

УДК 621.762.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-25-33

Синтез МАХ-фазы Ti_2AlN реакционным спеканием в вакууме

© 2022 г. А.В. Линде, А.А. Кондаков, И.А. Студеникин, Н.А. Кондакова, В.В. Грачев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН),
г. Черноголовка, Россия

Статья поступила в редакцию 10.02.2022 г., доработана 01.06.2022 г., подписана в печать 06.06.2022 г.

Аннотация: Проведены исследования процесса синтеза МАХ-фазы Ti_2AlN спеканием в вакууме различных смесей порошков в зависимости от фазового состава исходных реагентов и режимов их термической обработки в вакуумной электропечи. На примере смеси порошков титана и нитрида алюминия в мольном соотношении $Ti : AlN = 2 : 1$ (состав 1) прослежена последовательность изменения фазового состава смеси при увеличении температуры изотермической выдержки длительностью 60 мин при $t = 1100\div1500$ °С с шагом 100 °С и определено значение температуры 1400 °С, при которой в продуктах спекания достигается максимальное значение содержания МАХ-фазы Ti_2AlN – 94 мас.%. При этой температуре изотермической выдержки для исходной смеси $TiAl : TiN = 1 : 1$ (состав 2) содержание МАХ-фазы составило 93 мас.%. Наилучший результат по синтезу МАХ-фазы (100 мас.% Ti_2AlN) был получен для смеси $Ti : Al : TiN = 1 : 1 : 1$ (состав 3). На примере смеси данного состава массой 500 г при определенном режиме термовакuumной обработки экспериментально показана принципиальная возможность масштабирования процесса получения однофазного продукта состава Ti_2AlN спеканием в вакууме. Эксперименты проводились с двумя типами образцов: с закрытой и открытой боковой поверхностью. К образцам с закрытой боковой поверхностью относились образцы в кварцевых трубках, заполненных исходной смесью порошков с насыпной плотностью, и образец массой 500 г, помещенный в молибденовый тигель с крышкой. Образцы с открытой боковой поверхностью – это цилиндрические таблетки, спрессованные из исходной порошковой смеси. Было показано, что закрытие боковой поверхности образца из смеси $Ti : Al : TiN$ (состав 3) блокирует выход паров алюминия из порового пространства образца при нагреве, благодаря чему образуется только Ti_2AlN .

Ключевые слова: МАХ-фаза, спекание, фазовые превращения, рентгенофазовый анализ.

Линде А.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. науч.-иссл. лаборатории «Макрокинетики процессов СВС в реакторах» ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, ул. Академика Осипяна, 8).
E-mail: alex-linde@mail.ru.

Кондаков А.А. – науч. сотр. науч.-иссл. лаборатории «Макрокинетики процессов СВС в реакторах» ИСМАН.
E-mail: kondakov_aleks@list.ru.

Студеникин И.А. – науч. сотр. науч.-иссл. лаборатории «Макрокинетики процессов СВС в реакторах» ИСМАН.
E-mail: stivan@bk.ru.

Кондакова Н.А. – мл. науч. сотр. науч.-иссл. лаборатории «Макрокинетики процессов СВС в реакторах» ИСМАН.
E-mail: natik1985@bk.ru.

Грачев В.В. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., зав. науч.-иссл. лабораторией «Макрокинетики процессов СВС в реакторах» ИСМАН. E-mail: grachev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Линде А.В., Кондаков А.А., Студеникин И.А., Кондакова Н.А., Грачев В.В. Синтез МАХ-фазы Ti_2AlN реакционным спеканием в вакууме. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 4. С. 25–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-25-33.

MAX phase Ti_2AlN synthesis by reactive sintering in vacuum

A.V. Linde, A.A. Kondakov, I.A. Studenikin, N.A. Kondakova, V.V. Grachev

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN),
Chernogolovka, Russia

Received 10.02.2022, revised 01.06.2022, accepted for publication 06.06.2022

Abstract: The synthesis of MAX phase Ti_2AlN from several mixtures of Ti, Al, TiN, and AlN powders by vacuum sintering of green samples in the form of dense compacts, bulk powder in silica tubes, and plain layer in a closed rectangular molybdenum boat was studied upon variation in charge composition and sintering temperature T_s . The sintering of 2 : 1 Ti–AlN mixture was carried out

at 1100, 1200, 1300, 1400, and 1500 °C with exposure time of 60 min. The largest MAX phase content (94 wt.%) was reached at $T_s = 1400$ °C. The sintering of 1 : 1 TiAl : TiN composition at the same temperature gave 93 wt.% Ti_2AlN . The best result (single-phase Ti_2AlN in a 100-% yield) was achieved upon the sintering of 1 : 1 : 1 Ti–Al–TiN composition at $T_s = 1400$ °C. The scalability of our process was checked by the fabrication of a large (0.5 kg) and uniform cake of single-phase Ti_2AlN . In experiments we used green samples with shielded lateral surface (bulk powder in silica tubes, plain layer in a closed molybdenum boat) and without shield (dense compacts). It has been shown that shielding of Ti–Al–TiN samples restricts the escape of Al vapor from a sintered mixture, thus providing more favorable conditions for the synthesis of single-phase Ti_2AlN . Our process can be readily recommended for practical implementation.

Keywords: MAX phase, sintering, phase transitions, X-ray diffraction.

Linde A.V. – Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of the Laboratory of macrokinetics of SHS-processes in chambers of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow Region, Noginsk district, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: alex-linde@mail.ru.

