

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0029- 04

具有良好金属性能的层状三元碳化物和氮化物^①

朱教群^{1,2}, 梅炳初², 陈艳林²

(1. 武汉理工大学 测试中心, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 材料复合新技术国家实验室, 武汉 430070)

[摘 要] 综合介绍了分子式为 $M_{n+1}AX_n$ 的三元碳化物和氮化物的结构特征、制备方法、主要性能和应用前景。该类化合物为层状的六方晶体结构, 空间群为 $P6_3/mmc$; 采用热等静压方法能制备出高纯、致密的材料; 单相材料具有很好的导热性能和导电性能, 有较低的显微硬度和较高的弹性模量和剪切模量, 可以像金属一样进行加工, 并在高温下具有塑性等金属特性, 同时具有高的屈服强度, 高熔点、高热稳定性等陶瓷特性。

[关键词] $M_{n+1}AX_n$; Ti_3SiC_2 ; 结构

[中图分类号] TF 123. 3; TM 286

[文献标识码] A

最近, 一类具有层状结构的三元碳化物或氮化物陶瓷受到了材料科学工作者的广泛重视。它们同时具有金属和陶瓷的优良性能。和金属一样, 在常温下, 有很好的导热性能和导电性能, 有较低的维氏显微硬度和较高的弹性模量和剪切模量, 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, 它具有陶瓷材料的性能, 有高的屈服强度, 高熔点、高热稳定性和良好的抗氧化性能; 更有意义的是它们有甚至优于石墨和 MoS_2 的自润滑性能。这些化合物可以用统一的分子式 $M_{n+1}AX_n$ 来表示, 其中, M 为过渡金属, A 主要为 III 和 IV 族元素, X 为 C 和 N。当 $n=3$ 时, 代表性的化合物有 Ti_4AlC_3 等; 当 $n=2$ 时, 代表性的化合物有 Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 和 Ti_3AlC_2 , 简称为 312 相; 当 $n=1$ 时, 代表性的化合物有 Ti_2GeC , Ti_2AlC 和 Ti_2AlN 等, 又称为 H 相, 已知属于 H 相的化合物多达 35 个以上^[1]。Al, Ga, In, Sn, Ge, Pb, S, As 和 Cd 都可以作为平面层的原子。

1 结构特征

该类化合物有相似的晶体结构, 同属于六方晶体结构, 空间群为 $P6_3/mmc$ 。图 1(a) 和 (b) 所示分别为 Ti_3SiC_2 和 Ti_2AlC 的结构图。从图中可以得出, 紧密堆积的过渡金属八面体层被一平面层 A 族原子所分隔, 过渡金属八面体中心为碳原子或氮原子。所不同的是: 当 $n=1$ 时(如 Ti_2GeC , Ti_2AlC 和

Ti_2AlN), 每三层中有一层 A 族原子; 当 $n=2$ 时(如 Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 和 Ti_3AlC_2), 每四层中有一层 A 族原子, 共棱的过渡金属八面体层被平面层的 A 族原子所分隔; 而当 $n=3$ 时(如 Ti_4AlC_3), 每五层中才有一层 A 族原子。在它们的结构中, 过渡金属原子与碳原子或氮原子之间形成八面体, 碳原子或氮原子位于八面体的中心, 过渡金属原子与碳原子或氮原子之间的结合为强共价键; 而过渡金属原子与 A 族平面之间为弱结合, 类似于层状石墨层间由范德华力而结合。这类化合物由于在结构上有如

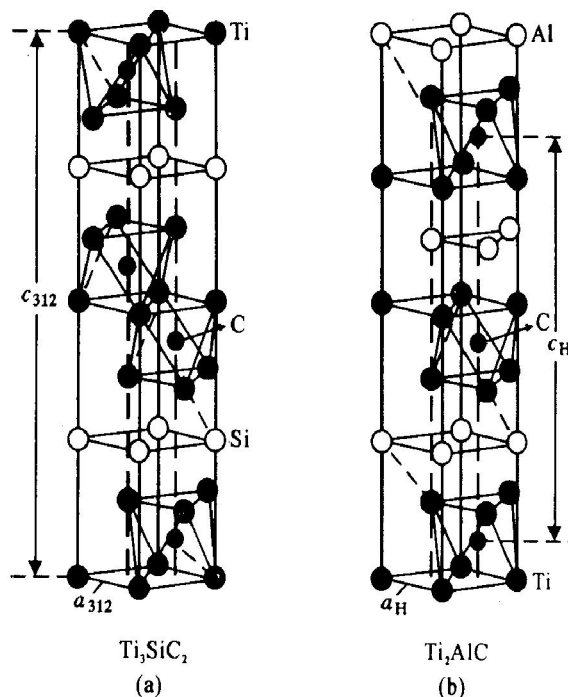


图 1 Ti_3SiC_2 的晶胞图(a) 和 Ti_2AlC 的晶胞图(b)

