

钛碳化硅 (Ti₃SiC₂) ——一种新的高温材料

Titanium Silicon Carbide (Ti₃SiC₂) ——A Remarkable High Temperature Material

阮汝祥 (国家计委国防司)

Ruan Ruxiang

(The Defense Bureau of National Planning Committee)

[摘要] 钛碳化硅 (Ti₃SiC₂) 具有良好的导电、导热、高温强度、抗氧化和抗热震等性能, 因此被认为是高温领域有广泛应用前景的新材料。本文概述了钛碳化硅的结构特征、制备方法、主要性能、应用前景和国内外发展趋势。

关键词 金属陶瓷 碳化物 高温材料

[Abstract] Titanium silicon carbide has excellent electrical and thermal conductivity, high strength of up to 1300 , good oxidation and thermal shock resistance and thus has been considered as candidate material for high temperature applications. The present paper described the structure, processing, and properties of titanium silicon carbide. The potential of further applications was also discussed.

Keywords cermet carbide high temperature materials

1 前言

探索一种综合陶瓷材料, 使之具有耐高温、抗氧化、高强度, 又具有金属材料的导电、导热、可加工性、塑性等, 是几代材料科学家梦寐以求的, 金属陶瓷就是基于这一思想发展起来的。然而, 由于金属结合相的抗氧化、耐高温以及金属陶瓷的韧性并未得到解决, 因此没有达到预期目的。80年代, 由于纤维、晶须等增强剂的迅速发展和航空高推重比发动机的要求, 陶瓷基复合材料成为研究热点。采用纤维、晶须增强使其韧性得到改善, 但是制备成本高和可靠性差, 仍难以应用。因此, 材料科学家开始探索兼有金属和陶瓷性质的高温材料, 终于在 Ti-Si-C 系统中找到一种钛碳化硅 (Ti₃SiC₂)。

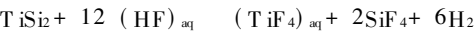
钛碳化硅是 Ti-Si-C 系统中的唯一三元化合物, 属六方点阵, 其空间群是 P6₃/mmc, 晶格常数为 a=0.306nm, c=1.766nm^[1]。其结构可以描述为 Si 原子构成的 Si 原子面, Si 原子面之间由 SiC 八面体联结。钛碳化硅的理论密度是4.53g/cm³, 熔点超过3000。钛碳化硅首先由 W·Jeitschko 和 H·Nowotny 选用 TiH₂、Si 和石墨在 2000 化学反应而成^[1]。由于材料制备困难, 对 Ti₃SiC₂性能了解甚少。通过研究发现, Ti₃SiC₂除高熔点外, 还具有高强度和一定塑性^[2,3], 引起材料界的广泛重视。本文概述其制备方法、性能、应用前景和发展趋势。

2 钛碳化硅的制备方法

钛碳化硅的合成方法很多, 一般分为气相和固相反应合成两类。T·Goto 和 T·Hirai^[3]以及 J·J·Nickl 等分别用 SiCl₄, TiCl₄, CCl₄和 H₂通过化学气相反应制备成 Ti₃SiC₂。R. Pampuch 等用 Ti, Si 和石墨作原料, 通过固相反应合成钛碳化硅^[4], 在反应产物中有少量的 TiC。研究表明, 用 Ti, Si 和石墨通过固相反应难以一步合成纯的钛碳化硅。C. Racault^[5]通过多步处理获得了纯的钛碳化硅, 其过程如下:

第一步先将 Ti, Si 和石墨按 0.42·0.29·0.29 摩尔比混合压成试片, 将试片放入抽真空的硅试管中, 在 1100 经 10h 处理得到 Ti₃SiC₂, TiC 和 TiSiC₂ 的混合物;

第二步是用氢氟酸移去 TiSi₂即:



第三步是在 450 空气中 10h 将 TiC 氧化成 TiO₂, 然后在 100 用 (NH₄)₂SO₄和 H₂SO₄将 TiO₂溶解。得到的固相产物为纯的钛碳化硅 (Ti₃SiC₂) 粉末。T. Okano 等^[6]用 Ti, TiC 和 Si 作原料在 1300 /1h 合成了含少量的钛碳化硅粉末。上述方法合成的粉末必须经过高温烧结才能制备出体材料。

S. Arunajatesan 和 A. H. Carim^[7]以 Ti, Si 和 C 为原

料,用高温电弧熔化加高温热处理的方法,首次合成了钛碳化硅体材料。经X射线衍射和扫描电镜等分析发现,合成的体材料中含有2vol%的TiC。含有残余TiC的一个主要原因是原料中采用的Si在1200℃以上挥发,使反应物的配比发生变化。

