

УДК 546.05; 546.02; 539.26

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-36-40

Получение МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 в режиме СВС с восстановительной стадией

© 2020 г. В.И. Вершинников, Д.Ю. Ковалев

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

Статья поступила в редакцию 20.11.19 г., доработана 11.12.19 г., подписана в печать 16.12.19 г.

Работа посвящена получению порошков МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по схеме магнийтермического восстановления из оксидного сырья. Источником титана служил его оксид TiO_2 , в качестве восстановителя использовался магний. Очистку от оксида магния проводили в разбавленной соляной кислоте при температуре 70 °С и концентрации 1 : 3. Выход целевого продукта при магнийтермическом восстановлении составляет 35–40 %. Выявлено, что при стехиометрическом соотношении компонентов продукт синтеза после химического выщелачивания в соляной кислоте состоит из Ti_2AlC , $MgAl_2O_4$ и TiC . Формирование шпинели $MgAl_2O_4$ связано с недостатком восстановителя магния в шихте, при этом часть алюминия вступает в реакцию восстановления титана из его оксида с образованием Al_2O_3 . Это приводит к получению шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$. Увеличение содержания избыточного магния в шихте от 20 до 30 мас.% обуславливает полное восстановление титана из его оксида магнием с образованием МАХ-фазы Ti_2AlC и карбида титана. Снижение количества углерода в шихте на 10 мас.% влечет уменьшение доли карбида титана до 4 %. При избыточном содержании сажи от 20 до 35 % образуется продукт, содержащий МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и TiC , причем массовая доля Ti_3AlC_2 повышается от 86 до 89 % соответственно. Полученные порошки представляют собой агломераты (87 % из них меньше 65 мкм), состоящие из тонких пластин МАХ-фаз толщиной 70–100 нм.

Ключевые слова: МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), порошки, магнийтермическое восстановление.

Вершинников В.И. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Вершинников В.И., Ковалев Д.Ю. Получение МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 в режиме СВС с восстановительной стадией. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 36–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-36-40.

Vershinnikov V.I., Kovalev D.Yu.

Obtaining of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX phases by SHS with reduction stage

The paper focuses on obtaining Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX phase powders by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) from oxide raw materials using magnesium-thermal reduction. The source of titanium was its oxide TiO_2 with magnesium used as a reducing agent. Cleaning from magnesium oxide was conducted in hydrochloric acid solution with a concentration of 1:3 at $t = 70$ °C. The yield of the target product in magnesium thermal reduction is 35–40 %. It was found that the synthesis product consisted of Ti_2AlC , $MgAl_2O_4$ and TiC after chemical leaching in hydrochloric acid at the stoichiometric ratio of components. $MgAl_2O_4$ spinel was formed due to the lack of magnesium reducing agent in the green mixture, while some part of aluminum reacted with titanium oxide reducing it and forming Al_2O_3 . It led to $MgO \cdot Al_2O_3$ formation. An increase in the excess magnesium content in the green mixture from 20 wt.% to 30 wt.% leads to the complete reduction of titanium from its oxide by magnesium with the formation of Ti_2AlC MAX phase and titanium carbide. A decrease in carbon content by 10 wt.% in the green mixture leads to a decrease in titanium carbide content to 4 %. With an excess content of soot from 20 % to 35 %, a product containing Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and TiC MAX phases is formed, and the mass fraction of Ti_3AlC_2 increases from 86 % to 89 %, respectively. The resulting powders are agglomerates consisting of thin plates of 70–100 nm thick MAX phases. 87 % of such agglomerates are less than 65 μm in size.

Keywords: Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC MAX-phases, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), powders, magnesium-thermal reduction.

Vershinnikov V.I. – Cand. Sci. (Tech.), leading research scientist of the Laboratory of self-propagating high-temperature synthesis, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Kovalev D.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), head of the Laboratory of X-ray structural studies, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Citation: Vershinnikov V.I., Kovalev D.Yu. Obtaining of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX phases by SHS with reduction stage. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 36–40 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-36-40.

Введение

Важной задачей материаловедения является получение новых конструкционных и функциональных материалов. В настоящее время отмечается рост количества публикаций и патентов, посвященных синтезу и исследованию свойств МАХ-фаз, представляющих собой тройные соединения с гексагональной плотной упаковкой и формулой $M_{n+1}AX_n$, где M — переходный d-металл, A — элемент из групп IIIA—VIA таблицы Д.И. Менделеева, X — углерод или азот, $n = 1\div 5$ [1–4]. Эти соединения имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[M_{n+1}X_n]$ разделены монослоями атомов элементов IIIA и IVA групп. Слоистость на уровне кристаллической структуры приводит к наноламинатному строению зерен с толщиной слоев до десятков нанометров. Слоистая структура априорно обеспечивает высокие механические свойства. Известно более 70 тройных соединений, относящихся к семейству МАХ-фаз. Было показано, что материалы на основе МАХ-фаз обладают свойствами, комбинирующими достоинства металлов и керамики: низкой удельной массой, высокими прочностью и модулем упругости, малым коэффициентом теплового расширения, жаропрочностью, стойкостью к окислению [5–9]. Подобно металлам они электро- и теплопроводны, имеют высокие трещиностойкость и термостойкость.

