

KRISTALLINA TERNÄRA KERAMISKA PREKURSORER

TEKNISKT OMRÅDE

Uppfinningen avser metall-keramiska hybridföreningar med den generella formeln

- 5 $M_{n+1}AX_n$, såsom Ti_3SiC_2 , och metoder för effektiv syntes av sådana föreningar med kontrollerad stökiometri och renhet.

UPPFINNINGENS BAKGRUND

- Föreningar som ^{uppvisar} ~~har~~ både keramiska och metalliska egenskaper är av stort intresse som
- 10 avancerade material. Metaller bearbetas lätt men kan förlora sin bearbetade form ~~(t.ex. i~~ ^{till exempel} synnerhet skärande kanter) vid höga temperaturer. De utsätts också för korrosion i kemiska omgivningar och oxidation vid höga temperaturer. Å andra sidan bibehåller keramer sin form vid extremt höga temperaturer, men är sköra och svåra att bearbeta vid låga temperaturer. Avsevärd ansträngning har gjorts för att konstruera avancerade
- 15 material som har både metallers och keramers önskade egenskaper.

- En grupp föreningar som ^{uppvisar} ~~har~~ de önskade hybridegenskaperna av metall och keram är "MAX"-föreningarna. Dessa är föreningar med den generella formeln $M_{n+1}AX_n$ där M är en tidig övergångsmetall, A är ett grundämne från grupp III eller IV, X är C eller N och n är
- 20 vanligtvis 1, 2 eller 3. Dessa material ^{hänvisas} ~~är~~ vanligtvis ~~refererade~~ till som nanolaminat eller ternära Hägg- och Nowotnyfaser. Även om det finns fler än 100 sådana föreningar är den mest kända $M_{n+1}AX_n$ -föreningen Ti_3SiC_2 , titankiselkarbid. Föreliggande uppfinning kommer att generellt beskrivas med ^{hänvisning} ~~referens~~ till Ti_3SiC_2 som exempel, även om det ska förstås att uppfinningens omfång inte är begränsat till ett sådant exempel utan innefattar
- 25 alla föreningar med den generella formeln $M_{n+1}AX_n$.

- $M_{n+1}AX_n$ -föreningarna, vilka innefattar Ti_3SiC_2 , uppvisar hög brytningsseghet vid höga temperaturer, och kan bearbetas med konventionell verktygsuppsättning för hårt stål. De har hög temperaturstabilitet, hög temperaturstyrka (^{Kompression} ~~heppressning~~: 500 MPa vid 1573 K, Böjning: 120 MPa vid 1573 K, ^{Spänning} ~~Sträckning~~: 60 MPa vid 1473 K) och kemisk stabilitet
- 30 $(E(O_2) \cong 370 \text{ kJ/mol})$ i likhet med keramer. Youngs modul (eng. modulus) är (320 GPa) och, till skillnad från andra keramer, har de extrem termisk slagresistens ($\Delta T > 1673 \text{ K}$) och hög termisk ledningsförmåga (34 W/m.K). Dessa kännetecken gör dem användbara i

mekaniska tillämpningar medan deras höga elektriska ledningsförmåga ($4,5 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) passar elektriska tillämpningar. Tillsammans ^{representerar} har dessa en spännande kombination av materialegenskaper.

- 5 Man tror att den skiktade strukturen hos $M_{n+1}AX_n$ -föreningar, vilka innefattar Ti_3SiC_2 , är förklaringen till att dessa föreningar åstadkommer denna önskvärda kombination av egenskaper. I litteraturen finns det starkt stöd för att egenskaperna hos andra $M_{n+1}AX_n$ -föreningar är mycket lika dem som Ti_3SiC_2 har, speciellt andra 3:1:2-föreningar, men även 2:1:1- och 4:1:3-föreningar.

10

Den vetenskapliga litteraturen beskriver att ren Ti_3SiC_2 passar för en rad olika tillämpningar, vilket innefattar strukturella keramer, korrosion^s/oxidation^s/resistent^s filmer, eller som en mellanskiktsfas vid bindning av keramer och metaller. Kompositmaterial där en MAX-förening bildar den huvudsakliga fasen som binder ihop en annan fas med andra

- 15 egenskaper är också avsevärt användbart i slipande miljöer. Ett exempel skulle vara Ti_3SiC_2 med en kontrollerad kvantitet och dispersion av TiC. Det har emellertid visat sig svårt att åstadkomma en kontrollerad stökiometri och homogenitet i underfaserna av MAX-material.

- 20 Det finns emellertid nackdelar med de för närvarande tillgängliga $M_{n+1}AX_n$ -föreningarna, vilka innefattar Ti_3SiC_2 , nämligen att:

- i) *kända syntesmetoder möjliggör inte att erhålla dem i ultraren form (d.v.s. som en enda förening).*

Den konventionella syntesen av keramiska föreningar av högre ordning (ternära,

- 25 kvartenära etc) såsom $M_{n+1}AX_n$ -föreningar, vilket inkluderar Ti_3SiC_2 , kräver att reaktionsvägen går via en eller flera intermediära faser. Resterande intermediärfaser är den huvudsakliga källan till ofullkomlighet hos produkten, till skada för de slutliga materialegenskaperna. Till och med när mindre föroreningsfaser förekommer minskas styrkan, oxidations^{resistensen} ^{minskad} och formbarhet^{er} hos den slutliga $M_{n+1}AX_n$ -föreningen.

- 30 Minskad formbarhet leder till en ökning i oförutsägbart snabbt brott.

Eftersom reaktionerna huvudsakligen äger rum i den fasta fasen kontrolleras de av diffusion och det finns en möjlighet att isolerade icke reagerade öar av intermediärföreningar återstår inom den slutliga produkten. Det är i allmänhet fallet att

icke önskade faser har hög termodynamisk stabilitet och är svåra (oekonomiska) att avlägsna från den fasta matrisen när den väl bildats.

- ii) *syntesmetoder kräver mycket höga temperaturer, vilket är förknippat med ekonomiska och miljömässiga kostnader.*

- 5 Behovet att bryta ner stabila intermediärföreningar såsom Ti_5Si_3 för att bilda den önskade MAX-föreningen kräver avsevärd tid vid mycket hög temperatur, vanligtvis i intervallet (1400-1600°C).

- För att erhålla förbättringar av produktens renhet, minskade syntestemperaturer och
10 minskade syntestider krävs följaktligen en avsevärd förändring av syntesteknikerna.

Det är ett syfte hos föreliggande uppfinning att övervinna eller förbättra åtminstone en av nackdelarna hos prior art eller att tillhandahålla ett användbart alternativ.

- 15 All som helst diskussion av prior art i beskrivningen ska inte på något sätt betraktas som ett medgivande att sådan prior art är välkänd eller utgör ^{endel av den} ~~fackmannens~~ allmänna tekniska kunskapen inom området.