为了解决原料中Si挥发的问题, Barsoum 和 Ei-Raghy^[8] 以及周延春^[9] 分别用 Ti, SiC 和 C 作原料一步合成钛碳化硅体材料,将过渡塑性相工艺用于制备体材料,是制备难烧结陶瓷的一种新方法,其过程表示为:

“软化”过渡塑性基体+反应相 硬基体+增强相。过渡塑性相 (Transient plastic phase) 有较宽的化学计量范围,其屈服点依赖于化学计量的相。将使过渡塑性相变硬,耐高温,使陶瓷材料变得更易致密化。Barsoum 等^[10] 用过渡塑性相制备技术制成 Ti-B-C 系复合材料。其用 Ti, SiC 和 C 为原料,按 Ti:SiC:C=3:1:2 摩尔比混合均匀后,经180MPa冷成型,再在1600℃,40MPa,4h热压获得 Ti₃SiC₂体材料,其密度达到理论密度的99%以上,其中SiC和TiC的含量小于2vol%。周延春^[9] 用 Ti, TiC, SiC 和 C 为原料,按 Ti₃SiC₂理论配比混合均匀,用蠕变反应烧结法制备,其过程为经冷成型后,再在恒定10MPa下升温至1300℃,再按升温速率 10℃/min 升至1550℃,在25MPa下使材料完全致密,可使密度达到理论密度的99%以上。

3 钛碳化硅的性能

3.1 抗氧化性

氧化动力学研究表明,钛碳化硅氧化动力学曲线呈抛物线形。其在1000℃的抛物氧化速率指数为 $K_w = 2 \times 10^{-8} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 可与金属的抗氧化性相比拟。其在1400℃的抛物氧化速率指数为 $K_w = 2 \times 10^{-5} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 氧化激活能则为300kJ/mol, 表面氧化产物为金红石 (TiO₂) 和氧化硅 (SiO₂)。

3.2 力学性能

钛碳化硅的杨氏模量为326GPa, 维氏硬度为6GPa, 四点弯曲强度为450MPa。室温和1300℃压缩强度分别为600MPa和280MPa。其具有良好的抗热震性, 抗热震温度达1400℃, 热震后强度未发现降低。一般陶瓷抗热震温度仅达200~500℃。

3.3 可加工性

钛碳化硅除具有良好的力学性能和高温抗氧性,还具有象金属一样容易加工的特点。可以不加润滑剂用高速钢刀具加工孔和精加工螺纹,车削似石墨。

3.4 热性能和电性能

钛碳化硅的导热系数和比热分别为43W/m·K和588J/kg·K。其热性能取决于金属钛。在25~1000℃范围内的热膨胀系数为 $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

由于钛碳化物非局域化电子平行于硅原子面,对电导率贡献很大,其室温电导率为 $4.5 \times 10^6 \text{ s/m}$, 高于 Ti ($2.3 \times 10^6 \text{ s/m}$), 也高于 TiC ($1.6 \times 10^6 \text{ s/m}$), 而且随温度降低而增加,与石墨极为相似。

4 钛碳化硅的应用

如上所述,钛碳化硅兼有金属和陶瓷的很多优点,似金属一样是良好的电和热的导体,易加工,柔软,对热冲击不敏感,高温表现为塑性;又似陶瓷具有抗氧化,耐高温,其高温强度超过所有的高温合金。

钛碳化硅作为高温材料,电导率是石墨的二倍,耐磨,可用作交流电机的电刷,具有明显优越性。其高温强度与抗氧化、抗热震等性能优于 Si₃N₄, 有可能用于未来航空发动机制作导向叶片或涡轮叶片。由于其具有良好的抗热震性和高电导率,可以用作金属熔炼的电极材料。综上所述,钛碳化硅是一种具有重要研究价值和应用前景的高温材料。

参考文献

- 1 W. Jeitschko, H. Nowotny, Monatsh. Chem. 1967, 98: 329
- 2 J. J. Nickl, K. K. Schweitzer and P. Luxenberg. J. Less-Common Metals 1972, 26: 335
- 3 T. Goto, T. Hirai. Mater. Res. Bull. 1987, 22: 1195
- 4 R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski and M. Tymkiewicz. J. Eur. Ceram. Soc. 1989, 5: 283
- 5 C. Racault, F. Langlais and R. Naslain. J. Mater. Sci., 1994, 29: 3384
- 6 T. Okano, T. Yano and T. Iseki. "Advanced materials 93, I/A Ceramics, powders, corrosion and advanced processing", edited by N. Mizutani et al. Trans. Met. Res. Soc. Jpn, 1993, 14A: 597
- 7 S. Arunajatesan and A. H. Carius. J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78 (3): 667
- 8 M. W. Barsoum and T. Ei-Raghy. J. Am. Ceram. Soc., 1966, 79 (7): 1953
- 9 周延春. 中国专利 (1996)
- 10 M. W. Barsoum and B. Houng. J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76: 1445