

文章编号: 1004-0609(2005)10-1550-05

# TiC 掺杂对热压合成 $Ti_2AlC$ 材料的影响<sup>①</sup>

王 苹<sup>1, 2</sup>, 梅炳初<sup>1</sup>, 洪小林<sup>1</sup>, 朱教群<sup>1</sup>, 周卫兵<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070;

2. 武汉理工大学 理学院, 武汉 430070)

**摘 要:** 采用热压工艺合成了  $Ti_2AlC$  块体材料。在不同温度时, 通过 X 射线衍射分析了掺入不同含量 TiC 混合粉经热压合成试样的物相组成, 并采用 SEM 观察所合成试样的显微结构。结果发现: 完全以元素粉为原料不掺 TiC 的混合粉经 1 500 °C 热压 60 min 合成  $Ti_2AlC$  块体材料, 且产物中含有 TiC 和  $Ti_3AlC_2$  杂相; 掺入 0.5 mol 或 1.0 mol TiC 混合粉经 1 400 °C 热压 60 min 后合成不含 TiC 且只含少量  $Ti_3AlC_2$  的  $Ti_2AlC$  块体材料。同时, 探讨了 TiC 对合成  $Ti_2AlC$  块体材料的影响机理。

**关键词:** 热压; 碳化铝钛; 碳化钛

中图分类号: TQ 174

文献标识码: A

## Effect of TiC addition on synthesis of $Ti_2AlC$ by hot pressing

WANG Ping<sup>1, 2</sup>, MEI Bing-chu<sup>1</sup>, HONG Xiao-lin<sup>1</sup>, ZHU Jiao-qun<sup>1</sup>, ZHOU Wei-bing<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:**  $Ti_2AlC$  bulk materials were synthesized by hot pressing mixture powders with different contents of TiC addition. X-ray diffractometry was used to detect the phase composition and scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the microstructures of samples synthesized at different temperatures. The results show that  $Ti_2AlC$  bulk materials can be synthesized by hot pressing elemental mixture powders without TiC addition at 1 500 °C for 60 min, in which TiC and  $Ti_3AlC_2$  exist as secondary phases. By adding 0.5 mol or 1.0 mol TiC into the raw mixtures,  $Ti_2AlC$  can be fabricated by hot pressing at 1400 °C for 60 min, and there exist only a small amount of  $Ti_3AlC_2$  as secondary phase. At the same time, the effect mechanism of TiC on synthesis of  $Ti_2AlC$  bulk materials were investigated.

**Key words:** hot pressing; titanium aluminum carbide; titanium carbide

早在 20 世纪 70 年代, Jeitschko 和 Nowotny 报道了  $Ti_2AlC$  化合物的存在<sup>[1]</sup>。直到最近, 人们对  $Ti_2AlC$  的研究才逐渐增多。由于人们发现  $Ti_2AlC$  具有非同寻常的综合性能, 如高断裂韧性<sup>[2]</sup>和高温塑性<sup>[3]</sup>。 $Ti_2AlC$  的显微结构由层状颗粒组成, 因此它也被称为纳米层状陶瓷<sup>[4]</sup>。而与一般脆性陶瓷不同的是,  $Ti_2AlC$  并不脆, 它像金属一

样易于机械加工<sup>[5]</sup>。这种性能的优势使  $Ti_2AlC$  很有可能在许多要求非常复杂形状结构的领域中广泛应用。

但由单相  $Ti_2AlC$  块体材料的制备非常困难。Barsoum 等<sup>[5, 6]</sup>以 Ti、 $Al_4C_3$  和石墨为原料, 采用热等静压工艺于 1 300 °C 保温 30 h 后获得了比较纯的  $Ti_2AlC$  材料和热压工艺在 1 600 °C 保温 4 h 获得

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50172037); 教育部重点科技资助项目(02052)