SAMMANFATTNING AV UPPFINNINGEN

- 20 I en bred aspekt tillhandahåller uppfinningen en metod för att bilda $M_{n+1}AX_n$ där M är en tidig övergångsmetall eller blandningar därav, A är ett grundämne från grupp III eller IV eller blandningar därav och X är ~~C~~ N eller blandningar därav, ~~och~~ metoden innefattar stegen:

tillhandahållande av en ^kprecursor (eng. precursor) med formeln $M_{n+1}X_n$ och

- 25 reaktion av $M_{n+1}X_n$ med A för att ge $M_{n+1}AX_n$.

och tvillingbildad
 $M_{n+1}X_n$ kan vara ordnad eller ~~grupperad~~ ^{tvillingbildad} (eng. twinned) innan den reagerar med A. Den kan exempelvis vara ordnad och/eller ~~grupperad~~ ^{tvillingbildad} under det att den bildas från M och X, eller alternativt är $M_{n+1}X_n$ ordnad och/eller ~~grupperad~~ ^{tvillingbildad} genom behandling av ordnad

- 30 $M_{n+1}X_n$.

^{är}
Valfritt ~~kan~~ A vara närvarande vid bildningen av $M_{n+1}X_n$ från M och X eller alternativt är A närvarande vid ordningen och/eller ~~grupperingen~~ ^{tvillingbildandet} av oordnad $M_{n+1}X_n$.

- 35 Alternativt kan A föras in omedelbart innan eller under reaktionen med $M_{n+1}X_n$.

I enlighet med en första aspekt tillhandahåller uppfinningen en metod för att bilda $M_{n+1}AX_n$, där M är en tidig övergångsmetall eller blandningar därav, A är ett grundämne från grupp III eller IV eller blandningar därav och X är C, N eller blandningar därav, som

5 innefattar:

tillhandahållande av en [↙]precursor med formeln $M_{n+1}X_n$;
tillsats av grundämnet A till [↙]precursorn med formeln $M_{n+1}X_n$; och
behandling av blandningen av A och $M_{n+1}X_n$ för att ge $M_{n+1}AX_n$.

10 Uppfinningen tillhandahåller också en metod för att bilda $M_{n+1}AX_n$ där M är en tidig övergångsmetall eller blandningar därav, A är ett grundämne från grupp III eller IV eller blandningar därav och X är C, N eller blandningar därav, som innefattar:

tillhandahållande av en [↙]precursor med formeln $M_{n+1}X_n$;
om nödvändigt behandling av $M_{n+1}X_n$ för att tillhandahålla en ordnad och/eller ^{tvillingbildad} ~~grupperad~~

15 $M_{n+1}X_n$ -fas;

tillsats av grundämnet A till den ordnade $M_{n+1}X_n$ -fasen; och
behandling av blandningen av A och $M_{n+1}X_n$ för att ge $M_{n+1}AX_n$.

A kan till exempel vara Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Tl eller Pb, men är

20 företrädesvis Si, Ge eller Al. M är företrädesvis Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta eller W. Mest företräget är när M är Ti.

A är företrädesvis Si. X är företrädesvis C. n kan vara vilket tal som helst, men är företrädesvis ett heltal, företrädesvis 1, 2, eller 3, mera företrädesvis 2. Den mest

25 föredragna föreningen är Ti_3SiC_2 ; men uppfinningen utsträcker sig emellertid till framställning av föreningar inom andra ternära system som Ti-Ge-C-system, Ti-Al-C-system (vilket innefattar $Ti_{n+1}AlC_n$ -system såsom Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 och Ti_4AlC_3 som också är mycket föredragna föreningar), Ti-Al-N-system, Ti-Si-N-system etc.

[↙]30 Precursorn med formeln $M_{n+1}X_n$ kan vara av vilken struktur som helst, till exempel kan den vara oordnad, ordnad, ^{tvillingbildad} ~~grupperad~~ eller legerad. Om önskat kan $M_{n+1}X_n$ behandlas för att ge en ordnad och /eller ^{tvillingbildad} ~~grupperad~~ $M_{n+1}X_n$ -fas.

Tillsats av grundämnet A till den ordnade $M_{n+1}X_n$ -fasen kan till exempel vara att blanda de

35 två i pulverform. Alternativt kan detta ske genom blandning i gasfas eller vätskefas.

Processen kan utsträckas till fasta lösningar mellan MAX-föreningar där någon eller alla av de kristallografiska platserna (eng. sites) ^{för} hos M, A och X är besatta med ^{flera} multipla grundämnen, till exempel kan M vara vilken kombination som helst av tidiga

- 5 övergångsmetaller, såsom en kombination av Ti och V, A kan vara en kombination av Si eller Al, medan X kan vara en kombination av C och N.

Specifika exempel på sådana föreningar innefattar $Ti_3Si_mAl_{1-m}C_2$, $Ti_yV_{3-y}AlC_2$ eller $Ti_3SiC_xN_{2-x}$.

10

Processen kan utsträcka sig också till kompositmaterial baserade på MAX-faser. Ett exempel är en matris av Ti_3SiC_2 med inbäddade TiC-partiklar.

- Processen kan ytterligare utsträcka sig till oxidkeramer som har en skiktad struktur såsom
15 superledaren $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ eller det icke ledande ämnet (eng. dielectric) $Ca_3Ti_2O_7$.

Företrädesvis är behandlingen av $M_{n+1}X_n$ för att ge en ordnad och/eller ^{tvinningbildad} grupperad $M_{n+1}X_n$ -fas en mekanisk behandling. Företrädesvis är den mekaniska behandlingen en malningsbehandling.

20

Alternativt är behandlingen av $M_{n+1}X_n$ för att ge en ordnad och/eller ^{tvinningbildad} grupperad $M_{n+1}X_n$ -fas en termisk behandling. Företrädesvis utförs den termiska behandlingen i intervallet 600-1000°C.

- 25 Behandling av blandningen av A och $M_{n+1}X_n$ för att ge $M_{n+1}AX_n$ är företrädesvis en termisk behandling som ibland refereras till som reaktiv sintring eller vätskefas-sintring.

Behandlingen kan utföras vid vilken lämplig temperatur som helst och ^{under} ~~för~~ vilken ^{längd} ~~tidsperiod~~ som helst. Företrädesvis utförs den termiska behandlingen vid omkring 1100°C eller lägre. I en utföringsform är den termiska behandlingen vid temperaturer mellan 400-

- 30 1000°C ^{under} mellan 30-60 minuter. I alternativa föredragna utföringsformer är temperaturen mindre än 500°C med processen utförd under 100 minuter eller mer.

Om det inte tydligt ur sammanhanget framgår något annat ska orden "innefattar", "innefattande" och liknande i beskrivningen och kraven tolkas i en inkluderande mening i

motsats till en exkluderande eller uttömmande mening; det vill säga i betydelsen "inkluderande, men inte begränsat till".

