

机械合金化合成 Ti_3SiC_2 导电陶瓷 的形貌特征研究*

段连峰^{1)*} 金松哲²⁾ 贾树胜^{1)***} 杨晨¹⁾

1)(吉林大学教育部汽车材料重点实验室,长春 130025)

2)(长春工业大学,长春 130012)

摘要: 以 Ti 、 Si 、 C 单质为原料,添加微量的 Al 为助剂,采用高能球磨的方法合成了以 Ti_3SiC_2 为主相、含有一定量的 TiC 等杂质的混合粉体。球磨 8h 后,得到了相对纯度较高的 Ti_3SiC_2 粉体;同时,在粉体中发现了直径为 0.5~1cm 扁平的坚硬块体。采用 XRD 和 SEM 分析了混合粉体和小块体中 Ti_3SiC_2 等组成相的形貌特征。通过分析在不同时间内制备的粉体 Ti_3SiC_2 的成分变化和块体断口形貌,发现了 Ti_3SiC_2 的块体产物断口表面具有“鸟巢状结构”特征,并对具有该特征的 Ti_3SiC_2 块状产物的生成过程进行了讨论。

关键词: Ti_3SiC_2 ; 机械合金化; 形貌特征

Surface morphology of Ti_3SiC_2 by mechanical alloying

Duan Lianfeng¹⁾, Jin Songzhe²⁾, Jia Shusheng¹⁾, Yang Chen¹⁾

1)(Key Laboratory of Automobile Materials of Education, Jilin University, Changchun 130025, China)

2)(Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: In this paper, Ti , Si , C elemental powders were used to fabricate Ti_3SiC_2 by mechanical alloying with additive of Al . The as-milled powders consist of Ti_3SiC_2 , TiC and $TiSi_2$. Solid lumps the size of 0.5~1.0cm are found in the powder. The XRD and SEM were used for the evaluation of Ti_3SiC_2 phase, composition and the fracture morphology. The lump fracture has the feature of “birds nest”. The formation process of the lumped Ti_3SiC_2 is discussed.

Key words: Ti_3SiC_2 ; mechanical alloying; fracture morphology

三元化合物 Ti_3SiC_2 兼有金属和陶瓷的优点:像金属一样,它是良好的电和热的导体,而且 Ti_3SiC_2 很柔软,易加工,抗热震性强,在高温时表现出塑性;像陶瓷一样,具有良好的抗氧化性和耐腐蚀性^[1]。 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。Barsoom 等^[2]利用 Ti 、 SiC 、 C 粉末,通过热压的方法在 1 600℃、40MPa、保温 4h 的条件下,获得了较高纯度的 Ti_3SiC_2 。李敬峰等^[3]通过机械合金化和高温退火的方法合成了纯度为 98.5%

的 Ti_3SiC_2 粉末。以上学者的研究中,只是将机械合金化作为材料合成的辅助方法。主要原因是在 Ti 、 Si 、 C 三元相图中,高温下的单一 Ti_3SiC_2 的相区狭窄,通过机械合金化的方法制备高纯、致密的 Ti_3SiC_2 材料非常困难^[4]。目前所报道的许多制备方法,其生成物的合成工艺复杂,条件较为苛刻。

机械合金化通过高能球磨作用,使粉末混合物经过反复形变、冷焊、断裂的过程促使原子间相互扩散形成固溶体或诱发固相反应,从而生成化合

* 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20060183058);吉林省科委科研基金资助项目(20070511)

* * 段连峰(1981-),男,硕士。E-mail:lfduan2006@email.jlu.edu.cn

* * * 通讯作者:贾树胜,教授。E-mail:jiass@jlu.edu.cn

收稿日期:2008-01-24

物^[5]。Al-Si液相的存在能改善 Ti_3SiC_2 的形成条件,并加速 Ti_3SiC_2 的反应合成。并且 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 属于同类化学物(称为312相),其晶体结构相同(空间群为 $P6_3/mmc$,晶格参数接近),物理性能相似^[6-7]。因此,笔者选用Al作为合成 Ti_3SiC_2 的反应助剂,以Ti、Si、Al、C单质粉为原料,通过高能球磨,使得在常温下合成 Ti_3SiC_2 反应的全过程成为可能,得到相对纯度较高的产物,降低了反应条件,减少了成本。对生成的粉体和块体的表面形貌进行对比分析,发现块体断面具有特殊的“鸟巢状结构”,有助于分析 Ti_3SiC_2 的形成机理和自蔓延反应在机械合金化过程中的反应机理。

