

Bericht zur Forschungsarbeit

Mechanisches Legieren zur Herstellung carbidischer MAX-Phasen und Optimierung ihrer magnetischen Eigenschaften durch Dotierung mit späteren Übergangsmetallen

Dr. Christina Birkel, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,
Technische Universität Darmstadt

1. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Im Rahmen dieses Projektes sollten explorierende Arbeiten als Vorbereitung eines DFG-Antrags durchgeführt werden. Ziel war die Herstellung noch unbekannter magnetischer MAX-Phasen durch mechanisches Legieren in einer Hochenergie-Kugelmühle. Die sogenannten MAX-Phasen, die neben Kohlenstoff (X) sowohl Übergangs- (M) als auch Hauptgruppenmetalle (A) enthalten, sind im Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften noch wenig untersucht.

In dieser Forschungsarbeit sollte überprüft werden, ob sich die mechanochemische Synthese eignet die Zielverbindungen zu synthetisieren.

2. Durchgeführter Arbeitsplan

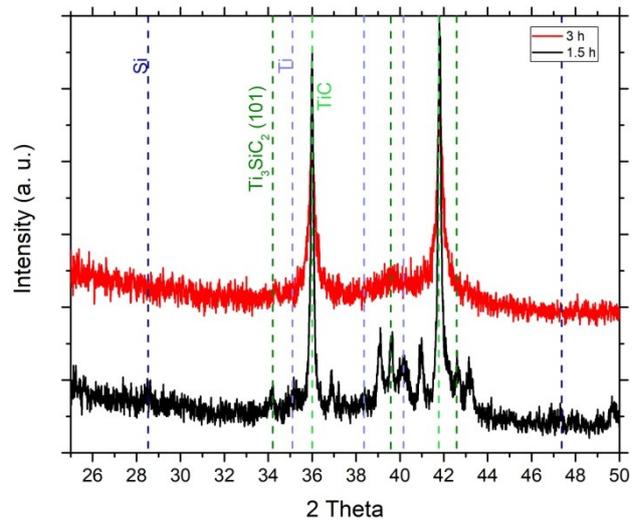
Einige MAX-Phasen konnten wir schon mittels Festkörperreaktion im Mikrowellenofen sowie in einer Spark Plasma Sinter-Anlage herstellen. Beispielsweise wurden auf diesen Wegen M_2AlC ($M = Ti, V, Cr$),¹ Ti_2SnC ,² V_4AlC_3 ³ und Ti_3SiC_2 ⁴ erfolgreich synthetisiert. Darüber hinaus gelang es uns die MAX-Phasen Cr_2AlC und V_2AlC mit kleinen Mengen Mn (im Falle von Cr_2AlC auch mit Fe) zu dotieren.^{5,6} Ausgangspunkt für die mechanochemische Synthese der MAX-Phasen war eine Arbeit von Li und Zhai, die von der Synthese von Ti_3SiC_2 mit Hilfe des mechanischen Legierens berichten.⁷ Erste Versuche in einer *SPEX ShakerMill* (mit Wolframcarbide (WC) Mahlbehälter und -Kugeln) verliefen nicht erfolgreich (auf eine detaillierte Darstellung dieser Ergebnisse wird hier verzichtet). Die beiden größten Probleme stellten der nicht luftdicht zu verschließende Mahlbehälter (auftretende Oxidationen) sowie die beschränkte Reaktionszeit (max. etwa eine Stunde) dar. Daraufhin wurde auf eine Planetenkugelmühle ausgewichen. Das erste Ziel war daher die Angaben aus der Literatur zu reproduzieren und die MAX-Phase Ti_3SiC_2 mechanochemisch herzustellen. Anschließend sollte dann die Synthese optimiert werden, so dass ein phasenreines Produkt erhalten werden kann. Alle Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie im Hinblick auf ihre kristalline Zusammensetzung untersucht.

