

机械诱发自蔓延反应合成 Ti_3SiC_2 的机理研究

梁宝岩, 韩欣, 王明智

(燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 机械合金化 3Ti/Si/2C 粉体, 会诱发自蔓延反应, 产生组成相为 TiC、 Ti_3SiC_2 、 $TiSi_2$ 和 Ti_5Si_3 的粉体与块体产物。获得的粉体和块体产物中 Ti_3SiC_2 含量分别约为 17.6% 和 58.2% (质量分数, 下同)。本研究提出了一个机械诱发自蔓延反应合成 Ti_3SiC_2 的反应机制, 即 Ti_3SiC_2 是从固相 TiC 与 Ti-Si 液相中形核并长大。最后讨论了机械诱发自蔓延反应与自蔓延高温烧结对合成产物中 Ti_3SiC_2 含量及显微形貌的影响。

关键词: 机械诱发自蔓延反应; Ti_3SiC_2 ; 反应机理

中图分类号: TQ174.75⁺8.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1727-04

Ti_3SiC_2 材料具有金属和陶瓷的许多优点。 Ti_3SiC_2 密度低、熔点高, 具有良好的导电和导热性, 具有优良的抗氧化性和抗热震性, Ti_3SiC_2 还具有可加工性, 通过机械加工容易制备精密的陶瓷器件。

Ti_3SiC_2 材料可通过多种烧结或热处理方法制备。通过不同工艺, 如自蔓延高温烧结^[1~7]、放电等离子烧结^[8,9]和热处理^[10], 许多研究都讨论了反应合成 Ti_3SiC_2 的机理。多数研究者认为 Ti_3SiC_2 是从 TiC 与 Ti-Si 液相中析出。文献[11]采用实时测温设备证明 3Ti/Si/2C 粉体在机械合金化过程中发生了机械诱发自蔓延反应, 并可合成含有 TiC 和 Ti_3SiC_2 的混合粉体。文献[12~14]也通过机械合金化制备了 Ti_3SiC_2 粉体。但是机械诱发自蔓延合成 Ti_3SiC_2 的机理研究鲜有报道。

本研究基于上述研究工作中合成 Ti_3SiC_2 的机制, 探讨了机械诱发自蔓延合成 Ti_3SiC_2 的反应机理。

1 实验

实验所用原料为 Ti 粉 (含量 >99.36%, 平均粒度为 80 μm), Si 粉 (含量 >99.6%, 平均粒度为 50 μm), C 粉 (含量 >99.0%, 平均粒度为 50 μm)。混合粉末按 3Ti/Si/2C 的原子配比进行称量后, 连同轴承钢球装入不锈钢球磨罐中, 并充满氩气保护, 球磨在行星式高能球磨机上进行。用 D/MAX2500PC 转靶 X 射线多晶衍射仪对合成的粉末进行物相分析 (采用 Cu $K\alpha$ 辐射)。用 KYKY-2800 型扫描电子显微镜 (加速电压: 30 kV) 结合 KeveX-Sig-malevel 4 型能谱仪研究和分析材料的显微结构和微区成分。

根据 XRD 衍射峰的积分强度, 采用公式^[8]可估算出 Ti_3SiC_2 在产物中的质量分数。

2 结果和讨论

2.1 粉体和合成块体的相分析

图 1 为 3Ti/Si/2C 混合粉末经机械合金化后得到的粉体与块体产物的 XRD 图谱。粉体与块体产物由相同的物相组成, 但各物相衍射峰强度明显不同。粉体产物的主相为 TiC, 其它物相为 Ti_3SiC_2 、 $TiSi_2$ 与 Ti_5Si_3 , 它们的衍射峰强度要比 TiC 的弱得多。这表明粉体中 Ti_3SiC_2 含量很低。相比粉体, 块体产物的 XRD 图谱中 Ti_3SiC_2 峰显著增强, 最强峰略高于 TiC 两强峰。显然块体产物中 Ti_3SiC_2 的含量高于粉体产物, 经计算, 粉体与块体产物含量约为 17.6% 和 58.2%。块体产物

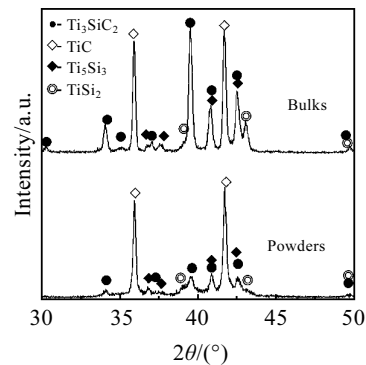


图 1 机械合金化产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the product obtained by mechanical alloying

