

# Si 对热压法制备 $Ti_3SiC_2/SiC$ 复合材料的影响

周晓龙<sup>1</sup>, 曹建春<sup>2</sup>, 陈敬超<sup>1</sup>, 甘国友<sup>2</sup>, 杜焰<sup>1</sup>, 李晓林<sup>2</sup>, 陈秀华<sup>3</sup>

(1. 昆明理工大学 云南省新材料制备与加工重点实验室, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093; 3. 云南大学 理学院材料系, 云南 昆明 650091)

**摘要:** 通过热压法制备了  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料, 并通过扩散偶实验及组织观察, 探讨了 Si 元素对热压制备  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料的反应过程及组织的影响. 结果表明, Si 元素在反应过程中起主要作用, 决定着反应进行的速度与方向. 而且随着反应物中 Si 量的增加, 更有利于  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料的形成.

**关键词:** Si 元素; 热压法;  $Ti_3SiC_2/SiC$ ; 复合材料

**中图分类号:** TG111.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2005)03-0020-03

## Influence of Silicon in Extrusion Fabricating $Ti_3SiC_2/SiC$ Composites

ZHOU Xiao-long<sup>1</sup>, CAO Jian-chun<sup>2</sup>, CHEN Jing-chao<sup>1</sup>, GAN Guo-you<sup>2</sup>,  
DU Yan<sup>1</sup>, LI Xiao-lin<sup>2</sup>, CHEN Xiu-hua<sup>3</sup>

(1. Yunnan Provincial Key Laboratory of Fabrication and Processing of Advanced Materials, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 3. Faculty of Science, Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:**  $Ti_3SiC_2/SiC$  composites are fabricated by hot pressing. Through diffusion couple experiment and observation, the influence of silicon on the preparing process and structure of  $Ti_3SiC_2/SiC$  composites is discussed. It is pointed out through the research that silicon element decides the speed and direction of the reaction and that  $Ti_3SiC_2/SiC$  composites are easier to obtain with the increase of silicon quantity in reactant.

**Key words:** silicon element; hot-pressing method;  $Ti_3SiC_2/SiC$ ; composite

## 0 引言

$Ti_3SiC_2$  陶瓷材料由于具有特殊的综合性能<sup>[1]</sup>, 不仅像金属一样具有良好的导电性和导热性、对热冲击不敏感, 高温有较好的塑性行为, 可塑性强; 而且又像陶瓷一样有高的抗氧化性能, 有极高的熔点, 从而成为目前国内外研究的热点<sup>[1~7]</sup>. 但是, 由于合成纯净大尺寸的  $Ti_3SiC_2$  陶瓷材料比较困难, 合成方法还不够成熟. 因此, 研究以  $Ti_3SiC_2$  材料为基的复合材料是充分利用  $Ti_3SiC_2$  陶瓷材料优良性能的另一途径.

本文通过热压法制备了  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料, 并通过  $TiC/Si$  的扩散偶实验, 深入探讨了反应物硅对形成  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料组织的影响.

## 1 实验

实验以化学反应式  $3TiC + 2Si \rightarrow Ti_3SiC_2 + SiC$  为基础, 以  $TiC$  (300 目, 99.9%) 和  $Si$  (300 目, 99.9%) 为原料, 按照  $TiC/Si$  分别为 1.1、6.5、3.2 的摩尔质量百分比进行配料, 将所配的原料以 130 r/min, 混合 2 h 的工艺进行机械合金化处理, 然后, 把混合后的原料放入热压炉的模具中, 在 29.7 MPa 的压力条件下, 1550 °C, 保温 2 h 后, 随炉冷却制备  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料.

收稿日期: 2004-06-11. 基金项目: 云南省自然科学基金资助项目 (项目编号: 2004E0010Q).