В ряду МАХ-фаз, полученных к настоящему времени, наибольший интерес, с позиций уровня их свойств, представляют тройные соединения в системе Ti—Al—C: Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 . Синтез таких соединений проводится, как правило, методами горячего изостатического прессования (HIP), реакционного спекания [10–12], спекания в разряде плазмы (SPS) [13, 14] и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [15–20] из порошков элементов. Несмотря на многообразие способов синтеза, все они предполагают применение бескислородных соединений в качестве исходных компонентов. Известна работа об использовании TiO_2 для синтеза Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , однако в составе продукта присутствовало значительное количество TiC и Al_2O_3 [21].

Цель настоящей работы — определение возможности получения МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 методом СВС с восстановительной стадией и изучение влияния отклонений от стехиометрии исходной смеси на фазовый состав продукта реакции.

Материалы и методика

В качестве исходных компонентов шихты использовали следующие порошки: магний (содержание основного вещества 98,5–99,5 %, размер частиц $d < 250$ мкм); TiO_2 технический (марка 1, анатаз, ТУ 1715-347-00545484-94); алюминий (содержание основного вещества 99,5 %, $d < 5$ мкм); сажа марки П804-Т ($S_{уд} = 12$ м²/г). Для выделения МАХ-фаз из полупродукта ($Ti_2AlC \cdot MgO$ и $Ti_3AlC_2 \cdot MgO$) применяли разбавленную соляную кислоту (1 : 3).

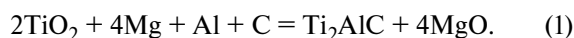
Смешивание реакционных смесей проводили в шаровой вращающейся мельнице объемом 2 л в течение 2 ч при соотношении масс шихты и стальных шаров 1 : 3. Размол полупродукта осуществляли в этих же барабанах в течение 3 ч при отношении массы полупродукта (Ti_2AlC — MgO и Ti_3AlC_2 — MgO) к массе шаров 1 : 5.

Шихту с насыпной плотностью и массой 250 г помещали на графитовую лодочку в реакторе СВС-8. Образцы поджигали с торца вольфрамовой спиралью. Горение проводили в среде аргона при давлении $P = 4$ МПа. Сгоревшие образцы размалывали в щековой дробилке, в мельницах барабанного типа и подвергали химическому обогащению в разбавленной соляной кислоте.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученного порошка проводили на дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник», г. Санкт-Петербург) (CuK_{α} -излучение). Распределение размера частиц определяли на анализаторе «Fritsch particle sized» (Германия). Морфологию и размер частиц изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450 (Carl Zeiss, Германия).

Результаты и их обсуждение

Синтез МАХ-фаз в режиме СВС осуществлялся по следующей суммарной реакции:



После химического выщелачивания состава 1 (см. таблицу) в соляной кислоте продукт состоял из Ti_2AlC , $MgAl_2O_4$ и TiC. Образование шпинели $MgAl_2O_4$ говорит о недостатке восстановителя магния в шихте, при этом часть алюминия вступает в реакцию восстановления титана из его оксида с образованием Al_2O_3 . Это приводит к образованию шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$. С увеличением содержания магния в шихте (2 в таблице) до $Mg_{изб} = 20$ %

Соотношение исходных компонентов и фазовый состав порошка после кислотного обогащения полупродуктов $Ti_2AlC \cdot MgO$ и $Ti_3AlC_2 \cdot MgO$ в соляной кислоте HCl (1 : 3)

Номер состава	Содержание, мас. %				Фазовый состав порошка, мас. %			
	TiO_2	Mg	Al	C	Ti_2AlC	Ti_3AlC_2	TiC	$MgAl_2O_4$
1	54,2	32,6	9,2	4,0	28	0	55	17
2	50,9	36,7	8,6	3,8	90	0	10	0
3	50,5	36,4	9,3	3,8	80	0	13	7
4	49,4	38,6	8,4	3,6	93	0	7	0
5	48,6	39,5	8,3	3,6	87	0	13	0
6	49,6	38,8	8,4	3,2	96	0	4	0
7	49,1	38,3	8,3	4,3	11	86	3	0
8	48,9	38,2	8,3	4,6	5	89	6	0

