

文章编号: 1000-324X(2003)03-0700-04

以铝为助剂结合放电等离子烧结制备 Ti_3SiC_2

朱教群, 梅炳初, 陈艳林

(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: 以铝为助剂结合放电等离子烧结工艺, 在较低温度下快速制备出高纯致密 Ti_3SiC_2 块体材料. 掺加适量铝能加快 Ti_3SiC_2 的反应合成, 提高制备材料的纯度, 并促进 Ti_3SiC_2 晶体的生长和材料的快速烧结致密. 在升温速率为 $80^\circ\text{C}/\text{min}$, z 轴压力为 30MPa 时, 材料制备的最佳温度为 $1200\sim 1250^\circ\text{C}$. 所制备材料经 XRD、SEM 和 EDS 分析表明不含 TiC 和 SiC 等杂质相, Ti_3SiC_2 为 $5\sim 25\mu\text{m}$ 的板状结晶.

关键词: 铝; Ti_3SiC_2 ; 制备; 放电等离子烧结

中图分类号: TF123 **文献标识码:** A

1 引言

Ti_3SiC_2 的优异性能吸引了国内外众多学者探索该材料的制备方法. 但在 Ti-Si-C 三元相图中, 在高温下, 单一 Ti_3SiC_2 相区狭窄, 使得制备高纯、致密 Ti_3SiC_2 块体材料非常困难, 传统制备方法所合成的材料中往往含有 TiC 、 SiC 或硅化物等中间相. 早在 1967 年, Jeitschko 等采用化学气相反应法 (CVD) 成功合成了 Ti_3SiC_2 并测定其晶体结构^[1], 但化学气相反应法只能在实验室内制备少量 Ti_3SiC_2 粉末或薄膜, 且成本昂贵. 上世纪九十年代初, Pampuch 等采用自蔓延高温反应结合热压烧结工艺制备出 Ti_3SiC_2 为主晶相的块体材料, 但材料中 Ti_3SiC_2 含量低于 $90\text{vol}\%$, 另含有 $10\text{vol}\%$ 以上的杂质相 TiC ^[2,3]. 最近, 美国学者 Barsoum 等人以 Ti/SiC/C 为原料, 经 200MPa 压力冷压后再在 1600°C 、 40MPa 压力下热等静压 4h 制备出 Ti_3SiC_2 含量高达 $98\text{vol}\%$ 的块体致密材料^[4,5]. 但其制备条件十分苛刻且过程异常复杂. Ti_3SiC_2 材料的性能与材料的纯度及显微结构密切相关, TiC 、 SiC 或硅化物等杂相的存在显著影响 Ti_3SiC_2 材料的性能^[6].

本研究是以元素粉为原料, 采用铝作烧结助剂结合放电等离子烧结工艺来制备 Ti_3SiC_2 材料. 文中重点探索了铝掺量, 烧结温度对 Ti_3SiC_2 结构形成的影响规律. 应用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 对制备材料的相组成、显微结构进行表征.

2 实验过程

研究中所用原料的特征列于表 1 中, 其中 Ti 、 Si 、 Al 粉从中国有色金属研究院购得; C 粉为商品活性碳, 原料的颗粒粒径分布经超声波分散由 ViCDM 图象分析仪分析得出.

按设定的配合比例进行称量后, 在塑料混料瓶中混合不小于 40h. 再将其放入直径为 $\phi 20\text{mm}$ 的石墨模具中, 然后在放电等离子烧结系统 (Dr SINTER1050) 中按设定的工艺过程

收稿日期: 2002-05-20, 收到修改稿日期: 2002-09-13

基金项目: 国家自然科学基金 (50172037)

作者简介: 朱教群 (1964-), 博士, 副教授. E-mail: zhujiqun@sina.com

进行材料的合成. 过程中升温速率统一为 $80^\circ\text{C}/\text{min}$, z 轴压力为 30MPa . 反应烧结后在 3min 内冷却至 600°C 以下. 所得试样厚度为 $2.5\sim 4.0\text{mm}$ 的圆片.

