

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 0990 - 06

Ti₂AlC 可加工陶瓷自蔓延高温合成中的显微组织演变^①

王子红¹, 范群成¹, 顾美转¹, 肖国庆^{1, 2}, 孙巧艳¹

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;

2. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 在研究 Ti, C, Al 摩尔比为 2:1:1 的混合粉末自蔓延高温合成 Ti₂AlC 过程中的组织演变中, 将在试样中蔓延的燃烧波强制淬熄。用扫描电镜观察了淬熄试样中的显微组织演变, 测定了其燃烧温度, 并用 X 射线衍射检测了燃烧合成产物的相组成。结果表明: 合成反应以 Al 的熔化为先导; 反应过程可用溶解—析出—熔化—结晶机制描述; 该反应具有不完全性, 可能是由于实验中使用了较粗的钛粉和铝粉所致。

关键词: Ti₂AlC; 可加工陶瓷; 自蔓延高温合成; 组织演变

中图分类号: TB 39

文献标识码: A

Microstructural evolution during self-propagating high-temperature synthesis of Ti₂AlC machinable ceramics

WANG Zi-hong¹, FAN Qun-cheng¹, GU Mei-zhuan¹, XIAO Guo-qing^{1, 2}, SUN Qiao-yan¹

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Materials Science and Engineering,

Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In the study of microstructural evolution during self-propagating high-temperature synthesis of Ti₂AlC machinable ceramics from Ti-Al-C powders, a propagating combustion wave in the sample was quenched, and the microstructural evolution was observed with scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). The combustion temperature was measured, and the phase constituent of the synthesized product was inspected by X-ray diffraction (XRD). The results show that the combustion reaction is preceded by melting of the Al particle, and it proceeds in a dissolving-precipitating-melting-crystallizing mechanism. In addition, the reaction is incomplete, this is because the coarser Ti and Al powders are used in the experiment.

Key words: Ti₂AlC; machinable ceramics; self-propagating high-temperature synthesis; microstructural evolution

近年来, 一类层状可加工陶瓷材料引起了人们的极大关注。这类材料主要包括 Ti₃SiC₂、Ti₃AlC₂、Ti₂AlC、Ti₃GeC₂、Ti₂GeC、Ti₂SnC 等三元化合物。特殊的层状结构使这类材料集陶瓷和金属的优点于一身^[1]。Ti₂AlC 层状可加工陶瓷具有很好的潜在应用价值, 例如, 可用来加工成新一代电刷和电极材料, 汽轮机零件等。

最初, 制备这类材料的主要方法有反应合成法

和 CVD 法^[2]。此后, 周卫兵等^[3]用 Ti、Al 和碳黑直接合成了 Ti₂AlC, Barsoum 等^[1, 4]用反应热压 (RHP)^[1]及反应热等静压 (RHIP) 将 Ti、Al₄C₃ 和 C 粉末制备成致密的块体多晶 Ti₂AlC。燃烧合成技术^[5]也被用于合成 Ti₂AlC, 它包括两种方法: 自蔓延高温合成法 (SHS) 和热爆法 (TE)。Zhou 等^[6]用 SHS 法将 Ti、C、Al 混合粉燃烧合成了 Ti₂AlC, 他们认为: SHS 法合成 Ti₂AlC 的前提是, 加热速度必须

① 收稿日期: 2003 - 09 - 16; 修订日期: 2003 - 11 - 17

作者简介: 王子红 (1977 -), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 范群成, 教授, 博士; 电话: 029 - 82668614; E-mail: qcfan@xjtu.edu.cn

足够快以防止 Al 熔化, 以致改变 Ti 的输运路径。然而, 在较慢的加热速度下, Khoptiar 等^[7]用 $2\text{Ti} + \text{Al}_2\text{C}_3$ 混合粉热爆合成了含有少量 TiC_{1-x} 的 Ti_2AlC 。

由上可见, 有必要进一步研究 Ti_2AlC 在 SHS 过程中的组织演变。Rogachev 等^[8]用燃烧波淬熄法 (CFQM) 研究了自蔓延合成 TiC 过程中的显微组织演变。本文作者用这一方法成功地研究了 TiC ^[9], TiC-Fe ^[10-12], NiAl ^[13] 和 NiAl-Cu ^[14] 的自蔓延高温合成机理。