1 试验

本试验采用高纯度Ti粉、Al粉、Si粉和C粉,其纯度分别为99.36%、99.6%、99.6%、99.0%。采用新型高效双罐三维摆动式高能球磨机:此设备可安装两个球磨罐,球磨时球磨罐可以进行上下、前后、左右的三维摆动,克服了以往单向或平面式摆动或振动的缺点,使罐中的粉末得到更加充分的球磨。设定球磨机转速为400r/min,球料比10:1,球直径为10mm,原料总质量为10g,原料Ti、Si、C、Al的摩尔比为3:1:2:0.2;在Ar气的保护下装罐。通过X射线衍射[靶材Cu;特征谱线CuK α ($\lambda=1.54056\text{nm}$);加速电压:50kV;扫描速度:4K·min⁻¹]分析样品中相的组成,通过JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)的断口形貌分析来探究制备过程的反应机理。

2 结果和讨论

2.1 相组成分析

图1为分别球磨4~8h后的混合粉末XRD图。球磨5h时,XRD图上仍然存在单质峰,但已有明显宽化现象。球磨6h时,粉体XRD上的单质峰完全消失,出现了TiC、 Ti_3SiC_2 、 $TiSi_2$ 的衍射峰,说明单质混合粉末在球磨5~6h时发生了机械诱发自蔓延反应,生成了TiC、 Ti_3SiC_2 、 $TiSi_2$ 等化合物;其中 Ti_3SiC_2 为主相,而TiC、 $TiSi_2$ 含量较低。随着机械合金化过程的进一步进行,TiC、 Ti_3SiC_2 、 $TiSi_2$ 衍射峰都明显宽化,且 Ti_3SiC_2 峰强度迅速减弱,说明 Ti_3SiC_2 可能转变成了纳米晶或无定形相。增加球磨时间,TiC衍射峰已明显宽化,说明晶体尺寸增

加,同时没有新相被发现。 $TiSi_2$ 含量较低,随着时间的不断延长, $TiSi_2$ 衍射峰消失,可判断出 $TiSi_2$ 为中间过渡相。

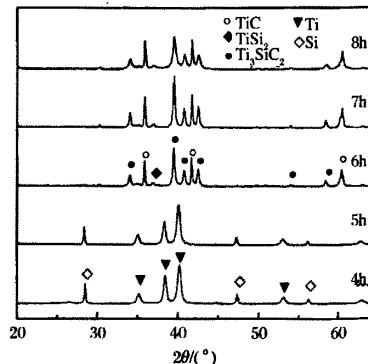


图1 不同球磨时间的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of MA products milled for different time

图2所示为随时间延长粉体和块体中合成两相混合物(Ti_3SiC_2+TiC)的积分强度比(I_{TSC}/I_{TC})的变化趋势。粉体积分强度随球磨时间的延长逐渐升高,在8h时为最大值;时间继续增加,比值则迅速下降。其中,块体中两相的积分强度比值变化不大,且明显高于粉体,说明块体中 Ti_3SiC_2 的纯度相对较高,通过高能球磨可以得到相对较纯的 Ti_3SiC_2 。图3为球磨7h后粉体和块体的X射线图和各晶面的晶粒尺寸。由于 Ti_3SiC_2 为片层状结构,(008)为层间晶面,晶粒尺寸由粉体35.5nm增加到块体的43.2nm,说明块体的晶面间距有较大幅度的增加;球磨7h后所得块体的各晶面的晶粒尺寸明显大于

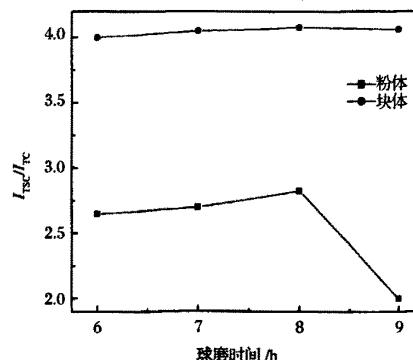


图2 不同球磨时间两相混合物的积分强度比

Fig. 2 Integrlating intensity ratio for Ti_3SiC_2 and TiC milled for different times

