MAX phase was 84 %. The material was characterized by XRD. The optimal conditions for the synthesis of the MAX phase 211 were determined.

Keywords:

spark plasma sintering, MAX-phase, synthesis, structure

Acknowledgments:

The paper was prepared by the Russian Science Foundation, agreement No. 22-19-00094.

For citation:

Features of the synthesis of MAX-phases Ti_xAlC_{1-x} by spark plasma sintering / M. S. Gurin [et. al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 97–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.017.

Введение

Синтез МАХ-фаз производится несколькими методами [1–5], например, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза экструзии получается синтезировать МАХ-фазу $64,2Ti + 27,1Al + 8,7C$ с содержанием карбида титана на уровне 6–8 % [1]. В работе [2] получены порошки Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 из элементарных порошков с использованием расплавленной соли в соотношении: Ti_3AlC_2 — 61 %, Ti_2AlC — 21 %, TiC — 18 %.

В работе [3] показано что методом искрового плазменного спекания получена МАХ-фаза $TiAlN$ с чистотой 98 %. В работах [4, 5] представлены результаты синтеза МАХ-фаз методом спекания без давления с достижением чистоты до 87,9%.

Целью данной работы являлось выявить особенности синтеза МАХ-фаз Ti_xAlC_{1-x} методом искрового плазменного спекания. Подобрать оптимальные режимы синтеза для получения наиболее чистого состава МАХ-фаз.

Результаты исследований

Масса прекурсоров
для подготовки смеси Ti_3AlC_2

Исходные реагенты	Сухой помол <i>m</i> , г	Мокрый помол <i>m</i> , г
Ti	4,3045	4,3045
TiC	3,8461	3,8461
Al ₄ C ₃	1,8494	1,8494

Методом искрового плазменного спекания (ИПС) синтезированы образцы МАХ-фаз Ti_3AlC_2 при использовании прекурсоров: Ti, TiC, Al_4C_3 . Для приготовления смеси прекурсоры взяли в стехиометрических соотношениях. Первый синтез произвели методом сухого смешения, второй — в среде ацетона. Массовые соотношения представлены в таблице.

Приготовление смеси производили механохимическим перемешиванием в шаровой мельнице. Скорость — 300 об/мин, время цикла — 20 мин смешения, 10 мин перерыв. Время помола — 10 ч для сухого смешения, общее время — 15 ч. Для мокрого помола время увеличено до 15 ч, общее время — 22,5 ч. Соотношение массы навески к массе шаров 1 к 10.

Синтез МАХ-фазы Ti_3AlC_2 проводили методом ИПС, путем консолидации порошков на установке SPS-515S фирмы “Dr. Sinter·LABTM” (Япония), согласно общему подходу: 3 г порошка помещали в графитовую пресс-форму (рабочий диаметр — 15 мм), подпрессовывали (давление — 20,7 МПа), далее заготовку помещали в вакуумную камеру (10^{-5} атм), затем спекали при температуре 1200–1400 °С — для сухого помола и 1400 °С — для мокрого. Разогрев спекаемого материала осуществляли униполярным низковольтным импульсным током в режиме on/off, с периодичностью 12 импульсов / 2 паузы, то есть длительность пакета импульсов составляла 39,6 мс и пауза 6,6 мс. Температуру ИПС процесса контролировали с помощью оптического пирометра (нижний предел определения — 650 °С), сфокусированного на отверстие, расположенного на середине плоскости внешней стенке пресс-формы глубиной 5,5 мм. Для предотвращения припекания консолидируемого порошка к пресс-форме и плунжерам, а также для беспрепятственного извлечения полученного образца использовали графитовую фольгу толщиной 200 мкм. Пресс-форму оборачивали в теплоизолирующую ткань для снижения потерь тепла при разогреве. Геометрические размеры полученных образцов матриц цилиндрического типа: диаметр — 15, высота — 4–10 мм (в зависимости от типа пресс-формы и режимов спекания).

Скорость разогрева регулировали стадиями: 300 °С/мин в диапазоне температур от 0 до 650 °С, затем от 650 °С и выше (рабочая область пирометра) — 50 °С/мин. Образец выдерживали при максимальной температуре 10 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин.