本文作者用 CFQM 将在 $\text{Ti} + \text{Al}_2\text{C}_3$ 粉末压坯中自行蔓延的燃烧波强行淬熄, 淬熄试样保留了原始粉、中间产物和最终产物。用扫描电镜观察了淬熄试样上的组织演变。测量了燃烧合成的温度, 并用 X 射线衍射分析了合成产物的相组成。在此基础上讨论了 Ti_2AlC 自蔓延燃烧合成机制。

1 实验

按 Ti_2AlC 的化学计量配比称取干燥的 Ti 粉 (粒径 135~154 μm)、Al 粉 (粒径 135~154 μm) 和碳黑 (粒径 0.033~0.079 μm), 并手混均匀, 用于下列实验。

将混合粉压制成圆柱形压坯 (d 18 mm $\times$ 30 mm), 相对密度约为 60%。在压坯底面中心钻一小孔 (d 2 mm $\times$ 15 mm)。将丝径为 0.1 mm 的 W-3% Re-W-25% Re 热电偶插入孔中, 其另一端连接 X-Y

记录仪。室温下在充有 0.1 MPa 氩气的反应容器中, 向距压坯顶面 2 mm 的石墨片通以大电流, 压坯顶端在 2~3 s 内被点燃, 立即断电, 燃烧波自行蔓延过整个压坯。X-Y 记录仪记录下电动势—时间曲线, 再转换成温度—时间曲线。

将上述燃烧合成的试样径向切开, 并用 X 射线衍射 ($\text{CuK}\alpha$) 分析其相组成。

将混合粉末在钢模具内压制成圆柱形压坯 (d 18 mm $\times$ 30 mm), 相对密度约为 60%, 将压坯的一部分顶出模具, 另一部分仍留在模具内。在反应容器中将其上顶面点燃, 燃烧波向下自行蔓延, 钢模具的冷却作用使燃烧波在到达下底面前自行熄灭。用环氧树脂冷镶淬熄试样后, 沿其径向切开, 制备成金相样品, 用扫描电镜观察其显微组织演变。

2 实验结果

2.1 燃烧反应的最高温度

燃烧反应的温度—时间曲线显示, 燃烧反应最高温度为 1775 $^{\circ}\text{C}$, 它既高于 Al 的熔点 (660 $^{\circ}\text{C}$)、Ti 的熔点 (1670 $^{\circ}\text{C}$), 也高于 Ti_2AlC 的熔点 (1625 ± 10 $^{\circ}\text{C}$ ^[4])。