表 1 原料粉 Ti, Si, Al, C 的特征

Table 1 Characteristics of starting powders Ti, Si, Al and C

Starting powders	Ti	Si	Al	C
Content/%	99.0	99.5	99.8	99.0
Average size/ μm	10.6	9.5	12.8	13.2

不同温度下合成的样品, 分别用 Archimedes 法测定密度; 采用转靶 X 射线衍射仪 (Model D/MAX-RB, RIGAKU Corporation, Japan) 分析材料的相组成; 用扫描电镜 (SEM: Model JSM-5610LV, JEOL Ltd., Japan) 结合能谱仪 (Model Phoenix, EDAX, U.S.A) 观察矿物形貌和颗粒大小.

3 结果和讨论

3.1 铝对 Ti_3SiC_2 形成的影响

用元素单质粉合成制备 Ti_3SiC_2 材料的研究结果表明^[2,7], 所合成材料的纯度与原始配合比中 Si 的配比密切相关, 试样加热到高温时, Si 容易挥发而致使样品中 Si 的数量减少, 他们在原料配比中特意增加 $20\text{mol}\%$ 的 Si 以补偿 Si 在高温时的挥发, 这样的组成在 1500°C 和 200MPa 压力下等静压 1h 制备出含量在 97% 以上的 Ti_3SiC_2 材料^[7]. 本研究共选配 6 组不同起始成分试样, 分别在 SPS 系统中于 1250°C 温度下烧结 10min . 图 1 为所得产物的 X 射线衍射谱.

试样 (a) 的起始成分按 Ti_3SiC_2 分子式的化学计量进行配制, 烧结后试样的主晶相为 TiC 和 Ti_3SiC_2 , 且 TiC 的衍射峰比 Ti_3SiC_2 的衍射峰要强很多. (b) 样为文献^[7] 建议的配比, 即比 Ti_3SiC_2 分子式的化学计量多配了 20% 摩尔分数的 Si. 烧结后样品的主晶相与试样 (a) 相同, 但 Ti_3SiC_2 衍射峰的强度大幅度增加, 相应 TiC 的衍射峰的强度大幅降低. (c)、(d)、(e)、(f) 样的起始配比是在 (b) 样的基础上, 分别掺加不同数量的 Al 取代等量的 Si, 即为 $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:(1.2-x):x:2$, x 分别等于 0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.3 . 当 $x=0.05$ 时, 试样 (c) 的主晶相为 Ti_3SiC_2 , 在其 X 射线衍射谱上只存在一个很弱的属于 TiC 的衍射峰. 当 $x=0.10$ 和 0.20 时, (d)、(e) 试样的 X 射线衍射谱上只存在 Ti_3SiC_2 相应的衍射峰, 且衍射峰的强度随掺量的增加而增强. 当 Al 掺量增

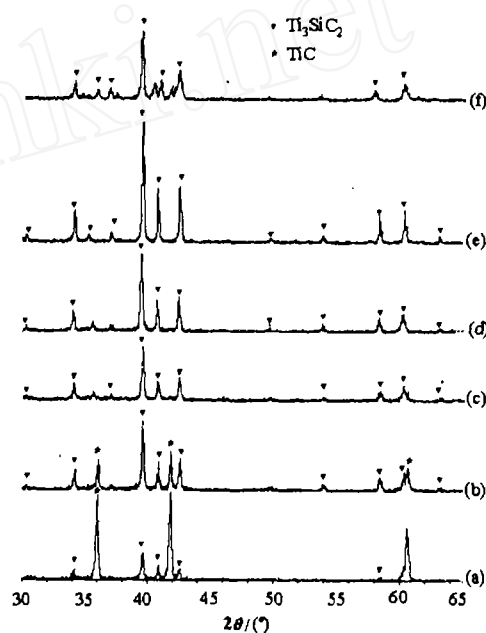


图 1 不同原料配比在 1250°C 烧结试样的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the resultant products sintered at 1250°C from different starting compositions

- (a) $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{C})=3:1:2$;
 (b) $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{C})=3:1.2:2$;
 (c) $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:1.15:0.05:2$;
 (d) $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:1.1:0.1:2$;
 (e) $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:1.2:0.2:2$;
 (f) $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:0.9:0.3:2$

加至 $x=0.30$ 时, 试样中除了 Ti_3SiC_2 这一主晶相外, 出现了新的晶相, 同时, Ti_3SiC_2 衍射峰的强度比试样 (e) 要弱. 上述结果表明: 当在原料配比中掺加适量的 Al, 有助于 Ti_3SiC_2 的反应合成过程, 其效果随 Al 掺量的增加而增强. 作者认为 Al 促进 Ti_3SiC_2 的反应合成的