- I enlighet med en andra aspekt tillhandahåller uppfinningen en metod att bilda $M_{n+1}AX_n$
- 5 där M är en tidig övergångsmetall eller blandningar därav, A är Si, Ge, Al eller blandningar därav och X är C, N eller blandningar därav, som innefattar:
- behandling av en blandning av $n+1M$ och nX för att ge en ordnad och/eller ^{tvillingbildad} ~~grupperad~~ $M_{n+1}X_n$ -fas
- tillsats av grundämnet A till den ordnade fasen $M_{n+1}X_n$ -fasen
- 10 behandling av blandningen av A och $M_{n+1}X_n$ för att ge $M_{n+1}AX_n$.

- ^{tvillingbildad} ~~grupperad~~
- Företrädesvis är behandlingen av $n+1M$ och nX för att ge en ordnad och/eller ~~grupperad~~ $M_{n+1}X_n$ -fas en mekanisk behandling, och mer företrädesvis involverar den mekaniska behandlingen mekanisk legering. Företrädesvis är det mekaniska legerandet malning.
- 15 Mekaniskt legerande är företrädesvis malning av grafit och vilken lämplig källa av M som helst. Om till exempel Ti_3SiC_2 önskas är det mekaniska legerandet mellan grafit eller vilken lämplig källa till rent kol som helst och en källa till Ti såsom, men inte begränsat till, TiH_2 , TiO_2 , Ti-pulver.

- 20 I enlighet med en tredje aspekt tillhandahåller uppfinningen en metod att bilda en $M_{n+1}AX_n$ -förening, där M är en tidig övergångsmetall eller blandningar därav, A är Si, Ge, Al eller blandningar därav och X är C, N och blandningar därav, som innefattar:
- behandling av en blandning av $n+1M$ och nX i närvaro av A för att ge en ordnad och/eller ^{tvillingbildad} ~~grupperad~~ $M_{n+1}X_n$ -fas
- 25 och
- behandling av blandningen av A och $M_{n+1}X_n$ för att ge $M_{n+1}AX_n$.

^{tvillingbildad} ~~grupperad~~ ^{tillsammans}

Den ordnade och/eller ~~grupperade~~ fasen kan bildas i ~~förening~~ ^{tillsammans} med grundämnet A, vilket kan underlätta ordnande och/eller gruppering.

- 30 Föreliggande uppfinning avser användning av $M_{n+1}X_n$ som ^k ~~precursor~~ till $M_{n+1}AX_n$.

- Speciellt avser uppfinningen användningen av Ti_3C_2 -faser vid framställning av Ti_3SiC_2 .
- Fackmannen känner till att Ti_3C_2 ibland refereras till som $TiC_{0.67}$ ^{α_n} ~~de~~ ^{de} två formerna är här
- 35 använda på ett utbytbart sätt.

I enlighet med en fjärde aspekt tillhandahåller uppfinningen en metod att bilda $M_{n+1}AX_n$ som innefattar att kombinera ^{tvillingbildad} grupperade $M_{n+1}X_n$ med A. Företrädesvis inkluderar metoden termisk behandling för att infoga Si i ^{tvillingbildad} grupperad Ti_3C_2 .

5

I enlighet med en femte aspekt tillhandahåller uppfinningen ultraren $M_{n+1}AX_n$. Med ultraren avses att $M_{n+1}AX_n$ är väsentligen fri från MX eller andra resterande faser, d.v.s. att den är väsentligen fri från startmaterial eller andra föroreningar. MX är <5% av den totala ^{mängden av} $M_{n+1}AX_n$, företrädesvis mindre än 1% och mer företrädesvis mindre än 0,5%. Där inte
10 annat anges avser procentsatser mol%.

I en speciell utföringsform tillhandahåller uppfinningen ultraren Ti_3SiC_2 som har ingen eller väsentligen ingen TiC, Ti_5Si_3 eller andra föroreningsfaser. I andra speciella utföringsformer tillhandahåller uppfinningen Ti_3SiC_2 som har inga eller väsentligen inga
15 oönskade föroreningar, men som innehåller en förutbestämd mängd av en annan fas, till exempel Ti_3SiC_2 med en förutbestämd mängd TiC.

I enlighet med en sjätte aspekt tillhandahåller uppfinningen en ordnad $M_{n+1}X_n$ -fas.

20 I enlighet med en sjunde aspekt tillhandahåller uppfinningen en ^{tvillingbildad} grupperad $M_{n+1}X_n$ -fas.

En fördel med dessa ordnade och eller ^{tvillingbildade} grupperade ^{precursorer} är att de på ett lätt sätt underlättar införandet av A, såsom kisel. Detta leder inte bara till ökad renhet, det minskar också produktionskostnaden. Detta sker eftersom behovet att bryta ner mycket
25 stabila intermediärfaser såsom TiC och Ti_5Si_3 undviks. Ugnar avsedda för höga temperaturer är dyra att köpa, handha och upprätthålla och att minska syntestemperaturen från 1400-1600°C till under 1100°C minskar på ett signifikant sätt ugnens energibehov och sofistikeringsgrad, som krävs för att utföra processen.

30 Föreliggande sätt gör det möjligt att välja att legera eller dopa genom att delvis ersätta någon eller alla av samtliga M, A eller X. Exempelvis kan, om så krävs, en ^{tvillingbildad} grupperad eller ordnad $M_{n+1}X_n$ -fas blandas med en stökiometrisk mängd A för att framställa ren $M_{n+1}AX_n$. Emellertid, om det anses önskvärt, en förutbestämd substökiometrisk kvantitet. Andra grundämnen, eller blandningar av grundämnen, kan i detta skede dopas in på ett
35 kontrollerat vis.

Ti₃SiC₂ hör till en stora grupp av ternära karbider som uppvisar en unik kombination av högttemperaturkeramiska egenskaper med den elektriska och termiska ledningsförmåga hos metaller. Emedan dessa föreningar är potentiellt mycket användbara, som nämnts
 5 ovan, är deras fulla potential hittills begränsad av ^{förekomsten} ~~närvaron~~ av återstående intermediärföreningar och startmaterial som ~~kan~~ ^{kan} resultera i försämringar av dessa egenskaper. Föreliggande uppfinning försöker minska eller eliminera förekomsten av oreagerade intermediärer genom att använda ordnade och/eller ^{tvillingbildade} ~~grupperade~~ ^k ~~precursorer~~ vilka ger en direkt väg till MAX-fasprodukten. I fallet Ti₃SiC₂ använder föreliggande
 10 uppfinning en vanligt framställd ^k ~~precursor~~ i kristallin fas, Ti₃C₂, som kan göra att bildning av intermediär förening undviks.