Fig. 1 Unit cell of Ti_3SiC_2 (a) and Ti_2AlC (b)

① [收稿日期] 2001- 04- 29; [修订日期] 2001- 06- 03

[作者简介] 朱教群(1964-), 男, 副教授, 硕士。

此特点,使其在性能上综合了金属和陶瓷的众多优点。

2 化合物的合成及性能研究

Barsoum 等^[1]分别用热等静压合成了系列三元碳化物和氮化物,表 1 所示为合成这些化合物的条件。所合成的化合物都达到了很高的纯度,内部无气孔,样品密度接近于理论密度;都有良好的机械加工性能。在 10 N 的刻划压力下测得的显微硬度为 3.5~5.5 GPa,高于石墨和大多数金属的显微硬度,却比二元碳化物和氮化物(如 TiC 和 TiN)陶瓷的要低。它们都具有良好的导电性能、导热性能,电导率为 $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,这类化合物都有很高的屈服强度,在 1300 °C 的高温下都具有良好的塑性。表 2 中列出了部分 312 相和 H 相化合物的电性能和显微硬度。

表 1 三元碳化物和氮化物的合成条件(HIP)

Table 1 Synthesis conditions of ternary carbides and nitrides

Compound	Material	Temperature / °C	Pressure / MPa	Time / h
Ti ₃ SiC ₂	Ti, SiC, C	1600	40	4
Ti ₃ GeC ₂	Ti, Ge, C	1500	45	4
Ti ₂ GeC	Ti, Ge, C	1200	45	4
Ti ₂ AlC	Ti, Al ₄ C ₃ , C	1600	40	4
Ti ₂ AlN	Ti, AlN	1600	40	4

表 2 部分 312 相和 H 相化合物的性能与 TiC, TiN 的对比

Table 2 Properties of some 312 and H phases in contrast with TiC, TiN

Compound	Density/(g·cm ⁻³)		Microhardness / MPa	Conductivity / (S·m ⁻¹)
	Theoretical	Measured		
Ti ₃ SiC ₂	4.53	4.5	4	4.5×10^6
Ti ₃ GeC ₂	5.57	5.22	5.0	4.5×10^6
Ti ₂ GeC	5.69	5.3	5.5	4.4×10^6
Ti ₂ AlC	4.11	4.1	5.5	2.8×10^6
Ti ₂ AlN	4.31	4.3	3.5	3.2×10^6
TiC	4.93		20~30	1.5×10^6
TiN	5.44		20	4.0×10^6

Finkel 和 Barsoum 等^[2]用超声波方法测定了 Ti₄AlN₃, Ti₃Al_{1.1}C_{1.8}和 Ti₃SiC₂ 的弹性模量、剪切模量和泊松比, Ti₄AlN₃ 的相应值为 (310±2) MPa, (127±2) MPa, 0.22; Ti₃Al_{1.1}C_{1.8} 为 (297.5±2) MPa, (124±2) MPa, 0.2; Ti₃SiC₂ 为 (322±2) MPa, (133.6±0.8) MPa, 0.2。

该类化合物中研究最多的是 Ti₃SiC₂。早在

1967 年 Jeitschko 和 Nowomy^[3]以气态 TiH₂, Si 和石墨为原料,在 2000 °C 条件下进行化学反应,合成了 Ti₃SiC₂ 并测定了其晶体结构为六方晶系,空间群为 P6₃/mmc,晶格参数为 $a = 0.307 \text{ nm}$, $c = 1.769 \text{ nm}$ 。由晶格常数可计算出 Ti₃SiC₂ 的理论密度为 4.53 g/cm³。Goto 和 Horai^[4]以 SiCl₄, TiCl₄, CCl₄ 和 H₂ 为气源,用化学气相沉积(CVD)合成了单晶或多晶相的 Ti₃SiC₂。但这类方法只能在实验室极少量地制备出 Ti₃SiC₂ 的薄膜,难以进一步开发利用。固相反应方法合成高纯度的 Ti₃SiC₂ 是近年来材料科学工作者的活跃课题。