粉体,说明块体的生成条件更加苛刻。

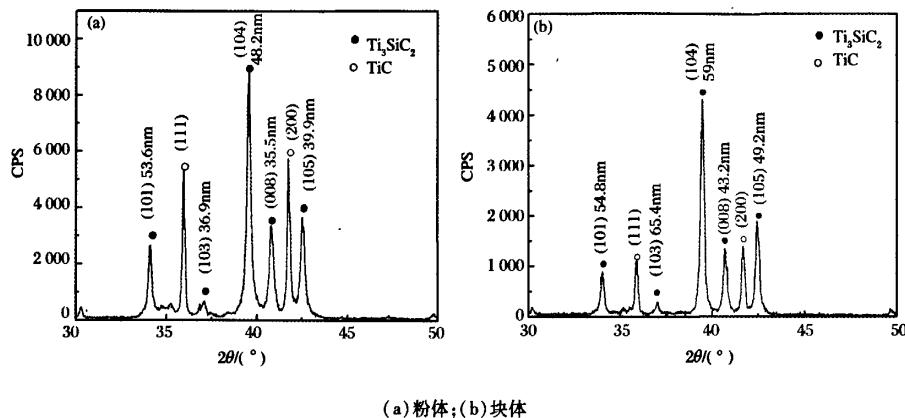


图3 球磨7h后粉体与块体的 Ti_3SiC_2 晶粒尺寸
Fig. 3 XRD patterns and grain size of Ti_3SiC_2 milled for 7h of milling

2.2 形貌分析

图4(a)是球磨5h时粉体表面形貌,由XRD图可知,粉体中此时无新相生成,经过反复的破裂与冷焊,原始粉体中的大颗粒已完全消失,粉体中虽然仍存在少量尺寸较大的颗粒,但已明显细化,出现了大

量1~2μm的细小颗粒。图4(b)是球磨7h时粉体晶粒形貌,颗粒很细小,由XRD图可知,单质粉体发生了剧烈反应,并且迅速完成。随着球磨时间延长,颗粒更加细化,粉末活性大大提高,很细的粉末在常温下会自发地聚集成团聚体。

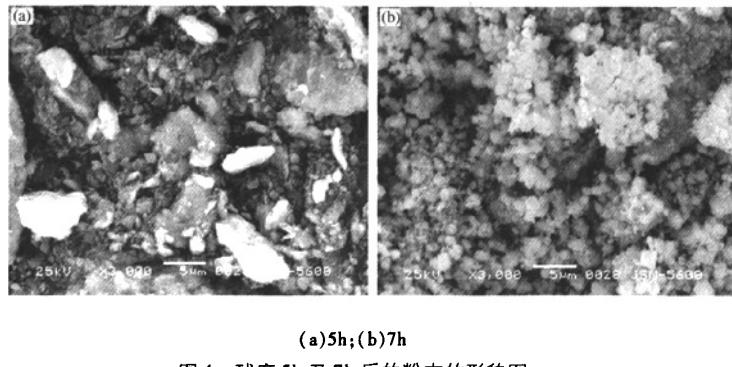


图4 球磨5h及7h后的粉末的形貌图
Fig. 4 SEM micrograph of Ti_3SiC_2 milled for 5h and 7h of milling

图5所示为球磨7h后,在不同放大倍数下的断口的表面形貌图。图5(a)为块体的表面形貌图,经过一段时间的球磨,生成了大约0.5~1cm的块体。图5(b)为放大1000倍后的断口形貌图,断口表面有许多形状不规则的孔洞;通过XRD分析只有TiC和 Ti_3SiC_2 两相。图5(c)为(b)图中A区放大了2500倍后的形貌图,呈现出“鸟巢状结构”特征。图5(d)为孔洞外围(图5(c)中B区)放大10000倍形貌图,孔洞周围有两种形貌:大量0.3~0.5μm大小的TiC等轴晶粒和长约2~3μm、宽约0.5μm的板

条型 Ti_3SiC_2 晶粒组成。反应过程是:在粉末不断细化的过程中出现了颗粒大小不等的现象,较大的颗粒被较小的颗粒包围;随着球磨时间的增加和能量的积累,外层的粉末先发生了反应,形成了板条型 Ti_3SiC_2 晶粒,将较大的颗粒包围在其中,而内部的能量无法达到三元化合物的能量要求,只能形成等轴晶粒的二元化合物TiC。

断口表面具有这种“鸟巢状结构”特征的原因是:一方面,Ti、Si和C粉末在球磨过程中发生团聚,这些表面原子价键未饱和,有剩余价键,具有很高的

表面能和活性,很不稳定,经过一段时间的球磨表面原子就趋于相互结合,释放表面能而处于稳定状态,将独立的纳米微粒联结到一起;纳米微粒在球磨过程中不断地相互碰撞,从而有条件团聚成很大的颗粒。另一方面,Ti、Si和C反应的绝热温度为3 000℃^[8],达到了 Ti_3SiC_2 的熔点,产物可能有部分熔化并伴有快速凝固的现象;当凝固速度不同时,造成体积变化的差异,内部体积快速缩小后形成孔洞