Рентгеноструктурный анализ показал, что ключевой фазы в образцах содержалось ~40 %, большую часть составил непрореагировавший карбид титана. Изменение температуры спекания мало влияет на итоговое соотношение компонентов.

Предположение, что карбид алюминия частично разлагается на воздухе, при этом нарушается стехиометрия реакции, таким образом, получается меньший выход целевой фазы, было опровергнуто путем синтеза в безвоздушной среде (ацетоне). Результат получился схожим с сухим помолом. При увеличении температуры до 1400 °C наблюдали вытекание образцов из графитовых форм в печи, следовательно, последующее повышение температуры невозможно. Сделан вывод, что внутренней энергии вещества недостаточно для образования 312 структуры.

Следующим этапом выполнялся синтез структуры 211 (Ti_2AlC). Прекурсоры и рабочие условия синтеза оставили идентичными предыдущим экспериментам. Рабочую температуру приняли, равной 1300 °C.

Анализ образцов провели методом РФА, на полученных дифрактограммах (рис. 1 и 2) обнаружено, что фаза 211 в избытке.

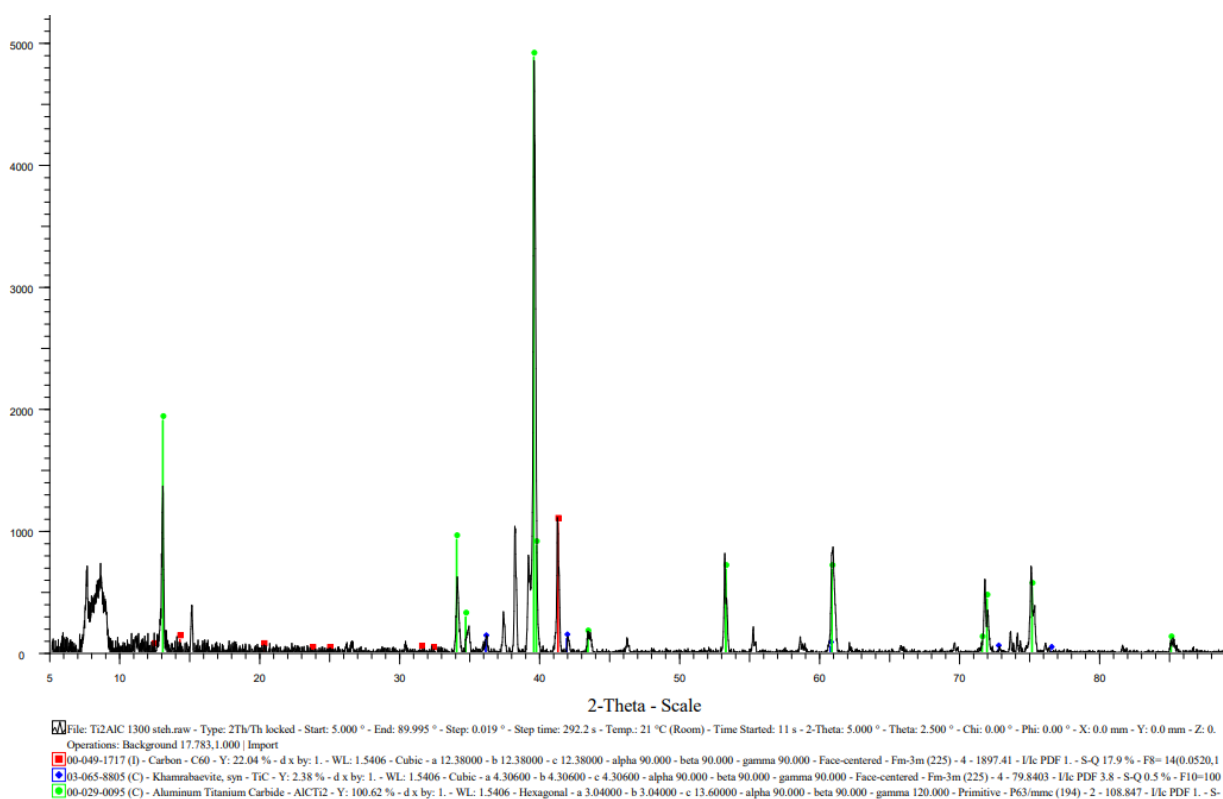


Рис. 1. Дифрактограмма образца Ti_2AlC в стехиометрических соотношениях

Оценочный прогноз в массовых долях: карбид титана ~5 %, Ti_2AlC ~80 %, неопределенной ~15 %. Кристаллических фаз: карбидов алюминия, его оксидов, нитридов и гидроксидов — не обнаружено (исходя из карточек PDF-2 2006 г.). У образца с избытком карбида алюминия массовая доля «неопознанной фазы» меньше, что выражается в снижении ее рефлексов относительно рефлексов Ti_2AlC . На рис. 3 представлено наложение двух дифрактограмм друг на друга, где черным цветом отрисована дифрактограмма со стехиометричным замесом, а фиолетовым — с избытком карбида алюминия.

Как и на прошлых дифрактограммах, при уточнении методом Ритвельда, не хватает интенсивности на первом рефлексе, отвечающем за плоскость 0 0 2, на которой находятся одни атомы углерода. Имеется вероятность того, что данное соединение имеет немного другую структуру, пространственную группу, где имеется дополнительный атом металла на этой плоскости.