2.2 燃烧合成产物的相组成

燃烧合成产物的 X 射线衍射谱如图 1 所示。将

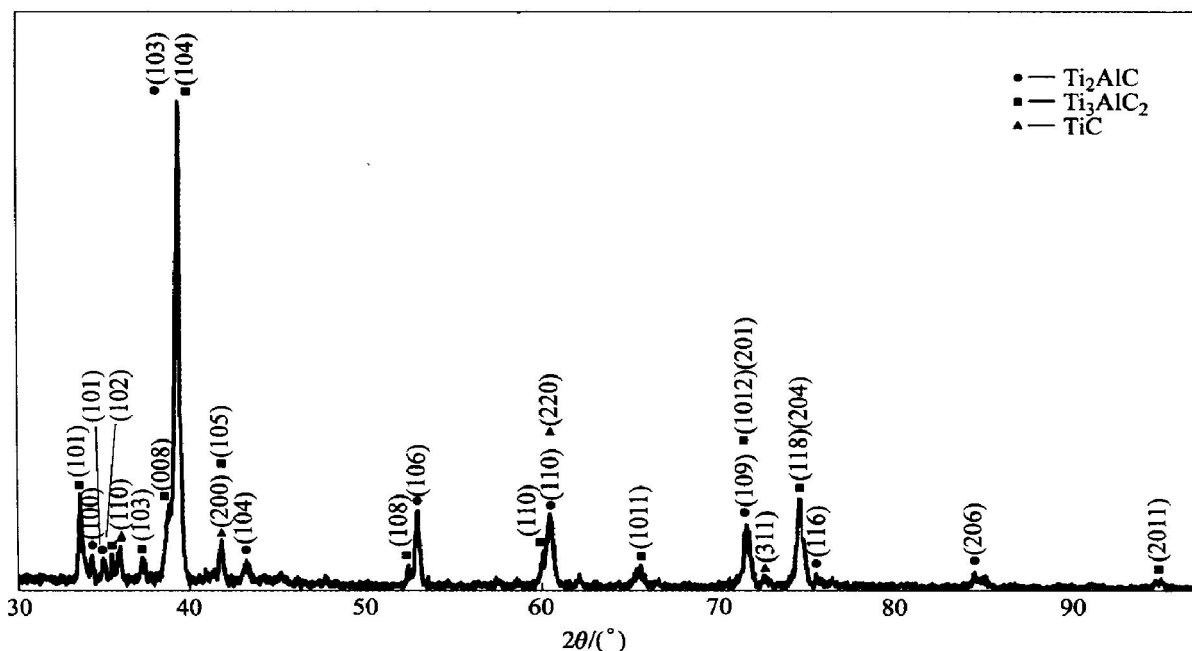


图 1 燃烧合成产物的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of combustion-synthesized product

X 射线衍射定量分析的直接对比法^[15]用于 Ti_3AlC_2 的 2011 峰和 Ti_2AlC 的 206 峰, 测得 Ti_2AlC 与 Ti_3AlC_2 含量的体积百分比为 17: 3。可见, 燃烧合成产物由 Ti_2AlC 及少量的 Ti_3AlC_2 和 TiC 组成。

2.3 显微组织演变过程

图 2 所示是淬熄试样上未反应区的 SEM 像, 其中白亮颗粒 A 为 Ti 粉粒, 灰色颗粒 B 为 Al 粉粒, 碳黑粉粒因为太小而观察不到。

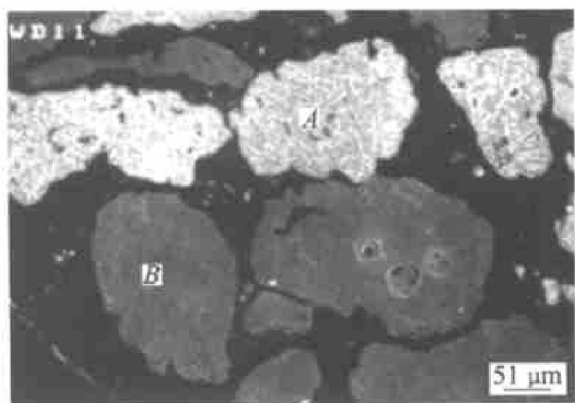


图 2 反应原始粉末的 SEM 像

Fig. 2 SEM photograph of initial reactants

2.3.1 Al 粉粒的熔化及 Ti 和 C 颗粒的溶解

图 3(a) 显示了反应区中最先发生的变化, 图 2 中的 Al 粉粒消失, 而在 Ti 颗粒周围形成包裹层, 这表明 Al 粉粒已经熔化并开始包裹 Ti 颗粒。图 3(b) 是图 3(a) 中 Ti 颗粒 C 与其包裹层界面处的显微组织, 能谱检测结果表明, 包裹在 D 层外面的 E 是 Ti-Al-C 溶液, 其平均成分为 53.95% Ti、37.53% Al 和 8.52% C (摩尔分数), 表明 Ti 和 C 颗粒已开始向 Al 液中溶解; Ti 颗粒 C 中已固溶有少量的 Al 和 C, 其平均成分为 89.11% Ti、7.78% Al 和 3.11% C (摩尔分数); 同时在 Ti 颗粒的表层形成反应扩散层 D, 其平均成分为 33.14% Ti、64.10% Al 和 2.76% C, 根据 Ti-Al 相图, 这是一个含微量 C 的 TiAl_2 化合物。有趣的是, D 层中的 Al 含量高于 C 区和 E 区的。