收稿日期: 2008-10-30

作者简介: 梁宝岩, 男, 1979 年生, 博士生, 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004, 电话: 0335-5344653, E-mail: baoyanl@126.com; 通讯作者: 王明智, 教授, 电话: 0335-8061671, E-mail: wmwz@ysu.edu.cn

的 XRD 图谱与自蔓延高温烧结得到产物的 XRD 图谱很相近。

反应完成后取粉时，在罐内发现了一些坚硬的小块体（图 2a），此现象同其它机械合金化合成 Ti_3SiC_2 的研究结果^[13,14]相同，这主要是由于球磨到临界反应阶段时，显著细化的粉体颗粒聚集成一些大小不一的团聚体，在发生自蔓延反应的过程中，由于反应微区局部温度很高，粉体颗粒熔化-凝固，最终团聚物“烧结”形成了这些块体。块体的表面有许多细小的孔洞（图 2b），这是由于快速放热反应会从合成体中排出气体，从而形成许多气孔。

图 3 为断口的显微组织。同自蔓延高温烧结块体断口组织^[5,7]一样，机械诱发自蔓延块体断口由两种截然不同的组织构成，一部分是等轴晶粒（经 EDS 分析为 TiC）的富集区。在 TiC 的富集区里（图 3b 为图 3a 中 A 处放大区域），可以观察到板条晶粒（经 EDS 分析为 Ti_3SiC_2 ）混杂在其中。如图 3b 所示，可清楚的观察到 Ti_3SiC_2 的形核区域（方框处），在形核区域附近可发现许多类似熔融态的组织，以 EDS 元素定量分析为 $TiSi_x$ 。另一部分是 Ti_3SiC_2 晶粒富集区（图 3d 为图 3c 中 B 处放大区域），晶粒长约 10 μm ，宽约 2 μm ，长大充分。

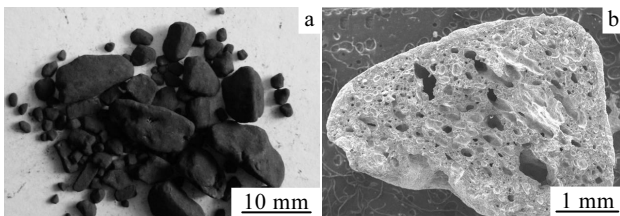


图 2 块体产物的外观和断口

Fig.2 Appearance(a) and fracture(b) of the bulk product

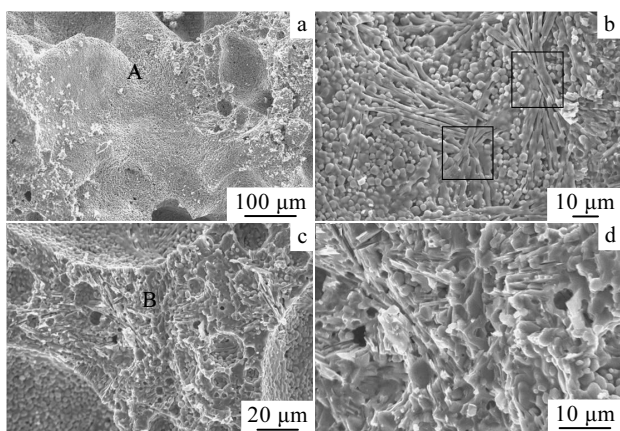


图 3 块体断口的显微组织

Fig.3 SEM images of fracture in bulk: (a, b) TiC enrichment areas and (c, d) Ti_3SiC_2 enrichment areas

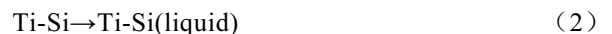
2.2 机械诱发自蔓延反应合成 Ti_3SiC_2 的机理

由上述 XRD 与 SEM 结果可知，机械诱发自蔓延反应合成 Ti_3SiC_2 的块体产物同自蔓延高温烧结产物的物相相近，而显微组织基本相同，因此可以尝试采用自蔓延高温烧结理论来研究机械诱发自蔓延合成 Ti_3SiC_2 。基于前人对于 Ti_3SiC_2 合成机制，尤其是自蔓延高温烧结方面所做的研究工作^[6,7]，结合本研究的结果，提出如下机械诱发自蔓延反应合成 Ti_3SiC_2 的机理（如图 4 所示）。把球磨过程中形成的团聚物视为传统自蔓延高温烧结的坯体，研究机械诱发自蔓延烧结制备 Ti_3SiC_2 材料的过程。