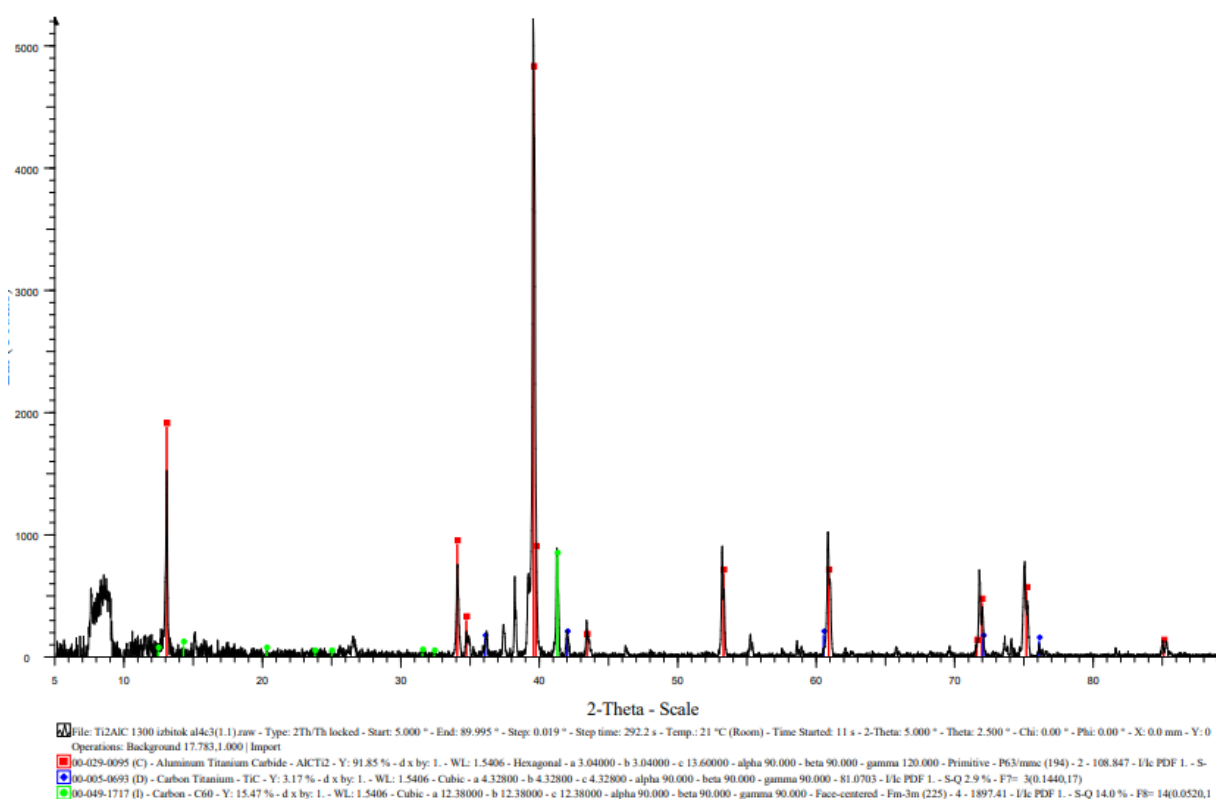


Рис. 2. Дифрактограмма образца Ti_2AlC с избытком карбида алюминия

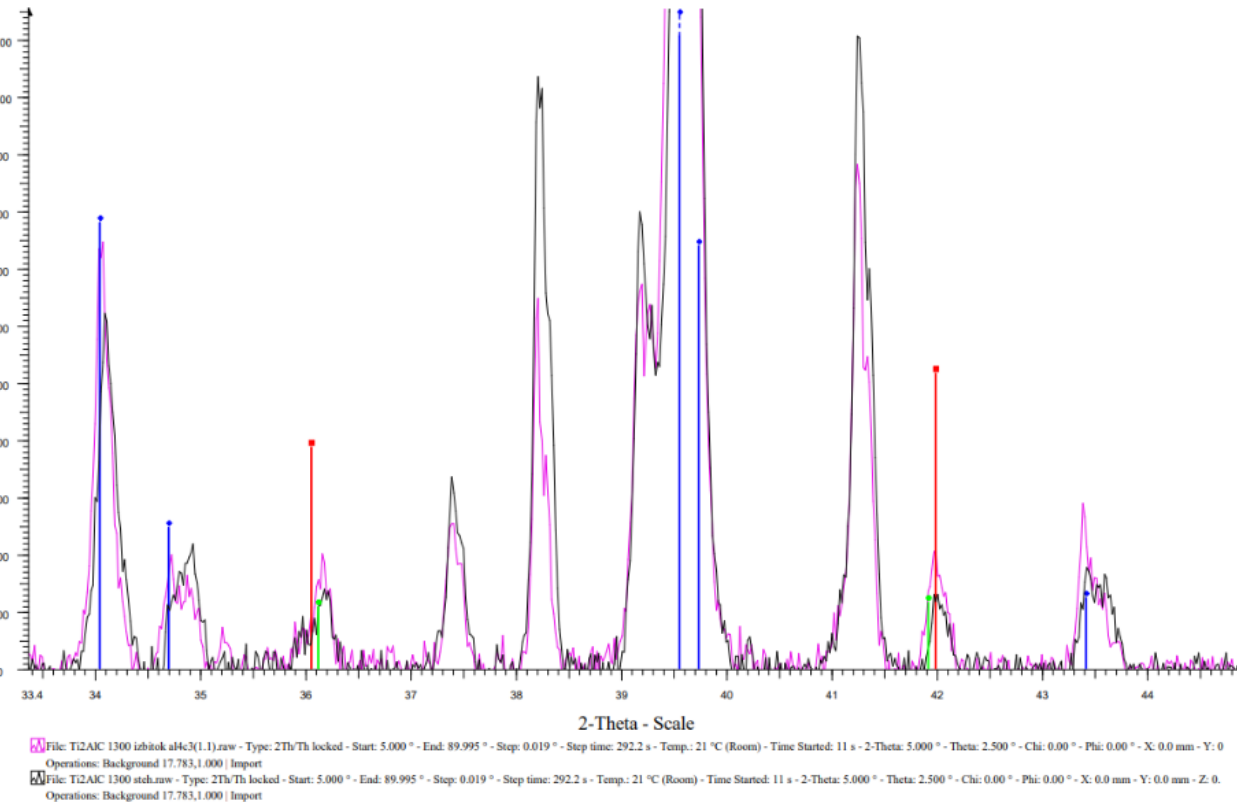


Рис. 3. Сравнение стехиометрического соотношения с избытком карбида алюминия

Выводы

Определены оптимальные условия синтеза МАХ-фазы Ti_2AlC методом искрового плазменного спекания. Чистота синтезированного материала достигает 84 %. Для увеличения чистоты МАХ-фазы необходимо увеличивать исходное количество алюминия в исходной смеси.

