Si 掺杂放电等离子合成 Ti₂AlC/Ti₃AlC₂ 材料及理论分析

王 苹1,2,梅炳初2,闵新民1,洪小林2,周卫兵2,严 明2

(1. 武汉理工大学 理学院, 武汉 430070;

2. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要:以 Ti 粉、Al 粉、活性炭和 Si 粉为原料,采用放电等离子工艺分别以摩尔比为 2.0Ti/1.1Al/1.0C、2.0Ti/1.0Al/0.1Si/1.0C、2.0Ti/1.0Al/0.2Si/1.0C、2.0Ti/0.9Al/0.2Si/1.0C 和 2.0Ti/1.0Al/0.3Si/1.0C,在 1 200 $^{\circ}$ C合成了 Ti₂AlC/Ti₃AlC₂ 块体材料。通过合成试样的 X 射线衍射谱,确定了放电等离子合成试样的物相组成,并用扫描电镜结合能谱仪观察了合成试样的显微结构和微区成分。结果表明:以 2.0Ti/1.1Al/1.0C 为原料放电等离子合成了层 状结构明显的 Ti₂AlC 材料;掺 Si 后所有试样都由 Ti₂AlC、Ti₃AlC₂ 和 Ti₃SiC₂ 3 种物相组成;当掺 Si 量逐渐增大,即 Al 与 Si 的量比减小时,试样中 Ti₃AlC₂和 Ti₃SiC₂的含量增加,而 Ti₂AlC 的含量降低,同时颗粒得到细化。应用量子化学计算结果解释了掺 Si 后不利于 Ti₂AlC 的生成,而有利于 Ti₃AlC₂ 的生成机理,说明了掺 Si 后固溶体的产生过程。

关键词: 硅掺杂; 放电等离子烧结; Ti₂AlC/Ti₃AlC₂; 理论分析

中图分类号: TQ 174 文献标识码: A

Synthesis of Ti₂AlC/Ti₃AlC₂ with Si doping by spark plasma sintering and theoretical analysis

WANG Ping^{1, 2}, MEI Bing-chu², MIN Xin-min¹, HONG Xiao-lin², ZHOU Wei-bing², YAN Ming²

(1. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Ti₂AlC/Ti₃AlC₂ bulk material was synthesized by spark plasma sintering (SPS) at 1 200 °C using elemental powder mixture of Ti, Al, active carbon and Si whose molar ratios were 2.0Ti/1.1Al/1.0C, 2.0Ti/1.0Al/0.1Si/1.0C, 2.0Ti/1.0Al/0.2Si/1.0C, 2.0Ti/1.0Al/0.2Si/1.0C and 2.0Ti/1.0Al/0.3Si/1.0C. X-ray diffractometry was used to determine the phase composition, and scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy was observed to investigate the microstructure of samples and components in selected area respectively. The results show that Ti₂AlC bulk material which has obvious layered structure can be synthesized by SPS from 2.0Ti/1.1Al/1.0C at 1 200 °C. On the other hand, the samples Si doping are made of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ and Ti₃SiC₂. When the amount of Si doping increases and molar ratio of Al to Si decreases, the amount of Ti₃AlC₂ and Ti₃SiC₂ increases while Ti₂AlC decreases. At the same time, the size of layered crystal grain becomes refined. The mechanism that Si doping is not helpful to form Ti₂AlC is explained according to the results of quantum chemistry calculation. The formation of Si solid solution after Si doping is illuminated.

Key words: Si doping; spark plasma sintering; Ti₂AlC/Ti₃AlC₂; theoretical analysis

具有层状结构的三元化合物陶瓷由于具有金属和陶瓷的优良性能而受到了材料科学研究者的重视 $^{[1-12]}$ 。这类化合物可以用分子式 $M_{n+1}AX_n$ 来表示 $^{[2]}$,其中,M 为过渡金属,A 主要为 \mathbb{H} 和 \mathbb{H} 和 \mathbb{H} 上族元素,X 为 C 和 N,n=1,2,3。当 n=3 时,称为 413 相,代表性的化合物有 Ti_4AIN_3 ; 当 n=2 时,代表性的化合物有 Ti_3SiC_2 、 Ti_3GeC_2 和 Ti_3AIC_2 ,简称为 312 相,又称为 N 相;当 n=1 时,代表性的化合物有 Ti_2GeC 、 Ti_2AIC 和 Ti_2AIN 等,简称为 211 相,又称为 H 相。 Ti_3AIC_4 ,在常温下有很好的导热性能和导电性能,有较低的 Vickers 便度,像金属和石墨一样可以进行机械加工,并在高温下具有塑性;同时又具有陶瓷材料的性能,有高的屈服强度、高熔点、高弹性模量、高热稳定性和良好的抗氧化性能。