2.3.2 $\text{TiAl}(\text{C})$ 在 Al-Ti-C 溶液中的析出

图 4(a) 显示了 Al-Ti-C 溶液进一步包裹 Ti 颗粒的微观形貌。图 4(b) 是图 4(a) 中 Ti 颗粒 F 表层区附近的显微组织, 其表层仍然是一个反应扩散层 G, 然而在 Ti 颗粒表层附近的 Ti-Al-C 溶液中有针状组织析出, 如图 4(b) 中 H 处所示, 其平均成分为 43.11% Ti、50.06% Al 和 6.83% C (质量分数),

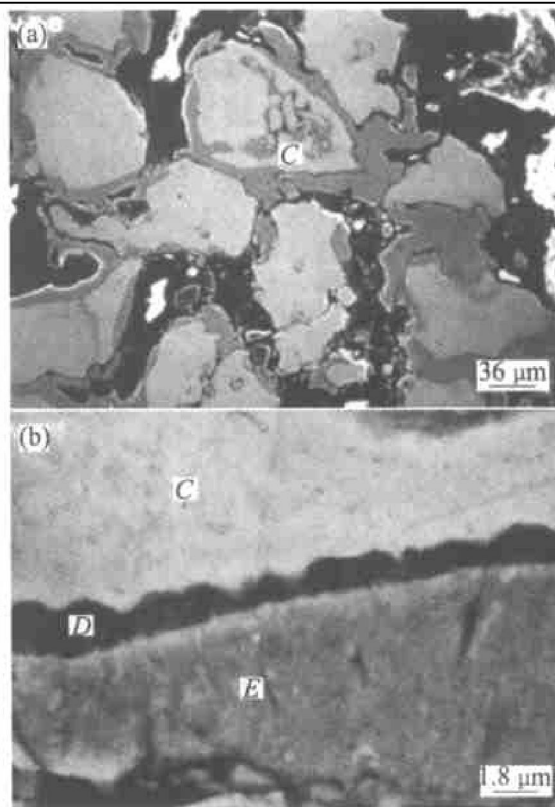


图 3 Al 粉熔化及 Ti 和 C 颗粒开始溶解时的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of melting of Al particles and dissolving of Ti and C particles

(a) —Al particles melting and starting to coat Ti particles;

(b) —Microstructure of interface between Ti particle C and its coating E

可以认为该针状组织是含少量 C 的 $\text{TiAl}(\text{C})$ 化合物 $\text{TiAl}(\text{C})$ 。

2.3.3 Ti_2AlC 在 Al-Ti-C 溶液中的析出

随温度的升高和 Al-Ti-C 溶液流动性的增加, Al-Ti-C 溶液完全包裹 Ti 颗粒, 如图 5(a) 所示。图 5(b) 是图 5(a) 中 Ti 颗粒 I 表层区附近的显微组织, 可以看出 TiAl_2 反应扩散层 J 随温度升高开始溶解; Al-Ti-C 溶液中针状析出物 K 的平均成分为 61.30% Ti、28.54% Al 和 10.16% C (摩尔分数), 可以认为它是 Ti_2AlC ; 先前析出的针状 $\text{TiAl}(\text{C})$ 随 Al-Ti-C 溶液中 Ti 和 C 浓度增加也转变为 Ti_2AlC 。如图 5(c) 所示, Ti_2AlC 组织区域扩大, 反应扩散层几乎完全溶解。随着 Ti 颗粒的进一步溶解, Al-Ti-C 溶液连成一片, 如图 6(a) 所示, Ti 颗粒 L 和其周围溶液的显微组织示于图 6(b), Ti_2AlC 组织区 M 进一步扩大, 且 Ti_2AlC 长得更大。