第一作者简介: 周晓龙 (1969.9~), 男, 讲师. 主要研究方向: 复合材料及功能材料. E-mail: zx19188@126.com

扩散偶实验是以  $TiC$  和  $Si$  片为原料, 切割成  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的方片,  $TiC$  厚为  $10\text{ mm}$ ,  $Si$  片为  $1\text{ mm}$ , 将  $TiC$  和  $Si$  片经过研磨、抛光处理后, 将两者用  $Mo$  丝捆绑, 然后封装在陶瓷石英管中, 在  $1100$  的温度条件下, 分别保温  $40\text{ h}$ 、 $60\text{ h}$  和  $80\text{ h}$ , 取出样品后, 清理掉多余的  $Si$ , 并进行简单的抛光处理。

试样经加工抛光后, 采用 XRD (德国 BURKER 公司的 D8 ADVANCE 衍射仪) 分析相组成, 通过光学显微观察、电子探针分析 (EPMA) 显微组织, 考察硅元素对反应体系及  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料组织的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相组成分析

由 X-Ray 衍射分析, 如图 1 所示 (图中 (a)、(b)、(c) 图分别表示  $TiC/Si$  的比例为  $1/1$ 、 $6/5$ 、 $3/2$ ), 可以看出, 不同  $TiC/Si$  比反应物都反应生成了  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料。且  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料中,  $SiC$  和三元相  $Ti_3SiC_2$  衍射峰的相对强度都随着反应物中硅含量的增加而升高,  $TiC$  的衍射峰相对强度降低, 这说明硅的过量有利于  $SiC$  和  $Ti_3SiC_2$  的形成, 有利于反应体系反应完全。

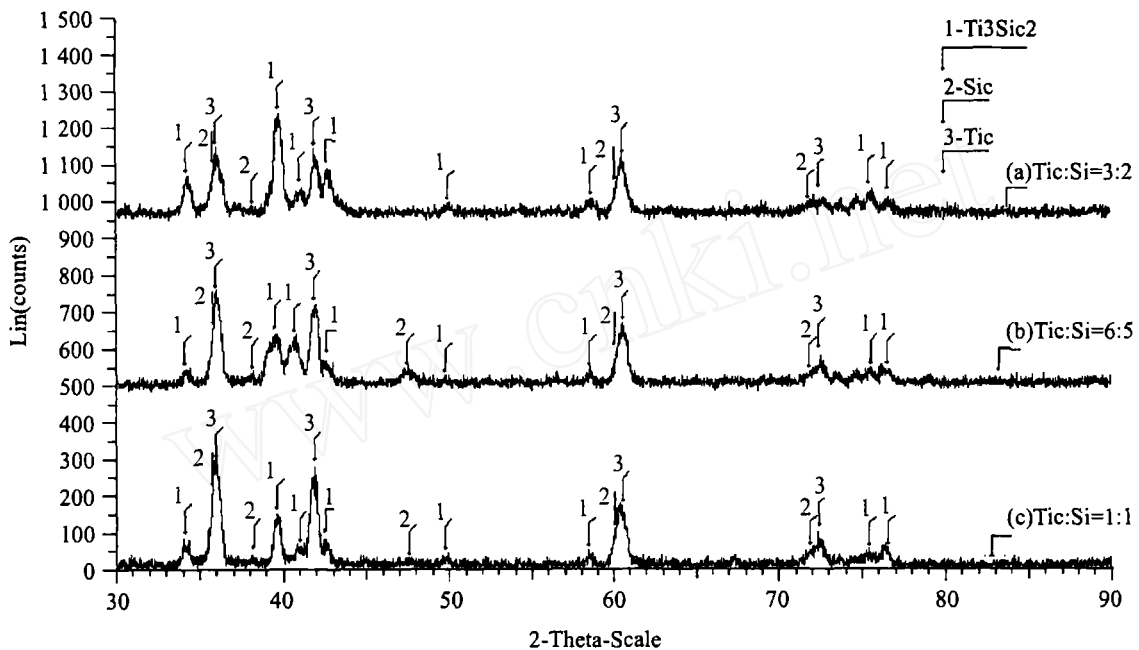


图1  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料 X 射线衍射图  
Fig.1 X-Ray Diffraction Pattern of  $Ti_3SiC_2/SiC$  composites