在 Ti-Al-C 体系里, Ti₂AlC 和 Ti₃AlC₂ 材料是具有 代表性的两类层状化合物,但是从相图可知 Ti₂AIC 和 Ti₃AlC₂只有一个很窄的稳定区[13],制备时只要成分配 比稍有偏差,就容易形成 TiC_x等杂质。而且当温度升 高到一定数值时, Ti₂AlC 和 Ti₃AlC₂ 会分解^[13-14]。因 此,制备 Ti₂AIC 和 Ti₃AIC₂一直是研究中的难点和重 点。由于 Ti₃SiC₂和 Ti₂AlC 及 Ti₃AlC₂ 同属于 M_{n+1}AX_n 系列,具有相似的层状结构,掺杂 Al 有助于合成 Ti_3SiC_2 高纯材料 $^{[15-16]}$ 。因此,本文作者分别以摩尔比 为 2.0Ti/1.1Al/1.0C 及不同掺 Si 量的混合元素粉为原 料,采用放电等离子工艺合成 Ti₂AIC/Ti₃AIC₂ 块体材 料。研究Si掺杂对以单质粉为原料用放电等离子工艺 合成 Ti₂AlC/Ti₃AlC₂的影响。结合 Ti-Al-C 三元相图, 在研究中发现,应用放电等离子工艺在1200℃时能 得到含二元化合物杂质极少的三元化合物,所以本实 验设定温度为 1 200 ℃。最后,对掺杂过程进行了理 论分析。

1 实验

原料采用中国有色金属研究院购得的 Ti 粉、Al 粉、活性炭和 Si 粉,其质量分数分别为 99.0%、99.8%、99.0%和 99.5%,平均粒径分别为 10.6、12.8、13.2 和 9.5 μ m。分别按比例 2.0Ti/1.1Al/1.0C、2.0Ti/1.0Al/0.1Si/1.0C、2.0Ti/1.0Al/0.2Si/1.0C、2.0Ti/0.9Al/0.2Si/1.0C 和 2.0Ti/1.0Al/0.3Si/1.0C(摩尔比)配料,放入聚氯乙烯罐中均匀混合 24 h 后,置于真空(0.1 Pa)干燥箱中50 h,再放入 d 16 mm 的石墨模具中,然后在放电等离子(SPS)系统中按设定的工艺过程进行材料的合成。

烧结工艺参数为:脉冲比 12:2;烧结功率 70 W;升温速度在 3 min 内快速升温至 600 $^{\circ}$ $^{\circ}$ 600 $^{\circ}$ 后以 80 $^{\circ}$ /min 升至设定温度;合成温度为 1 200 $^{\circ}$ 完 最高温度保温 8 min;烧结压力 30 MPa;真空烧结。所得试样为厚度 3~6 mm 的圆片。

用转靶 X 射线衍射分析仪(XRD, D/MAX-RB, RIGAKU Corporation, Japan)研究合成材料的相组成。用扫描电镜(SEM, JSM-5610LV, JEOL Ltd, Japan)并结合能谱仪(EDS, Phoenix EDAX, USA)研究材料显微结构和微区成分。

2 结果与讨论

2.1 合成试样的 XRD 谱

图 $1(a)\sim(d)$ 所示为掺 Si 后即不同 Al 与 Si 的量比 (n(Al)/n(Si))的混合粉在 1 200 °C采用 SPS 工艺所合成 试样的 X 射线衍射谱,图 1(e)所示为未掺 Si 试样的 X 射线衍射谱。由图 1 可见,未掺 Si 试样主要由 Ti_2AlC 组成,而掺 Si 后所有试样都由 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 3 种物相组成。在所有掺 Si 试样中 Ti_3SiC_2 的