2.3.4 Ti 颗粒的消失及 Ti_2AlC 的熔化及结晶

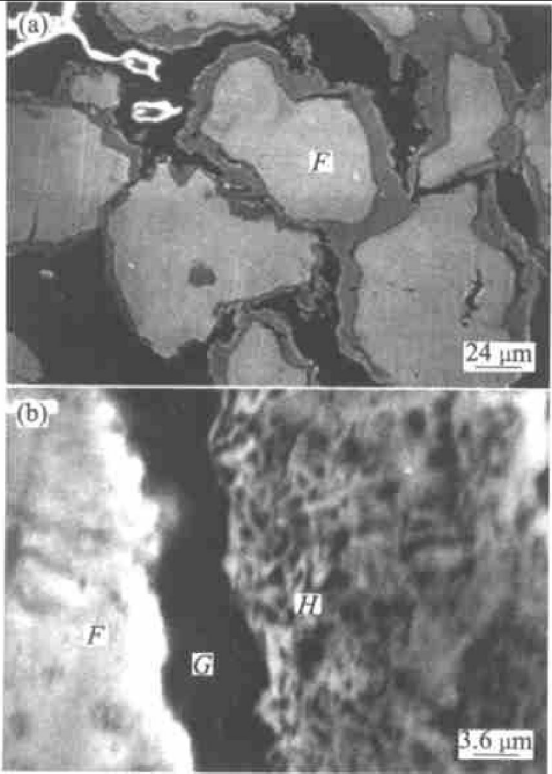


图 4 针状 TiAl(C) 化合物析出时的显微形貌

Fig. 4 SEM photographs showing precipitating of needle-shaped TiAl(C) compound

(a) — Al-Ti-C solution further coating Ti particles;

(b) —Microstructure of interface between Ti particle *F* and compound *H*

在图 7(a) 中, 未溶解的 Ti 颗粒完全消失(图中白色块状物为还氧树脂), *N* 区的显微组织示于图 7(b), 层状 Ti_2AlC 明显长大。这表明以前所析出的 Ti_2AlC 在温度升至其熔点时发生熔化, 并在达到最高温度后的逐渐冷却过程中结晶得更为粗大。Ti 颗粒的消失可能是由于温度超过其熔点而熔化, 也可能在其熔化前已全部溶解。

2.3.5 燃烧合成产物

图 8(a) 所示是燃烧合成产物的宏观组织, 由图可知其组织中含有一些孔隙。图 8(b) 是燃烧合成产物的显微组织, 图 1 的衍射结果显示, 合成产物主要是 Ti_2AlC , 并含有少量的 Ti_3AlC_2 和 TiC 相, 层状 Ti_2AlC 平均长约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、宽约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

3 讨论

3.1 燃烧合成机制

上述组织演变结果表明, 燃烧反应以 Al 的熔化为先导, 反应过程可用溶解—析出—熔化—结晶机制描述。Al 的熔化导致 Ti 和 C 颗粒向其中溶

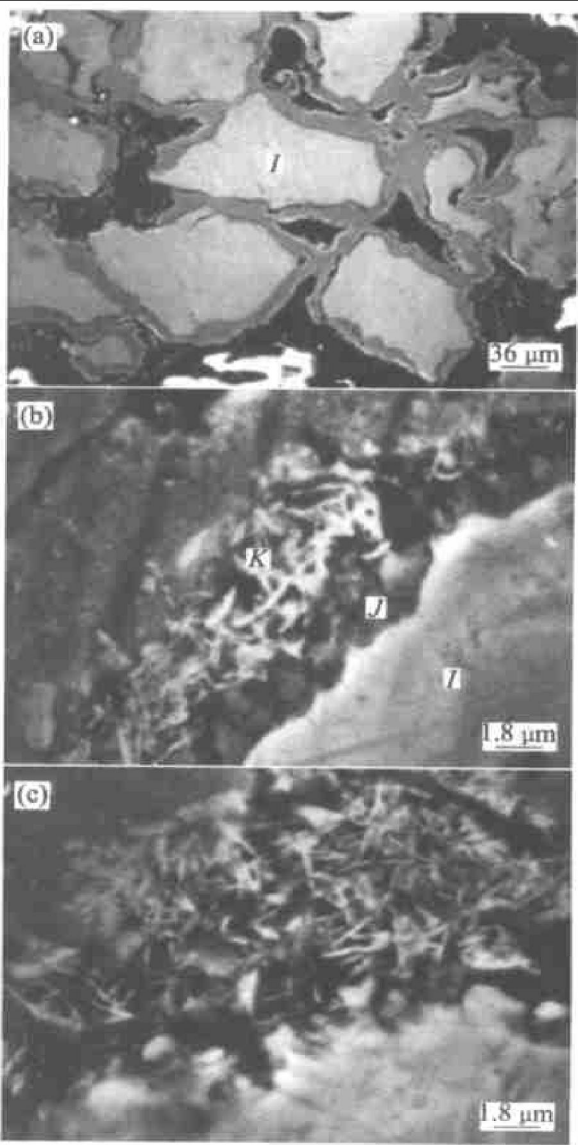


图 5 针状 Ti_2AlC 化合物析出时的显微形貌

Fig. 5 SEM photographs showing precipitating of needle-shaped Ti_2AlC compound

(a) — Al-Ti-C solution whole coating Ti particles;

