

文章编号: 1000-324X(2003)02-0427-06

燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的机理研究

葛振斌¹, 陈克新¹, 郭俊明^{1,2}, 周和平¹, 宁晓山¹

(1. 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084;

2. 蒙自师范高等专科学校化学系, 云南蒙自 661100)

摘 要: 利用淬火实验并结合 XRD、SEM 研究了燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的机理。实验结果表明, 燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的机理是溶解再析出机制。即先生成的 TiC 晶核重新溶解到 Ti-Al 熔体中, 同时三元碳化物开始析出并发育成层状结构, 反应可以分为三个阶段: A. 预热阶段; B. 初始反应阶段; C. 溶解析出阶段。

关 键 词: 燃烧合成; Ti_3AlC_2 ; 反应机理; 粉体

中图分类号: TM 286 **文献标识码:** A

1 引言

最近发现的层状三元碳化物 Ti_3AlC_2 是一种与 Ti_3SiC_2 同型结构的三元碳、氮系列化合物中的一员, 可用通式 $M_{N+1}AX_N$ (式中 $N=1\sim3$, M 为过渡金属, A 为第 IIIA 或 IVA 主族元素, X 为 C 或 N) 表示^[1~3]。 Ti_3AlC_2 为层状易加工材料, 属六方晶系, 晶格参数 $a=0.30753\text{nm}$ 和 $c=1.8578\text{nm}$ ^[4], 具有低硬度 (维氏硬度约 3.5GPa)、低密度 ($4.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、良好的导电性 (室温下的电阻率为 0.35 ± 0.03 , 并随温度降低而呈线性下降) 和导热性、优越的抗热震性、较高的杨氏模量 (297GPa) 和剪切模量 (124GPa) 等^[1]。可见, Ti_3AlC_2 是一种同时具有陶瓷和金属优点的导电性陶瓷材料, 研究开发 Ti_3AlC_2 陶瓷材料具有重要的理论意义和实际应用价值。

尽管 Ti_3AlC_2 具有显著的优点, 但 Ti_3AlC_2 的合成较为困难。由于 Al 的熔点较低, 普通的制备工艺在高于 933K 时, 即开始熔融团聚, 不易合成 Ti_3Al 等金属间化合物, 所以通常采用 Ti、C 和 Al_4C_3 为原料。目前较成功的是按 Tzenov 和 Barsoum^[1] 报道的热等静压法制取, 该法条件较为苛刻, 需要在 70MPa 、 1400°C 反应烧结 16h , 限制了 Ti_3AlC_2 的实际应用。

燃烧合成具有反应迅速的突出特点, 可以有效地避免铝熔化团聚造成的原料反应过程中的不均匀性。因此可以采用成本较低的铝为原料, 另外燃烧合成还具有工艺简单、成本低廉的优点, 因此有可能成为制备 Ti_3AlC_2 相的最佳工艺。

我们曾报道以 Ti、Al、C(碳黑) 粉为原料, 采用工艺简单的燃烧合成工艺, 低成本制备出了 Ti_3AlC_2 粉体^[5]。本文首次以淬火实验为基础, 细致地研究了燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的机理, 并提出了一种燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的微观模型。

收稿日期: 2002-02-01, 收到修改稿日期: 2002-03-19

基金项目: 国家自然科学基金 (50102002)

作者简介: 葛振斌 (1979-), 男, 硕士研究生。 通讯联系人: 陈克新。

E-mail: kxchen@mail.tsinghua.edu.cn

2 实验方法

以 Al 粉 (纯度 99.6%, $d_{50}=0.050\text{mm}$, 抚顺铝厂)、Ti 粉 (纯度 99.7%, $d_{50}=0.0308\text{mm}$, 北京有色金属总院) 和碳黑 (99.5%, $d_{50}=0.050\text{mm}$, 北京有色金属总院) 为原料, 无水乙醇为介质在行星式球磨机上球磨 8h, 干燥后, 将反应物粉料装于铜质楔形模具. 如图 1 所示. 然后将其置于燃烧合成反应装置中, 在氩气保护下以通电钨丝圈点燃引燃剂, 引发燃烧反应. 由于铜质体极易吸热, 尤其是反应体由上往下逐渐减小, 铜质体吸热也最多, 因此体系反应温度越靠近底部, 温度越低, 燃烧反应将自动熄灭. 这样反应过程中, 离燃烧波前沿不同距离的燃烧中间产物可以保留下来, 取不同部位的产物用 XRD 分析其相组成和用 SEM 观察其微观组织形貌.