Kondakov A.A. – researcher of the Laboratory of macrokinetics of SHS-processes in chambers of ISMAN. E-mail: kondakov_aleks@list.ru.

Studenikin I.A. – researcher of the Laboratory of macrokinetics of SHS-processes in chambers of ISMAN. E-mail: stivan@bk.ru.

Kondakova N.A. – junior researcher of the Laboratory of macrokinetics of SHS-processes in chambers of ISMAN. E-mail: natik1985@bk.ru.

Grachev V.V. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher, head of the Laboratory of macrokinetics of SHS-processes in chambers of ISMAN. E-mail: grachev@ism.ac.ru.

For citation: Linde A.V., Kondakov A.A., Studenikin I.A., Kondakova N.A., Grachev V.V. MAX phase Ti_2AlN synthesis by reactive sintering in vacuum. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 4. P. 25–33 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-25-33.

Введение

Соединение Ti_2AlN относится к семейству МАХ-фаз, описываемых общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где М — переходный металл, А — элемент из IIIA и IVA групп, X — углерод или азот, $n = 1\div3$ [1]. В последнее время изучением материалов на основе МАХ-фаз занимается большое количество исследователей, поскольку эти материалы обладают уникальным сочетанием свойств металлов и керамики одновременно и имеют слоистую структуру. Материалы на основе Ti_2AlN также показывают исключительное сочетание свойств: высокий модуль упругости, высокая тепло- и электропроводность, низкая плотность, легкая обрабатываемость и превосходная стойкость к тепловому удару [2–4]. Это предопределяет использование материалов на основе Ti_2AlN в качестве упрочняющих агентов в сплавах, переходных слоев в полупроводниках и т.д. [5–7].

Соединение Ti_2AlN было открыто в 1963 г. Джейчко (Jeitschko) [8]. С тех пор исследователями было предпринято много попыток получить это соединение различными методами.

В 2000 г. Барсоум (Barsoum) и др. [4, 5] получили Ti_2AlN горячим изостатическим прессованием смеси порошков Ti и AlN (параметры процесса были следующими: давление 40 МПа, температура

1400 °C и выдержка в течение 48 ч). Однако им не удалось добиться чистоты конечного продукта, содержание других фаз составляло 10–15 об.%.

Авторы работ [9, 10] синтезировали Ti_2AlN из смеси порошков Ti и AlN (в молярном соотношении 2 : 1) при изотермическом отжиге в течение 2 ч при температуре 1300 °C в среде аргона и давлении 0,3 МПа. При этом доля примеси TiN составила не более 1 мас.%. В ходе исследований было также установлено, что предварительная механическая активация порошков вызывает увеличение содержания вторичной фазы TiN, а синтез в вакууме не приводит к формированию однофазного продукта.

Авторы [11] получили однофазный материал Ti_2AlN горячим прессованием смеси, состоящей из порошков Ti, TiN и Al, в среде аргона при давлении 25 МПа и температуре 1400 °C. При этом характеристики полученного материала были максимально приближены к теоретическим данным — это позволило сделать вывод, что горячее прессование является перспективным способом получения чистого Ti_2AlN вследствие короткой продолжительности процесса, малой прикладываемой нагрузки и высокой чистоты конечного продукта.

В работе [12] Ti_2AlN был получен искровым плазменным спеканием порошков титана (2 мол.) и нитрида алюминия (1 мол.) с выдержкой в течение 5 мин. При этом в конечном продукте при температуре $t = 1400^\circ C$ была получена МАХ-фаза Ti_2AlN с примесью нитрида титана, а при повышении температуры спекания до $1450^\circ C$ Ti_2AlN был получен практически в чистом виде — присутствовали лишь следы нитрида титана. Тем же методом, но уже при $t = 1200^\circ C$ [13] был получен материал, состоящий из одной МАХ-фазы.

Авторы [14] описывают получение Ti_2AlN при микроволновом спекании смеси порошков титана, алюминия и нитрида титана (в приблизительном молярном соотношении 1 : 1,03 : 1) в атмосфере аргона при $t = 1200^\circ C$ в течение 30 мин. При дальнейшем увеличении температуры спекания до $1350^\circ C$ происходило разрушение МАХ-фазы и появление TiN (4 мас.%). Этот способ перспективен вследствие наиболее низкой температуры получения чистой МАХ-фазы и малой продолжительности процесса.

В работе [15] фаза Ti_2AlN была получена тепловым взрывом смеси порошков Ti , Al и TiN при $t = 700^\circ C$ и $\tau = 2$ мин. Однако содержание вторичной фазы TiN составило 4 мас.%. Порошок Ti_2AlN в работе [16] был синтезирован микроволновым спеканием при температуре $1250^\circ C$ из смеси порошков TiH_2 , Al и TiN с молярным соотношением 1 : 1,15 : 1. Образец с наибольшим содержанием МАХ-фазы состоял из 96,68 мас.% Ti_2AlN и 3,32 мас.% Ti_4AlN_3 .