的形貌。李敬峰等和李世波的研究结果认为:块状物的生成说明在球磨过程中单质粉体发生了机械诱发自蔓延合成反应^[9-10]。由于机械合金化反应是一个复杂的过程,随着温度的升高,反应物所得到的自由能不同;根据不同化学反应所需的焓变不同,可以得到不同化学反应方程式^[8]。通过以上对反应物、产物和中间过渡相的分析,初步推断产物形成的化学反应为:

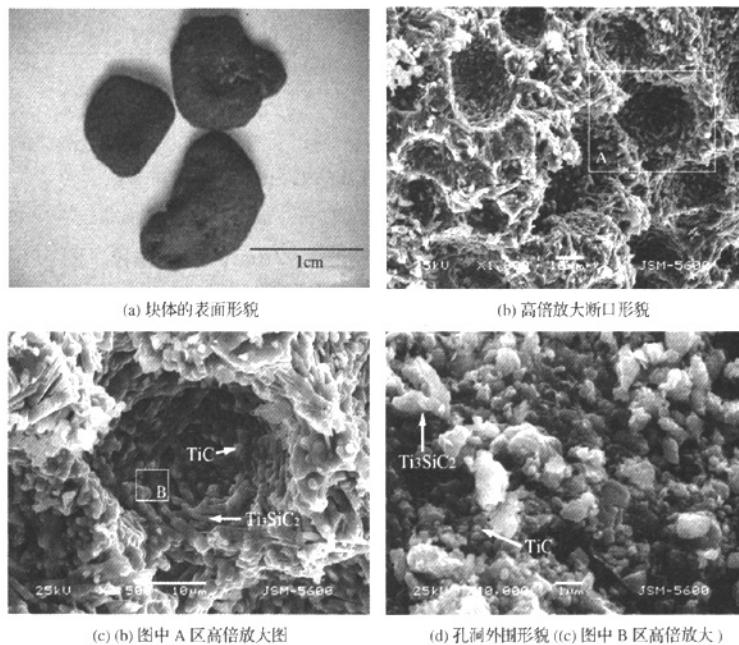
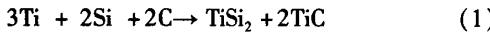


图5 球磨7h后块体的表面及断口形貌图
Fig. 5 SEM micrograph of the fracture milled for 7h of Ti_3SiC_2



在球磨过程中,由于粉末颗粒之间,颗粒、球和罐壁之间的不断碰撞,颗粒在不断研磨的过程中变得细小使得表面积不断的增大,同时也增大了颗粒之间的界面反应几率,维持了反应的连续进行。

3 结论

以元素单质为原料,掺加适当的Al为助剂,通过机械合金化的方法合成了 Ti_3SiC_2 、TiC、 $TiSi_2$ 等化合物组成的混合粉体,同时还可以得到以 Ti_3SiC_2 为主相的块体。粉体和块体中合成两相混合物($Ti_3SiC_2 + TiC$)的积分强度比(I_{TSC}/I_{TC})均随球磨时

间的延长逐渐升高,在8h时达到最大值; Ti_3SiC_2 的纯度相对较高,说明通过高能球磨可以得到相对较纯的 Ti_3SiC_2 。

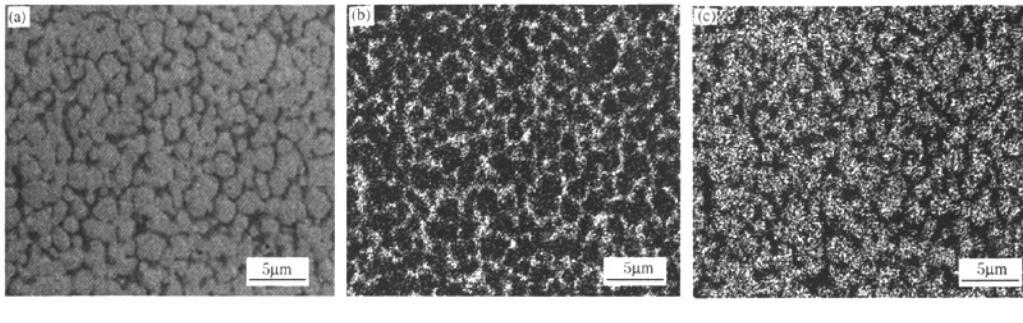
球磨7h后,细化的 Ti_3SiC_2 粉末在常温下会自发地形成团聚体。 Ti_3SiC_2 颗粒的断口表面具有“鸟巢状结构”特征,在孔洞的边缘有两种形貌同时存在,其中片层状晶体 Ti_3SiC_2 将颗粒状的TiC包围。

