

碳含量对 Ti-Al-C 系燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的影响 *

郭俊明^{1,2)} 陈克新¹⁾ 葛振斌¹⁾ 刘光华¹⁾ 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 实验表明在 Ti-Al-C 体系中, C 含量对燃烧合成 Ti_3AlC_2 影响很大: C 含量(原子分数)较低时(22.64%—28.07%), 燃烧产物主要物相为 Ti_2AlC ; C 含量较高时(29.31%—32.79%), 燃烧产物主要物相为 Ti_3AlC_2 . Ti_3AlC_2 的燃烧合成反应温度高于 Ti_2AlC 的燃烧温度, Ti_3AlC_2 的生成量随燃烧反应温度升高近似呈对称分布. 从反应物原料摩尔配比和热力学原理角度, 探讨了不同 C 含量对燃烧产物组成的影响机理.

关键词 燃烧合成, Ti_3AlC_2 , Ti-Al-C 系, 碳, 显微结构

中图分类号 TM286

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)04-0409-05

EFFECTS OF CARBON ADDITION ON COMBUSTION SYNTHESIS OF Ti_3AlC_2 POWDERS

GUO Junming^{1,2)}, CHEN Kexin¹⁾, GE Zhenbin¹⁾, LIU Guanghua¹⁾, ZHOU Heping¹⁾,
NING Xiaoshan¹⁾

1) State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

2) Department of Chemistry, Mengzi Teachers' College, Yunnan Mengzi 661100

Correspondent: CHEN Kexin, associate professor, Tel: (010)62772548, Fax: (010)62772549,

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

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50102002)

Manuscript received 2002-05-16, in revised form 2002-10-23

ABSTRACT The experiment results show that the amount of Ti_3AlC_2 in the combustion products is affected considerably by content of C in raw mixtures. Ti_2AlC is the main phase in the combustion products under the condition of relatively low content of C (22.64%—28.07%, atomic fraction), while Ti_3AlC_2 is obtained as the main phase in the case of high content of C(29.31%—32.79%). The combustion synthesis reaction temperature of Ti_3AlC_2 is higher than that of Ti_2AlC , and the amount of Ti_3AlC_2 in combustion products exhibits approximately symmetry distribution with the rise of reaction temperature. The above experimental phenomena were explained by both molar ratio of the raw materials and thermodynamic analysis.

KEY WORDS combustion synthesis, Ti_3AlC_2 , Ti-Al-C systems, carbon, microstructure

近几年发现的三元碳化物 Ti_3AlC_2 是一种与 Ti_3SiC_2 同型结构的具有金属和陶瓷优点的层状新型陶瓷材料, 如, 优良的电、机械和热性能, 易加工、优越的抗热震性和在高温表现出的可塑性, Young's 模量 (297 GPa) 和剪切模量 (124 GPa) 较高, 密度 ($4.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 较小和硬度 (Vicker 硬度 3.5 GPa) 较低等特点^[1-6].

虽然 Ti_3AlC_2 具有许多显著的优点, 但合成较为困难. 目前研究 Ti_3AlC_2 的有关性质, 一般是按 Tzenov 和 Barsoum^[3] 报道的以 Ti, C 和 Al_4C_3 为原料, 采用热等静压法制取 Ti_3AlC_2 , 工艺条件为 70 MPa, 1400 °C 反应烧结 16 h. Wang 等^[7] 在 1500 °C, 25 MPa, 以 Ti, Al 和 C 粉为原料, 采用固-液反应和同时原位热压并利用退火技术合成出了 Ti_3AlC_2 致密物质.

利用燃烧合成技术研究由单质粉末组成的 Ti-Al-C 燃烧合成反应体系结果表明, 按 Ti_3AlC_2 化学计量配比所得的燃烧产物主要物相不是 Ti_3AlC_2 , 而是 TiC, 非化学计量配比 Ti : Al : C=2 : (2—3) : 1 的燃烧产物主要物相却是 Ti_3AlC_2 ^[8]. 但在 Ti-Al-C 体系

* 国家自然科学基金资助项目 50102002

收到初稿日期: 2002-05-16, 收到修改稿日期: 2002-10-23

作者简介: 郭俊明, 男, 1962 年生, 副教授, 硕士(清华大学材料系访问学者)

中以金属间化合物 TiAl 替代 Al 源或添加一定量 TiC 后,按 Ti_3AlC_2 化学计量比配比所得的燃烧产物主晶相为 Ti_3AlC_2 ^[9,10].