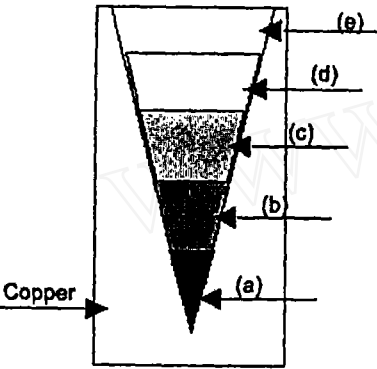


图 1 淬火反应用铜质楔形模具
Fig. 1 Quenching mould with a conical inner combustion chamber
(a) Unreacted region; (b) Heating and initial re-action region; (c) Reacting region; (d) Further re-acting region; (e) Completely reacted region

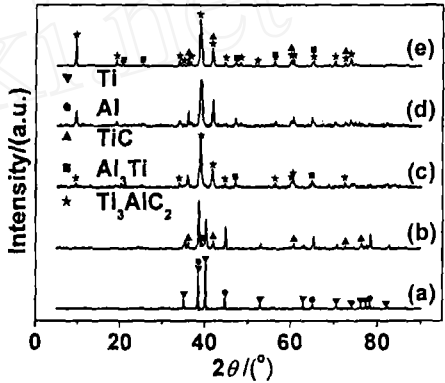


图 2 淬火样品不同部位的 XRD 图谱
Fig. 2 Phase formation of the quenching sample in different regions
(a) Unreacted region; (b) Heating and initial re-action region; (c) Reacting region; (d) Further re-acting region; (e) completely reacted region

3 结果和讨论

图 2 是取淬火反应不同部位得到的 XRD 图谱. 图中 (a) 为未反应区, (b) 为预热区, (c) 为反应区, (d) 为进一步反应区, (e) 为完全反应区. 由于实验采用碳黑 (无定形) 为碳

表 1 不同区域的相组成

Table 1 Final crystalline phases in the different regions

Region name	Contained crystalline phases*
Unreacted region	Ti(S), Al(S)
Heating and initial reaction region	Ti(S), Al(S), TiC(w), Al ₃ Ti(w)
Reacting region	TiC(m), Al ₃ Ti(m), Ti ₃ AlC ₂ (w), Ti(w), Al(w)
Further reacting region	Ti ₃ AlC ₂ (m), TiC(m), Al ₃ Ti(m)
Completely reacted region	Ti ₃ AlC ₂ (s), TiC(w), Al ₃ Ti(w)

* Legend for symbols is as follows: " s " strong; " m " medium; " w " weak

源, 所以图 2 中没有碳的衍射峰. 图 2(a) 中仅有 Ti 和 Al 的衍射峰, 说明该区域没有新物质生成, 未发生反应. 图 2(b) 除了有 Ti 和 Al 的衍射峰外, 还出现了 Al_3Ti 和 TiC 的衍射峰, 说明该区域已经开始发生反应. 图 2(c) 中 Ti 和 Al 的衍射峰变得很微弱, 同时开始出现了 Ti_3AlC_2 的衍射峰. 图 2(d) 中, Ti、Al 衍射峰已经完全消失, Ti_3AlC_2 和 TiC 成为主要的晶相. 图 2(e) 中 Ti_3AlC_2 的衍射峰逐渐增强, 同时 TiC 的衍射峰减弱, 表明 Ti_3AlC_2 相的量逐渐增加.

淬火样品各区域的相组成如表 1 所示.