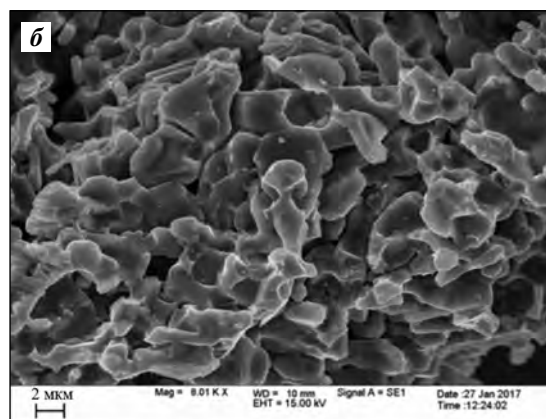
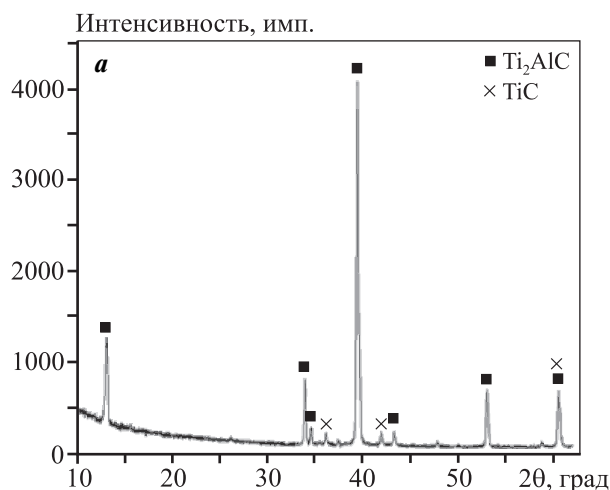
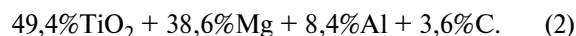


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) порошка, полученного из состава 6 (см. таблицу) В шихте имеется $Mg_{изб} = 30\%$ и недостаток сажи 10%

происходит полное восстановление титана из его оксида магнием с формированием МАХ-фазы Ti_2AlC и карбида титана. Для данной шихты 10% -ный избыток алюминия (пример 3 в таблице) обуславливает повышение содержания шпинели в конечном продукте синтеза. При избытке магния в шихте в 30% (пр. 4 в таблице) уменьшается доля карбида титана в конечном продукте. Анализ порошка после выщелачивания показал, что основной фазой является Ti_2AlC , содержание TiC составляет 7% (пр. 4 в таблице).

При избытке магния в шихте, равном 35% (пр. 5 в таблице), наблюдается увеличение доли карбида титана в получаемом порошке. Дальнейшие исследования проводились с 30% -ным избытком магния в шихте (пр. 4 в таблице), что соответствует следующему уравнению:



Было исследовано влияние недостатка углерода на соотношение фаз Ti_2AlC и TiC в продукте. Уменьшение содержания углерода на 10% в шихте уравнения (2) приводит к снижению доли карбида титана до 4% (пр. 6 в таблице), а еще больший недостаток сажи (до 20%) — к существенному росту содержания карбида титана и уменьшению Ti_2AlC .

На рис. 1 приведены рентгенограмма и микрофотография продукта, полученного из состава 6 (см. таблицу). Результаты РФА показывают, что состав порошка двухфазный: Ti_2AlC и TiC.

Исследовалось влияние избытка сажи в шихте уравнения (2) на фазовый состав продукта горения. Избыточная (20%) доля сажи привела к