本文研究了在 Ti-Al-C 体系中,改变 C 含量对燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的影响,并从原料摩尔配比和热力学原理的角度探讨了不同 C 含量对燃烧产物相组成的影响机理.

1 实验方法

实验原材料为钛粉(99.7%, 500 目)、铝粉(99.6%, 300 目)、碳黑(99.5%, 325 目)粉末,并添加适量稀释剂,用无水乙醇为介质在行星式球磨机上球磨 8 h,干燥后,将混合料冷压成约达 50% 理论密度的直径为 30 mm,长为 50 mm 的试样,在氩气保护下以通电钨丝圈点燃反应物,同时采用 W/3%Re-W/25%Re 热电偶和计算机数据采集系统相连接来记录燃烧反应温度.采用 XRD 分析产物相组成和用 SEM 观察产物显微结构形貌.

2 实验结果

2.1 不同 C 含量燃烧合成产物的 XRD 分析结果

图 1 是固定 Ti-Al-C 体系中的 Ti : Al=3 : 1.1(摩尔比)及改变体系中 C 含量从 1.2—2.0 mol(22.64%—32.79%, 原子分数,下同)时,燃烧产物的 XRD 图谱.XRD 分析结果表明, C 含量对 Ti-Al-C 体系燃烧合成 Ti_3AlC_2 影响很大.图 1a—c 分别是 C 为 1.2, 1.4 和 1.6 mol 时燃烧产物的 XRD 分析结果,产物物相有 Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC 和 TiC.主晶相是 Ti_2AlC 和较多的 TiC 以及极少量的 Ti_3AlC_2 . Ti_3AlC_2 的衍射峰强度很弱,如,理论相对衍射峰强度为 44% 的 002 衍射峰($2\theta=9.5^\circ$)的强度分别只有 1.35%, 4.76% 和 0.64%,在 XRD 图上几乎看不到;图 1d—g 是 C 为 1.7, 1.8, 1.9

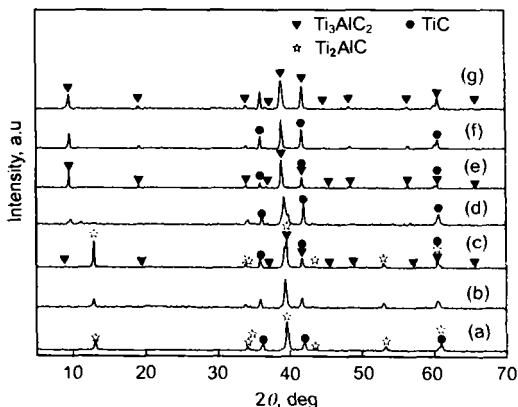


图 1 不同 C 含量的 Ti-Al-C 体系燃烧产物的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of combustion synthesized products in the Ti-Al-C system (Ti : Al=3 : 1.1, mol ratio) with different C contents

(a) 1.2 (b) 1.4 (c) 1.6 (d) 1.7
(e) 1.8 (f) 1.9 (g) 2.0

和 2 mol 时燃烧产物的 XRD 图,结果表明,燃烧产物物相均为 Ti_3AlC_2 和 TiC, Ti_2AlC 极少或无,其中 C 量为 1.8 mol 时(图 1e)燃烧产物的 Ti_3AlC_2 衍射峰最强, TiC 衍射峰最弱.图 1d 燃烧产物主晶相为 Ti_3AlC_2 及大量的 TiC,而 Ti_2AlC 的量极少;图 1e 产物主晶相为 Ti_3AlC_2 ,与其它各产物中的 TiC 相比,该产物中 TiC 的含量最低;图 1(f, g) 产物的主晶相为 Ti_3AlC_2 及较多的 TiC.

2.2 燃烧合成产物的微观结构形貌

图 2 为固定 Ti : Al=3 : 1.1 及原料摩尔配比中 C 量为 1.2, 1.7, 1.8 和 2 mol 时燃烧产物的显微结构形貌图:图 2a 微观形貌为层状较多和颗粒较少的结构,XRD 分析结果表明,其产物物相是 Ti_2AlC 和 TiC,层状形貌物相为 Ti_2AlC ^[11],颗粒是 TiC^[12];图 2b 为层状和颗粒相混的微观结构形貌,由 XRD 分析结果可知,层状为 Ti_3AlC_2 ^[3],颗粒为 TiC;图 2c 为 Ti_3AlC_2 的层状物质,颗粒状物极少;图 2d 主要为 Ti_3AlC_2 的层状形貌结构,同时也可观察到较多颗粒状的 TiC. SEM 观察的结果与 XRD 分析结果一致.