### 2.2 显微组织分析

通过  $400$  倍的光学显微镜观察, 如图 2 所示: 白色的为  $TiC$  相、灰色的为  $Ti_3SiC_2$  相、黑色的为  $SiC$  相。可以看出, 随着硅含量的增加, 白色的  $TiC$  相逐渐减少, 灰色的  $Ti_3SiC_2$  相不断增加, 特别是  $TiC/Si$  为  $1/1$

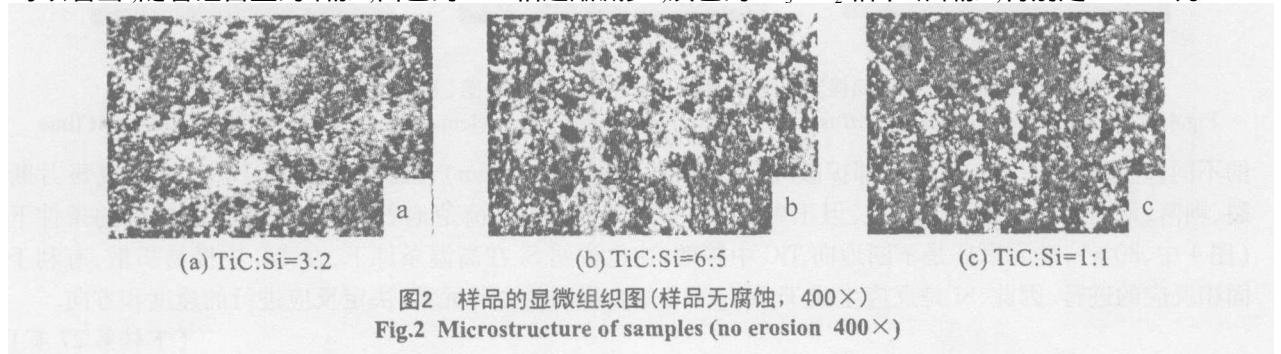


图2 样品的显微组织图 (样品无腐蚀,  $400\times$ )  
Fig.2 Microstructure of samples (no erosion  $400\times$ )

时,三元相  $Ti_3SiC_2$  所占比例增大,黑色的  $SiC$ 相也更明显,这一结果与 XRD的结果相对应,进一步说明硅含量的多少决定着反应的方向,能够促进反应的进行,硅元素对原位固相合成  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料起主导作用.

### 2.3 硅对反应过程的影响

从理论上说,一定化学计量比的  $TiC$ 和  $Si$ 能够完全反应生成  $Ti_3SiC_2$  和  $SiC$ 相,但由于反应在热压过程进行,反应温度较高(1550),在温度达到反应温度时,如图3,开始时紧密接触的固相之间发生固态扩散反应,随着温度的进一步升高,接近  $Si$ 元素的熔点(1400)<sup>[18]</sup>时,则在局部就可能存在液态或半凝固态的硅,虽然硅的这种存在形式有利于反应的进行,但是,在外部大的压力下,这种液态或半凝固态的硅就有可能从固体颗粒的细小间隙中被挤出来,并向外迁移,从而导致内部局部的成分浓度不平衡,在局域的反应物成分配比的摩尔比不成比例.硅的缺乏导致碳化钛的过量,使得反应不能够进行完全.正是由于反应时硅的不足导致反应的不平衡.因此,只有控制反应过程中硅的含量,使得反应能够在给定配比的条件下,向预期目标进行,才能得到纯净的  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料.

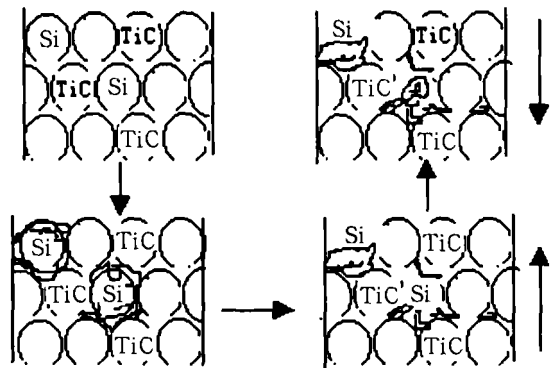


图3 高温、高压条件下Si流失示意图  
Fig.3 Schematic illustration of Si loss at high temperature and pressure