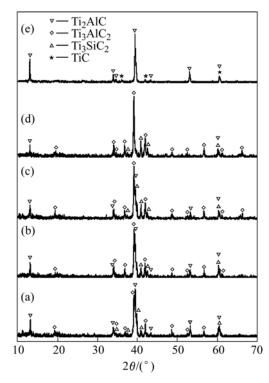


图 1 在 1 200 ℃合成试样的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of samples prepared at 1 200 $^{\circ}$ C from elemental powder mixtures: (a) 2.0Ti/1.0Al/0.1Si/1.0C; (b) 2.0Ti/1.0Al/0.2Si/1.0C; (c) 2.0Ti/0.9Al/0.2Si/1.0C; (d) 2.0Ti/1.0Al/0.3Si/1.0C; (e) 2.0Ti/1.1Al/1.0C

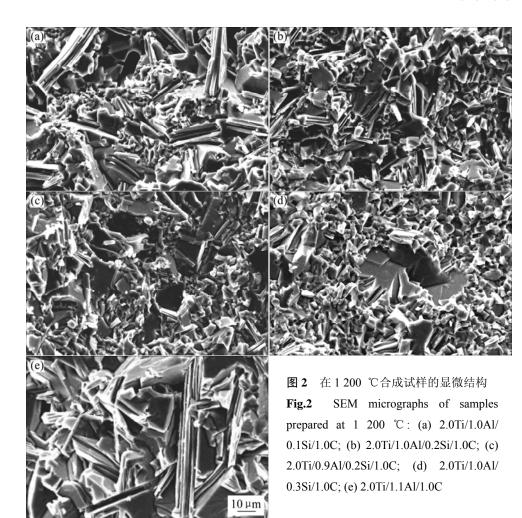
峰强都最低,而 Ti_2AlC 和 Ti_3AlC_2 两者的相对强度则 发生变化。当 n(Al)/n(Si)值为 1.0/0.1 时,产物中 Ti_2AlC 的峰强最高, Ti_3AlC_2 的峰强仅次于 Ti_2AlC 的峰强。 当 n(Al)/n(Si)值减小到 1.0/0.2 后, Ti_3AlC_2 的峰强就超过了 Ti_2AlC 的特征峰强度,成为试样中含量最高的物相。 n(Al)/n(Si)值继续减小到 0.9/0.2 和 1.0/0.3 时, Ti_3AlC_2 的特征峰强度持续增大,而 Ti_2AlC 的特征峰强度持续增大,而 Ti_2AlC 的特征峰强度持续增大,而 Ti_3AlC_2 的特征峰强度持续增大,而 Ti_3AlC_2 的含量一直增加,同时 Ti_3SiC_2 的含量也增加,而 Ti_2AlC 的含量降低。

由图 1 可知,在配料中掺 Si 后促进了 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 的生成,并且掺 Si 量越大,这种促进作用越明显。因此可以得出:采用 SPS 工艺时在单质粉中掺 Si 不利于 Ti_2AlC 的合成,而利于 Ti_3AlC_2 的合成。该结论与传统热压烧结方法得到的规律相同。从另一个角度来说,也可以利用掺 Si 来制备完全由三元层状碳化物 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 组成的复合材料,并通过控制掺 Si 量(即 n(Al)/n(Si)值)来控制复合材料中 3 种物相的相对含量。由于这 3 种物相同属于 $M_{n+1}AX_n$ 家族,它们之间很多性能非常相近,因此,由它们构

成的复合材料可能具有与单相材料相似甚至更优异的性能。

2.2 掺 Si 后显微结构的变化

图 2(a)~(d)所示为单质粉中掺 Si 后所合成试样的 显微结构, 未掺 Si 试样的显微结构见图 2(e)。由图 2 可见, 掺 Si 后所合成试样的显微结构发生显著改变。 未掺 Si 时,试样完全由层状晶粒组成,晶粒最大尺寸 约 35 µm, 最小的也在 15 µm 左右(见图 2(e))。掺 Si 后, 试样由层状晶粒和层状特征不明显的非常细小的 晶粒组成。层状晶粒最大粒径则随着 n(Al)/n(Si)值的 减小而减小,并且其含量也减少;而细小晶粒的含量 则随着 n(AI)/n(Si)值的减小而增多,细小晶粒的粒径 在整个过程中没有明显的变化。当 n(Al)/n(Si)值为 1.0/0.1 时,层状晶粒的最大粒径约为 30 μm, 比未掺 Si 时略小,细小晶粒尺寸在 3~8 μm 之间。*n*(Al)/*n*(Si) 值减小到 1.0/0.2 时,层状晶粒最大粒径进一步减小到 20 μm 左右, 并且含量大大降低。n(Al)/n(Si)值减小到 0.9/0.2 时,层状晶粒最大粒径变化不明显,但是细小 颗粒的含量进一步增多。而当n(Al)/n(Si)值达到1.0/0.3