收稿日期: 2005-03-07; 修订日期: 2005-05-31

作者简介: 王 苹(1970-), 女, 副教授, 博士研究生

通讯作者: 梅炳初, 教授; 电话: 027-87651837-8406; E-mail: bomei@mail.whut.edu.cn

了  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  多晶块体材料。由于原料  $\text{Al}_4\text{C}_3$  具有强烈的吸湿性, 因此, 这两种工艺合成的  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  材料都含有约 4% (体积分数)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。同时, 由于  $\text{Al}_4\text{C}_3$  的反应活性低, 因此以它为原料就要求合成温度很高或者合成时间很长。近年来, 周延春等<sup>[2]</sup>以 Ti 粉、Al 粉和石墨粉等元素粉为原料, 采用一种液固反应合成法制备致密的  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  材料。这种方法具有合成时间短和合成温度低的优点。另外, 有研究表明, TiC 是合成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的中间相<sup>[79]</sup>, 以 TiC 取代部分元素粉为原料可以加速反应的进行, 有助于采用自蔓延高温合成工艺合成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  粉体<sup>[7]</sup>。因此, 本文作者在原料中添加 TiC 采用热压工艺合成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  块体材料, 研究了添加前后的性能差异(使用的碳质原料为活性炭)。

## 1 实验

实验所采用的原料为 TiC 粉、Ti 粉、Al 粉和活性炭, 其质量分数分别为 99.8%、99.0%、99.8% 和 99.0%, 平均粒径分别为 4.5、10.6、12.8 和 13.2  $\mu\text{m}$ 。所有原料都从中国有色金属研究院购得。按 2.0Ti/1.0Al/1.0C、0.5TiC/1.5Ti/1.0Al/0.5C 和 1.0TiC/1.0Ti/1.0Al(摩尔比)配比称取质量后在塑料混料瓶中混合 24 h。再将混合粉放入直径为 20 mm 的石墨模具中, 然后在热压烧结炉中按设定的工艺过程进行材料合成: 以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到 300  $^{\circ}\text{C}$  之后直接以 60  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到热压温度, 在设定温度下保温 60 min。其中 2.0Ti/1.0Al/1.0C 混合粉的热压温度分别为 1400、1500 和 1600  $^{\circ}\text{C}$ 。0.5TiC/1.5Ti/1.0Al/0.5C 和 1.0TiC/1.0Ti/1.0Al 混合粉的热压温度都分别为 1300、1400 和 1500  $^{\circ}\text{C}$ , 热压压力均为 30 MPa, 最后自然冷却至室温。升降温过程中均采用流动氩气保护。所得圆片试样的厚度为 4~6 mm。

所合成试样首先除去表面反应层, 然后用转靶 X 射线衍射仪(D/MAX-RB, RIGAKU Corporation, Japan)分析其物相组成, 用扫描电镜(JSM-5610LV, JEOL Ltd., Japan)观察试样的显微结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加不同量 TiC 合成 $\text{Ti}_2\text{AlC}$

图 1~3 所示分别为 2.0Ti/1.0Al/1.0C、0.5TiC/1.5Ti/1.0Al/0.5C 和 1.0TiC/1.0Ti/1.0Al

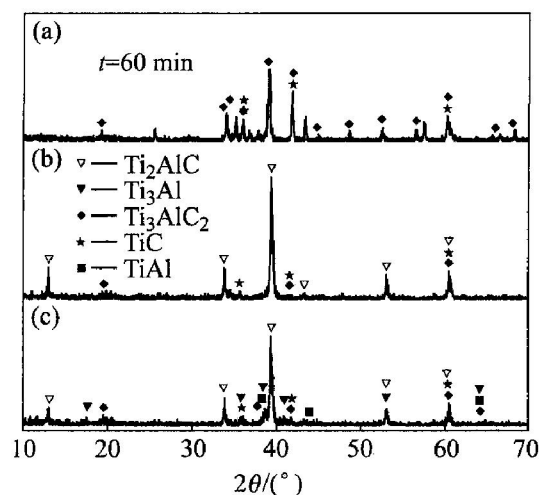


图 1 2.0Ti/1.0Al/1.0C 混合粉  
经不同温度热压后试样的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of samples synthesized by hot pressing 2.0Ti/1.0Al/1.0C mixture powders at different temperatures

(a) —1400  $^{\circ}\text{C}$ ; (b) —1500  $^{\circ}\text{C}$ ; (c) —1600  $^{\circ}\text{C}$