Utan att vilja vara bunden av någon teori tror man att man genom att använda strukturella enheter som är samma som i produktfasen, förbättrar de kristallina ^k ~~precursorerna~~
 15 renheten genom att åstadkomma bildning av produkt på ett kontrollerat sätt på atomnivå.

KORT BESKRIVNING AV RITNINGARNA

Figur 1 visar en möjlig mekanism bakom framställningen av Ti₃SiC₂ från en TiC_{0,67}-
 20 ^k ~~precursor~~.

Figur 2 visar en möjlig mekanism bakom kiseldiffusion genom randomiserade kontra ordnade TiC_x-faser.

Figur 3a visar effektiviteten hos mekanisk malning när det gäller att göra råmaterialen mera reaktiva; i detta fall en minskning av SHS-förbränningstemperaturen av Ti₃SiC₂ som
 25 en funktion av malningstiden. ^{på utsidan}

Figur 3b visar temperaturprofilen ~~hos det yttre~~ av malningsbehållaren vid den mekaniska legeringsreaktionen.

Figur 4 visar förändringar i realtid i neutroddiffraktionsdata erhållna vid en utföringsform av reaktionen.

30 Figur 5 visar en serie av BSE (återspridd elektron [eng. back scattered electron])-bilder från prover som innehåller 3Ti + SiC + C som malts i 15, 30, 45, 60, 75 och 90 minuter.

BESKRIVNING

Som nämnts ovan kommer föreliggande uppfinning att beskrivas generellt med referens till Ti_3SiC_2 som ett exempel, även om det ska förstås att uppfinningens omfång inte är begränsad till detta specifika exempel utan innefattar alla föreningar med den generella
 5 formeln $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, deras fasta lösningar och kompositer baserade på dem.

Hittills har syntesen av Ti_3SiC_2 i stor volym (eng. bulk) prövats i ett stort antal metoder, såsom M.W. Barsoum, T. El-Raghy, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, 1953-56 (1996); *J. Mat. Synth. and Proc.*, Vol. 5, [3], pp. 197-216, 1997; *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, 2849-54
 10 (1999); *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, 2855-60 (1999); E.H. Kisi, J.A.A. Crossley, S. Myhra, M.W. Barsoum, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 59, 1437-1443 (1998); S. Myhra, J.W.B. Summers, E.H. Kisi, *Materials. Letters.*, Vol. 39, 6-11 (1999); T. Goto, T. Hirai, *Mat. Res. Bull.*, Vol. 22, 1195-1201 (1987); R. Pampuch, J. Lis, J. Piekarczyk, L. Stobierski, *J. Mat. Synth. & Proc.*, Vol. 1, 2, 93-100 (1993); F. Goesmann, R. Schmid-Fetzer, *Mat. Sci. &*
 15 *Engng.*, Vol. B46, 357-362 (1997); F. Goesmann, R. Wenzel, R. Schmid-Fetzer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 11, 3025-3028 (1998); A. Feng, T. Orling, Z.A. Munir, *J. Mater. Res.*, Vol. 14, 3, 925-939 (1998).

Dessa syntesmetoder har haft framgång i varierande grad, emellertid kan till och med den
 20 bästa tekniken (reaktiv varmpressning) resultera i upp till 5% av oönskad förekomst av TiC i slutprodukten. Allmänt gäller att ju mer ekonomisk metoden är desto högre är föroreningshalterna. Förbränningssyntes, som uppfattas som den mest ekonomiska metoden, har föroreningshalter av TiC som överstiger 5%.

25 Trots att en mängd olika reaktionsvägar används i de ovan nämnda dokumenten finns det gemensamma saker vad beträffar processtemperaturer ($>1400^\circ\text{C}$) och använda reaktanter (antingen $3\text{Ti} + \text{Si} + 2\text{C}$ eller $3\text{Ti} + \text{SiC} + \text{C}$). Den senare kombinationen befanns i vissa fall förbättra renheten hos det erhållna produktmaterialet.

30 Genom hela litteraturen har avsevärd tillit satts till mikrostrukturanalyser efter reaktion (eng. *post-reaction*), vilket ofta leder till inkorrekta antaganden om hur reaktionen fortskrider. Utan att vilja vara bunden av någon teori har uppfinnarna i det nu aktuella fallet genom ^{*in situ*} neutrondiffraction fastställt att, beroende på syntesmetoden, utvecklas Ti_3SiC_2 från binära och ternära faser som kan ge lösningen till en mer kontrollerad syntes.

Det observerades att vid reaktiv sintring från startmaterialen $3\text{Ti} + \text{SiC} + 2\text{C}$ bildas två intermediära faser TiC_x och $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ med initialt mycket låga koncentrationer av kol ($x \cong 0,4$). De ökar samtidigt i kvantitet och blir mera stökiometriska (d.v.s. $x \rightarrow 1,0$) till dess att de dominerar mikrostrukturen. Ti_3SiC_2 ökar genom en fastfasreaktion mellan de två intermediärerna. När väl TiC_x når ett värde på $x \cong 1.0$ upphör praktiskt taget omvandling till produktfas. Den diffusionskontrollerade reaktionen begränsas av hastigheten med vilken kisel kan diffundera genom TiC_x med minskande hastighet allteftersom x ökar. Detta är övertygande ^{bevis} att TiC_x -intermediärfasen måste vara ^{under}stökiometrisk för att möjliggöra utfällning av Ti_3SiC_2 . När väl TiC blivit helt stökiometrisk kan den inte fullständigt avlägsnas från produktmaterialet på en rimlig tidsskala.

Vid in-situ neutroddfraktionsstudier av förbränningssyntes, ^{bildades snabbt} en enda pseudobinär intermediärfas, ~~bildades snabbt~~ huvudsakligen en fast lösning av kisel i TiC_x . Ti_3SiC_2 fällde direkt ut från denna fasta lösning, vilket bekräftar att vid rätta betingelser kan stora

15 mängder kisel inkorporeras inom TiC_x -strukturen.

Hägg och Nowotny eller MAX-faser, vilka innefattar Ti_3SiC_2 , innehåller strukturella enheter som är gemensamma för en eller flera faser med lägre ordning. Av speciell relevans är Ti_6C -oktaedrar ^{som} vilka TiC är konstruerad ^{av} och som också kan finnas upprepade som 20 ordnade skikt i Ti_3SiC_2 , såsom visas i respektive Figurer 1(a) och 1(d).