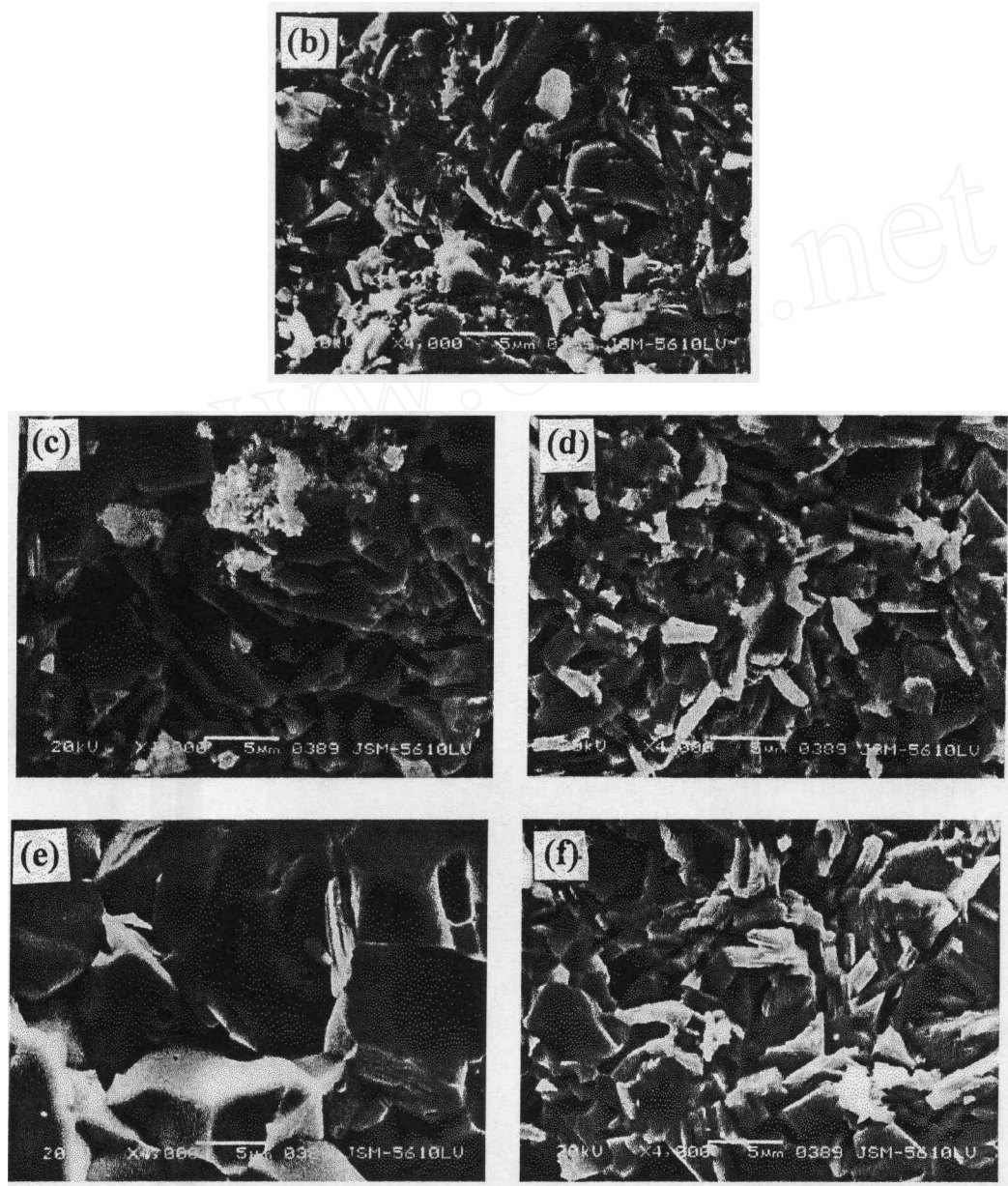


图 2 不同原料配比在 1250°C 烧结试样断面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of the fracture faces of Ti_3SiC_2 material synthesized from different starting compositions

$n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:(1.2-x):x:2$, (b) $x=0$; (c) $x=0.05$; (d) $x=0.1$; (e) $x=0.2$; (f) $x=0.3$

原因有两点. (1) Al 熔点较低, 在高温下所生成的液相加快 Ti、Si 原子的扩散, 并加速 Ti_3SiC_2 的反应合成. (2) 当以元素粉作原料, 采用 SPS 工艺制备 Ti_3SiC_2 材料时, 由于升温速率高, Ti_3SiC_2 结构的形成包含有自蔓延高温合成反应, 适量的 Al 能促进这一反应过

程.