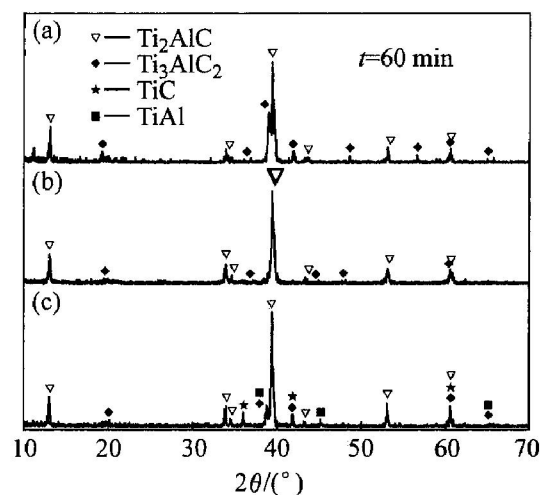


图 2 0.5TiC/1.5Ti/1.0Al/0.5C 混合粉  
经不同温度热压后试样的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of samples synthesized by hot pressing 0.5TiC/1.5Ti/1.0Al/0.5C mixture powders at different temperatures

(a) —1300  $^{\circ}\text{C}$ ; (b) —1400  $^{\circ}\text{C}$ ; (c) —1500  $^{\circ}\text{C}$

1.0Al 3 种混合粉在不同温度热压 60 min 后所制备试样的 X 射线衍射谱。

从图 1 可以看出, 以元素粉为原料不掺 TiC 的混合物于 1400  $^{\circ}\text{C}$  下热压后的主晶相为  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , 同时含有比较多的金属间化合物  $\text{TiAl}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{TiC}$ 。当热压温度升高到 1500  $^{\circ}\text{C}$  后,  $\text{TiAl}$  金属间化合物的特征峰消失,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的峰强增加, 表明  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的含量增大。此时, 试样中仍然

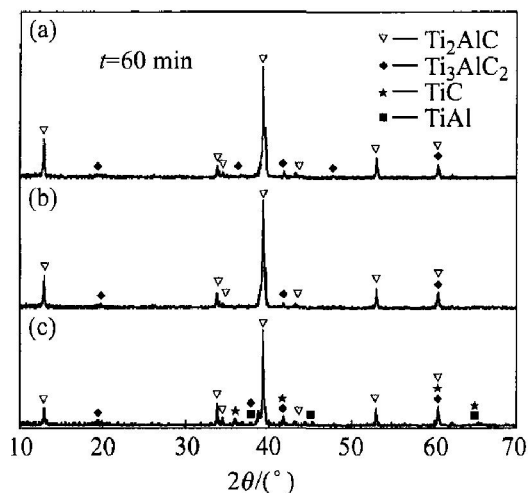


图3 1.0TiC/1.0Ti/1.0Al混合粉末  
经不同温度热压后试样的X射线衍射谱

**Fig 3** XRD patterns of samples synthesized by  
hot pressing 1.0TiC/1.0Ti/1.0Al  
mixture powders at different temperatures  
(a) 1300 °C; (b) 1400 °C; (c) 1500 °C

含有少量TiC和 $Ti_3AlC_2$ 。继续升高热压温度至1600 °C后,试样的主晶相转变为 $Ti_3AlC_2$ ,同时还出现了非常多的TiC和其它未知相的特征峰。完全以元素粉为原料不掺TiC合成 $Ti_2AlC$ 的较佳温度为1500 °C,此时所合成试样中还含有杂相TiC和 $Ti_3AlC_2$ 。

从图2可以看出,原料中掺入0.5 mol TiC后于1300 °C下热压60 min所合成的试样以 $Ti_2AlC$ 为主晶相,另外还含有大量TiC、TiAl金属间化合物和 $Ti_3AlC_2$ 。当温度升高到1400 °C后,只观察到 $Ti_2AlC$ 和极少量 $Ti_3AlC_2$ 的特征峰,其余相的特征峰消失;于1500 °C热压60 min后,所合成试样的X射线衍射谱与1400 °C的基本相同,只是 $Ti_3AlC_2$ 的含量明显增大。图2所示为掺0.5 mol TiC后能够在1400 °C合成仅含有少量第二相 $Ti_3AlC_2$ 的 $Ti_2AlC$ 材料。由图2和3可看出,两者的变化规律完全相同。