### 2.4 扩散偶实验分析

由扩散偶实验,如图4(EPMA图)所示,可以清楚地看到,在同样的温度(1100)条件下,随着时间

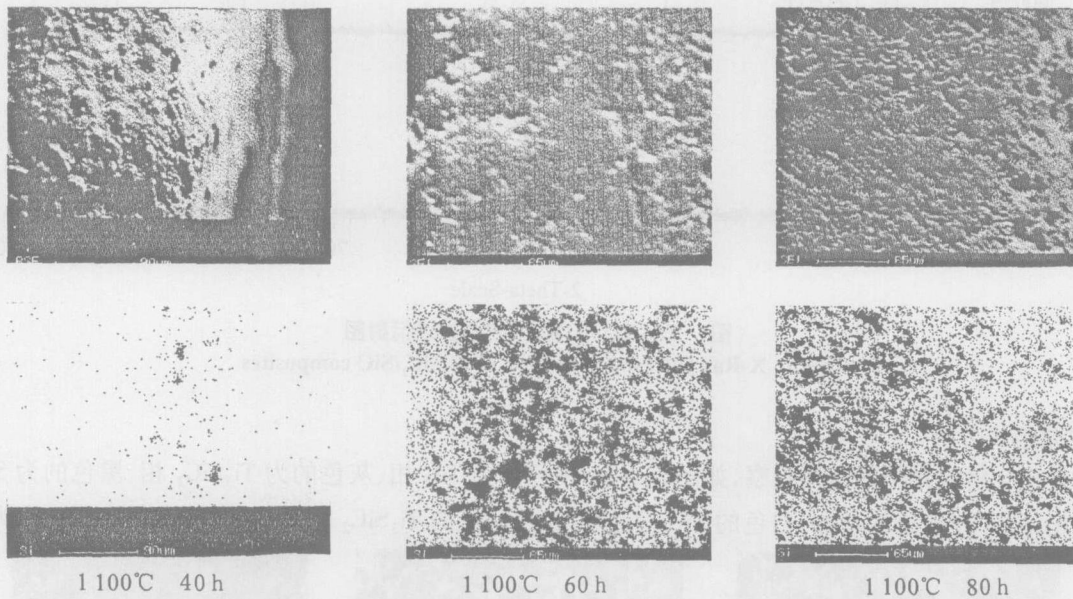


图4 在1100℃时,不同保温时间TiC和Si的扩散偶实验形貌图(上图)及Si元素分布图(下图)

Fig.4 The morphology of TiC/Si diffusion couple and distribution of Si element heated at 1100°C and different time

的不同,硅元素会一直向  $TiC$ 内部扩散.由于实验的硅片太薄(1mm),且在实验过程中热膨胀造成  $Si$ 片断裂、剥落,从而造成后续硅的缺乏,但正由于这一失败实验,可以清楚地看到,在后续无  $Si$ 供应的条件下(图4中,80h),硅元素还是不断地向  $TiC$ 中扩散,这也说明  $Si$ 在高温条件下,在  $TiC$ 中极易扩散,有利于固相反应的进行.因此, $Si$ 是反应生成  $Ti_3SiC_2/SiC$  复合材料的主导元素,决定反应进行的速度和方向.

(下转第27页)

究)和昆明理工大学学生课外学术科技创新基金项目(溶胶—凝胶法合成高能锌—空气电池用催化剂的研究)对本研究工作的支持;感谢本课题组的老师和同学对实验工作的帮助与支持。