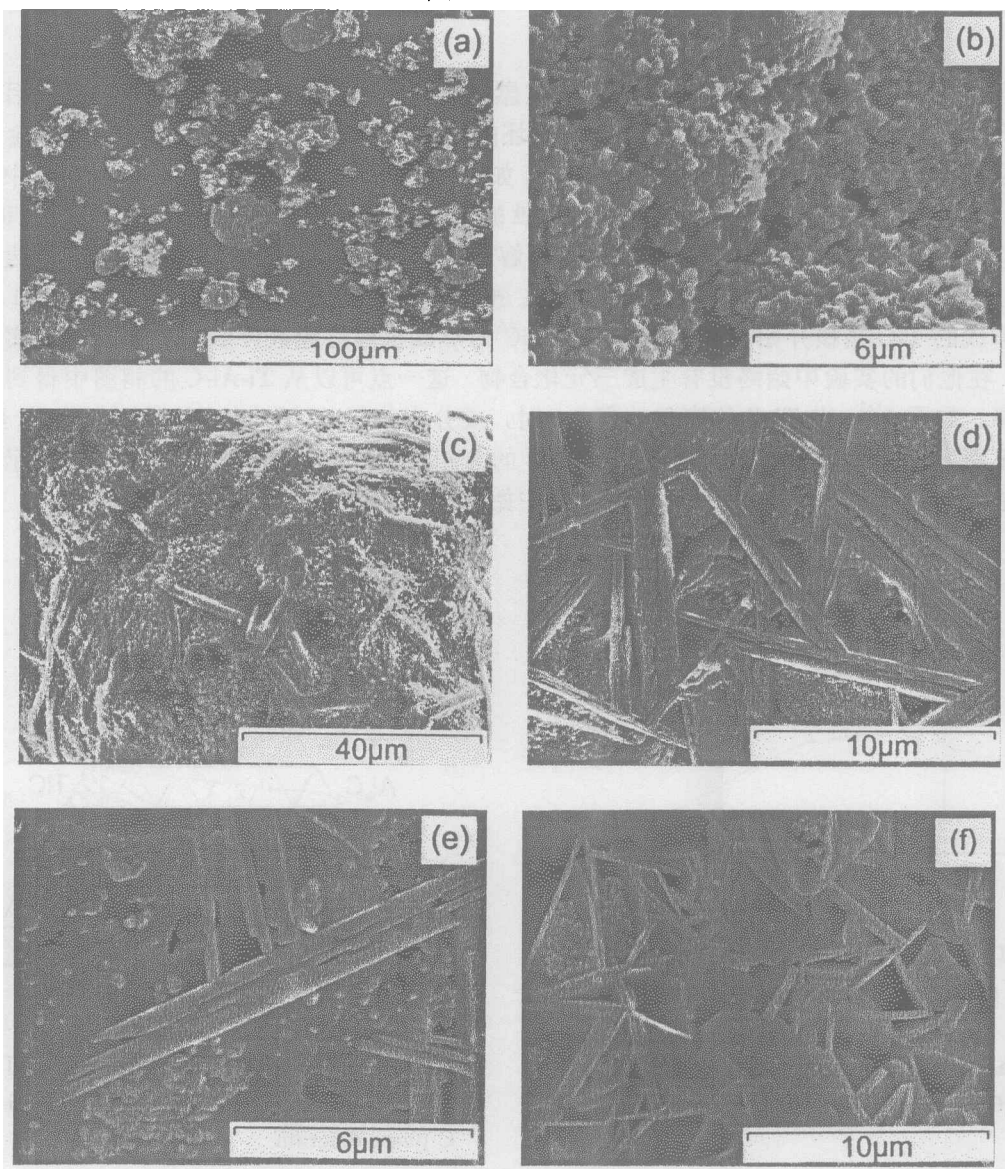


图 3 淬火样品各区域的微观形貌

Fig. 3 Morphologies of the quenched sample

(a) Unreacted region; (b) Heating and initial reaction region; (c) Reacting region; (d) Further reacting region;
(e) Magnification of (d); (f) Completely reacted region

图 3 表示了淬火样品各区域的微观形貌. 根据以往的研究^[1,5,6], TiC 的典型形貌是等

轴状圆颗粒, Ti_3AlC_2 的典型形貌是层状结构. 图 3(a) 是未反应区域的形貌图, 图中显示的是原始粉料的形貌. 图 3(b) 是预热区的微观形貌, 结合 XRD 的结果, 我们认为, 等轴状的 TiC 被包裹在 Ti 、 Al 及 Ti-Al 金属间化合物中. 图 3(c) 中开始出现少量的层状结构, 这是 Ti_3AlC_2 的典型结构. 当反应进一步进行时, 层状结构越来越多, 而等轴状晶粒逐渐减少, 如图 3(d) 所示. 在完全反应区, 层状的 Ti_3AlC_2 成为主要的晶相, 少量的等轴状晶粒残留在层状结构之间, 如图 3(e) 所示.