Электроискровым спеканием в вакууме при $t = 1200^\circ C$ [17] из смеси исходных порошков Ti и AlN были получены прессованные таблетки диаметром 15 мм с содержанием Ti_2AlN около 98 мас.%. Ti_2AlN с примесью $TiAl$ был получен двухстадийным отжигом в атмосфере аргона [18] с температурами выдержки $600^\circ C$ ($\tau = 1$ ч) и $1100^\circ C$ ($\tau = 3$ ч) из механоактивированных порошков Ti , Al и AlN , смешанных в молярном соотношении 2 : 0,8 : 1 и спрессованных в таблетки диаметром 13 мм. В работе [19] Ti_2AlN (таблетки диаметром 20 мм) был получен электроискровым спеканием из смеси порошков Ti , Al и TiN с молярным соотношением 1 : 1,02 : 1.

Проведенный анализ литературных данных показывает, что практически все вышеперечисленные методы требуют дорогостоящего оборудования, при этом позволяют получать лишь незначительное количество вещества с содержанием

чистой МАХ-фазы, и зачастую в конечных продуктах присутствуют примесные фазы.

В данной работе исследовался процесс синтеза МАХ-фазы Ti_2AlN спеканием в вакууме различных смесей порошков в зависимости от фазового состава исходных реагентов и режимов их термической обработки в вакуумной электропечи. При этом конечной целью являлось определение оптимальных условий получения таким относительно простым способом однофазного продукта Ti_2AlN , а также возможности получения значительных партий продукта массой до 0,5 кг.

Предварительные результаты по данному исследованию были ранее опубликованы в краткой форме [20] — был представлен фазовый состав продуктов для образцов в кварцевых трубках, заполненных исходной смесью порошков с насыпной плотностью.

В настоящей статье более детально описана экспериментальная процедура с приведением точных параметров образцов и сравнением фазового состава образцов в кварцевых трубках и образцов с открытой боковой поверхностью в виде цилиндрических таблеток, спрессованных из исходной порошковой смеси. Выявлена причина различия фазового состава сравниваемых образцов и установлено, почему при одном и том же составе и одинаковых условиях нагрева в одном случае (образцы с закрытой боковой поверхностью) удается получить 100 % Ti_2AlN , а в другом (спрессованные образцы с открытой боковой поверхностью) — содержание МАХ-фазы не достигает 100 %. Проведен подробный анализ последовательности фазообразования при нагреве для образцов с открытой и закрытой боковой поверхностью, что ранее не исследовалось.

Экспериментальная часть

Исходные смеси реагентов готовили из порошков AlN [21] и TiN [22], полученных методом СВС в ИСМАН, а также порошков Al (марки АСД-1), Ti (ПТС-1) и $TiAl$ (ПТ65Ю35).

Дисперсность исходных компонентов представлена в таблице.

Из расчета получения однофазного продукта Ti_2AlN были приготовлены три смеси: $Ti : AlN = 2 : 1$ (состав 1); $TiAl : TiN = 1 : 1$ (состав 2) и $Ti : Al : TiN = 1 : 1 : 1$ (состав 3). Исходные порошки смешивали в планетарной мельнице (соотношение масс шихты и шаров — 2 : 1) в течение 30 мин. Из

Дисперсность исходных порошков

Dispersity of initial powders

Реагент	Марка	Дисперсность d_{50} , мкм
Ti	ПТС-1	60,5
Al	АСД-1	16,3
AlN	СВС ИСМАН	2,05
TiN	СВС ИСМАН	29,7
TiAl	ПТ65Ю35	23,3

составов 1, 2 и 3 массой 15 г прессовали таблетки диаметром 15 мм с одинаковым усилием прессования 354 МПа, при этом конечная высота таблеток составила соответственно 32,5; 29,2 и 28,7 мм (пористость 36, 34 и 32 % соответственно).

С целью исключения стадии прессования таблеток были проведены эксперименты с образцами в кварцевых трубках. Для сопоставления с результатами, полученными на прессованных таблетках, смеси 2 и 3 с той же массой 15 г засыпали в кварцевые трубки с таким же внутренним диаметром 15 мм, как диаметр прессованных таблеток, насыпная пористость образцов составляла 59–61 %. По результатам экспериментов с образцами в кварцевых трубках и для проверки возможности масштабирования процесса образцы состава 3 спекали в прямоугольном молибденовом закрытом контейнере с размерами 88 × 88 × 70 мм с высотой засыпки 35 мм, массой 500 г и насыпной пористостью 57 %.

Спекание проводили в вакуумной электропечи сопротивления СНВЭ-16/16 (ООО «НПП МосЗЭТО», г. Москва) при следующих температурах выдержки, °С: 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500. Во всех экспериментах время выдержки образцов составляло 60 мин при минимальном давлении $7,73 \cdot 10^{-4}$ Па. Поскольку по результатам спекания прессованных таблеток при разных температурах выдержки была определена оптимальная температура 1400 °С, при которой наблюдалось максимальное содержание МАХ-фазы Ti_2AlN в конечном продукте (см. ниже), последующие эксперименты с образцами в кварцевых трубках и в молибденовом контейнере проводили при этой температуре выдержки.

Фазовый состав продуктов спекания исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург). Идентификацию фаз на

дифрактограммах осуществляли с использованием следующих стандартов: Ti (CAS № 5-672), Al (CAS № 4-787), TiN (CAS № 38-1420), AlN (CAS № 25-1133), TiAl (CAS № 5-678), Ti_3Al (CAS № 14-451), Ti_3AlN (PDF № 01-071-4029), Ti_2AlN (PDF № 00-055-0434). Количественное содержание фаз определяли методом корундовых чисел. Микроструктуру изломов спеченных образцов и локальный элементный состав изучали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения «Zeiss Ultra Plus» на базе «Ultra 55» (Carl Zeiss, Германия) с приставкой рентгеновского микроанализа «INCA Energy 350 XT» (Oxford Instruments, Великобритания).