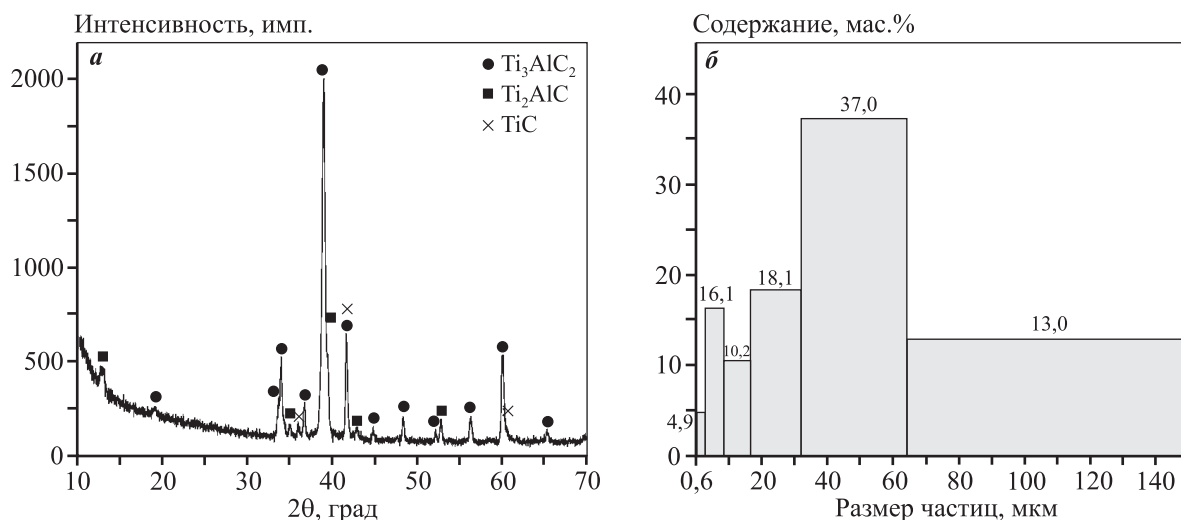


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и распределение частиц по размерам (б) продукта, содержащего Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, TiC, полученного из шихты состава 7 (см. таблицу)
C_{изб} = 20 %, P_{Аг} = 3 МПа, плотность шихты насыпная

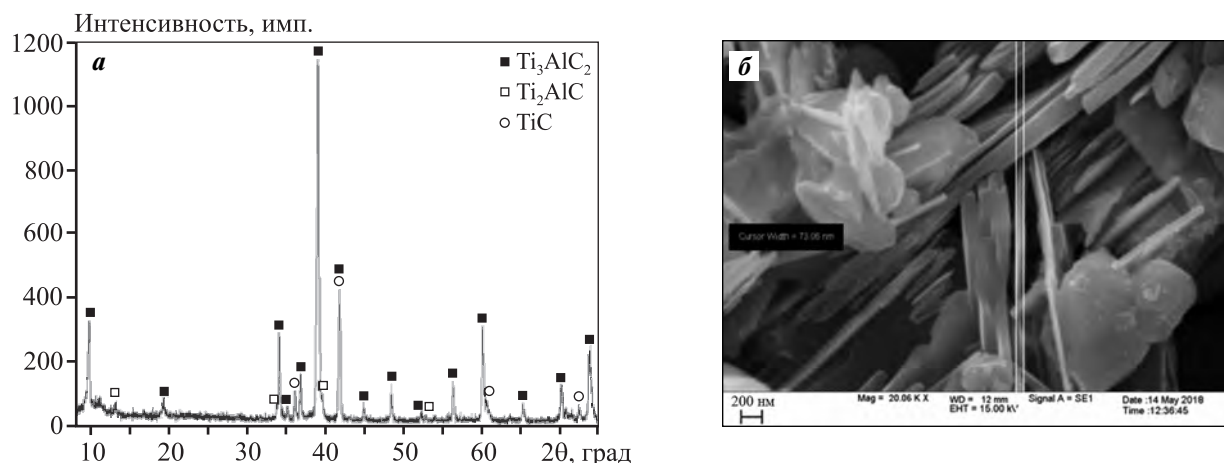


Рис. 3. Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) порошка, полученного из состава 8 (см. таблицу), содержащего избыток Mg (30 %) и сажи (35 %)

образованию продукта, содержащего МАХ-фазы Ti₃AlC₂, Ti₂AlC и TiC, причем массовая доля Ti₃AlC₂ составила 86 % (пр. 7 в таблице). На рис. 2 представлены рентгенограмма и распределение частиц по размерам этого порошка.

При дальнейшем увеличении избытка сажи до 35 % в шихте уравнения (2) (пр. 8 в таблице) наблюдалось возрастание до 6 мас.% содержания TiC и уменьшение доли Ti₂AlC. Основная фаза синтезированного продукта — Ti₃AlC₂, ее количество составило 89 мас.%.

На рис. 3 приведены рентгенограмма и микрофотография порошка при 35 %-ном избытке сажи в шихте. Частицы МАХ-фаз представляют собой тонкие пластины толщиной 70–100 нм.

Заключение

Результаты исследований показали возможность получения порошка с высоким содержанием МАХ-фаз Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с восстановительной стадией.

Установлено влияние доли Mg на получение целевого продукта с минимальным количеством шпинели MgAl₂O₄. Увеличение содержания Mg в шихте приводит к полному восстановлению оксида титана магнием с последующим образованием МАХ-фазы Ti₂AlC и карбида титана. При 30 %-ном избытке магния в шихте получен продукт, содержащий 93 мас.% Ti₂AlC.