综合上面的实验结果, 我们提出了在 Ti-Al-C 体系中燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的反应机理.

当 Ti 、 Al 和 C 的混合粉末被从一端点燃时, 燃烧波迅速在试样中传播. 由于铝的熔点只有 660°C , 所以铝首先开始熔化, 并在粉坯的空隙中蔓延. 在低温下, 形成 Ti-Al 金属间化合物的吉布斯自由能要小于 Al_4C_3 和 TiC , 如图 4 所示^[7]. 所以钛粉逐渐溶解在铝中, 形成 Ti-Al 熔体. 当温度进一步升高时, 溶有钛的铝液在碳黑的表面发生反应, 形成 TiC_{1-x} 薄层. 然后, 不断生成的 TiC_{1-x} 薄层逐渐溶解到 Ti-Al 熔体中. 当碳在 Ti-Al 熔体中达到饱和时, TiC 开始从 Ti-Al 熔体中形核析出. 在适宜的条件下, 例如 Ti:C 的摩尔比是 1:1 时, 先前形成的 TiC 晶核开始逐渐长大. 上述 TiC 的形成机理已经被许多研究人员所证实^[6,8]. 但是, 在他们的实验中始终没有生成三元化合物, 这一点可以从 Ti-Al-C 的相图中得到很好的解释, 如图 5^[4]. 当 Ti:C 的摩尔比是 1:1 时, 成分点位于 Al-TiC 的两相线上, 而且当 Al 的量不断发生变化, 成分点也始终在 Al-TiC 的两相线上移动, 如图 5 中成分点 1 所示. 所以, 在 YOOH CHOI 等人^[5,6,9] 的研究工作中始终没有生成三元化合物.

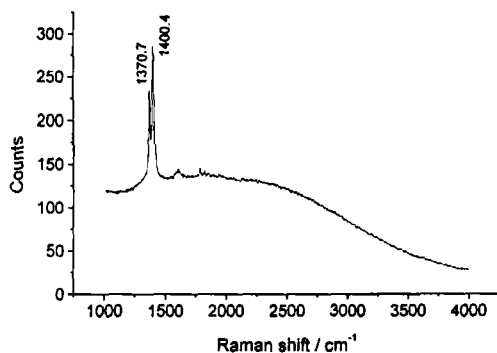


图 4 TiC , Al_3Ti 和 Al_4C_3 在不同温度下的吉布斯自由能 (Ti:Al:C 摩尔比为 1:2:1)^[8]

Fig. 4 Gibbs energy of forming TiC , Al_3Ti and Al_4C_3 under different temperatures ($\text{Ti:Al:C}=1:2:1$, molar ratio)^[8]

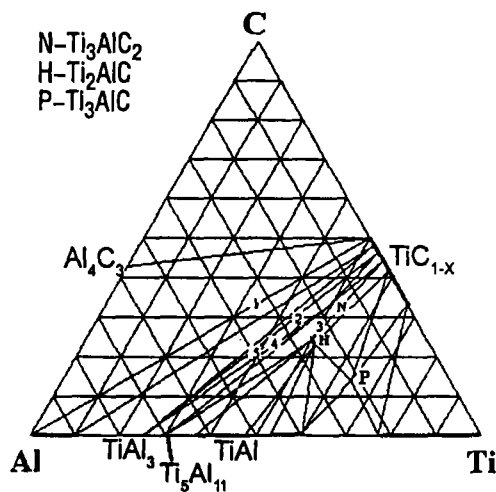


图 5 Ti-Al-C 相图在 1300°C 的等温截面
Fig. 5 Isothermal section at 1300°C of Ti-Al-C phase diagram