#### 参考文献:

- [1] 王鹏, 姚立广, 等.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  钙钛矿在碱性溶液中的析氧电催化 [J]. 催化学报, 2000, 21(1): 23 ~ 26
- [2] 王秋波, 奚伯生, 等.  $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  催化剂活性相的结构和形成机理 [J]. 催化学报, 1998, 19(2): 116 ~ 120
- [3] Kahoul A, Hammouche A et al Solvent effect on synthesis of perovskite - type  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  and their electrochemical properties for oxygen reactions [J]. Mater Res Bull, 2000, 35: 1955 ~ 1966
- [4] Maja M, Orecchia C, et al Effect of structure of the electrical performance of gas diffusion electrodes for metal air batteries [J]. Electrochim Acta, 2000, 46: 423 ~ 432
- [5] 杜晓波, 吕喆, 等. 双掺杂钙钛矿型复合氧化物  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  的电性能研究 [J]. 吉林大学自然科学学报, 2001, (3): 55 ~ 58
- [6] 麻芸, 张鹏翔, 等. 共沉淀法制备  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  多晶材料. 昆明理工大学学报 (自然科学版), 2002, 27(增刊): 83 ~ 86
- [7] 林纪筠, 赵孟科, 等. 含镧复合氧化物的合成及其电催化性能 [J]. 中国稀土学报, 1999, 17(1): 78 ~ 80
- [8] 叶红齐, 杨鹰. 氧电极催化剂研究 [J]. 电源技术, 2002, 26(2): 110 ~ 113
- [9] 董相廷, 郭奕柱, 等.  $\text{LaCoO}_3$  超细粉末的合成及电性质研究 [J]. 功能材料, 1994, 25(4): 327 ~ 330
- [10] 马全宝, 张正富, 等. 制备工艺对  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  复合氧化物粉体相结构的影响 [J]. 昆明理工大学学报 (自然科学版), 2003, 28(增刊): 96 ~ 100
- [11] 顾军, 隋升, 等.  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  对氧气还原的催化活性 [J]. 无机材料学报, 1999, 14(4): 618 ~ 622
- [12] 查全性, 等. 电极过程动力学导论 [M]. 科学出版社, 1987. 384 ~ 392
- [13] 赵震, 杨向光, 等.  $\text{La}_{2-x}(\text{Sr}, \text{Th})_x\text{CuO}_4$  系催化剂的表征及对  $\text{CO} + \text{NO}$  反应催化性能的研究 [J]. 中国科学, 1998, 28(2): 31 ~ 39

(上接第 22 页)

### 3 结论

- 1) 采用热压制备技术, 能够获得  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  复合材料;
- 2) 随着反应物中 Si 含量的增加, 有利于  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  复合材料的形成;
- 3) Si 元素在反应 ( $3\text{TiC} + 2\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{SiC}$ ) 制备  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  复合材料过程中起主导作用, 并决定反应进行的速度和方向;
- 4) 由扩散偶实验知, Si 在高温条件下, 在 TiC 中极易扩散, 是  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  复合材料制备中的主导元素, 决定反应的速度和方向。

#### 参考文献:

- [1] TOMASZ Rudnik, Jerzy Lis The  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  Based Structural Ceramics [J]. Archives of Metallurgy, 1997, 42(1): 59.
- [2] TONG Xiao-hua, Takashi Okano et al Synthesis and High Temperature Mechanical Properties of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$  Composite [J]. Materials science, 1995, 30: 3087.
- [3] FNKEL P, BARTSOUM M W, EI-RAGHY T Low Temperature Dependence of the Elastic Properties of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(10): 7123.
- [4] GAO N F, MIYAMOTO. Dense  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  Prepared by Reactive HIP [J]. Materials science, 1999, 34: 4385.
- [5] BRUCKL C E Ternary phase equilibria in transition boron - carbon - silicon systems Part II [J]. Vol V II AFML - TR - 65 - 2 (Metals and Ceramic Division, Air Force Laboratory, Wright Patterson Air Force Base, Ohio, 1996).
- [6] 张毅, 等.  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  弥散强化 Cu: 一种新的弥散强化铜合金 [J]. 金属学报, 2000, 36(6): 662
- [7] ZHOU Xiao-long, CHEN Jing-chao et al Study on Microstructure and Properties of the Composites in the Ti - Si - C System [C]. CHNM 2002, Kunming Yunnan China, 2002
- [8] 赫润蓉. 无机化学丛书·第三卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1998