第 1 阶段：TiC 形成期（如图 4b 所示）。磨球撞击粉体触发反应后，Ti 与 C 先反应，生成 TiC，同时放出大量的热，使反应温度迅速升高至最高燃烧温度，然后研磨介质吸收反应的热量，使温度迅速下降至 2000 K 左右。在这一阶段，由于温度较高，硅化物和 Ti_3SiC_2 很难形成。不同研究计算的 Ti_3SiC_2 自蔓延反应的理论绝热温度都很高，达到 3000^[11]，3273 K^[12]，自蔓延高温烧结研究中实测的最高温度达 2533^[3]，2600 K^[7]。而 Ti_3SiC_2 稳定存在的温度在 2000 K 左右。文献^[15]报道了氩气气氛下 Ti_3SiC_2 的热力学稳定温度达到 2073 K（本研究的球磨气氛为氩气）。Gauthier^[8]等人采用实时 XRD 法研究了自蔓延高温烧结反应合成 Ti_3SiC_2 的过程。他发现，燃烧反应后刚开始温度最高至 2600 K，随后降温至 2000 K，这段高温区间通过 XRD 只能观察到 TiC 物相的存在。因此这一阶段存在的物相只能是高熔点的 TiC 和其它单质熔体。



第 2 阶段：Ti-Si 液相和 Ti_3SiC_2 形成期。当反应温度下降至 1573~2000 K 温度区间时，Ti-Si 二元系对应组成 Si-TiSi₂ 和 Ti-Ti₅Si₃ 有两共熔反应，出现共晶液相。即



Ti_3SiC_2 从 TiC/Ti-Si(liquid)界面中析出（如图 4c 所示）并发育成层状结构（如图 4d 所示），随着反应(3)的进行， Ti_3SiC_2 逐渐增多，发育成比较完整的层状结构。



第 3 阶段：硅化物形成期。当温度下降至 Ti-Si 液相形成温度（1573 K）以下时，当反应温度继续迅速下降， Ti_3SiC_2 非常难通过固相反应合成，因此这一阶段所发生的主要反应是 Ti 与 Si 发生的固相反应，并生成硅化物。



根据上面提出的反应合成机理，即 Ti_3SiC_2 从 TiC

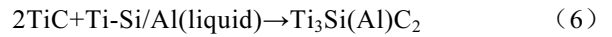
和 Ti-Si 液相中析出机理，可以很好的解释上述 XRD 与 SEM 结果。板条状 Ti_3SiC_2 富集区为反应后 Ti_3SiC_2 晶粒长大聚集的区域(如图 4d 所示)；而 TiC 富集区，则是反应温度迅速下降后， Ti_3SiC_2 形核还来不及充分发育形成完整的层状组织，同时硅化物也多形成于该区域，从而形成图 4e 所示形貌。

反应产物中有一定含量的 $TiSi_2$ 与 Ti_5Si_3 相(见图 1)，除第 2 阶段未反应完全残留下来的，主要是当反应温度降低到 Ti-Si 液相形成温度以下时，Ti 和 Si 相互反应产生的。粉体和块体产物都有相同的物相，但 Ti_3SiC_2 含量差别很大。这是由于球磨环境下高速运动的磨球与传统自蔓延烧结中起淬熄作用的钢模具一样，反应放出的热会被磨球带走。在体积较大的团聚物中，反应温度接近绝热温度。而微小的粉体颗粒反应放出的热会迅速的被研磨介质带走，热损失速度极快，合成反应(3)来不及完成，反应迅速从第 1 阶段过渡到第 3 阶段，因此 TiC 转变成 Ti_3SiC_2 的量要比在块体中少得多，所以在粉体产物中 Ti_3SiC_2 含量很低。

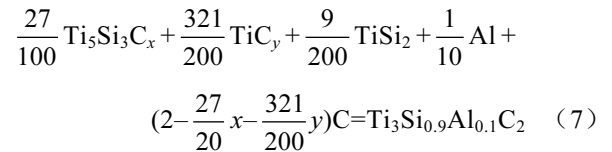
根据本研究提出的反应机理，还可以很好的解释文献中添加 Si^[12,13]和 Al^[14]元素影响机械合金化合成