(b) —Microstructure of interface between Ti particle *I* and compound *K*;

(c) — Ti_2AlC compound zone extending

解, TiAl(C) 化合物首先在 Al-Ti-C 溶液中析出; 随 Al-Ti-C 溶液浓度的提高, Ti_2AlC 化合物析出; 当温度超过 Ti_2AlC 的熔点, Ti_2AlC 熔化, 并在冷却过程中结晶。

Al 颗粒熔化后, Ti 和 C 颗粒向 Al 液中溶解, 形成 Al-Ti-C 溶液, 同时 Al 和 C 原子也向 Ti 颗粒扩散。由于 Ti 颗粒中的 Ti 原子向溶液中的溶解比溶液中的 Al 原子向 Ti 颗粒中的固态扩散更容易, 在 Ti 颗粒表面形成 Al 的堆积层, 即 TiAl_2 化合物层。更重要的是, 这使得 Al-Ti-C 溶液中的 Ti 和 C 含量比 Ti 颗粒中的 Al 和 C 含量增加更快, TiAl(C)

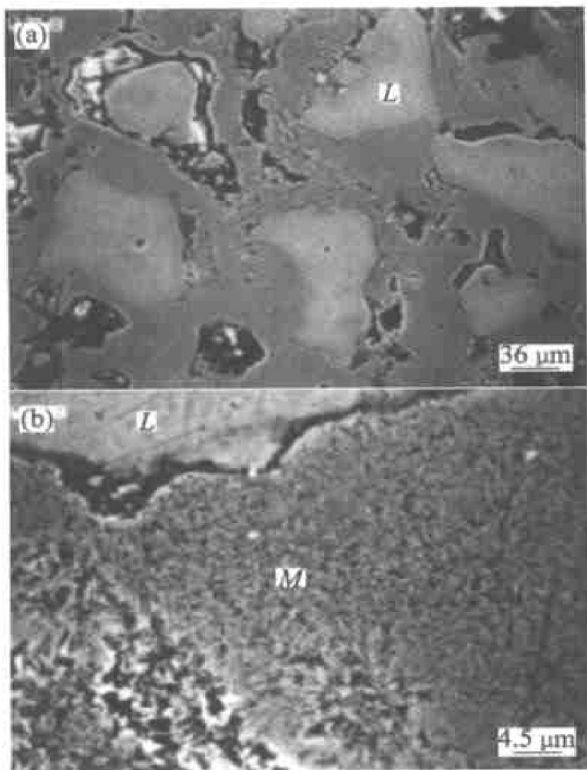


图 6 Ti_2AlC 化合物区进一步扩大的显微形貌

Fig. 6 SEM photographs showing further extending of Ti_2AlC compound zone

- (a) —AFTi-C solution joining together;
(b) —Further extending of Ti_2AlC compound zone M

在 AFTi-C 溶液中析出，而在 Ti 颗粒内并未形成 TiC。随着溶液中 Ti 和 C 浓度进一步增加， Ti_2AlC 在 AFTi-C 溶液中析出。当温度升高到 Ti_2AlC 的熔点时， Ti_2AlC 熔化。Ti 颗粒尺寸由于溶解而不断变小，较小的 Ti 颗粒在其熔化前完全溶解，而较大的 Ti 颗粒在其完全溶解前熔化。当温度从最高温度 (1 775 °C) 逐渐降低时，层状 Ti_2AlC 在 $(1\ 625 \pm 10)$ °C 时结晶^[4]，形成更为粗大的组织。