在实验中, 实验的成分点落在了 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 两相线上, 如图 5 中成分点 3 所示, 所以最终合成出了三元碳化物 Ti_3AlC_2 . 那么, 三元碳化物 Ti_3AlC_2 的生成机理是一步合成还是通过 TiC 作为中间物质参与生成 Ti_3AlC_2 的呢? 根据表 1 的结果, 我们知道 TiC 的生成的确要早于 Ti_3AlC_2 . 为了进一步研究 TiC 是否是燃烧合成 Ti_3AlC_2 相的中间物质, 我们设计了以 Ti:Al:C 摩尔比为 3:1.1:1.8 组成体系的燃烧合成实验. 实验发现, 当在体系中未加

入 TiC 时, 得到的主要是 TiC , 但加入 TiC 后燃烧合成产物主要是 Ti_3AlC_2 , 且 Ti_3AlC_2 的量随 TiC 加入量的增加而增加, 如图 6 所示. 实验还发现, 当保持 $\text{Ti}:\text{C}$ 的摩尔比不变时, 产物中 Ti_3AlC_2 的量随着原料中 Al 量的增加而增加.

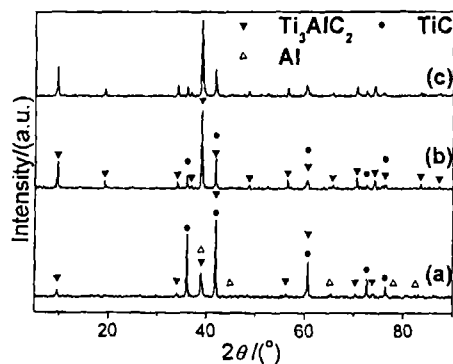


图 6 Ti-Al-C 体系燃烧合成产物的 XRD 谱图

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of combustion products in the Ti-Al-C system

(a) Without TiC addition; (b) With 20wt% TiC ;
(c) With 30wt% TiC

由于 Ti_3AlC_2 的分解温度在 $1360\sim 1450^\circ\text{C}$ [1], 并且在 1000°C 以下 Ti_3AlC_2 从相图中消失. 所以 Ti_3AlC_2 生成温度应该在 $1000\sim 1360^\circ\text{C}$ 或 1450°C 之间. Ti-Al-C 体系燃烧反应的温度曲线如图 7 所示, 可以

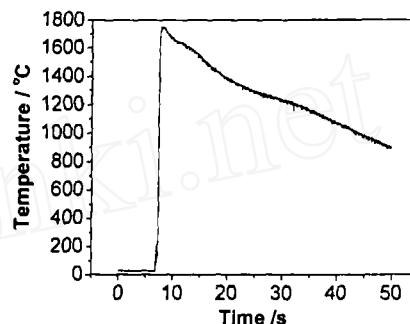


图 7 Ti-Al-C 体系燃烧过程的温度曲线

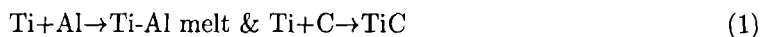
Fig. 7 Temperature-time history of Ti-Al-C system during the combustion reaction

看出, 升温阶段在上述 Ti_3AlC_2 生成区间停留的时间非常短; 反之, 在降温阶段, 温度在 Ti_3AlC_2 的稳定区停留时间较长, 提供了 Ti_3AlC_2 的生长时间. 所以 Ti_3AlC_2 是在降温阶段形核长大.

综合以上实验结果, 我们认为 TiC 是燃烧合成 Ti_3AlC_2 相的关键中间物质, 它直接参与了生成 Ti_3AlC_2 的反应. 在未加 TiC 的 Ti-Al-C 燃烧反应体系中, Ti 和 C 之间需要通过溶解析出机制生成 TiC , TiC 的生成量相对于同时生成 Ti_3AlC_2 的需要量滞后; 另一方面, 燃烧反应体系降温速度较快, 当温度降到生成 Ti_3AlC_2 所需的温度以下时, 不能生成 Ti_3AlC_2 , 即 Ti_3AlC_2 的量就会减少, 此时 TiC 成为主要产物. 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反应生成 Ti_3AlC_2 , 据反应动力学原理可知, TiC 的浓度大, 反应生成 Ti_3AlC_2 的速度就快, 相应生成 Ti_3AlC_2 的量多. 此外, 当 Al 的量增加时, Ti-Al 熔体的熔点和粘度均降低, 这使得 TiC 溶解到 Ti-Al 熔体中变得更为容易, 所以, 更多的 TiC 可以溶解到 Ti-Al 熔体并进一步转变为 Ti_3AlC_2 .