时,试样中除了极个别异常大颗粒外,只能观察到非常少量的最大粒径约为 13 μm 的层状颗粒;试样几乎全部被细小颗粒占据。这表明掺 Si 后试样的显微结构得到细化,并且 n(Al)/n(Si)值越小,细化作用越明显。

2.3 理论分析

2.3.1 量子计算

Ti₂AlC 属六方晶系,空间群为 D⁴_{6h} -P6₃/mmc,晶 格参数为 a=0.304 nm; c=1.360 nm^[13]。在 Ti₂AlC 的晶 体结构中,过渡金属 Ti 原子与 C 原子之间形成[Ti₆C] 八面体, C 原子位于[Ti₆C]八面体的中心。Ti₂AlC 由 $[Ti_6C]$ 八面体层和紧密堆积的 Al 原子层沿着 c 轴交替 排列组成,每一个晶胞中含有2个Ti₂AIC分子。Ti₂AIC 晶胞结构和计算模型如图 3 所示。选取一层 Al 原子作 为基准面(见图 3(b)), 基准面上面有 6 个原子层, 基 准面下面的 6 个原子层可以由 D_{3h} 点群的对称操作得 到。该计算模型是由13层,共94个原子所组成,其 化学式可以表达为 $Ti_{50}Al_{20}C_{24}$ 。由 D_{3h} 点群的对称操 作可以将此94个原子分为16类,各类原子的代表原 子的类号在图中标出。掺杂 Si 的计算模型是 Si 原子 取代第十一类,或第一类,或同时取代第十一和第一 类的 Al 原子。第十一类有 2 个原子,第一类有 3 个原 子,所以可以表示为 $Ti_{50}Al_{20-x}Si_xC_{24}(x=2,3 和 5)$,它

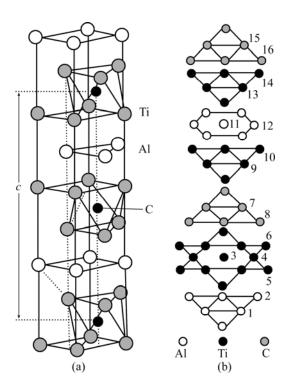


图 3 Ti₂AlC 晶胞结构(a)和计算模型的部分原子(b)

Fig.3 Crystal cell of Ti_2AlC (a) and part of atoms of calculated model (b)

们有着和 $Ti_{50}Al_{20}C_{24}$ 一样的对称性。

Ti₃AlC₂ 也属于层状六方晶体结构, 其空间群为 P63/mmc, 晶格常数 *a*=0.307 53 nm, *c*=1.857 80 nm^[13]。 紧密堆积的[Ti₆C]八面体被由AI原子形成的AI层所分 隔开来, C 原子位于八面体的中心, 每一个晶胞中含 有2个Ti₃AlC₂分子。Ti₃AlC₂晶胞结构由图4(a)所示。 其中 Ti 原子可以分为两个类别,即 Ti1 和 Ti2。Ti3AlC2 的周期性结构是由 3 层 Ti 原子、1 层 Al 原子以及 2 层 C 原子所组成。例如,从顶层的 Til 原子层到第二 个 C 原子层,可以表示为 Ti1-C-Ti2-Al-Ti2-C。其计 算模型如图 4(b)所示。选取一层 Ti 原子作为基准面(见 图 4(b)), 基准面上面有 5 个原子层, 基准面下面的 5 个原子层可以由 D_{3d} 点群的对称操作得到。该计算模 型是由 11 层, 共 73 个原子所组成, 其化学式可以表 达为 $Ti_{37}Al_{12}C_{24}$ 。由 D_{3h} 点群的对称操作可以将此 94 个原子分为13类,各类原子的代表原子的类号在图中 标出。

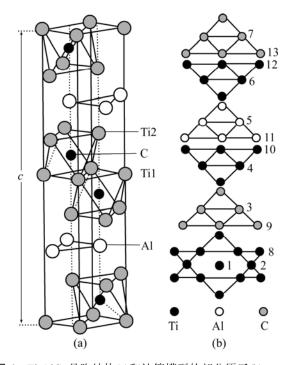


图 4 Ti_3AlC_2 晶胞结构(a)和计算模型的部分原子(b)