从图1~3中可得如下规律:在热压时间相同(60 min)的情况下,完全以元素粉为原料不掺TiC只能在1500 °C获得含有TiC和 $Ti_3AlC_2$ 的 $Ti_2AlC$ 材料,掺入0.5 mol TiC后在1400 °C就能获得不含TiC,只含有少量第二相 $Ti_3AlC_2$ 的 $Ti_2AlC$ 材料。继续掺入1.0 mol TiC后并不能获得更好的效果。也就是说,原料中不掺TiC时产物中含有TiC,且 $Ti_2AlC$ 的合成温度更高;掺入一定量TiC后可以在更低的温度以更快的速度合成不含TiC的 $Ti_2AlC$ 。掺一定量TiC既增大了反应速度也提高了

产物纯度,对这种现象可以从动力学角度进行解释。TiC是生成 $Ti_2AlC$ 的关键中间物质<sup>[2, 7~9]</sup>,它直接参与了生成 $Ti_2AlC$ 的反应。

当原料中未加TiC时,Ti和C之间需要通过反应先合成TiC后再反应才能合成 $Ti_2AlC$ ,而TiC的生成量相对于要反应生成 $Ti_2AlC$ 所需的TiC量滞后。当加入TiC时,反应体系中有较多的TiC,只要达到反应温度就可以直接合成 $Ti_2AlC$ 。随着TiC掺入量的增多,反应生成 $Ti_2AlC$ 的速度越快,单位时间内生成 $Ti_2AlC$ 的量就越多。但是,当TiC的掺入量达到某一个值使得坯体中预掺的TiC和原位生成的TiC能够满足生成 $Ti_2AlC$ 所需TiC的消耗速度时,继续增加TiC,掺量显得多余,不大可能明显进一步提高 $Ti_2AlC$ 的生成速度,且这个值在0.5 mol附近(低于0.5 mol)。

其次,Ti与C之间属于强放热反应<sup>[10~11]</sup>,反应放热使坯体温度超过热压温度。而Ti-Al-C三元系统中Al的蒸汽压非常高<sup>[12]</sup>,在高温下很容易挥发损失。未加TiC时,原料中的Ti粉与C粉反应生成TiC的同时放出大量的热使坯体温度升高,Al的损失非常严重。随着TiC掺入量的增加,可以反应的Ti粉和C粉减少,反应放热减少,坯体温度降低,Al的挥发损失也就减小了。Al的缺失必然使产物中缺Al化合物增多。这就是掺TiC后产物中TiC杂相反而消失、 $Ti_2AlC$ 的纯度得到提高(见图1(b)、图2(c)和图3(c))的原因。

由图1~3可看出,随着温度的升高,Ti-Al金属间化合物出现了从无到有再到无的变化过程,这表明Ti-Al金属间化合物是合成 $Ti_2AlC$ 的另一种中间产物。当然,这种Ti-Al金属间化合物的组成并不是固定不变的。以元素粉为原料不掺TiC时的金属间化合物除TiAl外还包括含Al量更低的 $Ti_3Al$ (见图1),而掺入TiC后,金属间化合物为TiAl(见图2和3)。这也从另外一个方面证实了以元素粉为原料时Al的缺失更严重。

## 2.2 $Ti_2AlC$ 的显微结构

图4所示为添加不同TiC合成试样的SEM像。由图4可见,所有合成产物基本上都由层状颗粒组成,结合X射线衍射谱可知,这些层状颗粒基本上都为 $Ti_2AlC$ <sup>[13]</sup>。未添加TiC时于1400 °C热压60 min合成试样中的 $Ti_2AlC$ 平均颗粒尺寸约为10 μm(见图4(a))。经1500 °C热压后,层状结构更明显,而且颗粒长大,尺寸为15~20 μm(见图4(b))。添加0.5 mol和1.0 mol TiC后于1400 °C所