Исследовано влияние содержания углерода в шихте на фазовый состав продукта горения. Показано, что при его недостатке уменьшается доля карбида титана в конечном продукте. При 10 %-ном недостатке сажи в шихте получен двухфазный порошок с минимальным количеством TiC. В случае избыточного (в 20 %) содержания углерода образуется продукт, имеющий в своем составе фазы Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и TiC. Суммарное содержание MAX-фаз в продукте составило 97 %.

Литература/References

1. Barsoum M.W. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
2. Barsoum M.W., Bridkin D., Raghy T.E. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scr. Metall. Mater.* 1997. Vol. 36. P. 535–539.
3. Barsoum M.W. The $M_{n+1}AX_n$ phases: A new class of solids. *Prog. Solid State Chem.* 2000. Vol. 28. P. 201–281.
4. Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 2013. Vol. 92. No. 3. P. 20–27.
5. Rahman A., Rahaman Z. Study on structural, electronic, optical and mechanical properties of MAX phase compounds and applications. *Amer. J. Mod. Phys.* 2015. Vol. 4. No. 2. P. 75–91.
6. Tallman D.J., Anasori B., Barsoum M.W. A critical review of the oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in air. *Mater. Res. Lett.* 2013. Vol. 1. P. 115–125.
7. Poon B., Ponson L., Zhao J., Ravichandran G. Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX phase materials. *J. Mech. Phys. Solids.* 2011. Vol. 59. P. 2238–2257.
8. Zhang H.B., Bao Y.W., Zhou Y.C. Current status in layered ternary carbide Ti_3SiC_2 : A review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2009. Vol. 25. No. 1. P. 1–38.
9. Barsoum M.W., Ali M., El-Raghy T. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$. *Metall. Mater. Trans. A.* 2000. Vol. 31. P. 1857–1863.
10. Yan M., Chen Y., Mei B., Zhu J. Synthesis of high-purity Ti_2AlN ceramic by hot pressing. *Trans. Nonferr. Met. Soc. Chine.* 2008. Vol. 18. No. 1. P. 82–85.
11. 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.
12. Hong Xiao-lin, Mei Bing-chu, Zhu Jiao-qun, Zhou Weibing. Fabrication of Ti_2AlC by hot pressing of Ti, TiC, Al and active carbon powder mixtures. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. No. 5. P. 1589–1592.
13. Zhou W.B., Mei B.C., Zhu J.Q., Hong X.L. Rapid synthesis of Ti_2AlC by spark plasma sintering technique. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 5. P. 131–139.
14. Yi Liu, Shi Zh., Wang J., Qiao G., Jin Zh., Shen Zh. 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.
15. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Штанский Д.В., Петржик М.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических материалов на основе $M_{n+1}AX_n$ фаз в системе Ti—Cr—Al—C. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2008. No. 3. С. 13–22.
16. Levashov E.A., Pogozhev Y.S., Shtansky D.V., Petrzhik M.I. Self-propagating high-temperature synthesis of ceramic materials based on the MAX phases in the Ti—Cr—Al—C system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009. Vol. 50. No. 2. P. 151–159.
17. Hendaoui A., Andasmas M., Benaldjia A., Langlois P., Vrel D. SHS of high-purity MAX compounds in the Ti—Al—C system. *Int. J. SHS.* 2008. Vol. 17. No. 2. P. 129–136.
18. Vadchenko S.G., Sytshev A.E., Kovalev D.Yu., Shukin A.S., Belikova A.F. SHS of MAX compounds in the Ti—Si—C system: influence of mechanical activation. *Int. J. SHS.* 2014. Vol. 23. No. 3. P. 141–144.
19. Thomas T., Bowen C. Effect of particle size on the formation of Ti_2AlC using combustion synthesis. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 4150–4157.
20. Bazhin P.M., Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Averichev O.A. Combustion of Ti—Al—C compacts in air and helium: A TRXRD study. *Int. J. SHS.* 2016. Vol. 25. No. 1. P. 30–34.
21. Bai Y., He X., Li Y., Zhu C., Zhang S. Rapid synthesis of bulk Ti_2AlC by self-propagating high temperature combustion synthesis with a pseudo-hot isostatic pressing process. *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. No. 8. P. 2528–2535. DOI: 10.1557/jmr.2009.0327.
22. Yeh C.L., Kuo C.W., Chu Y.C. Formation of Ti_3AlC_2/Al_2O_3 and Ti_2AlC/Al_2O_3 composites by combustion synthesis in Ti—Al—C— TiO_2 systems. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 494. P. 132–136.