I Ti_3SiC_2 separerar ett enda lager av Si-atomer grupperade lager av TiC med en utdragen Ti-Si-bindning som binder samman strukturen. I Ti_3SiC_2 måste det dubbla karbidlagret (som är Ti_3C_2) vara fullt besatt med kol. Däremot kan TiC vara substökiometriskt (TiC_x) över ett brett intervall av kompositionen ($\text{TiC}_{0,33}$ till $\text{TiC}_{1,0}$). Utan att vilja vara bunden av någon teori tror man att de strukturella likheterna mellan den formgivna prekursorn Ti_3C_2 som beskrivits här och Ti_3SiC_2 bildar grunden för den höga halten av renhet som åstadkoms i syntesen av Ti_3SiC_2 när metoden som här beskrivs används.

30 En avgörande aspekt hos föreliggande uppfinning kommer från förståelsen av det kristallografiska sambandet mellan $\text{TiC}_{0,67}$ (Fm3m) och Ti_3SiC_2 (P6₃/mmc)strukturer. Figur 1(a) illustrerar en tvådimensionell projektion av $\text{TiC}_{0,67}$ (110)-planet. Generellt sett innehåller ^{under}substökiometrisk TiC_x enbart randomiserat fördelade kol-luckor (eng. carbon vacancies), såsom angivet för $\text{TiC}_{0,67}$.

Olika behandlingar kan orsaka luckorna i den oktaedrisk platsen att bildas till ett ordnat arrangemang, exempelvis i ~~två~~ skikt. Ordande i TiC_x är möjligt över ett brett intervall av kompositioner- åtminstone $\text{TiC}_{0,5}$ – $\text{TiC}_{0,87}$. I $\text{TiC}_{0,67}$ är denna ordnade struktur, vilken illustreras i Figur 1(b), endimensionellt uttryckt genom staplingssekvensen (eng. stacking sequence) – Ti-C-Ti-C-Ti-□- (eller likaledes Ti_3C_2 -□-) där □ = lucka, en ^{tom} ~~vakant~~ position inom strukturen.

I detta fall sker ordningen av luckor i skikt och är åtföljt av en förstoring av den ^{tomma} ~~vakanta~~ platsen ~~eftersom~~ titanatomerna relaxerar (eng. relax) i riktning mot kolatomerna. Denna och relaterade former av ordande är avgörande för metoden som här utvecklats.

10

Tidigare exempel på ordande av luckor i TiC_x har varit mycket långsamma processer, vilka kräver ^{guldning} ~~avkylning~~stider (eng. annealing times) på upp till en månad. Det är känt att mikrostrukturen hos mekaniskt malda material är mycket oordnad, diffusionshastigheterna över korta avstånd är signifikant högre än normal gitterdiffusion och detta möjliggör för mikrostrukturella processer att äga rum mycket snabbare och vid lägre temperatur. Ett exempel taget från uppfinnarnas arbete är effekten av mekanisk malning på temperaturen som krävs för att initiera ^{en} självpropagerande högttemperatursyntes (SHS)-reaktion i $3\text{Ti} + \text{SiC} + \text{C}$ -blandningar som visas i Fig. 3. Malning befanns att sänka SHS-antändningstemperaturen med så mycket som 850°C . Denna minskning är ekvivalent till en ökning i diffusivitet ^{en} ~~på~~ ^{genom} många storleksordningar och illustrerar dramatiskt att förprocessning ~~av~~ MA är effektivt när det gäller att förändra reaktanternas kinetiska tillstånd, vilket signifikant minskar processtider och temperaturer. Uppfinningen förlitar sig på denna högre rörlighet för att möjliggöra att ordande av luckor sker inom industriellt realistiska tidsramar.

25

Det är känt att kort ^{distans} ~~intervall~~ ^{tvillingbildning} ~~grupperings~~ ordning och ~~grupperings~~ fel finns i TiC_x där kisel var närvarande. Genom att antingen avskilja Si från tidigare existerande fel eller genom att orsaka ytterligare förstoring av den ^{under} ~~substökiometriskt~~ ^{infördes} platsen visades att TiC_x ha en grupperingsfelsdensitet som var högre än förväntat när kisel ~~infördes~~ ^{infördes} i systemet.

30

Det föredragna avskiljandet av kisel från dessa förstörade ^{staplings} ~~hoptravnings~~ fel har iakttagits att vara åtföljda av kärnbildning av $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ och Ti_3SiC_2 själva. En möjlig icke begränsande mekanism för det gradvis tilltagande inträdet av kisel in i TiC_x -strukturen illustreras genom att jämföra Figurerna 1 (c) och 1 (d), en [1210]-projektion, som visar att de ordnade luckorna i $\text{TiC}_{0,67}$ på ett nära sätt approximerar kisellägena i Ti_3SiC_2 . De

35

förstorade luckorna möjliggör för Si att företrädesvis diffundera in på dessa platser utan att bryta ordningen hos de redan befintliga Ti- och C-atomerna. Återigen, utan att återigen vilja vara bunden av någon teori, ger Figur 2 en ^{mekanisk} ~~speciell~~ modell som illustrerar betydelsen av ordnandet av luckorna när det gäller att ge diffusionsvägar in i kristallstrukturen.

5

Figur 1 summerar sambanden mellan (a) $\text{TiC}_{0,67}$, (b) ordnad $\text{TiC}_{0,67}$, (c) ^{tvinningbildad} ~~grupperad~~ $\text{TiC}_{0,67}$, och (d) Ti_3SiC_2 och tjänar till att belysa deras strukturella likheter, vilket visar vägen till en ny och mycket användbar syntesmetodik med användning av ^k ~~precursorfaser~~. När den används som reaktantmaterial är ^k ~~precursorn~~ Ti_3C_2 strukturellt liknande (c) ^{tvinningbildad} ~~grupperad~~

- 10 $\text{TiC}_{0,67}$ med ^{ett} ~~en~~ avsiktligt och kontrollerat ordnande av luckor för kol. Vid tillsats av kisel är Ti_3SiC_2 direkt syntetiserad från denna ^k ~~precursorfaser~~ utan att gå via några intermediärfaser. ^k ~~Precursorn~~ kan således ge en omväxlande kontinuerlig väg till produktfasen och eliminera återstående föroreningsfaser genom att förhindra deras initiala bildning. Lösningen till att forma och framställa en sådan ^k ~~specifik precursor~~ är förståelsen av strukturen och
- 15 syntesen av Ti_3SiC_2 och kontroll av ordnandet av TiC_x . I dessa föreningar kan värdet på x vanligtvis gå från 0,44 till 1. Speciellt föredragna är $\text{TiC}_{0,5}$, en ^k ~~precursor~~ till 2:1:1-MAX-faser, $\text{TiC}_{0,67}$, en ^k ~~precursor~~ till 3:1:2-MAX-faser, och $\text{TiC}_{0,75}$, en ^k ~~precursor~~ till 4:1:3-MAX-faser.