 $\label{eq:Fig.4} \textbf{Fig.4} \quad \text{Crystal cell of } Ti_3AlC_2 \ \ \text{(a) and part of atoms of calculated model (b)}$

通过建立模型可以计算平均共价键键级(见表 1)。 在 Ti₂AlC 中加入 Si 后, Si 和 Ti 之间的相互作用要 比 Al 和 Ti 之间的相互作用小,且加入 Si 之后共价 键和离子键的强度都有所减小。Ti₃AlC₂中的离子键和 共价键,特别是 Ti—Al 之间的离子键比它在 Ti₂AlC 中的强度要强。因此,在合成时加入 Si 可以促进生

表1 计算的平均共价键键级

 Table 1
 Even covalent bond orders

Formula	Ti—C	Ti—Ti	Ti—Al	Ti—Si	Al—Al	Al—Si
$Ti_{50}Al_{20}C_{24}$	0.214 3	0.052 7	0.101 3		0.167 5	
$Ti_{50}Si_{2}Al_{18}C_{24}$	0.213 3	0.052 9	0.099 8	0.039 2	0.166 6	0.145 2
$Ti_{50}Si_{3}Al_{17}C_{24}$	0.213 3	0.051 9	0.099 2	0.037 8	0.165 4	0.144 3
$Ti_{50}Si_{5}Al_{15}C_{24}$	0.213 0	0.050 9	0.098 8	0.037 5	0.164 5	0.143 5
$Ti_{37}Al_{12}C_{24}$	0.262 7	0.050 6	0.190 0		0.171 2	

成 Ti₃AlC₂而不是生成 Ti₂AlC。

2.3.2 Si 的固溶

当完全使用单质粉为原料而不掺 Si 时,由于 TiC 微晶是 Ti 与 C 之间反应生成的,所以试样中存在大量的[Ti₆C]八面体,也可能存在少量的[Ti₆C],团族。[Ti₆C]八面体与 Al 原子联结成长链 {[Ti₆C]-Al-[Ti₆C]-Al

反应初期过程可用如下反应式表示:

$$[Ti6C]+Al+[Ti6C]+Al+[Ti6C]+Al+\cdots \rightarrow Ti2AlC$$
 (1)

反应后期过程可用如下反应式表示:

$$[Ti_6C]+[Ti_6C]+Al+[Ti_6C]+[Ti_6C]+Al+\dots \to Ti_3AlC_2$$
 (2)

当掺入一定量的 Si 之后, 高温下就会形成 Ti-Al(Si)熔体。同时由于加入的原料为单质粉,试样 中由 Ti 和 C 反应形成大量[Ti₆C]八面体。它将同时与 Al 和 Si 反应。[Ti₆C]八面体与 Al 反应主要形成 {[Ti₆C]-Al-[Ti₆C]-Al-[Ti₆C]-Al···}长链。在此过程中, {[Ti6C]-Al-[Ti6C]-Al-[Ti6C]-Al···}长链将与 Si 接触, 因 此形成固溶了一定量 Si 的 Ti₂AlC。而[Ti₆C]八面体与 Si 的反应情形将完全不同。由于 Ti-Si-C 系统中不存 在 H 相,即不存在 Ti₂SiC^[17],只存在 N 相即 Ti₃SiC₂, 因此, [Ti₆C]八面体与 Si 反应不能按照[Ti₆C]与 Si 的 数目比为 1:1 的情形长大,即不能形成 {[Ti₆C]-Si-[Ti₆C]-Si-[Ti₆C]-Si···} 长链,而只能按照 [Ti₆C]与 Si 的数目比为 2:1 的情形长大,形成 {[Ti₆C]-[Ti₆C]-Si-[Ti₆C]-[Ti₆C]-Si···} 长链, 即生成 Ti_3SiC_2 相。在 $[Ti_6C]$ 八面体与 Si 反应的过程中会不可 避免地与少量 Al 接触,最终生成固溶 Al 的 Ti₃SiC₂。 其过程如下式所示:

 $\{[Ti_6C]-[Ti_6C]-Si-[Ti_6C]-[Ti_6C]-Si\cdots\}+Al\rightarrow$

 $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2 \qquad (x<1-x) \qquad (3)$