3 讨论

Ti-Al-C 体系中 C 含量较低时,燃烧产物主晶相是 Ti_2AlC 和较多的 TiC,其中 Ti_2AlC 的衍射峰更强,而产物中 Ti_3AlC_2 的衍射峰极弱.随着 C 含量的增加, Ti_2AlC 的衍射峰强度增强,但 C 含量增至 29.31%(1.7 mol)时, Ti_2AlC 的衍射峰突然变得极弱, Ti_3AlC_2 的衍射峰却由弱突然增强成为燃烧产物的主晶相, C 含量为 30.51%(1.8 mol)时, Ti_3AlC_2 的衍射峰强度达最大,而 TiC 衍射峰强度最小, C 含量再增加, Ti_3AlC_2 的衍射峰强度逐渐减弱,同时 TiC 衍射峰强度呈线性增加.从图 3 可清楚地看出 Ti_3AlC_2 002 和 TiC 111 衍射峰强度随 C 含量变化的关系.上述实验结果可从原料组成配比和热力学原理来讨论.

3.1 组成对比对燃烧合成 Ti_3AlC_2 的影响

在 Ti_2AlC 的“理想”晶体结构中, Ti : Al : C 的原子比为 2 : 1 : 1,即其化学式为 Ti_2AlC ^[13].但 Pietzka 等人^[1]用化学方法分析 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 中的 C 含量时,假定 Ti : Al 摩尔比为 3 : 1 和 2 : 1, C 分析结果表明, Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 都是缺碳化合物,确定其化学式为 $Ti_3AlC_{1.9}$ 和 $Ti_2AlC_{0.69}$. $Ti_3AlC_{1.9}$ 在 1300 °C 为均相, $Ti_2AlC_{0.69}$ 在 700—1300 °C 均相.从原料摩尔配比组成来看,若将图 1a—c 的原料摩尔配比改写为: Ti : Al : C=3 : 1.1 : 1.2=2 : 0.73 : 0.8, Ti : Al : C=3 : 1.1 : 1.4=2 : 0.73 : 0.93, Ti : Al : C=3 : 1.1 : 1.6=2 : 0.73 : 1.07,就会发现这三种 Ti, Al 和 C 原料摩尔配比中的 Ti/C 摩尔比与缺 C 的 $Ti_2AlC_{0.69}$ 中的 Ti/C 非化学计量配比基本吻合,而与缺 C 的 $Ti_3AlC_{1.9}$ 中的 Ti/C 比相差很大,

此时的原料中 Al 含量不足. 现在已有研究表明 [8], 不同的 Ti : C 摩尔比对 Ti-Al-C 体系燃烧合成产物组成影

响极大, 而 Al 含量对燃烧合成产物组成影响较小. 因此从组成配比上看, C 含量较低时, 燃烧合成产物主晶相应是 Ti₂AlC 和 TiC, 而 Ti₃AlC₂ 的生成量很少. 当 C 含量为 1.7 mol 以后, Ti, Al 和 C 的原料摩尔配比接近 Ti₃AlC_{1.9} 的化学计量比, 所以燃烧合成产物的主晶相是 Ti₃AlC₂. 而且随着 C 含量的增加, Ti₃AlC₂ 的衍射峰强度增加, 而 Ti₂AlC 相却突然降为极弱 (图 1d), 随后消失.

以无重叠衍射峰的 Ti₃AlC₂ 002 晶面的衍射强度与 TiC 111 衍射强度之比 (*F* 值) 表示各燃烧产物中生成 Ti₃AlC₂ 的相对量. 图 4 为 *F* 值和燃烧反应温度随 C 含量变化的关系, 从图可见, 其结果与上述讨论一致: 生成 Ti₃AlC₂ 的相对量, 即 *F* 值随 C 含量的增加而逐渐增多, 随后则逐渐减小, 近似呈对称分布, 其中以 C 含量 30.51%, 即 Ti : Al : C=3 : 1.1 : 1.8 时, *F* 值达到峰值. 说明 Ti:Al 摩尔比为 3 : 1.1, C 含量为 1.8 mol 时, 生成 Ti₃AlC₂ 的相对量最多. 这在一定程度上说明燃烧反应中合成的 Ti₃AlC₂ 是缺碳化合物, 在前几年报道的有关 Ti₃AlC₂ 文献 [4—6] 中, 有些研究者曾把 Ti₃AlC₂ 的化学式写为 Ti₃Al_{1.1}C_{1.8}.