Список источников

1. Бажин П. М., Стельмах Л. С., Столин А. М. Влияние степени деформации на формирование МАХ-фазы в материалах на основе Ti-Al-C при СВС-экструзии // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, № 3. С. 330–335.
2. Molten salt synthesis of MAX phases in the Ti-Al-C system / T. Galvin [et al.] // J. European Ceramic Society. 2023. No. 38 (14). P. 4585–4589.
3. Synthesis and Characterization of a Nearly Single Bulk Ti_2AlN MAX Phase Obtained from Ti/AlN Powder Mixture through Spark Plasma Sintering / C. Salvo [et al.] // Materials. 2021. No. 14. P. 2217.
4. Synthesis of MAX Phases in the Zr-Ti-Al-C System / B. Tunca [et al.] // Inorg. Chem. 2017. No. 56. P. 3489–3498.
5. Synthesis of new M-layer solid-solution 312 MAX phases ($Ta_{1-x}Ti_x$) $_3AlC_2$ ($x = 0, 0.4, 0.62, 0.75, 0.91$ or 0.95), and their corresponding MXenes / T. P. Rigby Maxwell [et al.] // RSC Adv. 2021. No. 11. P. 3110.

References

1. Bazhin P. M., Stelmakh L. S., Stolin A. M. Vliyanie stepeni deformacii na formirovanie MAH-fazy v materialah na osnove Ti-Al-C pri SVS-ekstruzii [Influence of the degree of deformation on the formation of the MAX phase in materials based on Ti-Al-C during SHS extrusion]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2019, Vol. 55, No. 3, pp. 330–335. (In Russ.).
2. Galvin T., Hyatt N. C., Rainforth W. M., Reaney I. M., Shepherd D. Molten salt synthesis of MAX phases in the Ti-Al-C system. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, No. 38 (14), pp. 4585–4589.
3. Salvo C., Chicardi E., Poyato R., García-Garrido C., Jiménez J. A., López-Pernía C., Tobosque P., Mangalaraja R. V. Synthesis and Characterization of a Nearly Single Bulk Ti_2AlN MAX Phase Obtained from Ti/AlN Powder Mixture through Spark Plasma Sintering. *Materials*, 2021, No. 14, pp. 2217.
4. Tunca B., Lapauw T., Karakulina O. M., Batuk M., Cabioc'h T., Hadermann, Delville R., Lambrinou K., Vleugels J. Synthesis of MAX Phases in the Zr-Ti-Al-C System. *Inorganic Chemistry*, 2017, No. 56, pp. 3489–3498.
5. Rigby Maxwell T. P., Natu V., Sokol M., Kelly D. J., Hopkinson D. G., Zou Y., Bird J. R. T., Evitts L. J., Smith M., Race C. P., Frankel P., Haigh S. J., Barsoum M. W. Synthesis of new M-layer solid-solution 312 MAX phases ($Ta_{1-x}Ti_x$) $_3AlC_2$ ($x = 0, 0.4, 0.62, 0.75, 0.91$ or 0.95), and their corresponding MXenes. *RSC Advances*, 2021, No. 11, pp. 3110.

Информация об авторах

М. С. Гури́н — аспирант;

Д. С. Шта́рев — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

А. В. Сюй — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

О. О. Шичали́н — кандидат химических наук, заведующий лабораторией;

Г. И. Целико́в — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

В. В. Кришто́п — доктор физико-математических наук, профессор.

Information about the authors

M. S. Gurin — Graduate Student;

D. S. Shtarev — Dr. Sc. (Physics), Leading Researcher;

A. V. Syuy — PhD (Physics), Leading Researcher;

O. O. Shichalin — PhD (Chemistry), Head of laboratory;

G. I. Tselikov — PhD (Physics), Leading Researcher;

V. V. Krishtop — Dr. Sc. (Physics), Professor.

Статья поступила в редакцию 18.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was submitted 18.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.