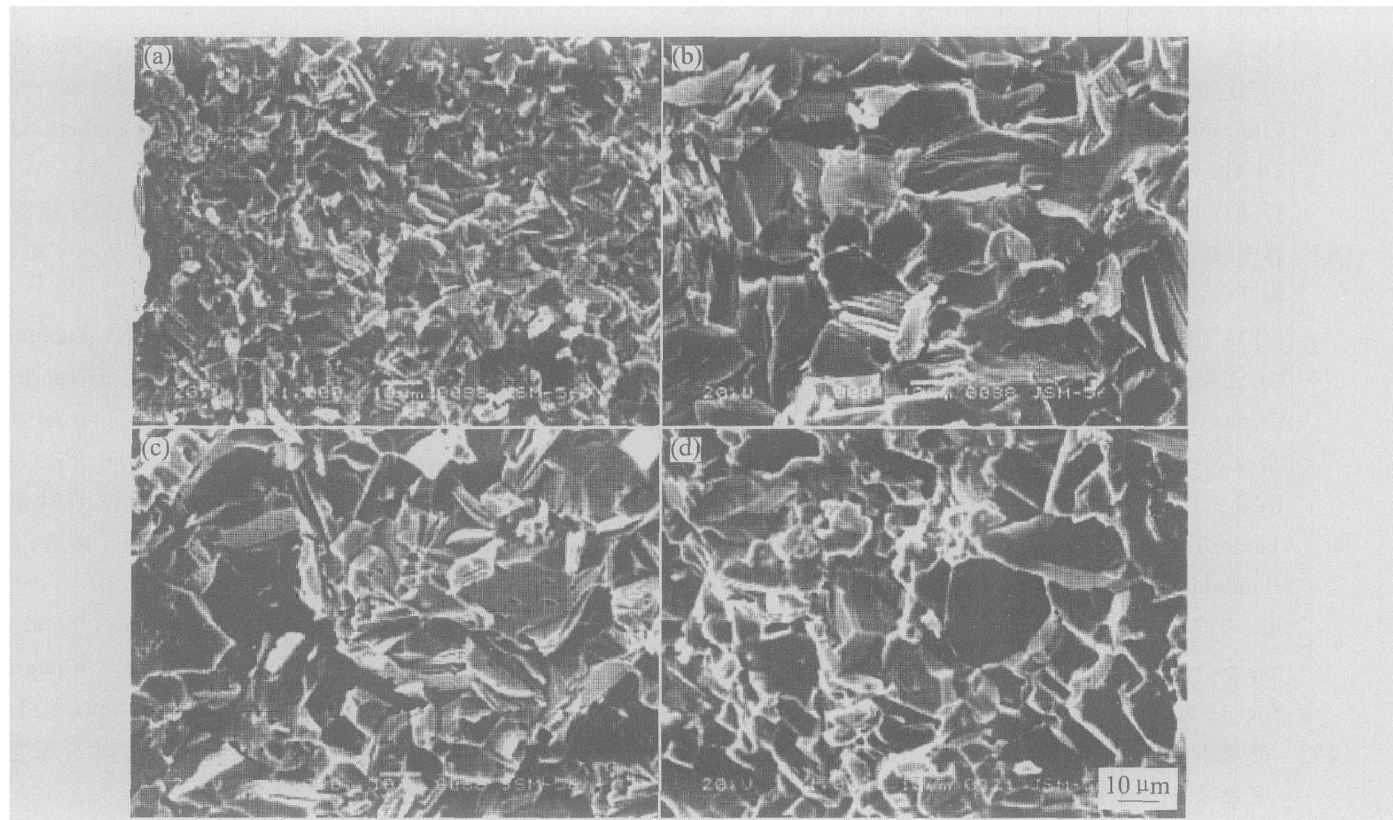


图 4 不同试样的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of samples

(a)  $-2.0\text{Ti}/1.0\text{Al}/1.0\text{C}$ ,  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $-2.0\text{Ti}/1.0\text{Al}/1.0\text{C}$ ,  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ;  
(c)  $-0.5\text{TiC}/1.5\text{Ti}/1.0\text{Al}/0.5\text{C}$ ,  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ; (d)  $-1.0\text{TiC}/1.0\text{Ti}/1.0\text{Al}$ ,  $1400\text{ }^\circ\text{C}$