图 2 燃烧合成产物显微结构

Fig.2 Microstructures of combustion products in Ti-Al-C system with different molar ratio of Ti : Al : C (a) 3 : 1.1 : 1.2 (b) 3 : 1.1 : 1.7 (c) 3 : 1.1 : 1.8 (d) 3 : 1.1 : 2

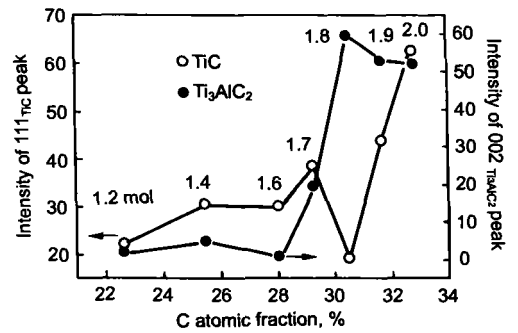


图 3 C 含量对 Ti₃AlC₂ 002 和 TiC 111 衍射峰强度的影响 Fig.3 Effects of C content on intensities of Ti₃AlC₂ 002 and TiC 111 peaks

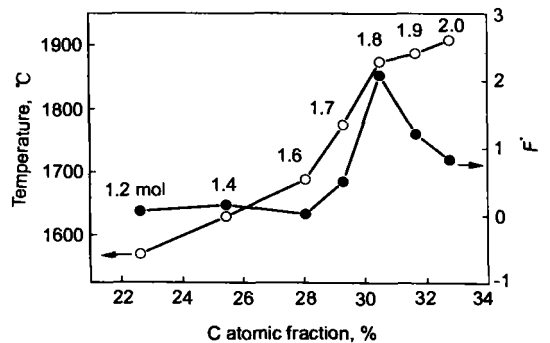


图 4 Ti-Al-C 体系中 C 含量与燃烧反应温度和 *F* 值的关系 Fig.4 Effects of C content on combustion temperature and *F* value in the Ti-Al-C Note: $F = I_{002Ti_3AlC_2} / I_{111TiC}$

3.2 燃烧反应温度对 Ti-Al-C 体系燃烧合成 Ti_3AlC_2 的影响

Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 在 1573 K(1300 °C) 的 Gibbs 生成自由能 $\Delta G^\circ (Ti_3AlC_2) = -68.7 - 63.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta G^\circ (Ti_2AlC) = -54.8 - 49.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 均为负值^[1], 且绝对值较大, 据化学热力学原理可知, 生成 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 的反应能自发进行. 另一方面, 从由单质粉末组成的 Ti-Al-C 反应体系中各组分的可能反应(如二元组分的反应: Ti-Al, Ti-C, Al-C 等)的情况来看, 在 1273 K(1000 °C) 以上时, 生成 Gibbs 自由能以 TiC 的最小^[14]:

$$\Delta G^\circ(TiAl_3) = -1.832148 \times 10^5 + 64.277406T$$

$$\Delta G^\circ(Al_4C_3) = -2.6571774 \times 10^5 + 95.07929T$$

$$\Delta G^\circ(TiC) = -1.887399 \times 10^5 + 15.439937T$$

而且其生成热 ΔH_f° 在 1600 K(1327 °C) 时又较大 ($-188.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[15]), 因而 TiC 较易生成, 同时放出的热量很多.