- 20 Den mekanistiska vägen till Ti_3SiC_2 via en $\text{TiC}_{0,67}$ (Ti_3C_2)-^k ~~precursor~~ visas huvudsakligen med referens till Figur 1. Mekanismen kan beskrivas med tre ^{mekaniska} ~~avgörande~~ steg:

- ^{under} ~~Ordnandet av luckorna hos substökiometrisk $\text{TiC}_{0,67}$~~ Figur 1 (a)→(b)
- ^{Tvillingbildande} ~~Grupperande~~ för att åter-rikta de strukturella enheterna. Figur 1(c)→(d)
- 25 ■ ~~Föredragen diffusion av Si in i de ordnade luckorna för att bilda Ti_3SiC_2~~ . Figur 1 (b)→(c)

De tre fysikaliska stegen i syntesen av Ti_3SiC_2 från en $\text{TiC}_{0,67}$ -^k ~~precursor~~, vilket är en utföringsform av föreliggande uppfinning, ges nedan med ett exempel i icke begränsande

30 syfte:

■ För-processande malning

Mekaniskt legerande (MA) av Ti-(källa TiH_2 , TiO_2 , Ti-pulver etc) och C-(^{arkat} ~~grafit, glasformigt~~ kol, amorft kol etc) ² ~~reaktanter~~ bildar ett mycket reaktivt homogent pulver. Graden av

35 aktivering är proportionell mot malningstiden, startmaterialets partikelstorlek,

malningsenergin och tiden. Mikrostrukturell analys genom användning av Neutron ^{diffraction}/Röntgendiffraktion (ND/XRD) och svepelektronmikroskopi (eng. Scanning Electron Microscopy) (SEM) kan användas för att fastställa genomsnittlig partikelstorlek respektive morfologi.

5

När MA aktiverats pressades reaktantpulvren och därefter glödades ^(eng. anneal) reaktantpulvren för att möjliggöra fastfasreaktion för att bilda $\text{TiC}_{0,67}$. Glödningstiden och temperaturen beror på graden av malning som åstadkommits i de tidigare steget. Ökad homogenitet och aktivering (d.v.s. ökad malning) minskar både glödningstid och temperatur.

10

När malningen fortsattes längre framställdes $\text{TiC}_{0,67}$ -^kprecursormaterialet direkt genom en mekaniskt aktiverad självpropagerande högttemperatursyntesreaktion (MASHS) inom kvarnen. Till skillnad från tekniker, som tidigare refererats till, krävdes ingen andra upphettningssfas vilket ger en avsevärd tids- och kostnadsbesparing.

15

Koncentrationskvoten $[\text{C}]/[\text{Ti}]$ kan kvantifieras med hjälp av ND och kristallstruktur ^{förfining} till exempel Rietvaldanalys.

■ **Ordning-oordningsövergång hos $\text{TiC}_{0,67}$ (Figur 1(b))**

20

In-situ neutrodiffraction (ND) användes för att identifiera ordning i $\text{TiC}_{0,67}$ -^kprecursorn genom att titta på $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -supergitterreflexionerna. Kristallstruktur ^{förfining} till exempel Rietvaldanalys, möjliggör att bestämma graden av ordning. Dessutom kan C-koncentrationen bestämmas samtidigt.

25

Genom att exempelvis använda D20-neutrodiffraktometern från Laue-Langevin-institutet (ILL, Frankrike), som verkar vid en våglängd på $\lambda=1,3 \text{ \AA}$, bekräftades ^{förekomsten} närvaron av supergitterreflexioner vid till exempel $15,5^\circ$ och $29,6^\circ$ (2θ) i pulver hos den ^{under}substökiometrisk ^kprecursorn. Denna supergitterreflexion stämmer överens med en grad av ordning hos luckorna. Ytterligare analys utförd med hjälp av tidsupplöst *in-situ*

30

neutrodiffraction (^{insamlas (eng. 1 minute acquisition)} 1-minuts ^kackvisitioner, 10° - 140° 2θ) identifierade inget ytterligare ordnande av ^kprecursormaterialet när det oberoende upphettades från RT till 1000°C vid $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

När emellertid ^kprecursorn blandades med elementärt Al i molära koncentrationer i

35

förhållandet 3:1 och därefter upphettades från RT till 1000°C vid $5^\circ\text{C}/\text{min}$., resulterade det

i spontan själv-ordning av ^kprecursorstrukturen och (se nedan) ledde till direkt syntes av Ti_3AlC_2 . En liknande effekt sågs när kisel användes i stället för Al.

■ **Reaktiv sintring** $3TiC_{0,67Ordnad} + Si \rightarrow Ti_3SiC_2$, $3TiC_{0,67Ordnad} + Al \rightarrow Ti_3AlC_2$

5 **(Figur 1(c) → 1(d))**

Den reaktiva sintringen av den ordnade MX-^kprecursorn med A, såsom reaktionen av $(TiC_{0,67Ordnad})$ och kisel för att bilda Ti_3SiC_2 eller aluminium för att bilda Ti_3AlC_2 kan studeras med hjälp av *in-situ* ND. Fasidentifiering kan användas för att ^{visu}studera hur migrationen av Si eller Al fortgår in i ^kprecursorn och på så sätt hjälper till att kontrollera syntesen. Kristallstrukturanalys kan användas för att studera omfattningen av Si-diffusion till den ^{temu}icke-upptagna kol-platsen, (x), in i $Ti_3Si_xC_2$. Kinetiken hos denna omvandling kan studeras med hjälp av kvantitativ fasanalys (QPA).

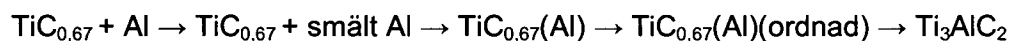
In-situ diffraktionstekniker möjliggör detaljerad observation av reaktionskinetik vid
15 framställning. På grund av deras låga absorption ^{no}av de flesta material kommer neutroner vara den huvudsakliga analyskällan för diffraktionsbaserade experiment. Detta möjliggör att analysera stora mängder material vid varje experiment, vilket således minskar påverkan av kemiska och termiska gradienter inom provet.