3. Ergebnisse

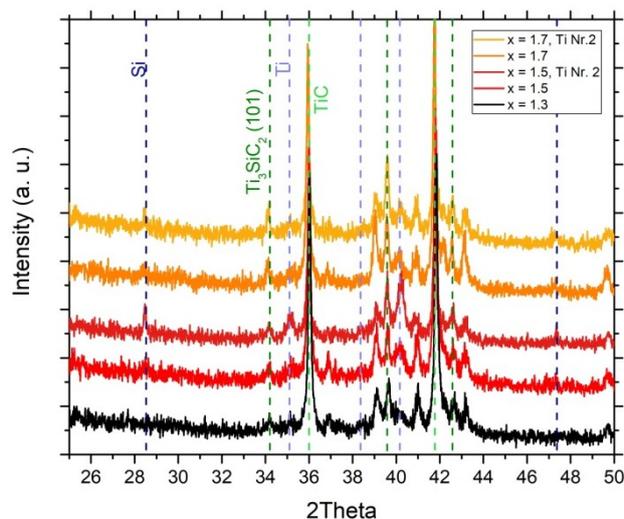
Unsere Strategie beinhaltete die Variation von verschiedenen Parametern (Mahldauer, Silizium-Einwaage, Verhältnis Material:Pulver, Umdrehungszahl) bei Beibehaltung der verbleibenden Syntheseparameter. Ausgangspunkt waren folgende Parameter: 50 g Mahlkugeln (WC, Durchmesser: 5 mm), Gewichtsverhältnis Pulver:Kugeln 1:20, Einwaage der Metallpulver (Ti: SmartElements, Chempur (Nr.2), Si: Sigma-Aldrich, C: Alfa Aesar) gemäß der Stöchiometrie $Ti_3Si_{1.3}C_2$, 500 rpm.

Variation der Mahldauer

Die Diffraktionsdaten zeigen, dass das Produkt die MAX-Phase Ti_3SiC_2 , aber auch noch unreaktiertes Si und Ti, sowie die binären Phasen TiC, Ti_5Si_3 und TiSi_2 (letztere nicht gekennzeichnet) enthält. Um zu testen, ob eine längere Reaktionszeit zielführender ist, wurde ein Produkt nach einer Mahldauer von 3 h untersucht, welches allerdings hauptsächlich aus dem binären Carbid TiC entsteht. In den entsprechenden Daten sind außerdem keine Reflexe der MAX-Phase zu sehen, was darauf schließen lässt, dass sich das entstandene Ti_3SiC_2 wieder zersetzt.



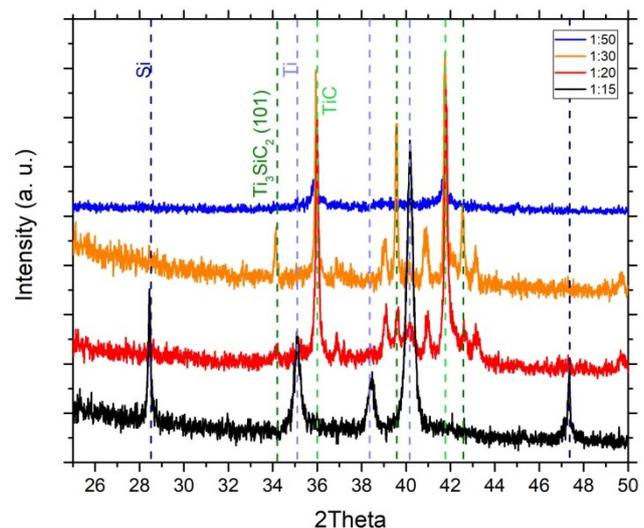
Variation der Silizium-Einwaage



In einer weiteren Serie wurde die Einwaage an Si leicht variiert. Außerdem wurde der Einfluss eines Ti-Pulvers, das von einer anderen Firma stammt, überprüft (Nr. 2) und so das Produkt mit dem höchsten Anteil an Ti_3SiC_2 erhalten. Auch den hier gezeigten Daten sind Reflexe, die von den Elementen Si und Ti, sowie von den binären Phasen TiC, Ti_5Si_3 , TiSi_2 stammen, deutlich zu erkennen.

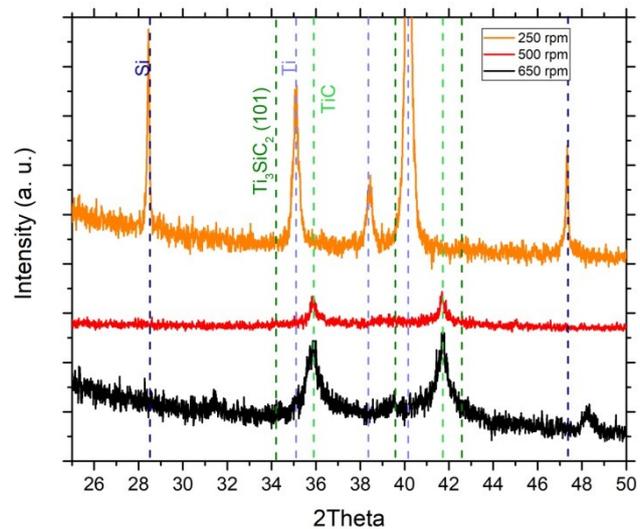
Variation des Verhältnisses Material:Kugel

Wir konnten außerdem zeigen, dass das Verhältnis zwischen Material und Kugeln eine weitere zentrale Rolle spielt. Verwendeten wir zu wenig (1:15) oder zu viele (1:50) Kugeln, so sind in den Röntgendiffraktionsdaten nur Reflexe von den Edukten bzw. TiC zu beobachten und es konnte keine Bildung einer kristallinen MAX-Phase Ti_3SiC_2 erreicht werden.