Ti_3SiC_2 的反应机制。在自蔓延反应过程中，TiC 首先反应生成，虽然是后续反应的主要原料，但也是产物中难以消除的杂质，当 Si 含量增多时，会阻碍 Ti-C 原子间接触，抑制 TiC 形核，从而减少 Ti 转变成 TiC 的数量，提高 Ti-Si 液相的数量，因此可促进反应合成 Ti_3SiC_2 。

添加 Al 后，第 2 阶段反应可变成下式：



而当温度降到 Ti-Si 液相形成温度以下时，Al 还能继续与 TiC、 $TiSi_2$ 和 Ti_5Si_3 反应生成 $Ti_3Si(Al)C_2$ ^[16]。



因此，机械诱发自蔓延反应的第 3 阶段中，Al 可以作为反应原料，起到消除硅化物的作用，从而进一步延长了反应合成的时间，故可更明显的促进反应合成 Ti_3SiC_2 。

2.3 反应的不完全性

同自蔓延高温烧结一样，机械诱发自蔓延反应无法获得单相或高纯的钛硅碳。许多研究^[12~14]采用不同添加助剂(Si, Al, SiC)来促进机械合金化合成 Ti_3SiC_2 。作者也在另文中调整球料比和球径，研究球磨工艺对机械合金化合成 Ti_3SiC_2 的影响，发现无论是采用添加助剂还是调整球磨工艺都难以合成高纯 Ti_3SiC_2 。目前报道中机械诱发自蔓延得到的粉体和块体产物最高含量分别为 76.8% 和 85.9%^[14]。通过机械诱发自蔓延难以获得单相 Ti_3SiC_2 ，主要原因在于 Ti_3SiC_2 需要从 TiC 与液相中形核，即 Ti_3SiC_2 比 TiC 形成要晚，而且机械诱发自蔓延由于研磨介质造成的热损失较严重，冷却速度较快，形成反应很难充分完成。同时无法像自蔓延高温烧结、放电等离子烧结、热压烧结那样进行保温处理，使 TiC 几乎或完全转变为 Ti_3SiC_2 。

2.4 机械诱发自蔓延反应与自蔓延高温烧结对合成产物中 Ti_3SiC_2 含量和组织形貌的影响

比较自蔓延高温烧结制备 Ti_3SiC_2 的研究^[1~5]发现，机械诱发自蔓延反应合成的 Ti_3SiC_2 块体产物接近自蔓延高温烧结的含量。这主要是由于虽然球磨条件下热损失程度要比自蔓延高温烧结条件下严重，但是由于机械活化原料粉体，显著细化晶粒，产生明显的晶格畸变，可以促进固相反应合成 Ti_3SiC_2 。

机械诱发自蔓延块体产物与自蔓延高温烧结产物的微观组织的形貌相同，都是由 TiC 富集区与 Ti_3SiC_2 富集区组成，但晶粒大小有明显的差别。自蔓延烧结获得的材料中组织较粗大，而机械诱发自蔓延烧结的

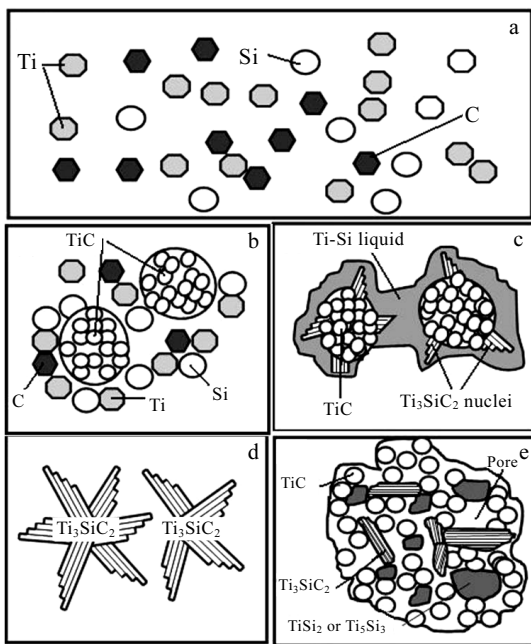


图 4 机械诱发自蔓延反应合成 Ti_3SiC_2 的机制示意图

Fig.4 The mechanism for synthesis of Ti_3SiC_2 by mechanically induced self-propagating reaction: (a) the raw materials before reaction, (b) formation of TiC from Ti and C, (c) formation of Ti-Si eutectic melt and Ti_3SiC_2 nuclei precipitate from solid TiC and melt Ti-Si, (d) growth of Ti_3SiC_2 grains and the formation of layer organization, and (e) formation of TiC enrichment area

