文章编号: 1004-0609(2007)04-0511-07

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 ℃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 Ti₃SiC₂3 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

 School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
 State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 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

收稿日期: 2006-11-08; 修订日期: 2007-01-10

通讯作者: 王 苹, 副教授; 电话: 027-63178509; E-mail: wangping0904@whut.edu.cn

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Ⅲ和Ⅳ主族元素,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 Ti₄AlN₃;当 n=2 时,代表性的化合 物有 Ti₃SiC₂、Ti₃GeC₂和 Ti₃AlC₂,简称为 312 相,又 称为 N 相;当 n=1 时,代表性的化合物有 Ti₂GeC、 Ti₂AlC 和 Ti₂AlN 等,简称为 211 相,又称为 H 相。 Ti、Al 和 C 三元体系里的 Ti₂AlC 和 Ti₃AlC₂,在常温 下有很好的导热性能和导电性能,有较低的 Vickers 硬度,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 Ti₂AlC 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 Ti₂AlC 和 Ti₃AlC₂一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 Ti₃SiC₂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 Ti₂AlC/Ti₃AlC₂ 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1200 ℃。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 μm。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 ℃,600 ℃后以 80 ℃/min 升至设定温度;合成温度为 1 200 ℃;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)~(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1200 ℃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 Ti₂AlC 组成, 而掺 Si 后所有试样都由 Ti₂AlC、Ti₃AlC₂ 和 Ti₃SiC₂ 3 种物相组成。在所有掺 Si 试样中 Ti₃SiC₂ 的



图1 在1200 ℃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 Ti₂AlC 和 Ti₃AlC₂两者的相对强度则 发生变化。当n(Al)/n(Si)值为 1.0/0.1 时,产物中 Ti₂AlC 的峰强最高, Ti₃AlC₂的峰强仅次于 Ti₂AlC 的峰强。 当n(Al)/n(Si)值减小到 1.0/0.2 后,Ti₃AlC₂的峰强就超 过了 Ti₂AlC 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, Ti₃AlC₂的特征峰强度持续增大,而 Ti₂AlC 的特征峰 强度持续降低。也就是说,随着n(Al)/n(Si)值减小, 试样中 Ti₃AlC₂的含量一直增加,同时 Ti₃SiC₂的含量 也增加,而 Ti₂AlC 的含量降低。

由图 1 可知,在配料中掺 Si 后促进了 Ti₃AlC₂和 Ti₃SiC₂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 Ti₂AlC 的合成,而利于 Ti₃AlC₂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 Ti₂AlC、Ti₃AlC₂和 Ti₃SiC₂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。

513

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(Al)/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



0.3Si/1.0C; (e) 2.0Ti/1.1Al/1.0C

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 [Ti₆C]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Ti₂AlC分子。Ti₂AlC 晶胞结构和计算模型如图 3 所示。选取一层 AI 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D3h 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 Ti₅₀Al₂₀C₂₄。由 D_{3b} 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 Ti₅₀Al_{20-x}Si_xC₂₄(x=2, 3 和 5),它





 $\label{eq:Fig.3} Fig.3 \quad \mbox{Crystal cell of Ti_2AlC (a) and part of atoms of calculated model (b)}$

们有着和 Ti₅₀Al₂₀C₂₄一样的对称性。

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 Ti1 原子层到第二 个 C 原子层,可以表示为 Til-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 Ti₃₇Al₁₂C₂₄。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 Ti₃AlC₂ 晶胞结构(a)和计算模型的部分原子(b) Fig.4 Crystal cell of Ti₃AlC₂ (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

Table 1 Even covalent bolid 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					
$Ti_{50}Si_5Al_{15}C_{24}$	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						

表1 计算的平均共价键键级

 Table 1
 Even covalent bond orders

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]_n 团族。[Ti₆C] 八面体与 Al 原子联结成长链 {[Ti₆C]-Al-[Ti₆C]-Al-[Ti₆C]-Al···},其对应的产物就是 Ti₂AlC。在反应的 后期,由于不均匀性和 Al 的挥发(Al 的熔点为 660 ℃),使局部区域缺 Al,因此,[Ti₆C]八面体相对 于 Al 而言更多,就有可能采取 2 个[Ti₆C]八面体与 1 个 Al 原子联结的方式,形成长链 {[Ti₆C]-[Ti₆C]-Al-[Ti₆C]- [Ti₆C]-Al···},其结果是生成 少量 Ti₃AlC₂。

反应初期过程可用如下反应式表示:

$[Ti_6C] + Al + [Ti_6C] + Al + [Ti_6C] + Al + \dots \rightarrow Ti_2AlC$ (1)

反应后期过程可用如下反应式表示:

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

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 Ti₃SiC₂相。在[Ti₆C]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:

$\{[\mathsf{Ti}_6\mathsf{C}]\text{-}[\mathsf{Ti}_6\mathsf{C}]\text{-}\mathsf{Si}\text{-}[\mathsf{Ti}_6\mathsf{C}]\text{-}\mathsf{Si}\text{-}\}\text{+}\mathsf{Al} \rightarrow$

 $Ti_3Si_{1-x}Al_xC_2$ (x < 1 - x)(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 Ti₃AlC₂则可以认为具有与Ti₃SiC₂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Ti₃SiC₂固溶体;当Al在其中占多数时, 产物为含 Si 的 Ti₃AlC₂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:

$\{[\mathsf{Ti}_6\mathsf{C}]\text{-}[\mathsf{Ti}_6\mathsf{C}]\text{-}\mathsf{Al}\text{-}[\mathsf{Ti}_6\mathsf{C}]\text{-}\mathsf{Al}\text{-}\}\text{+}\mathsf{Si}\text{\rightarrow}$

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

这就是导致单质粉掺 Si 后在产物中同时生成 Ti₂AlC、Ti₃AlC₂与 Ti₃SiC₂ 3 种化合物并且 Ti₃AlC₂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 Ti₂AlC 中的固溶度时,就不会析出 Ti₃SiC₂,试样可以完全由 Ti₂AlC 和 Ti₃AlC₂组成。原 料中 Si 的掺入量越大,出现 2 个[Ti₆C]八面体与 1 个 Si 联结的几率也越大,最终产物中 Ti₃AlC₂和 Ti₃SiC₂ 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 ℃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 Ti₂AlC 外确实还存在 Ti₃AlC₂ 和 Ti₃SiC₂ 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,

Spot —		Mole fraction/%					
	Ti	Al	Si	С	0	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	-	$Ti_{1.82}AlSi_{0.06}C_{0.95}$	
С	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	_	$Ti_{2.99}AlSi_{0.06}C_{1.97}$	
е	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	

表2 图5中各点的化学成分



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 Al₂O₃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 Ti₂AlC、Ti₃AlC₂ 和 Ti₃SiC₂ 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) Ti₂AlC、Ti₃AlC₂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 Ti₃AlC₂的生 成,而不利于 Ti₂AlC 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 Ti₂AlC、Ti₃AlC₂

和Ti₃SiC₂三相共存的材料。

REFERENCES

- 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, El-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 Ti₂AlC 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 Ti₂AlC 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

 Ti_2AlC 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.

- $\begin{array}{ll} \mbox{[14]} & \mbox{Tzenov N V, Barsoum M W. Synthesis and characterization of} \\ & \mbox{Ti}_3 AlC_2 [J]. \mbox{ Journal of the America Ceramic Society, 2000, 83(4):} \\ & \mbox{825-832.} \end{array}$
- [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)