实验表明: 如果以元素粉末 Ti, Al 和 C 为起始反应原料, 测得燃烧反应温度为 2003.7 °C, 当添加 20%(质量分数) 金属间化合物 TiAl 替代反应体系中的部分 Ti 和 Al 时, 燃烧反应温度为 1971.4 °C, 随添加量的增多, 燃烧反应温度降低程度相对不太大, 如添加量为 35%(质量分数) 时, 燃烧反应温度为 1885.0 °C, Lopacinski 等^[9] 用 TiAl 替代燃烧反应体系中的全部 Al 时 (TiAl 添加量为 42.3%, 质量分数), 反应同样能点燃. 若添加 20% 金属间化合物 $TiAl_3$ 时, 燃烧反应比添加 TiAl 时燃烧反应更为剧烈. 而添加 20%TiC 替代反应体系中的部分 Ti 和 C 时, 燃烧反应温度为 1873.8 °C, 随着添加 TiC 量的增加, 燃烧反应温度降低程度很大, TiC 加入量为 35% 时, 测得燃烧反应温度为 1604.8 °C, 当增至 40% 时, 燃烧反应不能点燃. 本实验结果也表明, 若固定 Ti : Al = 3 : 1.1(摩尔比), 燃烧反应温度将随体系中含 C 量的增加而升高, 燃烧反应温度与 C 含量呈正相关(图 4). 实验发现, Ti : C 比越接近 1 : 1, 燃烧反应体系的燃烧反应温度越高, 此时放出的能量也越多. 基于以上理论和实验结果, 可以推断: Ti 与 C 反应生成 TiC 放出的热量是维持体系燃烧的主要原因, 即 TiC 是 Ti-Al-C 燃烧反应体系燃烧合成 Ti_3AlC_2 的中间物质. 燃烧合成 Ti_3AlC_2 的机制是^[10,16,17]: 在 Ti-Al-C 燃烧反应体系中, 先生成 TiC 和金属间化合物 Ti-Al, 同时 TiC 溶于熔融的 Ti-Al 中, 然后从熔融体中析出 Ti_3AlC_2 或 Ti_2AlC 等三元碳化物. 因此燃烧反应产物中通常有 TiC.

实验结果表明, 当 C 含量较低时 (22.64%—28.07%, 即 1.2 — 1.6 mol), 其对应的燃烧反应温度在 1570 — 1680 °C 间, 燃烧合成产物中以 Ti_2AlC 的衍射峰强度最

强, 为燃烧产物的主晶相, 而 Ti_3AlC_2 的衍射峰强度很弱, 见图 1a—c, 从燃烧反应温度的角度说明此温度范围有利于燃烧合成 Ti_2AlC . 已有研究表明^[1], Ti_2AlC 在 1625 ± 10 °C 会不相合熔化解为 L+TiC. 说明燃烧温度高于此分解温度一定范围, 将不利于 Ti_2AlC 的燃烧合成. 另一方面, 产物中 TiC 随之略有增加, 见图 3, 与 Ti_2AlC 在 1625 ± 10 °C 以上会分解一致. 上述燃烧温度范围在 Ti_2AlC 的不相合熔化解温度左右, 加上体系的燃烧温度降低速度很快(图 5), 所以生成的 Ti_2AlC 分解很少.

C 含量为 29.31%—32.79%(1.7—2.0 mol) 时, 燃烧反应温度在 1770—1900 °C 间, 燃烧产物中主晶相为 Ti_3AlC_2 , 而基本未观察到 Ti_2AlC 的衍射峰. 这是由于此温度范围高于 Ti_2AlC 的熔化解温度 1625 ± 10 °C 较多, Ti_2AlC 难以生成. 说明生成 Ti_3AlC_2 的燃烧合成反应上限温度高于 Ti_2AlC 的燃烧合成反应上限温度.