Результаты экспериментов

На рис. 1 показаны дифрактограммы прессованных образцов из смеси 1 (Ti : AlN), из которых видно, что при температурах от 1100 до 1200 °С продукт является многофазным и содержит следующие фазы: Ti_2AlN , TiN, AlN, Ti_3AlN , Ti_3Al .

С повышением температуры до 1200 °С количество МАХ-фазы Ti_2AlN увеличивается с 20 до 52 мас.% (см. рис. 2). При $t = 1300$ °С продукт содержит следующие фазы, мас.%: Ti_2AlN — 83, TiN — 12, AlN — 5. Дальнейший рост температуры до 1400 °С приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из Ti_2AlN (94 мас.%) и TiN (6 мас.%). При достижении $t = 1500$ °С продукт также остается двухфазным, но наблюдаются незначительное снижение содержания МАХ-фазы Ti_2AlN до 91 мас.% и повышение доли нитрида титана до 9 мас.%. Уменьшение количества Ti_2AlN вполне согласуется с данными работы [23], где показано, что при $t > 1550$ °С в условиях динамического вакуума происходит испарение алюминия из МАХ-фазы с образованием нестехиометрического нитрида титана: $Ti_2AlN_{(s)} \rightarrow 2TiN_{0,5} + Al_{(g)}$. Высокотемпературное испарение алюминия при получении МАХ-фазы спеканием также отмечено в работе [24].

Таким образом, для состава 1 ($2Ti + AlN$) максимальное содержание МАХ-фазы Ti_2AlN в 94 мас.% было получено при $t = 1400$ °С, что согласуется с результатами получения Ti_2AlN искровым плазменным спеканием [12], поэтому спекание образцов из смесей 2 и 3 проводили при этой температуре.

После спекания при $t = 1400$ °С прессованного образца из смеси состава 2 ($TiAl : TiN = 1 : 1$)

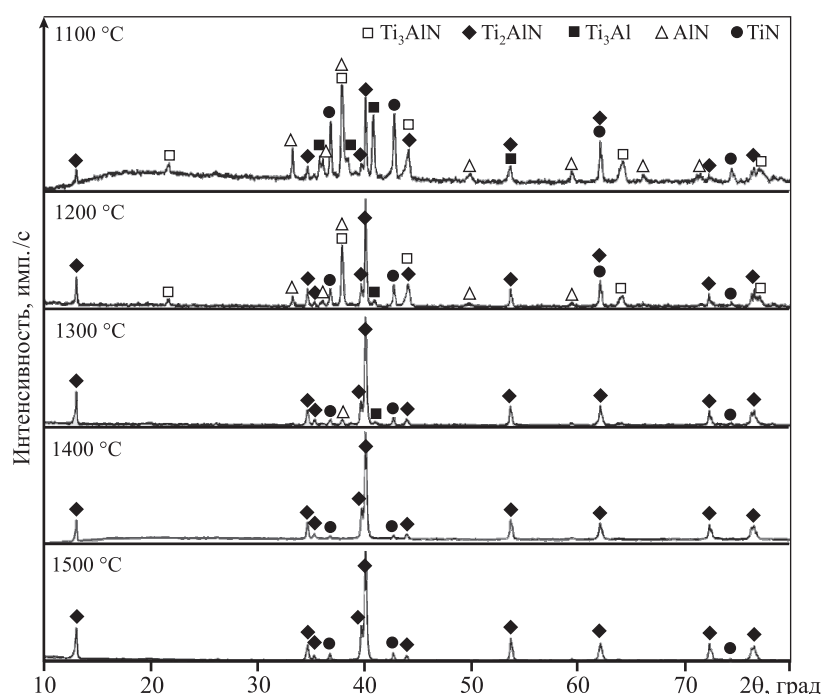


Рис. 1. Дифрактограммы прессованных образцов смеси 1 после спекания при различных температурах

Fig. 1. Mixture 1 pressed samples diffractograms after sintering at different temperatures

получили многофазный продукт (см. рис. 3, а) со следующим содержанием фаз, мас. %: Ti_2AlN — 93; TiN — 4; Ti_3AlN — 2; Ti_3Al — 1.

После спекания прессованного образца из смеси состава 3 ($Ti : Al : TiN = 1 : 1 : 1$) фазовый состав

продукта был следующим, мас. %: Ti_2AlN — 89, TiN — 9, %; Ti_3Al — 2 (см. рис. 4, а).

Для предотвращения выхода паров алюминия из реакционного объема через поверхность прессованных образцов в процессе нагрева и вакуумирования были проведены эксперименты с образцами в кварцевых трубках. После спекания при $t = 1400$ °C образца состава 2 ($TiAl : TiN = 1 : 1$) получили многофазный продукт (см. рис. 3, б) со следующим содержанием фаз, мас. %: Ti_2AlN — 94, TiN — 4, Ti_3Al — 2. После спекания образца состава 3 ($Ti : Al : TiN = 1 : 1 : 1$) был получен монофазный продукт Ti_2AlN — 100 %, о чем свидетельствует дифрактограмма на рис. 4, б. На микрофотографиях, представленных на рис. 5, видно, что образец состава 3 состоит из так называемых наноламинатов с толщиной слоев в несколько десятков нм.