不同原始组成经 1250°C 烧结制备材料的断面扫描电镜照片见图 2. 断面的二次电子象结合能谱仪微区成分分析表明: 试样的主晶相 Ti_3SiC_2 呈板状形貌; 杂质相 TiC_x 主要为一些方形或圆形颗粒. 随 Al 掺量的改变, 其形貌各不相同. 当原始配比为 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1.2}\text{C}_2$ 时, 图 2(b) 表明: 主晶相 Ti_3SiC_2 在板状平面内最大尺寸 $< 10\mu\text{m}$, 同时还存在有细小的未充分发育的絮状晶体, 经能谱仪 (EDS) 微区成分分析, 这些细小晶粒的化学成分与大颗粒的板状晶体基本相同. 随 Al 掺量的增加, 未发育好的絮状晶体和方形或圆形 TiC_x 颗粒依次减少, 而板状结晶的 Ti_3SiC_2 的发育进一步完善. 当原始配比为 $\text{Ti}_3\text{Si}_{1.0}\text{Al}_{0.2}\text{C}_2$ 时 (图 2(e)), 絮状晶体和方形或圆形 TiC_x 颗粒完全消失, Ti_3SiC_2 晶体为结晶良好的均匀板状形貌, 板状平面内尺寸达 $25\mu\text{m}$. 当 Al 含量进一步增加至原始配比为 $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.3}\text{C}_2$ 时 (图 2(f)), 虽然主晶相仍是板状 Ti_3SiC_2 , 但其晶粒尺寸反而变小至 $2\sim 8\mu\text{m}$, 同时出现了小圆形 TiC_x 颗粒. 上述结果表明: 原料起始组成为 $\text{Ti}_3\text{Si}_{(1.2-x)}\text{Al}_x\text{C}_2$, 当 x 不高于 0.2 时, 增加 Al 掺量能加快 Ti_3SiC_2 的晶体发育和提高合成材料的纯度, 与 X 射线衍射的结果相吻合.

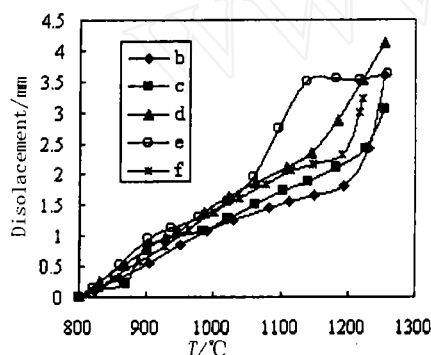


图 3 Z 轴位移与温度的关系曲线

Fig. 3 Z-displacement versus temperatures for samples with different compositions
 $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:(1.2-x):x:2$, (b) $x=0$; (c) $x=0.05$; (d) $x=0.1$; (e) $x=0.2$; (f) $x=0.3$

原料配比为 $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:1:0.2:2$ 试样在 1200 和 1250°C 烧结密度测定值分别为 4.40 和 $4.43\text{g}/\text{cm}^3$, 相当于 Ti_3SiC_2 矿物理论密度的 97.2% 和 97.9% (矿物理论密度由晶格参数计算得出). 表明应用放电等离子烧结工艺可以在相对较低的温度下, 很短的时间内制备出高纯、致密的 Ti_3SiC_2 材料.

图 3 为不同起始组成试样在放电等离子烧结过程中 Z 轴位移对应温度关系的曲线. 随着 Al 的添加量的增加, 对应的曲线 b, c, d, e 斜率逐渐增大, 曲线出现拐点的温度值逐渐变小, 说明位移增长速度逐渐变快, 样品烧结致密化也逐渐变快, 反应烧结发生突变的温度变得更低, 特别是曲线 e, 对应 $x=0.2$, 在 940°C 出现一个拐点, 在 1120°C 出现另一个拐点, 在 $940\sim 1120^\circ\text{C}$ 期间, 曲线斜率变得很大, 位移增长速度非常快, 说明这个阶段反应烧结非常剧烈, 并且样品致密化也非常迅速, 而在 1150°C 温度以后, 其位移几乎没有进一步增加, 表明其在 1150°C 以前就完成了试样烧结致密化过程. 当 Al 含量进一步增加至 $x=0.3$ 时, 曲线 f 虽然斜率较大, 但位移在 1100°C 后反而没有 $x=0.1$ 时增长迅速.