1989 年 Pampuch 等^[5~7]用自蔓延方法成功合成了 Ti₃SiC₂,以固态的 Ti, Si, C 粉末在 Ar 气中经 1050~1200 °C 燃烧合成出 Ti₃SiC₂ 陶瓷试块。制得的陶瓷试块的主晶相为 Ti₃SiC₂, 同时也有少量的亚化学计量化合物如 TiC_x, TiSi_x 存在;材料的相对密度不超过理论密度的 95%, HV 在 60~76 MPa,仍属于柔性陶瓷,可进行切削加工。Pampuch 等^[5~7]测定了第二相 TiC 占 10%~20% 的 Ti₃SiC₂ 陶瓷的力学性能,相应的弹性模量剪切模量分别为 326 和 135 GPa。在测定复相陶瓷 Ti₃SiC₂-TiC 的显微硬度时,发现显微硬度随 TiC 的含量变化而变化,并推算出纯 Ti₃SiC₂ 的显微硬度为 4 GPa。不久前,他们^[8]用热压方法合成了 TiC 含量为 15% 的 Ti₃SiC₂-TiC 复相陶瓷,其室温抗压强度和三点抗弯强度分别为 (1120±270) 和 (350±63) MPa。

近年来, Tamer 和 Barsoum^[9~11]在固相合成 Ti₃SiC₂ 领域取得了突破性的进展,他们以 Ti, SiC 和石墨为原料,冷压后在 1450~1700 °C 的温度和 40 MPa 的压力下热压 1~8 h(所需时间取决于相应的温度),可得到高纯度、致密的 Ti₃SiC₂ 陶瓷试块。在 1450 °C 的温度下热压 4 h 所得的试样中 Ti₃SiC₂ 纯度达到 97%,第二相为约 3% (体积分数) 的 TiC_x,且 Ti₃SiC₂ 为颗粒尺寸为 3~5 μm 的微晶;而在 1600 °C 的温度下热压 4 h 所得的试样中 Ti₃SiC₂ 含量高达 99%,样品的密度亦达到理论密度的 99% 以上,内部无气孔, Ti₃SiC₂ 主要为 100~200 μm 粗晶颗粒。Tamer 和 Barsoum 等^[9~13]对用热等静压制备的高纯度 Ti₃SiC₂ 陶瓷的物理性能作了全面的检测和分析。他们^[9,13]测定高纯 Ti₃SiC₂ 的在室温下的导电、导热系数分别为 $4.5 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 37 W/(m·K), 热膨胀系数为 $9.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。他们^[11]还对两种不同显微结构(颗粒大小分别为 3

~ 5 和 100~ 200 μm 的细晶、粗晶陶瓷) 的 Ti_3SiC_2 陶瓷的力学性能作了测定。在室温下, 细晶、粗晶陶瓷的抗压强度分别为 1050 和 720 MPa, 当温度低于 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 为脆性断裂, 断裂时的应变少于 2%, 在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 两者都表现出很好的塑性(应变大于 20%), 材料的屈服点分别为 500 和 320 MPa。在室温下, 细晶、粗晶材料的抗弯强度分别为 600 和 330 MPa, 温度低于 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 都同为脆性断裂, 在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 两者都表现出很好的塑性(切变大于 15%), 材料对应的屈服点分别为 120 和 100 MPa。粗晶材料抗热震的能力可高达 1400 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度, 而细晶材料高温淬火后强度逐级降低, 从 750 $^{\circ}\text{C}$ 淬火后, 强度损失 10%; 而从 1000 $^{\circ}\text{C}$ 淬火后, 强度损失高达 50%。他们^[10]还对热压、热等静压所制备的 Ti_3SiC_2 在 900~ 1400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度区间内、在空气条件下的氧化行为进行了研究, 研究表明: 氧化过程质量增加与时间的关系呈抛物线。当从 900 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 1400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 氧化的速度常数从 $1 \times 10^{-9} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $1 \times 10^{-4} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 计算所得热压、热等静压制得的样品的氧化的活化能分别为 370, 320 kJ/mol。氧化层的物相分析表明, 氧化层由两层组成, 内层为 SiO_2 , TiO_2 , 外层为纯金红石。氧化过程的动力学模型为氧的向内扩散和碳及钛的向外扩散。材料中 TiC 的含量明显影响其氧化性能, 热等静压制得的 Ti_3SiC_2 陶瓷由于比热压法制备的 TiC 含量低, 因此前者的抗氧化性能明显优于后者。

Gao 等^[14]以 Ti, SiC 和 C 粉为原料, 用反应热等静压合成了致密的 Ti_3SiC_2 陶瓷试块在 1500 $^{\circ}\text{C}$ 和 40 MPa 的条件下保温 30 min 能制得 Ti_3SiC_2 含量达 97% (体积分数)、密度达到理论密度 99% 的陶瓷试块。试样中的 Ti_3SiC_2 颗粒呈圆柱状或板状, 颗粒相互搭结形成网状结构, 同时在 Ti_3SiC_2 的 (001) 面上存在很多的缺陷。他们还测定了 Ti_3SiC_2 陶瓷试块的一系列性能, 室温下维氏硬度、弹性模量、抗弯强度和断裂韧性分别为 4 GPa, 283 GPa, 410 GPa 和 $11.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。 Ti_3SiC_2 在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 、空气条件下是稳定的, 其室温电阻率为 $2.7 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$, 电阻率随温度升高而线性增加。