合成试样的颗粒尺寸基本相同, 都约为  $15\text{ }\mu\text{m}$ (见 图 4(c) 和(d)), 都比不添加 TiC 在同一温度下热压相同时间合成试样的颗粒尺寸更大。由此说明, TiC 是合成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的中间产物, 添加 TiC 有助于提高  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的合成速度, 添加  $0.5\text{ mol TiC}$  能使其合成速度达到最大。

### 3 结论

1) TiC 和  $\text{TiAl}$  金属间化合物是合成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的中间产物。在元素粉原料中添加 TiC 能够加速反应的进行, 使反应在更低的温度下以相同的时间完成。掺 TiC 还能减少所合成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  试样中的杂相, 提高  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的含量。

2) 以元素粉为原料不掺 TiC 时,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的合成温度为  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , 且产物中含有 TiC 和  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  两种杂质相, 掺入  $0.5\text{ mol TiC}$  后合成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的温度为  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , 且产物中基本不含 TiC, 只含有  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  一种杂质相; 继续增加 TiC 的掺量并不能取得更好的合成效果。

### REFERENCES

- [1] Jeitschko W, Nowotny H, Benesovsky F. Carbon containing ternary compounds (H-phase) [J]. *Monatsh Chem*, 1963, 94: 672-676.
- [2] Wang X H, Zhou Y C. Solid-liquid reaction synthesis and simultaneous densification of polycrystalline  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  [J]. *Z Metallkd*, 2002, 93(1): 66-71.
- [3] Zhou Y C, Wang X H. Deformation of polycrystalline  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  under compression [J]. *Materials Research Innovation*, 2001, 5: 87-93.
- [4] Barsoum M W. The  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, 28: 201-281.
- [5] Barsoum M W, Ali M, El-Raghy T. Processing and characterization of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , and  $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31A(7): 1857-1865.
- [6] Barsoum M W, Brodtkin D T, El-Raghy T. Layered machinable ceramics for high temperature applications [J]. *Scripta Mater*, 1997, 36(5): 535-541.
- [7] 郭俊明, 陈克新, 葛振斌, 等. 添加 TiC 对燃烧合成  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  粉体的影响 [J]. *金属学报*, 2003, 39(3): 315

- 319.  
GUO Jun-ming, CHEN Ke-xin, GE Zhen-bin, et al. Effects of TiC addition on combustion synthesis of  $Ti_2AlC$  powders[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(3): 315 - 319.
- [8] 郭俊明, 陈克新, 葛振斌, 等. 燃烧合成三元碳化物  $Ti_2AlC_{1-x}$  [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(12): 1029 - 1032.  
GUO Jun-ming, CHEN Ke-xin, GE Zhen-bin, et al. Combustion synthesis ternary carbide  $Ti_2AlC_{1-x}$  [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(12): 1029 - 1032.
- [9] Tomoshige R, Matsushita T. Production of titanium-aluminum-carbide ternary composites with dispersed fine TiC particles by combustion synthesis and their microstructure observation[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1996, 104(1206): 94 - 100.
- [10] 孙晓冬, 梅炳初, 袁润章, 等. TiC-Al 体系的燃烧反应合成[J]. 武汉工业大学学报, 1997, 19(1): 8 - 11.  
SUN Xiao-dong, MEI Bing-chu, YUAN Run-zhang, et al. Combustion synthesis of TiC-Al system[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1997, 19(1): 8 - 11.
- [11] 洪小林, 梅炳初, 朱教群, 等. 放电等离子烧结制备  $Ti_2AlC$  材料的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(10): 991 - 993.  
HONG Xiao-lin, MEI Bing-chu, ZHU Jiao-qun, et al. Study on the fabrication of  $Ti_2AlC$  by spark plasma sintering elemental powders[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(10): 991 - 993.
- [12] 苏彦庆, 郭景杰, 贾 均, 等. 真空熔炼 TiAl 金属间化合物过程中合金元素的挥发行为[J]. 铸造, 1999, 3: 1 - 4.  
SU Yan-qing, GUO Jing-jie, JIA Jun, et al. The evaporation of alloying element during vacuum melting of TiAl intermetallics[J]. Cast, 1999, 3: 1 - 4.
- (编辑 李艳红)