Так как из смеси 3 был получен монофазный продукт Ti_2AlN , то интересно было проследить на этом составе влияние масштабного фактора. Исходную шихту состава 3 массой 500 г засыпали в молибденовый контейнер с размерами $88 \times 88 \times 70$ мм ровным слоем высотой 35 мм. Контейнер накрывали крышкой и помещали в вакуумную печь. Вид спека после извлечения из печи представлен

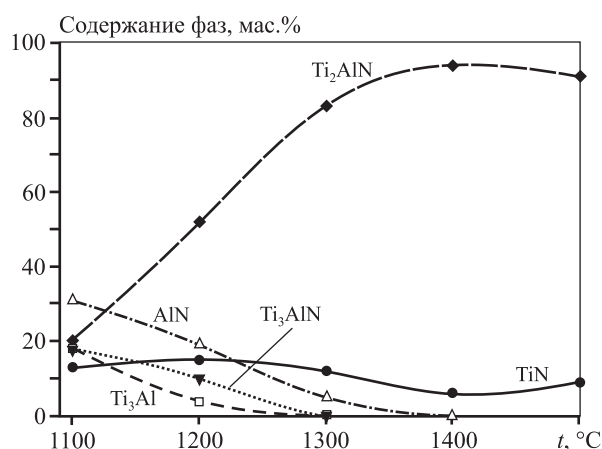


Рис. 2. Содержание фаз при различных температурах спекания прессованных образцов состава 1 ($2Ti + AlN$)

Fig. 2. Phases contents at composition 1 pressed samples various sintering temperatures ($2Ti + AlN$)

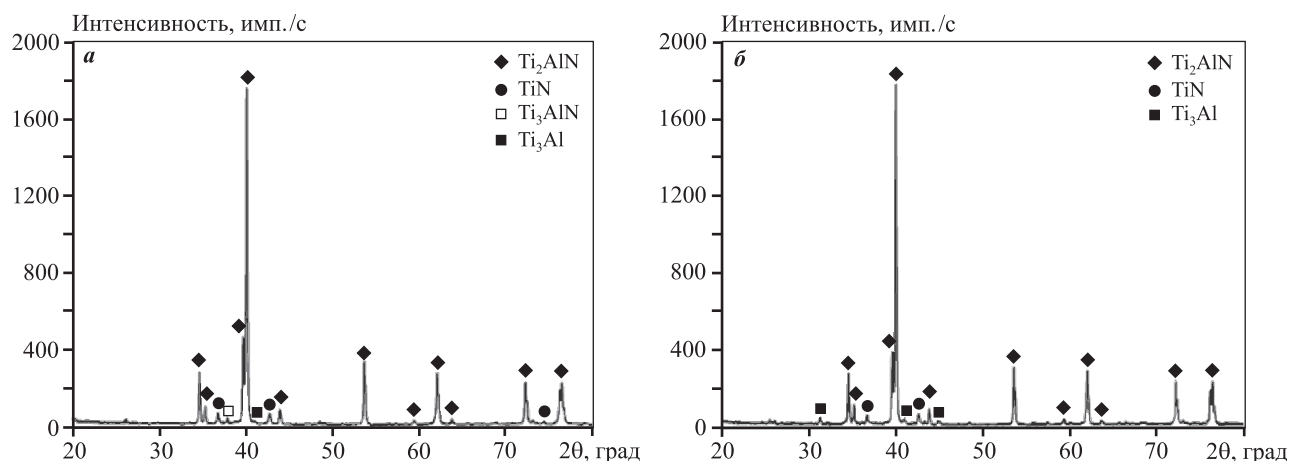


Рис. 3. Дифрактограмма продукта после реакционного спекания прессованного образца (а) и образца в кварцевой трубке (б) состава 2 (TiAl + TiN) при $t = 1400^\circ\text{C}$ в вакууме

Fig. 3. Product diffractogram after composition 2 (TiAl + TiN) pressed sample (a) and the quartz tube sample (b) reactive sintering at 1400°C in a vacuum

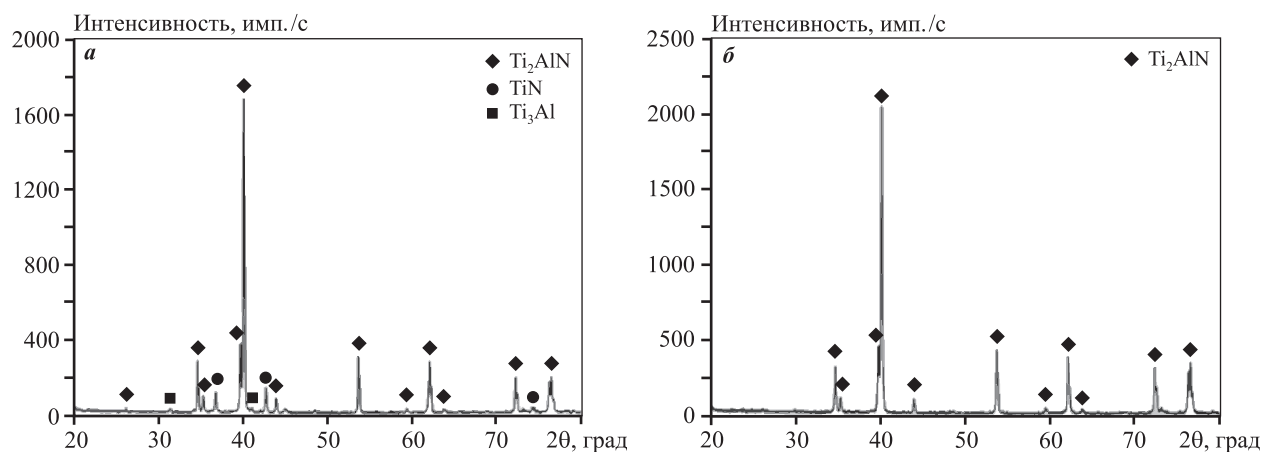


Рис. 4. Дифрактограмма продукта после реакционного спекания прессованного образца (а) и образца в кварцевой трубке (б) состава 3 (Ti + Al + TiN) при $t = 1400^\circ\text{C}$ в вакууме

