

Ti₃AlC₂ 的性能与制备

艾桃桃 冯小明 李文虎

(陕西理工学院材料科学与工程学院, 汉中 723003)

文摘 介绍了 Ti₃AlC₂ 的性能特点, 分类阐述了不同反应体系制备 Ti₃AlC₂ 的状况以及获得高纯 Ti₃AlC₂ 的合成方式。

关键词 Ti₃AlC₂, 性能, 制备

Performances and Preparation of Ti₃AlC₂

Ai Taotao Feng Xiaoming Li Wenhui

(Department of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723003)

Abstract Performances and study of variant reaction systems for synthesizing ternary Ti₃AlC₂ are introduced, which will conduce to seek the synthesis path of high content Ti₃AlC₂.

Key words Ti₃AlC₂, Performance, Preparation

0 引言

Ti₃AlC₂ 与 Ti₃SiC₂ 具有同型结构, 其通式为 M_{n+1}AX_n (n = 1 ~ 3, M 为过渡金属, A 为第 III 或 IV 主族元素, X 为 C 或 N)^[1], 它属六方晶系, 空间群为 D_{6h}⁴ - P6₃/mmc (图 1), 其晶格参数 a = 0.307 53 nm 和 c = 1.857 8 nm, 具有低密度 (4.2 g/cm³)、低硬度、良好的导电性和导热性、优异的抗热震性、较高的弹性模量 (297 GPa) 和剪切模量 (124 GPa), 可以进行电火花切割加工, 具有高温塑性, 可用于高温加热器、点火装置及耐磨结构部件。因此, 研究和开发 Ti₃AlC₂ 具有重要的实际应用价值。

Ti - Al - C 体系具有两类典型的层状化合物: Ti₃AlC₂ 和 Ti₂AlC。根据 Ti - Al - C 不同温度时的三元相图^[2], Ti₃AlC₂ 和 Ti₂AlC 的稳定区很窄, 制备时只要成分配比稍有偏差, 便容易形成 TiC_x 等杂质相。另外, 反应时间亦非常重要。过短的反应时间, 使得反应进行不彻底, 有多余的 C 残留, 同时生成 Ti₃AlC₂、Ti₂AlC 和 TiC; 而过长的反应时间, 将导致 Ti₃AlC₂ 向低能态的 Ti₂AlC 和 TiC 方向进行分解。因此, 成分配比、反应温度和时间的控制, 对于合成高纯 Ti₃AlC₂ 至关重要。目前, 针对 Ti₃AlC₂ 的制备展开了一系列的研究, 常用的方法有放电等离子烧结、自蔓延高温

合成、热压烧结等, 并取得了成果。本文首先介绍了 Ti₃AlC₂ 的性能, 在介绍制备状况时主要从合成体系着手, 旨在为后续实验提供技术指导。

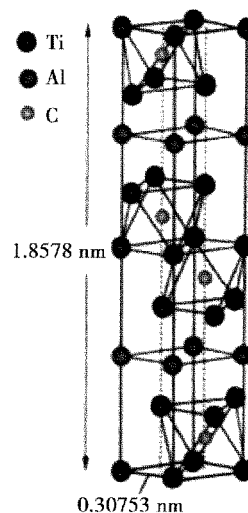


图 1 Ti₃AlC₂ 的晶胞

Fig. 1 Crystal cell of Ti₃AlC₂

1 Ti₃AlC₂ 的性能

1.1 力学性能

收稿日期: 2009-02-25; 修回日期: 2009-05-11

基金项目: 陕西省自然科学基金研究计划项目 (2008E120) 和陕西理工学院省级重点研究基地培育项目 (SLGJD0806)

作者简介: 艾桃桃, 1981 年出生, 讲师, 硕士, 主要从事结构和功能陶瓷的研究。E-mail: aitaotao0116@126.com

Ti₃AlC₂的维氏硬度随所加载荷的变化而变化。Barsoum 等人^[3]的研究表明,当加载压力达到 100 N 之后,Ti₃AlC₂的维氏硬度趋于稳定值 3.5 GPa。Wang 等人^[4]得到 Ti₃AlC₂的维氏硬度在 2~5 GPa 变化,当载荷为 0.5~3 N 时,维氏硬度值随载荷的增加而降低;当载荷增加到 10 N 时,维氏硬度趋于稳定值 2.7 GPa。诸多测试获得的维氏硬度值都比 Ti₃SiC₂相应的维氏硬度值低。其原因归结于 Ti 原子与 Al 原子之间的结合力比 Ti 原子与 Si 原子之间的结合力要弱。