20 Den kompletta reaktionssekvensen bestämdes för Ti_3SiC_2 - och Ti_3AlC_2 -exemplen med hjälp av *in situ* neutroindiffraktion och illustr^eäras i Figur 4 för fallet med aluminium. Figur 4 är en konturplot av spridd neutronintensitet som en funktion av spridningsvinkeln (2θ) och tid (y-axeln). De horisontella linjerna markerar smältningen av Al vid $660^\circ C$ (I), centrumet av området där ^kprecursorn har absorberat alumini^eet och har bildat en ordnad fas (II) och
25 mittpunkten hos utfällningen av Ti_3AlC_2 -produktfasen (III). ^kPrecursorn kan följas med hjälp av dess starkaste Braggreflexion visad vid C. Den starkaste Braggreflexionen från den ordnade ^kprecursorn + Al visas av B och en av Braggreflexionerna som visar delvis ordning i den malda (eng. as-milled) $TiC_{0,67}$ av bokstaven A. Bokstaven D visar diffus spridning på grund av det smälta Al. Med speciell hänvisning till reaktionsmekanismen
30 visades reaktionen vara initierad av smältning^{ep} av elementärt Al vid $660^\circ C$; tydligt identifierad vid *Punkt A* genom försvinnandet av kännetecknande Al-Braggreflexioner. Samtidiga öknin^egar i den diffrakterade bakgrunden efter *Punkt A* överensstämmer med diffus spridning från en amorf fas (d.v.s. smält Al). Eftersom de återstående Braggreflexionerna endast indikerar den initiala ^kprecursorstrukturen antyder detta en
35 tvåfasblandning av $TiC_{0,67}$ + smält Al. Till följd av jämn upphettning upp emot $1000^\circ C$ vid

5°C/min började ^kprecursorstrukturen att spontant ordna sig själv, vilket identifierades genom framträdande av ytterligare supergitterreflexioner ungefär 45 minuter efter den initiala transformationen till vätska av Al (eng. Al liquification) (*Punkt B* hos Figur 4.). Detta skede kan snabbas på genom snabbare upphettning (t.ex. sker det på bara 5 minuter när det upphetas med 25°/min). Det är ^{väsentligt}viktigt att ~~observera~~ att framträdandet av dessa 5 åtföljande supergitterreflexioner vid omkring 700°C föregicks av en minskning i den diffusa bakgrunden, vilket ger direkt ^{belägg}bevis för att smält Al går in i TiC_{0,67}-strukturen. Ytterligare ^{belägg}bevis för inträde av Al in i TiC_{0,67} är den samtidiga ökningen av intensiteterna hos TiC_{0,67}-Braggreflexionerna. När väl inträdet av Al och ordn^kandet är fullständigt 10 approximerar staplingssekvensen hos den ordnade ^kprecursorn den alternerande sekvensen hos M_{n+1}X_n (=Ti₃AlC₂) och Al-skikt^kkännetecknen hos Ti₃AlC₂. Det är viktigt att ~~observera~~ att själv-ordning (eng. self-ordering) hos ^kprecursorns tillstånd inom dessa korta tidsramar inte har observerats utan närvaron av ett grundämne valt från A (Al, Si etc), vilket tyder på att inträde av grundämne A snabbar på långdistansordning med en faktor 15 som kan överstiga 8.000 (fem minuter i stället för upp till en månad). Denna punkt är avgörande bevis att själv-aggregeringsmekanismen startas av de stabiliserande effekterna av att Al kommer in och sedan ordnar den defekta ^kprecursorstrukturen.

En slutlig minskning i supergitterintensiteter visades sammanfalla med utfällningen hos 20 Ti₃AlC₂-fasen, vilket bekräftar kärnbildning (eng. nucleation) från ^kprecursormaterialet. Det är betydelsefullt att observera att dessa resultat visar att framgångsrik syntes av Ti₃AlC₂ med användning av en inskjuten ^kprecursor kan åstadkommas vid temperaturer som så låga som 1000°C, vilket är upp till 600°C under vanliga syntestekniker. Dessutom möjliggör den högre atomära rörligheten som är förknippad med denna 25 inskjutningsmekanism en avsevärd minskning i syntestiden för Ti₃AlC₂, ner till < 60 minuter och så lite som 5 minuter. Liknande resultat (utan smältning av grundämnet A) har observerats i systemet TiC_{0,67} + Si och tros vara ett generellt kännetecken hos sådana system. Den slutliga reaktionssekvensen överensstämmer med vad som schematiskt visas i Figur 1, vilket ger:

30



Appendix I – Illustration av effekten av mekanisk malning

1. Experimentellt förfarande

Om det inte står något annat framställdes alla prover med hjälp av högrena pulverblandningar av titan (Sigma-Aldrich, - 100 ^{maskin (eng. mesh)} mesh, 99,98%), kiselkarbid (Performance

- 5 Ceramics, Japan, <100µm, 99,9%) och grafit (Aldrich, <100µm; 99,9%). Stökiometriska blandningar (3Ti + SiC + C) vägdes i en återcirkulerad glove-box (eng. glove-box) fylld med argon (<2 ppm O₂, <2 ppm H₂O). Mekaniskt legerande utfördes med hjälp av en SPEX8000-kvarn i en behållare, som är utförd i härdat stål, för malning och som är packad med sex stycken 5mm och tre stycken 10mm bärlager. En laddning med 6,261 g startpulver producerade en boll till pulver massaladdningskvot på 10:1. Prover maldes i 10 mellan 15 minuter och 120 minuter i stegökningar om 15 minuter. En termoomkopplare av K-typ fastsattes vid malningsbehållarens yttre och samplades (eng. sample) vid 1 Hz.

- Oreagerade blandningar som malts i 0, 30, 60 och 90 minuter kallpressades vid 180 MPa till pellets med en diameter på 16,2 mm och en höjd på 6 mm. SHS-antändning av varje pellet utfördes i en resistensuppvärmd vanadin-elementsugn under ett vakuum på 10⁻² Torr. En initial upphettningshastighet på 100°C/minut användes med en tilltänkt sluttemperatur på 1100°C. Antändningstemperaturen följdes via två termoomkopplare av K-typ placerade inom upphettningselementet och nära botten hos varje prov.

20

Malda pulver som inte användes för SHS-antändningsexperiment delades upp för mikrostrukturell karaktärisering. En del av blandningen var vakuumfiltrerad av epoxiharts medan resten förvarades i pulverform. Vid härdning förbereddes de epoximonterade proverna för mikroanalys genom att slipa med en 1 µm ^{slipment} suspension och ytbelades på ett finfördelat sätt (eng. sputter coated) med en ultratunn kolfilm (~20 nm).

- Svepelektronmikroskopi och mikroanalys utfördes med hjälp av en Philips XL30 försedd med en Oxford ISIS EDS-system med en Be window-detektor. Pulverröntgendiffraktions (XRD)mönster (10° – 120° 2θ) registrerades från de porösa (eng. loose) pulvren med hjälp av en Philips PW1810 och CuK_α-strålning. Fasidentifiering utfördes med referens till ICDD PDF-databas och ^{en} faskvantifiering utfördes med hjälp av Rietvaldanalys skalfaktorer och programvara från LHPM-Rietica. Parametrar som förbättrats under Rietvaldanalysen var globala parametrar (ingen förskjutning och en fjärde ordnings polynomisk bakgrund), skalningsfaktorer, gitterparametrar och toppbreddsp parametrar U och K initialt för alla faser, de senare endast för Ti och SiC.