Fig. 4. Product diffractogram after composition 3 (Ti + Al + TiN) pressed sample (a) and a quartz tube sample (b) reactive sintering at 1400°C in vacuum

на рис. 6. Состав материала спека получился однородным по всему сечению. Дифрактограмма получившегося продукта полностью идентична дифрактограмме на рис. 4, б — 100 % МАХ-фазы Ti_2AlN и отсутствие иных фаз.

На рис. 7, а представлена микрофотография излома полученного спека состава 3, на которой видна слоистая структура, характерная для МАХ-фаз. Данные локального элементного анализа с площади примерно 5 мм^2 (выделенной на рис. 7, б линиями) излома спеченного продукта показали следующее содержание элементов, ат. %: N — 23,56,

Al — 25,68, Ti — 50,76, что хорошо согласуется с элементным составом МАХ-фазы Ti_2AlN .

Обсуждение результатов

Исходя из экспериментальных данных и фазовых диаграмм Ti—N и Al—N предложена следующая последовательность фазообразования при нагреве в динамическом вакууме образца состава 1:

1. Экстраполируя данные [25] по диссоциации нитрида алюминия в область низких давлений, получаем, что при давлении $7,73 \cdot 10^{-4}$ Па темпера-

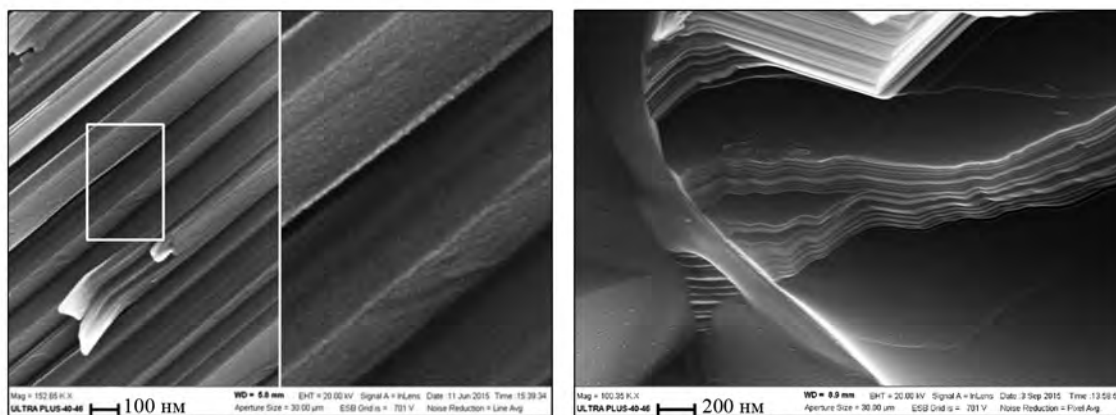


Рис. 5. Микрофотографии образца состава 3 с различным масштабом

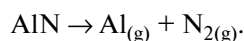
Fig. 5. Composition 3 sample photomicrograms at different scales



Рис. 6. Фотография полученного спека состава 3 массой 500 г

Fig. 6. 500 g in weight after-sintering composition 3 photograph

тура диссоциации будет 913 °С. Поэтому логично предположить, что на начальном этапе процесса происходит диссоциация на поверхности частиц нитрида алюминия:



2. Поток продуктов диссоциации AlN диффундирует в поровом пространстве образца к поверхности частиц титана. Поскольку как алюминий, так и азот имеют значительную растворимость в титане и являются α -стабилизаторами, то образуется твердый раствор $\text{Ti}(\text{Al}_x\text{N}_y)$. При $t = 1100 \div 1200$ °С это будет $\alpha\text{-Ti}(\text{Al}_x\text{N}_y)$, а при повышении температуры до 1300–1500 °С — $\beta\text{-Ti}(\text{Al}_x\text{N}_y)$.

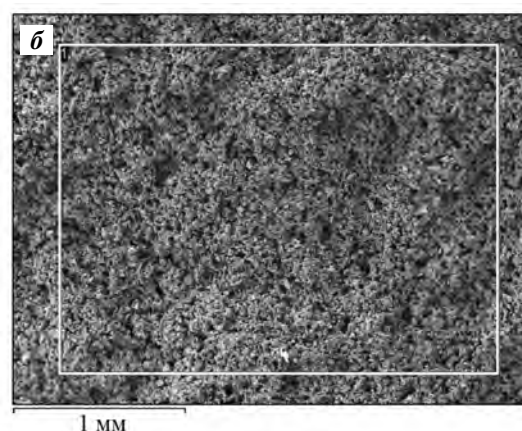
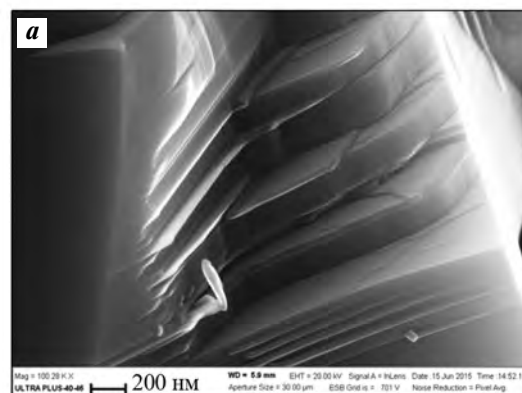