3.2 燃烧合成的不完全性

X 射线衍射结果表明燃烧反应是不完全的，因为产物中含有少量 Ti_3AlC_2 和 TiC，这与 Khoptiar 等^[7]和 Zhou 等^[6]的结果相似，但他们使用了较细的反应物粉末。本文中的这种反应的不完全性可能是由于使用了比较粗的 Ti 粉和 Al 粉。一方面，反应物粉末尺寸会影响粉末分布的均匀性，Ti 粉和 Al 粉越粗，分布的均匀性就越差，将导致其它反应发生。另一方面，从反应动力学角度来看，Ti 粉越粗，Ti 颗粒完全溶解所需时间越长，导致在残余 Ti 颗粒熔化后形成的富 Ti 溶液中析出

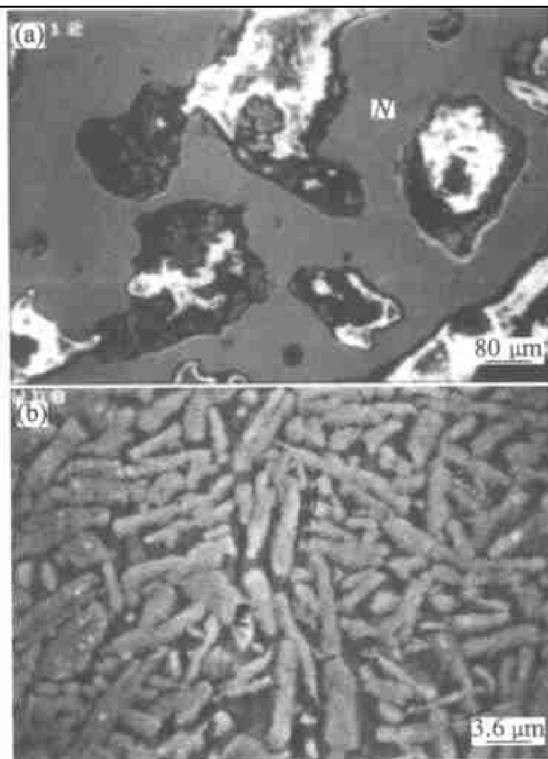


图 7 Ti 颗粒消失及 Ti_2AlC 熔化并结晶的显微形貌

Fig. 7 SEM photographs showing disappearing of Ti particles and melting and crystallizing of previously precipitated Ti_2AlC compound

- (a) —No Ti particles appear;
(b) —Layered Ti_2AlC compound

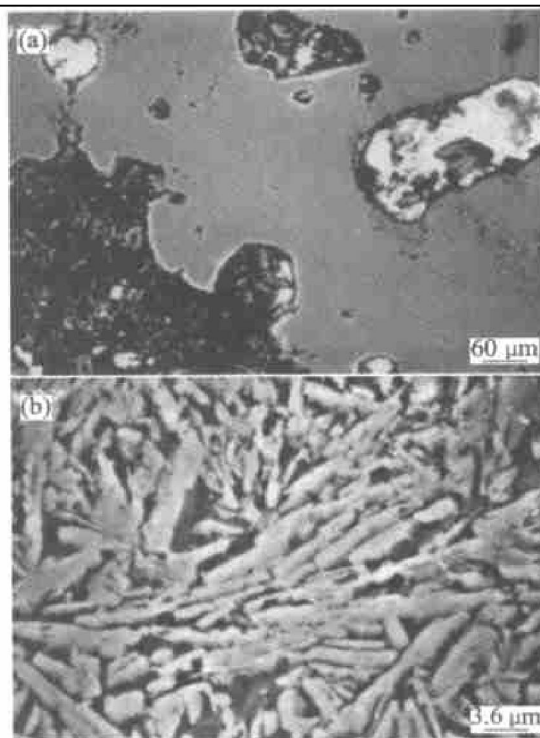


图 8 燃烧合成产物的 SEM 像

Fig. 8 SEM photographs of synthesized conduct products

Ti_3AlC_2 ; 而 Al 粉越粗, Al 完全包裹 Ti 颗粒所需时间就越长, 从而 Ti 与碳黑更容易接触而形成 TiC。当然, 极高的升温速度和较快的冷却速度, 以及由于手工混合使反应物粉末不均匀也可能是燃烧合成不完全的原因。