Variation der Umdrehungszahl

Desweiteren variierten wir die Umdrehungszahl während des mechanischen Legierens (250, 500, 650 rpm). Hier fiel nun ein sehr gewichtiges Problem auf. Auch bei der vorher erfolgreichen Umdrehungszahl von 500 rpm waren keine Reflexe der MAX-Phase zu erkennen, sondern nur die des TiC. Trotz etlicher Versuche ließ sich dieses grundlegende Problem die Ergebnisse stabil zu reproduzieren im Rahmen dieses Forschungsprojekts nicht lösen.



4. Fazit

Die Basis für die hier beschriebene Forschungsarbeit bildete eine Publikation, in der von der direkten mechanochemischen Synthese der MAX-Phase Ti₃SiC₂ berichtet wurde. In jener Arbeit konnte Ti₃SiC₂ innerhalb von 90 min – allerdings nicht phasenrein – erhalten werden. Die bei der Reproduktion auftretenden ersten Probleme, die durch Oxidationen während der Synthese in einer SPEX ShakerMill auftraten, konnten durch die Benutzung einer Planetenkugelmühle behoben werden. Die Ergebnisse aus der Publikation konnten außerdem reproduziert, allerdings nicht für ein phasenreines Produkt optimiert werden. Generell fallen außerdem die breiten Reflexe in den Röntgendiffraktionsdaten auf, die auf reduzierte Kristallitgrößen zurückzuführen und nach Behandlungen in einer Kugelmühle zu erwarten sind. Die größte Herausforderung stelle die schlechte Reproduzierbarkeit unserer Ergebnisse dar. Die erhaltenen Röntgendiffraktionsdaten zeigen bei Produkten, die unter identischen Bedingungen hergestellt wurden, oftmals unterschiedliche Reflexmuster. Daraus lässt sich schließen, dass sich die MAX-Phase zwar unter den gewählten Bedingungen bilden lässt, diese Reaktion aber nicht verlässlich und wiederholt abläuft. Da sich dieses Problem trotz großer Bemühungen nicht zufriedenstellend lösen ließ, konnte innerhalb dieses Forschungsprojekts keine verlässliche mechanochemische Syntheseroute von MAX-Phasen entwickelt werden. Somit wurden auch keine Versuche unternommen die MAX-Phase mit späteren Übergangsmetallen zu dotieren.

5. Literatur

- (1) Hamm, C. M.; Birkel, C. S. Field Assisted Synthesis of M₂AlC (M = Ti, V, Cr) MAX Phases. In *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; 2016; Vol. 642, p 1028.
- (2) Lauenstein, R.; Hamm, C. M.; Birkel, C. S. Solid State Microwave Synthesis of Ti₂SnC MAX Phase. In *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*; 2016; Vol. 642, p 1027.
- (3) Hamm, C. M.; Schäfer, T.; Zhang, H.; Birkel, C. S. Non-Conventional Synthesis of the 413 MAX Phase V₄AlC₃. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2016**, 642 (23), 1397–1401.
- (4) Heck, F.; Birkel, C. S. Unpublished Results.
- (5) Hamm, C. M.; Bocarsly, J. D.; Seward, G.; Kramm, U. I.; Birkel, C. S. Non-Conventional Synthesis and Magnetic Properties of MAX Phases (Cr/Mn)₂AlC and (Cr/Fe)₂AlC. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 5700–5708.
- (6) Hamm, C. M.; Dürrschnabel, M.; Molina-Luna, L.; Salikhov, R.; Spoddig, D.; Farle, M.; Wiedwald, U.; Birkel, C. S. Structural, Magnetic and Electrical Transport Properties of Non-Conventionally Prepared MAX Phases V₂AlC and (V/Mn)₂AlC. *submitted*.
- (7) Li, S. B.; Zhai, H. X. Synthesis and Reaction Mechanism of Ti₃SiC₂ by Mechanical Alloying of Elemental Ti, Si, and C Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88 (8), 2092–2098.