3.2 温度的影响

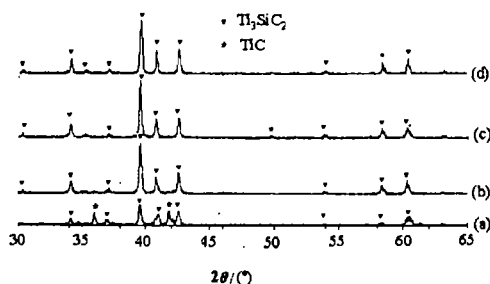


图 4 不同温度下烧结试样的 X 射线衍射谱
 Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the resultant products sintered at different temperatures
 (a) 1100°C ; (b) 1150°C ; (c) 1200°C ; (d) 1250°C

图 4 为原料配比为 $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:1.0:0.2:2$ 在不同温度下烧结后所得样品的 X 射线衍射图谱. 当合成温度为 1100°C 时, 试样中主晶相为 Ti_3SiC_2 和 TiC , 说明在此温度下已有大量的 Ti_3SiC_2 形成, 但 TiC 的特征峰仍较强; 当合成温度为 1150°C 时, Ti_3SiC_2 的形成基本结束, 只是在 $2\theta = 41.82^{\circ}$ 处有一极为微弱属于 TiC 的衍射峰的存在; 当合成温度在 $1200\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 时, 图谱上无 Ti_3SiC_2 以外的其它衍射峰, 说明合成材料已达到非常高的纯度.

原料配比为 $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:1:0.2:2$ 的试样在 1200 和 1250°C 烧结密度分别为 4.40 和 $4.43\text{g}/\text{cm}^3$, 相当于 Ti_3SiC_2 矿物理论密度的 97.2% 和 97.9% (矿物理论密度由晶格参数计算得出). 表明应用放电等离子烧结工艺可以在相对较低的温度下, 很短的时间内制备高纯、致密 Ti_3SiC_2 材料

4 结论

1. 以元素粉为原料, 采用原始组成为 $n(\text{Ti}):n(\text{Si}):n(\text{Al}):n(\text{C})=3:(1.2-x):x:2$, 其中 $x=0.05\sim 0.2$ 时, 能加快 Ti_3SiC_2 的反应合成和晶体的生长, 并能显著提高制备材料的纯度, 且随 Al 掺量的增加, 越有利于 Ti_3SiC_2 的合成, 且 Ti_3SiC_2 的颗粒尺寸亦相应增大.

2. 以铝为助剂结合放电等离子烧结工艺能在 $1200\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 的温度下快速制备纯净致密的 Ti_3SiC_2 块体材料.

参考文献

- [1] Jeitschlo W, Nowotny H. *Monatsh. Chem.*, 1967, **98** (2): 329-337.
- [2] Pampuch R, Lis J, Stobierski L, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1989, **5** (5): 283-287.
- [3] Pampuch R, Lis J, Piekarczyk J, et al. *J. Mater. Synth. Process.*, 1993, **1** (2): 93-100.
- [4] Barsoum M W, El-Raghy T. *J. Amer. Cer. Soc.*, 1996, **79** (7): 1953-1956.
- [5] El-Raghy T, Barsoum M W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (10): 2849-2854.
- [6] Barsoum M W. *Prog. Solid St. Chem.*, 2000, **28**: 201-281.
- [7] Li J-F, Sato F, Watanabe R. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, **18** (19): 1595-1597.

Synthesis of Ti_3SiC_2 by Spark Plasma Sintering (SPS) with the Addition of Aluminium

ZHU Jiao-Qun, MEI Bing-Chu, CHEN Yan-Lin

(State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Ti_3SiC_2 material with high purity and density was fabricated by the spark plasma sintering with the addition of aluminium. The proper addition of Al accelerates the synthesis reaction and the crystal growth of Ti_3SiC_2 , and increases the purity of synthesized samples. At the heating rate of $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and under the pressure of 30MPa , the ideal synthesis temperature ranges from 1150°C to 1250°C . Ti_3SiC_2 obtained is in plane-shape with the size of $5\sim 25\mu\text{m}$.

Key words aluminium; Ti_3SiC_2 ; fabrication; spark plasma sintering