另外,虽然 Ti₂AlC、Ti₃AlC₂与 Ti₃SiC₂三者都属 于 $M_{n+1}AX_n$ 家族,都具有相似的层状结构,但是 211 相和 312 相在晶体结构上还是存在一定的差别,而 Ti_3AlC_2 则可以认为具有与 Ti_3SiC_2 完全相同的结构, 即每两个共棱的[Ti₆C]八面体构成的紧密堆积层与一 层 Al 或者 Si 原子层相互交织。也就是说,Ti₃SiC₂可 以在 Al 原子层上完全生长,而 Ti3AlC2 也可以在 Si 原子层上完全生长。当试样中形成了2个[Ti₆C]八面体 与 1 个 Si 联结的情形时,很容易吸引 Al 继续与其联 结,由于Si的存在,[Ti₆C]八面体与(Al+Si)的数目比 在链长大的过程中不会转变为 1:1, 而是继续保持为 2:1, 因此最终形成 312 相。当 Si 在其中占多数时, 产物为含Al的 Ti_3SiC_2 固溶体; 当Al在其中占多数时, 产物为含 Si 的 Ti,AIC, 固溶体。也就是说, 掺 Si 不仅 能导致 Ti₃SiC₂ 的析出,也作为一种晶核,导致更多 Ti₃AlC₂的生成,其反应过程如下式所示:

 $\{[Ti_6C]-[Ti_6C]-Al-[Ti_6C]-[Ti_6C]-Al\cdots\}+Si\rightarrow$

$$Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2 \qquad (x<1-x) \qquad (4)$$

这就是导致单质粉掺 Si 后在产物中同时生成 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 与 Ti_3SiC_2 3 种化合物并且 Ti_3AlC_2 的 含量比未掺 Si 更高的一种原因。从统计学的角度看,Si 掺量小于其在 Ti_2AlC 中的固溶度时,就不会析出 Ti_3SiC_2 ,试样可以完全由 Ti_2AlC 和 Ti_3AlC_2 组成。原料中 Si 的掺入量越大,出现 2 个[Ti_6C]八面体与 1 个 Si 联结的几率也越大,最终产物中 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 的含量也越大。

图 5 所示为当 n(Al)/n(Si)值为 1.0/0.1 的混合粉 2.0Ti/1.0Al/0.1Si/1.0C 用 SPS 工艺在 1 200 $^{\circ}$ C所合成 试样(对应图 1(a)的 XRD 谱和图 2(a)的显微结构)抛光 面的背散射像,图中 a、b、c、d、e 和 f 点的化学成分经 SEM 附带的能谱仪分析后列于表 2。能谱分析结果表明,试样中除 Ti_2AlC 外确实还存在 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 两相,而且这三种物相中都存在 Al 与 Si 互相

固溶的现象。这说明所合成的3种物相都不是纯物相,

表 2 图 5 中各点的化学成分

Table 2 Chemical composition of different spots in Fig.5

Spot —		F 1.				
	Ti	Al	Si	С	О	Formula
а	49.30	23.94	2.02	24.74	-	Ti _{2.06} AlSi _{0.08} C _{1.03}
b	47.48	26.05	1.65	24.82	_	$Ti_{1.82}AlSi_{0.06}C_{0.95}$
c	51.69	23.33	1.97	23.01	_	$Ti_{2.22}AlSi_{0.08}C_{0.99}$
d	49.61	16.61	1.06	32.72	_	$Ti_{2.99}AlSi_{0.06}C_{1.97}$
e	48.72	4.92	16.56	29.80	_	$Ti_{2.94}SiAl_{0.30}C_{1.80}$
f	-	42.13	_	_	56.07	$Al_{2.20}O_3$

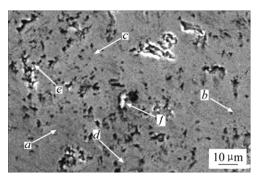


图 5 混合粉 2.0Ti/1.0Al/0.1Si/1.0C 在 1 200 ℃合成试样的 抛光面背散射电子像

Fig.5 Backscattered electron micrograph of polished surface of sample prepared at 1 200 °C from powder mixture of 2.0Ti/1.0Al/0.1Si/1.0C

而是固溶有 Al 或 Si 的固溶体。至于其中出现的 Al_2O_3 则可能与所用原料 Al 粉在常温下的氧化有关。因此,该图证实了 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 很容易相互固溶。