组织较细小。在球磨过程中,团聚物处于四面八方磨球的撞击之中,在一定程度上可以认为坯体在自蔓延反应烧结过程中,同时受机械加压处理,这很像自蔓延快速加压工艺。因此 Ti_3SiC_2 晶粒难以充分长大,很容易得到细晶材料。本研究得到的 Ti_3SiC_2 晶粒只有 10~20 μm , 自蔓延高温烧结经加压后制备的材料中 Ti_3SiC_2 晶粒约为 20 μm ^[4], 而自蔓延高温烧结获得的 Ti_3SiC_2 晶粒都比较粗大,在 20~50 μm ^[5,7]。两种自蔓延反应合成条件下,都可获得细小的 TiC 晶粒,约 2 μm ,而在自蔓延烧结中亦可观察到 20 μm 左右的粗大 TiC 晶粒^[7]。

3 结 论

1) 3Ti/Si/2C 粉体经机械诱发自蔓延反应,可以合成 TiC、 Ti_3SiC_2 、 TiSi_2 和 Ti_5Si_3 。

2) 机械诱发自蔓延反应合成 Ti_3SiC_2 的机制是首先 Ti 和 C 反应,生成 TiC,然后形成 Ti-Si 液相,最后 Ti_3SiC_2 从 Ti-Si 液相和 TiC 的界面上析出。

参考文献 References

- [1] Pampuch R, Lis J, Stobierski L *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 1989, 5: 283
- [2] Lis J, Miyamoto Y, Pampuch R *et al.* *Mater Lett*[J], 1995, 22: 163
- [3] Feng A, Orling T, Munir Z A. *J Mater Res*[J], 1999, 14(3): 925
- [4] Khoptiar Y, Gotman I. *J Eur Ceram Soc*[J], 2003, 23: 47
- [5] Riley D P, Hkisi E, Wu E *et al.* *J Mater Sci Lett*[J], 2003, 22: 1101
- [6] Huang Tsungyen, Chen Chienchong. *Mater Sci Forum*[J], 2005, 475: 1651
- [7] Veronique Gauthier, Benot Cochevin, Sylvain Dubois *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2006, 89(9): 2899
- [8] Zou Yong, Sun Zhengming, Hashimoto Hitoshi *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2008, 46(1~2): 579
- [9] Zhang Z F, Sun Z M, Hashimoto H. *Metall Mater Trans*[J], 2002, 33: 3321
- [10] Fumiaki Sato, Li Jingfeng, Watanabe Ryuzo. *Mater Trans JIM*[J], 2000, 41(5): 605
- [11] Li J F, Matsuki T, Watanabe R. *J Am Ceram Soc*[J], 2005, 5: 1318
- [12] Orthner H R, Tomasi R, Botta F W J. *Mater Sci Eng A*[J], 2002, 336: 202
- [13] Li S B, Zhai H X. *J Am Ceram Soc*[J], 2005, 88(8): 2092
- [14] Jin Songzhe, Liang Baoyan, Li Jingfeng *et al.* *J Mater Process Tech*[J], 2007, 182(1): 445
- [15] Radhakrishnan R, Williams J J, Akinc M. *J Alloy Compd*[J], 1999, 285: 85
- [16] Zhang H B, Zhou Y C, Bao Y W *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2006, 26: 2373

Study of Reaction Mechanism for Synthesis of Ti_3SiC_2 by Mechanically Induced Self-Propagation Reaction

Liang Baoyan, Han Xin, Wang Mingzhi

(Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The powders and bulks product composed of TiC, Ti_3SiC_2 , TiSi_2 and Ti_5Si_3 were synthesized by mechanically induced self-propagation reaction (MSR) during mechanical alloying of 3Ti/Si/2C powders. The Ti_3SiC_2 content of the powders and bulks was about 17.6% and 58.2% (mass fraction, similarly hereinafter), respectively. A reaction mechanism for the synthesis of Ti_3SiC_2 by MSR was proposed. The mechanism indicated that Ti_3SiC_2 nucleated and grew in solid TiC and Ti-Si liquid. The effects of MSR and self-propagation high temperature sintering on the content and microstructure of Ti_3SiC_2 in products were discussed finally.

Key words: mechanically induced self-propagation reaction (MSR); Ti_3SiC_2 ; reaction mechanism

Biography: Liang Baoyan, Candidate for Ph. D., Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China, Tel: 0086-335-5433653, E-mail: baoyanl@126.com; Corresponding Author: Wang Mingzhi, Professor, Tel: 0086-335-8061671, E-mail: wmwz@ysu.edu.cn