Barsoum 等人^[3]测得 Ti₃AlC₂的压缩和弯曲强度分别为(560±20)和(375±15) MPa,且弯曲强度随载荷增加变化较小。同时研究了热冲击对 Ti₃AlC₂弯曲强度和硬度的影响。当从 700℃ 淬冷到室温时,强度从 375 MPa 降到 240 MPa;在 1 300℃ 淬冷时,强度略有回升;低于 1 100℃ 淬冷时,维氏硬度会随温度的升高而降低。Wang 等人^[4~5]利用三点弯曲法测定 Ti₃AlC₂的弯曲强度为 340 MPa,平面应变断裂韧度为 7.2 MPa·m^{1/2}。并研究了热冲击对 Ti₃AlC₂的弯曲强度的影响。800℃ 淬冷时,弯曲强度将从 340 MPa 降到 220 MPa;当淬冷温度为 900℃ 时,弯曲强度降到最低值 200 MPa;淬冷温度从 1 000℃ 增加到 1 300℃ 时,强度值从 220 MPa 升高到 320 MPa,说明 Ti₃AlC₂具有良好的抗热震性。Tzenov 等人^[3]的研究亦表明 Ti₃AlC₂具有良好的耐热震性,超过 1 600℃ 时,受压变形过程中伴随着明显的塑性,且此时对应着很高的压应力。Zhou 等人^[6]测得 Ti₃AlC₂的弯曲强度和断裂韧度分别为(522±30) MPa 和(9.1±0.3) MPa·m^{1/2}。数据的差异性与制备工艺和产物纯度密切相关。

1.2 热性能和电性能

Ti₃AlC₂是金属性导体,在 120~300 K 时,电阻率随着温度升高而呈线性增加^[3~4,7]。在 50~120 K,电阻率与温度关系偏离线性。低于 50 K,电阻率保持在 0.90×10⁻⁷ Ω·m。经测量 Ti₃AlC₂的电阻率为(2.9±0.15)×10⁶ S/m,比 Ti₃SiC₂的低(4.5×10⁶ S/m),但比纯 Ti(2.3×10⁶ S/m)和 TiC(1.6×10⁶ S/m)的高。其电阻温度系数为(3.1~3.5)×10⁻³/K,比 Ti₃SiC₂的 4×10⁻³/K 低。

Ti₃AlC₂和 Ti₃SiC₂的线胀系数分别为 9.0×10⁻⁶和 9.2×10⁻⁶/K,几乎相等。研究发现,Ti₃AlC₂在 4~10 K 时,热容随温度单调递增,具有典型的金属导体的特性^[4,8]。

1.3 氧化性能

在惰性气氛环境,Ti₃AlC₂至少在 1 300℃ 以下是

稳定的,分解温度为 1 360℃^[9]。Barsoum^[10~11]研究了 Ti₃AlC₂在 800~1 100℃ 的高温氧化行为,氧化过程由氧向内扩散和 Ti、Al 向外扩散控制,形成富 Al₂O₃层对抗氧化性有利。Zhou 等人^[12~14]研究了含有部分 TiC 的 Ti₃AlC₂在 500~1 400℃ 的氧化行为,发现,氧化行为遵循抛物线规律,1 400℃ 氧化 20 h 后,氧化增重为 3.48×10⁻² kg/m²,说明 Ti₃AlC₂具有优异的抗氧化能力;然而在 500~600℃,出现氧化异常增重现象,主要由于低温时氧化层主要以锐钛矿的形式存在,使氧化层内产生一定的热应力,导致裂纹产生,不能有效的形成致密的保护性氧化膜。

1.4 摩擦学性能

Zhai 等人^[15]研究了含有极少量 TiC 的 Ti₃AlC₂的摩擦学特性,结果表明,在 60 m/s 的高速持续滑动摩擦条件下,其与低碳钢的摩擦系数仅为 0.1 左右,Ti₃AlC₂的磨损率低于 2.5×10⁻⁶ mm³/N·m,由此可见 Ti₃AlC₂具有优异的摩擦学性能。