3 结论

- 1) 以 2.0Ti/1.1Al/1.0C 为原料在 1 200 ℃放电等 离子工艺合成了 Ti₂AlC 材料,层状晶粒发育完全。
- 2) 以 Si 取代部分 Al 时,相组成和显微结构发生显著改变: 掺 Si 前试样完全由层状大晶粒的 Ti₂AlC 组成; 掺 Si 后试样由含 Ti₂AlC、Ti₃AlC₂和 Ti₃SiC₂的复合材料组成,形态为层状晶粒和层状特征不明显的非常细小的晶粒。随着 Si 取代量的增加,层状晶粒的最大粒径和含量减小,细小晶粒的含量增多。
- 3) Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 与 Si 掺杂系列的平均共价键键级表明: 在相同温度下掺杂 Si 有利于 Ti_3AlC_2 的生成,而不利于 Ti_2AlC 的生成。通过实验证实了所掺杂的 Si 很容易固溶到层状结构中,形成 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2

和 Ti₃SiC₂三相共存的材料。

REFERENCES

- [1] Schuster J C, Nowotny H, Vaccaro C. The ternary systems: Cr-Al-C, V-Al-C and Ti-Al-C and the behavior of H-phases(M₂AlC)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1980, 32: 213–219.
- [2] Barsoum M W. The M_{n+1}AX_n phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2000, 28: 201–281.
- [3] Barsoum M W, Brodkio D, EI-Ranghy T. Layered machinable ceramics for high temperature application[J]. Scripta Materialia, 1997, 36(5): 535–541.
- [4] Hug G, Fries E. Full-potential electronic structure of Ti₂AlC and Ti₂AlN[J]. Physical Review B, 2002, 65(11): 113104–113107.
- [5] Zhou Y C, Sun Z M. Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti₂AlC and Ti₂AlN ceramics[J]. Physical Review B, 2000, 61(19): 12570–12573.
- [6] Lopacinski M, Puszynski J, Lis J. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high-temperature synthesis technique[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(12): 3051–3053.
- [7] Mei B C, Miyamoto Y. Investigation of TiAl/Ti₂AlC composites prepared by spark plasma sintering[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 75(1/3): 291–295.
- [8] Zhu J Q, Mei B C. Fabrication of high-purity Ti₃SiC₂ by spark plasma sintering (SPS) of elemental powders[J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22(12): 889–890.
- [9] ZHOU Wei-bing, MEI Bing-chu, ZHU Jiao-qun, HONG Xiao-lin. Synthesis of high-purity Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂ by spark plasma sintering(SPS) technique[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40: 2099–2100.
- [10] ZHOU Wei-bing, MEI Bing-chu, ZHU Jiao-qun, HONG Xiao-lin. Rapid synthesis of Ti_2AIC by spark plasma sintering technique[J]. Materials Letters, 2005, 59: 131–134.
- [11] 洪小林. 可加工三元层状碳化物 Ti₂AIC 的合成研究[D]. 武

- 汉: 武汉理工大学, 2004.
- HONG Xiao-lin. Study on the Synthesis of Ternary Layered Machinable Carbide Ti₂AlC[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004.
- [12] 王 苹,梅炳初,洪小林,朱教群,周卫兵. 掺入 TiC 对热 压合成 Ti₂AlC 材料的影响[J]. 中国有色金属学报,2005, 15(10): 1550-1553.
 - WANG Ping, MEI Bing-chu, HONG Xiao-lin, ZHU Jiao-qun, ZHOU Wei-bing. Effects of TiC addition on the synthesis of Ti₂AIC by hot pressing [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(10): 1550–1553.
- [13] Pietzka M A, Schuster J C. Summary of constitutional data on the aluminum-carbon-titanium system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1994, 15(4): 392–400.

- [14] Tzenov N V, Barsoum M W. Synthesis and characterization of $Ti_3AlC_2[J]$. Journal of the America Ceramic Society, 2000, 83(4): 825–832.
- [15] Zhu J Q, Mei B C. Effect of aluminum on synthesis of Ti₃SiC₂ by spark plasma sintering (SPS) from elemental powders[J]. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2002, 10(6): 353–358.
- [16] Zhu J Q, Mei B C, Chen Y L. Preparation of Ti₃SiC₂ with aluminum by means of spark plasma sintering[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Material Science Edition, 2003, 18(1): 37–40.
- [17] Palmquist J P. Carbide and MAX-Phase Engineering by Thin Film Synthesis [D]. Sweden: Uppsala University, 2004.

(编辑 杨幼平)