图 6 为燃烧反应温度与产物中 Ti_3AlC_2 相对生成量 (F 值) 的关系, 可以看出, Ti_3AlC_2 的生成量随温度升

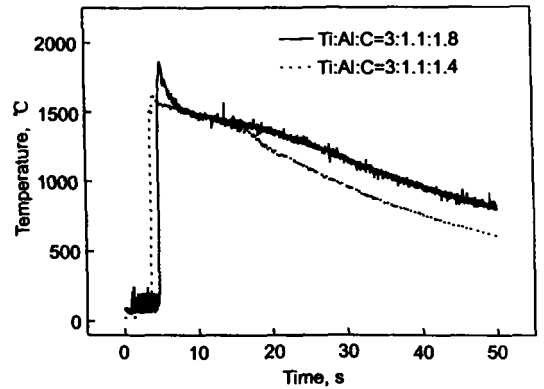


图 5 Ti-Al-C 燃烧反应体系的燃烧反应温度随时间的变化关系

Fig.5 Combustion temperature vs reaction time in the Ti-Al-C systems

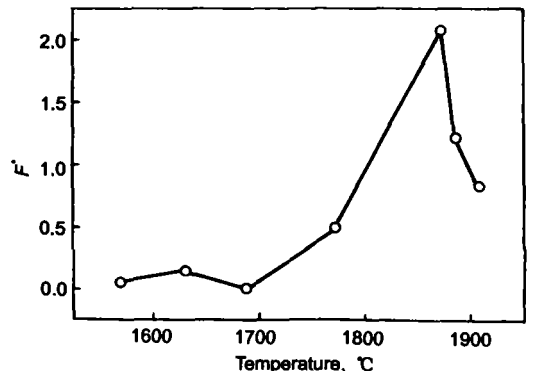


图 6 燃烧反应温度与 F 值的关系

Fig.6 Effect of combustion temperature on F value (peak of F value appearing at mole ratio Ti : Al : C = 3 : 1.1 : 1.8)

高而逐渐增加, 出现一个峰值后, 又逐渐降低, 峰值对应的温度为 1873.8 °C, 说明在此条件下 (Ti : Al : C = 3 : 1.1 : 1.8) 燃烧合成的 Ti_3AlC_2 量最多。

4 结论

C 含量对 Ti-Al-C 体系燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体影响很大: C 含量较低时 (22.64%—28.07%, 即 1.2—1.6 mol), 燃烧产物主要物相为 Ti_2AlC , C 含量较高时 (29.31% — 32.79%, 即 1.7 — 2.0 mol), 燃烧产物主要物相为 Ti_3AlC_2 。 Ti_3AlC_2 的燃烧合成反应温度高于 Ti_2AlC 的, Ti_3AlC_2 的生成量随 Ti-Al-C 体系的燃烧反应温度升高而近似呈对称分布。当固定 Ti/Al 为 3 : 1.1, 燃烧合成 Ti_3AlC_2 的 Ti, Al 和 C 原料最佳摩尔配比为 Ti : Al : C=3 : 1.1 : 1.8。

参考文献

- [1] Pietzka M A, Schuster J C. *J Phase Equilibria*, 1994; 15: 392
- [2] Myhra S, Crossley J A A, Barsoum M W. *J Phys Chem Solid*, 2001; 62: 811
- [3] Tzenov N V, Barsoum M W. *J Am Ceram Soc*, 2000; 83: 825
- [4] Ho J C, Hamdeh H H, Barsoum M W, El-Raghy T. *J Appl Phys*, 1999; 86: 3609
- [5] Finkel P, Barsoum M W, El-Raghy T. *J Appl Phys*, 2000; 87: 1701
- [6] Barsoum M W, Yoo H I, Polushina I K, Rud' Yu V, El-Raghy T. *Phys Rev B*, 2000; 62: 10194
- [7] Wang X H, Zhou Y C. *J Mater Chem*, 2002; 12: 455
- [8] Guo J M, Chen K X, Ge Z B, Zhou H P, Ning X S. *Rare Met Mater Eng*, in press
(郭俊明, 陈克新, 葛振斌, 周和平, 宁晓山. 稀有金属材料与工程, 待发表)
- [9] Lopacinski M, Puszynski J, Lis J. *J Am Ceram Soc*, 2001; 84: 3051
- [10] Ge Z B, Chen K X, Guo J M, Zhou H P, Ferreira J M F. *J Eur Ceram Soc*, in press
- [11] Barsoum M W, Brodtkin D, El-Raghy T. *Scr Mater*, 1997; 36: 535
- [12] Choi Y, Rhee S. *J Mater Sci*, 1993; 28: 6669
- [13] Jeitschko W, Nowotny H, Benesovsky F. *Monatsch Chem*, 1963; 94: 672
- [14] Svendsen L, Jarfors A. *Mater Sci Technol*, 1993; 9: 948
- [15] Binnewies M, Milke E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. New York: VCH, 1999: 23, 222, 885
- [16] Tomoshige R, Matsushita T. *J Ceram Soc Jpn*, 1996; 104: 94
- [17] Ge Z B, Chen K X, Guo J M, Zhou H P, Ning X S. *J Inorg Mater*, in press
(葛振斌, 陈克新, 郭俊明, 周和平, 宁晓山. 无机材料学报, 待发表)