Рис. 7. Микрофотографии излома образца полученного спека состава 3 с различным масштабом

Спектр выделенной области, ат. %: N – 23,56; Al – 25,68; Ti – 50,76

Fig. 7. After-sintering composition 3 sample fracture local microanalysis and microphotographs at different scales
Spectrum, at. %: N – 23,56; Al – 25,68; Ti – 50,76

3. Из твердого раствора $\alpha\text{-Ti(Al}_x\text{N}_y\text{)}$, по мере насыщения его алюминием и азотом, при $t < 1200^\circ\text{C}$ выкристаллизовываются фазы TiN_x , Ti_3Al , тройной нитрид Ti_3AlN и МАХ-фаза — Ti_2AlN .

4. Из твердого раствора $\beta\text{-Ti(Al}_x\text{N}_y\text{)}$ при $t > 1300^\circ\text{C}$ выкристаллизовываются фазы TiN_x и МАХ-фаза — Ti_2AlN .

5. При $t = 1400^\circ\text{C}$ процесс образования Ti_2AlN полностью завершается и содержание МАХ-фазы в образце достигает максимальной величины.

6. При дальнейшем увеличении температуры до 1500°C в условиях динамического вакуума происходит частичный распад МАХ-фазы с образованием фазы нитрида титана и паров алюминия, которые покидают поровое пространство образца в объем печи.

Содержания МАХ-фазы Ti_2AlN в продуктах спекания прессованных образцов из составов 1 и 2 практически не отличаются (соответственно 94 и 93 мас.%), а из состава 3 — заметно ниже (89 мас.%). Можно предположить, что это различие связано с тем, что в исходных составах смесей 1 и 2 алюминий содержится в связанном состоянии в виде соединений (соответственно AlN и TiAl), а в смеси 3 — в свободном состоянии. Учитывая низкую температуру плавления алюминия (660°C), логично предположить, что при подъеме температуры в печи пары алюминия появляются раньше для смеси 3, чем для смесей 1 и 2, и в условиях открытой боковой поверхности образцов при вакуумировании покидают поровое пространство образцов через боковую поверхность в течение более длительного времени. Более низкое содержание МАХ-фазы Ti_2AlN в продуктах спекания прессованных образцов состава 3 объясняется образовавшимся дефицитом алюминия.

Закрытие боковой поверхности образцов состава 2 стенками кварцевой трубки оказало относительно слабое влияние с точки зрения получения МАХ-фазы Ti_2AlN , поскольку ее содержание в обоих образцах (93 % в прессованном и 94 % в кварцевой трубке) практически одинаковое. Общий фазовый состав продуктов также изменился незначительно. Видимо, при протекании реакций при температуре выдержки, близкой к температуре плавления TiAl ($\sim 1450^\circ\text{C}$), массоперенос алюминия в смеси 2 осуществляется преимущественно через жидкую фазу. В отсутствие паров алюминия закрытие боковой поверхности образца не приводит к существенному изменению фазового состава по сравнению с образцом с открытой боковой поверхностью.

Закрытие боковой поверхности образца состава 3 оказало существенное влияние на образование Ti_2AlN . Присутствующий в исходной смеси свободный алюминий, испаряясь при нагревании, не покидает зону реакции благодаря закрытой боковой поверхности и реагирует полностью с образованием Ti_2AlN .

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований процесса спекания в вакуумной печи была определена зависимость содержания в конечном продукте МАХ-фазы Ti_2AlN от температуры выдержки и состава исходной шихты. Для состава $\text{Ti} : \text{Al} : \text{TiN} = 1 : 1 : 1$ при температуре выдержки 1400°C , по данным рентгенофазового и энергодисперсионного анализов, был получен однофазный продукт со 100 %-ным содержанием МАХ-фазы Ti_2AlN . Было показано, что закрытие боковой поверхности образца из смеси $\text{Ti} : \text{Al} : \text{TiN}$ блокирует выход паров алюминия из порового пространства образца, что приводит к образованию только Ti_2AlN . На примере спекания засыпки массой 500 г и получения однофазного продукта Ti_2AlN была продемонстрирована принципиальная возможность масштабирования процесса спекания в динамическом вакууме и перспективность этого способа получения для промышленного освоения.