35

2. Resultat

2.1 Antändningstemperaturer

Konsoliderade 3Ti + SiC + C-prover, utan förmalning, visades ha en SHS-

antändningstemperatur på $T_{ig}=920^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ i tidigare arbete. Genom förmalningsprover

- 5 för 30, 60 och 90 minuter minskades respektive SHS-antändningstemperaturer till $640^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, $400^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ och $260^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, som visas i Figur 3(a). Genom att öka malningstiden till >105 minuter åstadkoms en spontan mekaniskt aktiverad SHS (MASHS)-reaktion inom malningsbehållaren. Temperaturprofilen hos denna reaktion, som tyder på en exoterm respons vid $67^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$, visas i Figur 3(b).

10

Tre distinkta zoner ^{framkommer} ~~är synbara~~. I Zon I (0 till 45 minuter) är det en snabb temperaturökning på grund av malningsaktionen. I Zon II (45 till 105 minuter) fortsätter

behållartemperaturen att öka, dock med en signifikant minskad hastighet på grund av ökade förluster till omgivningen. Zon III (105 till 120 minuter) börjar med en abrupt

- 15 temperaturökning på $\sim 25^{\circ}\text{C}$ efter 107 minuters malning ($T_{\text{vial}}=67^{\circ}\text{C}$), vilket tyder på en

exoterm reaktion inom malningsbehållaren. Det ska emellertid noteras att den totala

behållartemperaturen inte är den momentana antändningstemperaturen hos

SHSreaktionen utan snarare den genomsnittliga temperaturen vid vilken reaktionen är

spontan själv-understödd. Denna temperatursvängning avklingar under de följande

- 20 15 minutrarna eller där omkring. Reaktionen bedömdes ha släckts och malningen

avstannats när temperaturen hos malningsbehållaren återgick till termisk jämvikt med

dess omgivning. Röntgendiffraktion av produkten tydde på två huvudsakliga faser,

Ti_3SiC_2 och ^{under} ~~sub~~stökiometrisk TiC_x som visas i inlägget i Figur 1(b). En mindre mängd av

siliciden $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ observeras (till exempel genom toppen vid 38.2°C 2 θ). Dessa

- 25 produktfaser och deras kvantiteter överensstämmer med SHS-reaktioner i dispergerad

3Ti+SiC+C-pulver där diskontinuitet hos reaktanterna begränsar interpartikulär

masstransport.

2.2 Förändringar av de malda pulvren

- 30 De av malning inducerade morfologiska trenderna illustreras i Figur 5 med en serie BSE-

bilder från prover av 3Ti+SiC+C som malts i 15, 30, 45, 60, 75 och 90 minuter. Avgörande

områden hos motsvarande XRD-mönster ges också. Efter bara 15 minuters malning är Ti

relativt intakt och mikrostrukturen är huvudsakligen en blandning av de ursprungliga

pulvren. En liten mängd plastisk deformation är synlig kring Ti-partiklarnas kanter och en

- 35 liten mängd SiC har inkorporerats i dem. XRD-topparna är avsevärt breddade men visar

inga nya faser. Allt eftersom malning fortsätter är det mest slående draget hos BSE-bilderna i Figur 5 effekten av malningen på Ti-partiklarna. Den icke förvridna kärnan hos partiklarna minskar i storlek på ett gradvis tilltagande sätt ända till efter 90 minuter då Ti-partiklar är svåra att definiera i Figur 5(f). Partiklarna förblir ungefär likformiga till dess att, 5 mellan 45 och 60 minuters malning, lamellära strukturer bildas inom Ti-matrisen. Dessa strukturer identifieras genom utsträckt skiktning av icke deformerade och deformerade Ti-områden, vilka lättare observeras i Figurerna 5(d) och 5(e).

Till skillnad från Ti kvarstår SiC-partiklarna kvantitativt med samma storlek och form med 10 ökad malning. På ett påtagligt vis absorberar den mer formbara Ti-fasen den huvudsakliga delen av malningsenergin allteftersom den plastiskt deformerar kring SiC-partiklarna. Det finns en åtföljande systematisk ändring i SiC-fördelningen. Initialt fyller SiC-partiklarna enbart mellanrummen mellan de mycket större Ti-partiklarna (Figur 5(a)). Senare är det avsevärd blandning av mycket deformerad Ti och relativt odeformerad SiC i 15 lödningsfogarna (Figurer 5(b-f)). Vid mycket långa malningstider (till exempel 90 minuter, Figur 5(f)) är de större SiC-partiklarna slutligen nedbrutna.

Inom lödningsfogarna mellan rena Ti-partiklar har kontaktytan i gränssnittet mellan Ti och SiC ökat med med många storleksordningar över det in initiala tillståndet. Sammantaget 20 förefaller blandandet som induceras av högenergimalning att ske genom deformationen av formbar Ti när den formas kring de hårdare SiC-partiklarna. Blandningshastigheten, när den bedöms av rena Ti-partikelsstorleksuppskattningar, minskar som en funktion av malningstid. Efter 90 minuter är blandandet nästan fullständigt; hastigheten är emellertid mycket långsam. Trenderna i Figur 5 tyder på att reaktanthomogeniteten är relativt hög 25 efter 107 minuters malning och vid denna tid sker förbränning spontant i kvarnen.

De partiella XRD-mönstren som är inkluderade i Figurerna 5(g-l) illustrerar flera intressanta ^{värmebeaktande} ~~se~~ drag. Det första är att, trots att topparna snabbt breddas allteftersom kristallitstorlekar (eng. crystallite sizes) minskas och interna spänningar kring 30 dislokationer ackumulerar, ökar inte den synbara breddningen på ett signifikant vis för ytterligare malning utöver 15 minuter. Detta är i motsats till vad man förväntar sig med hänsyn till de stora ändringarna i den observerade kvoten av deformerad till icke deformerad Ti i Figurerna 5(a-f). Denna observation tros vara ett samplingsproblem (eng. sampling problem), d.v.s. röntgenstrålarna absorberas inom ett par mikroner hos ytan och 35 samplar således huvudsakligen den deformerade exteriören hos alla malda agglomerat

kanne tecknande

som de träffar på. Det andra intressanta ~~fördraget~~ är att Ti-topparna skiftar mot lägre 2θ . Detta är mest uppenbart i (002)-Ti-toppen som initialt är vid $38.5^\circ 2\theta$ och partiellt upplöst från den närliggande (013)-SiC-toppen (se Figur 5(g)). Efter ytterligare malning i 15 minuter har de två topparna slagits samman.

5

Skiften för topparna kvantifierades i form av förfinade gitterparametrar från

Rietvaldanalyserna. Resultat visas i Figur 4 där det är tydligt att både a -axeln och c -axeln expanderar linjärt med ökad malning. Detta kan antingen bero på att Ti bildar en fast lösning med antingen C eller Si, eller som ett resultat av ökade defektdensiteter som

10 bildats under malningsprocessen. SiC visar liknande gitterparameter-trender, sambandet är emellertid inte linjärt.