4 结论

1) Ti_2AlC 能够用 Ti、Al 和碳黑的混合粉自蔓延高温合成, 反应以 Al 的熔化为先导。

2) 燃烧合成反应可用溶解—析出—熔化—结晶机制描述。Ti 和 C 颗粒向 Al 液中溶解, 随着 Al—Ti—C 溶液浓度增加, 相继析出针状的 $\text{TiAl}(\text{C})$ 和 Ti_2AlC , 当温度继续升高时, Ti_2AlC 熔化, 并在从最高温度冷却的过程中结晶。

3) 合成产物中存在少量 Ti_3AlC_2 和 TiC, 这可能与实验中使用了较粗的 Ti 粉和 Al 粉有关。

REFERENCES

- [1] Barsoum M W, El-Raghy T. A progress report on Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , and the H-phases, M_2BX [J]. J Mater Synth Process, 1997, 5(2): 197 - 216.
- [2] Jeitschko W, Nowotny H, Benesovsky F. Carbon containing ternary compounds (H-phases) [J]. Monatsch Chem, 1963, 94(4): 672 - 676.
- [3] 周卫兵, 梅炳初, 朱教群, 等. 新型层状陶瓷 Ti_2AlC 的合成和性能研究 [J]. 佛山陶瓷, 2003, 13(3): 11 - 13. ZHOU Wei-bing, MEI Bing-chu, ZHU Jiao-qun, et al. Study on fabrication and properties of new layered ceramic Ti_2AlC [J]. Foshan Ceramics, 2003, 13(3): 11 - 13.
- [4] Barsoum M W, Ali M, El-Raghy T. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ [J]. Metall Mater Trans, 2000, 31A(7): 1857 - 1865.
- [5] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reaction: the synthesis of high-temperature materials by combustion [J]. Mater Sci Rep, 1989, 3(7, 8): 277 - 365.
- [6] ZHOU Ai-guo, WANG Chang-an, GE Zhen-bin, et al. Preparation of Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC by self-propagating high-temperature synthesis [J]. J Mater Sci Lett, 2001, 20(8): 1971 - 1973.
- [7] Khoptiar Y, Gotman I. Ti_2AlC ternary carbide synthesized by thermal explosion [J]. Mater Lett, 2002, 57(1): 72 - 76.
- [8] Rogachev A S, Mukas'yan A S, Merzhanov A G. Structural transitions in the gasless combustion of titanium-carbon and titanium-boron systems [J]. Dokl Phys Chem (English translation), 1987, 297(6): 1240 - 1243.
- [9] FAN Qun-cheng, CHAI Hu-fen, JIN Zhi-hao. Microstructural evolution in the combustion synthesis of titanium carbide [J]. J Mater Sci, 1996, 31(10): 2573 - 2577.
- [10] FAN Qun-cheng, CHAI Hu-fen, JIN Zhi-hao. Mechanism of combustion synthesis of TiC-Fe cermet [J]. J Mater Sci, 1999, 34(1): 115 - 122.
- [11] FAN Qun-cheng, CHAI Hu-fen, JIN Zhi-hao. Dual-solution-precipitation mechanism of combustion synthesis of TiC-Fe cermet with fine Ti powder [J]. J Mater Sci, 2001, 36(18): 5559 - 5563.
- [12] FAN Qun-cheng, CHAI Hu-fen, JIN Zhi-hao. Microstructural evolution during combustion synthesis of TiC-Fe cermet [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(2): 286 - 291.
- [13] FAN Qun-cheng, CHAI Hu-fen, JIN Zhi-hao. Dissolution-precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of mononickel aluminide [J]. Intermetallics, 2001, 9(5): 609 - 619.
- [14] FAN Qun-cheng, CHAI Hu-fen, JIN Zhi-hao. Dissolution-precipitation-substitution mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of $\beta\text{-NiAl}/\alpha(\text{Cu}, \text{Ni})$ composite [J]. Intermetallics, 2002, 10(4): 541 - 554.
- [15] Cullity B D. Elements of X-ray diffraction [M]. 2nd ed. Reading, MA: Addison-Wesley, 1978.

(编辑 龙怀中)