所以, 在升温阶段及温度高于 1450°C 时, 首先生成 Ti-Al 金属间化合物和 TiC , 并且 Ti 和 C 反应放出的大量热量, 使得先前生成的 TiC 晶核开始逐渐溶解在 Ti-Al 熔体中, 随后当温度降到 1450°C 以下时, 三元碳化物 Ti_3AlC_2 从熔体中析出, 并生长成层状结构.

反应分为下面两步:



根据上面的分析, 燃烧合成 Ti_3AlC_2 的过程可以分为三个阶段.

A. 预热阶段

Al 首先融化和蔓延, 随后生成的 Ti-Al 熔体开始包覆碳黑.

B. 初始反应阶段

生成的 Ti-Al 熔体包覆碳黑, 并在碳黑表面发生反应生成 TiC_{1-x} . 不断生成的 TiC_{1-x} 薄层逐渐溶解到 Ti-Al 熔体中, TiC 晶核开始在 Ti-Al 熔体中析出.

C. 溶解析出阶段

此时, 先前生成的 TiC 晶核重新溶解到 Ti-Al 熔体中, 三元碳化物从熔体中析出并发育成层状结构. 随着反应的进行, 三元碳化物逐渐增多, 并发育成比较完整的层状结构.

4 结论

燃烧合成 Ti_3AlC_2 的反应机理是溶解再析出机制. Al 首先融化和蔓延, 随后生成的 Ti-Al 熔体开始包覆碳黑, 在碳黑表面发生反应生成 TiC_{1-x} . 不断生成的 TiC_{1-x} 薄层逐渐溶解到 Ti-Al 熔体中, TiC 晶核开始在 Ti-Al 熔体中析出. 然后, 先前生成的 TiC 晶核重新溶解到 Ti-Al 熔体中, 三元碳化物从熔体中析出并发育成层状结构.

参考文献

- [1] Tzenov N V, Barsoum M W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (4): 825-832.
- [2] Myhra S, Crossley J A A, Barsoum M W. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2001, **62**: 811-817.
- [3] Barsoum M W, El-Raghy T. *Journal Applied Physics*, 1999, **86** (7): 3609-3611.
- [4] Pietzka M A, Schuster J C. *Journal of Phase Equilibria*, 1994, **15** (4): 392-400.
- [5] YOOH CHOI, SHI-WOO RHEE: *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**: 6669-6675.
- [6] Lee Wei-Chang, Chung Shyan-Lung. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (1): 53-61.
- [7] Zhang Erlin, Zeng Songyan. *Mater. Eng. (Chinese)*, 1996, **4**: 27-31.
- [8] Dunmead S D, Readey D W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **72** (12): 2318-2324.
- [9] Ye L L, Liu Z C, et al. *J. Mater. Res.*, 1997, **12** (3): 616-618.

Formation Mechanism of Ternary Carbide Ti_3AlC_2 by Combustion Synthesis

GE Zhen-Bin¹, CHEN Ke-Xin¹, GUO Jun-Ming^{1,2}, ZHOU He-Ping¹, NING Xiao-Shan¹

(1. Department of Material Science & Engineering, The State Key Lab of New Ceramics & Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Chemistry, Mengzi Teachers' College, Yunnan Mengzi 661100, China)

Abstract: The formation mechanism of Ti_3AlC_2 powders by the combustion synthesis was investigated by analyzing the microstructure and phase content of the quenched sample. The results show that the mechanism of the reaction is a solution-precipitation mechanism: at first previously formed TiC particles dissolve in the Ti-Al melt, followed by the precipitation of ternary phase Ti_3AlC_2 that will grow into a layered morphology. The model of combustion synthesis of Ti_3AlC_2 can be divided into four stages: unreacted stage, preheating and initial reacting stage, dissolution and precipitation stage, completely reacted stage.

Key words Ti_3AlC_2 ; mechanism; combustion synthesis; powders