Литература/References

1. Barsoum M., Brodtkin D., El-Raghy T. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scri. Mater.* 1997. Vol. 36. No. 5. P. 535—541. DOI: 10.1016/S1359-6462(96)00418-6.
2. Barsoum M. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2013. DOI: 10.1002/9783527654581.
3. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2011. Vol. 41. P. 195—227. DOI: 10.1146/annurev-matsci-062910-100448.
4. Sokol M., Natu V., Kota S., Barsoum M. On the chemical diversity of the MAX phases. *Trends Chem.* 2019. Vol. 1. P. 210—223. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.02.016.
5. Barsoum M., Ali M., El-Raghy T. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$. *Metall. Mater. Trans. A.* 2000. Vol. 31. No. 7. P. 1857—1865. DOI: 10.1007/s11661-006-0243-3.
6. Zhou Y., Sun Z. Electronic structure and bonding pro-

- perties of layered machinable Ti_2AlC and Ti_2AlN ceramics. *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61. No. 12. P. 12570. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.12570.
7. Wang Z., Liu J., Wang L., Li X., Ke P., Wang A. Dense and high-stability Ti_2AlN MAX phase coatings prepared by the combined cathodic arc/sputter technique. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 396. P. 1435–1442. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.11.183.
 8. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Ti_2AlN , eine stickstoffhaltige H-Phase. *Monatsh. Chem.* 1963. Vol. 94. No. 6. P. 1198–2000.
 9. Luginina M.A., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E. Preparation of Ti_2AlN by reactive sintering. *Int. J. SHS*. 2016. Vol. 25. No. 1. P. 35–38. DOI: 10.3103/S1061386216010088/
 10. Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Sytshev A.E. Reaction synthesis of the Ti_2AlN MAX-phase. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 3. P. 303–307. DOI: 10.3103/S1067821217030087.
 11. Lin Z., Zhuo M., Li M., Wang J., Zhou Y. Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti_2AlN ceramic. *Scr. Mater.* 2007. Vol. 56. No. 12. P. 1115–1118. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.01.049.
 12. Liu Y., Shi Z., Wang J., Qiao G., Jin Z., Shen Z. Reactive consolidation of layered-ternary Ti_2AlN ceramics by spark plasma sintering of a Ti/AlN powder mixture. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. No. 5. P. 863–868. DOI: 10.3103/S1061386216010088.
 13. Yan M., Mei B., Zhu J., Tian C., Wang P. Synthesis of high-purity bulk Ti_2AlN by spark plasma sintering (SPS). *Ceram. Int.* 2008. Vol. 34. No. 6. P. 1439–1442. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.04.009.
 14. Liu W., Qiu C., Zhou J., Ding Z., Zhou X., Du S., Han Y.-H., Huang Q. Fabrication of Ti_2AlN ceramics with orientation growth behavior by the microwave sintering method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 1385–1391. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.020.
 15. Liu Y., Li Y., Li F., Cui H., Zhang L., Guo S. Synthesis and microstructure of Ti_2AlN ceramic by thermal explosion. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. No. 16. P. 13618–13621.
 16. Chen W., Tang J., Lin X., Ai Y., Ye N. Formation mechanism of high-purity Ti_2AlN powders under microwave sintering. *Materials*. 2020. Vol. 13. No. 23. P. 5356. DOI: 10.3390/ma13235356.
 17. Christopher S., Ernesto Ch., Cristina G.-G., Rosalía P., José A.J. Mangalaraja R.V. Study of the influence of sintering atmosphere and mechanical activation on the synthesis of bulk Ti_2AlN MAX phase obtained by spark plasma sintering. *Materials*. 2021. Vol. 14. No. 16. P. 4574. DOI: 10.3390/ma14164574.
 18. Akhtar S., Roy Sh., Thu Tran T., Singh J., Anir S. Sharbirin, Kim J. Low temperature step annealing synthesis of the Ti_2AlN MAX phase to fabricate MXene quantum dots. *Appl. Sci.* 2022. Vol. 12. No. 9. P. 4154. DOI: 10.3390/app12094154.
 19. Li X., Gonzalez-Julian J., Malzbender J. Fabrication and mechanical performance of Ti_2AlN prepared by FAST/SPS. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 4445–4453. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.017.
 20. Kondakov A.A., Studenikin I.A., Linde A.V., Kondakova N.A., Grachev V.V. Synthesis of Ti_2AlN MAX-phase by sintering in vacuum. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 558. P. 012017. DOI: 10.1088/1757-899X/558/1/012017.
 21. Загоржевский В.В., Боровинская И.П., Сачкова Н.В. Синтез нитрида алюминия в режиме горения смеси $\text{Al} + \text{AlN}$. *Неорган. материалы*. 2002. Т. 38. No. 11. С. 1340–1350.
Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P., Sachkova N.V. Combustion synthesis of aluminum nitride. *Inorg. Mater.* 2002. Vol. 38. No. 11. P. 1131–1140. DOI: 10.1023/A:1020966500032.
 22. Zakorzhevskii V.V., Kovalev I.D., Barinov Y.N. Self-propagating high-temperature synthesis of titanium nitride with the participation of ammonium chloride. *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53. P. 278–286. DOI: 10.1134/S002016851703013X.
 23. Low I.M., Pang W.K., Kennedy S.J., Smith R.I. High-temperature thermal stability of Ti_2AlN and Ti_4AlN_3 : A comparative diffraction study. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. P. 159–166.
 24. Yang J., Liao C., Wang J., Jiang Y., He Y. Reactive synthesis for porous Ti_3AlC_2 ceramics through TiH_2 , Al and graphite powders. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 6739–6745. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.11.136.
 25. Zhou Z., Chen X., Yuan Y., Shi L., Jiang W., Yang B., Xu B., Liu D. A comparison of the thermal decomposition mechanism of wurtzite AlN and zinc blende AlN. *J. Mater. Sci.* 2018. Vol. 53. P. 11216–11227. DOI: 10.1007/s10853-018-2400-7.