3 应用前景

1) 三元碳化物和氮化物陶瓷集金属和陶瓷的优良性能于一身, 抗氧化、耐热震、高弹性模量、

高断裂韧性, 更为重要的是在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下具有良好的塑性并能保持比目前最好的硬质合金还高的强度, 而且易加工, 完全可用作高温结构件, 是高温发动机的理想候选材料。

2) 三元碳化物和氮化物陶瓷具有良好的导电、导热性能, 同时强度高、耐腐蚀、低磨擦系数和良好的自润滑性能, 完全可以代替石墨作为新一代电刷和电极材料。

3) 三元碳化物和氮化物陶瓷具有比石墨和二硫化钼更低的磨擦系数和良好的自润滑性能, 又有很好的耐蚀、抗氧化和导热性, 还有良好的机械加工性和电加工性, 非常适于制造在高温、化学腐蚀条件下工作的各类减磨构件, 如化学反应釜用的搅拌器轴承、气氛热处理炉用的风扇轴承以及特殊机械密封件, 从而简化复杂的水冷结构。

[REFERENCES]

- [1] Varsoum M W, Brodtkin D, El-Raghy T. Layered machinable ceramics for high temperature application [J]. Scripta Materialia, 1997, 36(5): 535- 541.
- [2] Finkel P, Barsoum M W, El-Raghy T. Low temperature dependencies of the elastic properties of Ti_4AlN_3 , $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$, and Ti_3SiC_2 [J]. J Appl Phys, 2000, 87 (4): 1701- 1703.
- [3] Jeitschlo W, Nowotny H. Die kristallstruktur von Ti_3SiC_2 -Ein neuer komplexcarbidgebilde [J]. Monatshefte Chem, 1967(98): 329- 337.
- [4] Goto T, Hirai T. Chemically vapor deposited Ti_3SiC_2 [J]. Mat Res Bull, 1987(22): 1195.
- [5] Pampuch R, Lis J, Stobierski L, et al. Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 [J]. J Eur Ceram Soc, 1989(5): 283.
- [6] Pampuch R, Lis J, Piekarczyk J, et al. Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 [J]. J Mater Synth Process, 1993 (1): 93.
- [7] Lis J, Miamoto Y, Pampuch R, et al. Ti_3SiC_2 -based materials by HIP-SHS techniques [J]. Mater Lett, 1995 (22): 163- 168.
- [8] Rudnik T, Lis J. The Ti_3SiC_2 -based structural ceramics [J]. Arch Metall, 1997(42): 59.
- [9] Barsoum M W, El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic Ti_3SiC_2 [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(7): 1953- 1956.
- [10] El-Raghy T, Barsoum M W. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : I, reaction path and microstructure evolution [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82

- (10): 2849– 2854.
- [11] EI-Raghy T, Barsoum M W, Zavaliangos A, et al. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : II, effect of grain size and deformation temperature [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(10): 2855– 2860.
- [12] Barsoum M W, EI-Raghy T, Ogbuji L. Oxidation of Ti_3SiC_2 in air [J]. J Electrochem Soc, 1997(144): 2508– 2816.
- [13] Barsoum M W, EI-Raghy T, Rawn C, et al. Thermal properties of Ti_3SiC_2 [J]. J Phys Chem Solids, 1999 (60): 429– 439.
- [14] Gao N F, Miyamoto Y, Zhang D. Dense Ti_3SiC_2 : prepared by reactive HIP [J]. J Mater Sci, 1999(34): 4358– 4392.

Layered ternary carbides and nitrides with excellent metal properties

ZHU Jiao-qun^{1,2}, MEI Bing-chu², CHEN Yan-Lin²

(1. The Research & Test Center of Materials, Wuhan University of Technology,
Wuhan, 430070, P. R. China;

2. The State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

[Abstract] The ternary carbides and nitrides with the molecular formula of $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ were summarized, and the structures, synthesis methods and main properties of the compounds were discussed. The compounds are layered hexagonal structures with group space of $\text{P6}_3/\text{mmc}$. The ceramics of them which have high purity and relative density can be synthesized by the hot-isostatic pressing. As a class of materials these compounds have a combination of excellent properties, including good electrical and thermal conductivities, relatively low Vickers hardness and good machinability, high elastic and shear modulus, as well as good oxidation resistance. In addition, the recent research progress on the compound Ti_3SiC_2 is mainly introduced.

[Key words] $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$; Ti_3SiC_2 ; structure

(编辑 何学锋)