参考文献

- [1] Barsoum M W. $M_{N+1}AX_N$ Phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates. *Prog Solid St Chem*, 2000 (28): 201-281
- [2] Barsoum M W, El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 . *J Am Ceram Soc*, 1996, 79: 1953-1956

(下转第103页)

和微裂纹的产生。



(a) Mo-Cu 合金;(b) Cu 元素的面分布;(c) Mo 元素的面分布

图9 Mo-Cu 合金中元素面分布图

Fig. 9 The distribution of Mo & Cu in Mo-Cu alloy

4)通过对合金缺陷的研究,本文作者采用机械-热化学法制备出颗粒较细的、粒度分布较窄的 Mo 粉,改善了压坯孔隙的均匀性,制备出了组织分布均匀、无缺陷、接近于理论密度的 Mo-Cu 合金。

参考文献

- [1] 韩胜利,宋月清,崔舜,等. Mo-Cu 合金的开发和研究进展. 粉末冶金工业,2007(5):40-45
- [2] John L. Johnson, Randall M. Processing of Mo-Cu for thermal management applications. The International Journal of Powder Metallurgy, 1999, 35(8):39-48
- [3] 吕大铭. 钼铜材料的开发和应用. 粉末冶金工业,2000(6):30-33
- [4] 周贤良,饶有海,华小珍,等. 机械合金化对 Mo-Cu 合金性能的影响. 粉末冶金技术,2007,25(1):21-23
- [5] 李增峰,刘海彦,汤慧萍,等. 影响 Mo-Cu 合金电热性能的因素. 功能材料,2007,(A02):505-507
- [6] 蔡一湘,刘伯武. 钨铜复合材料的致密化问题和方法. 粉末冶金技术,1999,17(2):138-144
- [7] Robins M. Thermal management materials and designs. Electronic Packaging and Products, 2000, 10(1):50-59
- [8] 刘正春,王志法. 金属基电子封装材料进展. 兵器材料科学与工程,2001,24(2):49-53
- [9] 张海坡,阮建明. 电子封装材料及其技术发展状况. 粉末冶金材料科学与工程,2003,8(3):216-223
- [10] 王铁军,周武平,熊宁,等. 电子封装用粉末冶金材料. 粉末冶金技术,2005,23(2):145-151

(上接第 98 页)

- [3] Li J F, Matsuki T, Pampuch R, et al. Mechanical-alloying-assisted synthesis of Ti_3SiC_2 powder. *Jam Aeram Soc*, 2002, 85 (4):1004-1006
- [4] 朱教群,梅炳初,陈艳林. 三元层状碳化物 Ti_3SiC_2 的研究进展. 材料科学与工程,2001,19(4):105-108
- [5] Ma E, Atzman M. Phase transformations induced by mechanical alloying in binary systems. *Materials Chemistry and Physics*, 1995, 39 (4):249-267
- [6] Viala J C, Peillon N, Bosselet F, et al. Phase equilibria at 1 000°C in the Al-C-Si-Ti quaternary system an experimental approach. *Mater Sci Eng*, 1997, A229(1): 95-113
- [7] Sun Zhengming, Yang Songlian, Hitoshi Hashimoto, et al. Effect of Al additions on the synthesis of single-phase Ti_3SiC_2 . *Mater Res Soc Symp*, 2005, 848:188-193
- [8] Orthner H R, Tomasi R, Botta W J. Reaction sintering of titanium carbide and titanium silicide prepared by high-energy milling. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 336: 202-208
- [9] Li Jingfeng, Toshiro Matsuki, Ryuzo Watanabe. Combustion reaction during mechanical alloying synthesis of Ti_3SiC_2 ceramics from $3Ti/Si/2C$ powder mixture. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 5: 1318-1320
- [10] Li Shibo, Zhai Hongxiang. Synthesis and reaction mechanism of Ti_3SiC_2 by mechanical alloying of elemental Ti, Si, and C powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88 (8): 2092-2098