2 Ti₃AlC₂的制备研究

2.1 无添加剂时 Ti-Al-C 体系合成 Ti₃AlC₂

杨晨等人^[16]不改变 Ti₃AlC₂中 Ti、Al、C 的原子比,对 Ti-Al-C 混合粉进行机械合金化后合成了纯度约为 83% 的 Ti₃AlC₂粉体,产物主要由球状晶粒 TiC 和片层状晶粒 Ti₃AlC₂组成。可见,若严格按照 Ti:Al:C=3:1:2 的比例,往往难以获得高 Ti₃AlC₂含量的反应产物。诸多以 Ti-Al-C 体系合成 Ti₃AlC₂的研究表明^[17~18],低熔点物质在高温条件下会挥发。因此,Al 的高温蒸发被认为是形成 TiC 杂质相的一个重要原因。为此,可以通过调节 Al 的含量以弥补高温时 Al 的挥发损失。郭俊明等^[19]以 Ti:C=3:2 为基础,研究了 Al 含量变化对产物相成分的影响。研究发现,当 Al 为 0.7 mol 时,燃烧产物主晶相是 TiC,Ti₃AlC₂的衍射峰非常弱,由于 Ti 的过量,还出现了弱的 Ti 衍射峰;当 Al 在 1.0~1.3 mol 时,出现了 Ti₃AlC₂和 TiC 的衍射峰,主要产物为 Ti₃AlC₂;当 Al 为 1.7 mol 时,燃烧产物主要是 Ti₃AlC₂,TiC 的衍射峰较弱,由于 Al 相对过量,所以出现了 Al 的衍射峰。此外,还出现了 Ti₃AlC 的衍射峰,但峰强极弱。最终得出 Al=1.2 mol 时,Ti₃AlC₂的相对量达到最大。郭俊明等人^[19]还讨论了燃烧合成机制:Ti 和 Al 首先反应生成 Ti-Al 熔融金属间化合物,Ti-Al 再直接参与反应生成 Ti₃AlC₂^[20~21],所以,金属间化合物 Ti-Al 的生成是燃烧合成 Ti₃AlC₂的关键之一。对于 Ti-Al 二元体系,只有当 Al 原子分数 >20% 时,才形成 Ti-Al 金属间化合物^[22]。当 Al 原子分数 <1.2 mol 时,其原子分数 <20%,无法保障 Ti-Al 的形成,故而产物的纯度较低。

但即使如此,也不能完全避免 TiC 杂相的生成。有研究认为,适当偏离 3:1:2 的化学计量比,将 C 的摩尔比由 2 减少为 1.8 左右,对于抑制 TiC 杂质相的生成是有利的^[3,23]。Peng 等^[24]按照 Ti:Al:C=3:1.2:2 和 Ti:Al:C=3:1.1:1.8 以热压技术成功合成了高纯 Ti_3AlC_2 ,测试表明制备的 Ti_3AlC_2 维氏硬度为 2.7 GPa,电导率为 $8.2 \mu\Omega \cdot m$ 。异于文献[19],Peng 的研究发现主要发生了两个反应: $C + Ti = TiC$ 和 $2TiC + Al + Ti = Ti_3AlC_2$,TiC 作为晶种对于合成 Ti_3AlC_2 非常重要。

2.2 有添加剂时 Ti-Al-C 体系合成 Ti_3AlC_2

郭俊明等人^[25]以 Ti:Al:C=3:1.1:1.8 为基础,然后通过添加 TiC,研究 TiC 对相成分的影响。实验发现,未添加 TiC 时,燃烧产物主要为 TiC, Ti_3AlC_2 很少。随 TiC 含量的增大,产物主要为 Ti_3AlC_2 ,TiC 则很少。可见, Ti_3AlC_2 的生成量随 TiC 在发生变化。热力学因素认为,由于 Ti_3AlC_2 的分解温度在 $1633^{[2]} \sim 1673 K^{[3]}$,稀释剂 TiC 的加入使得燃烧反应体系温度降低,加入量愈多,反应温度愈低, Ti_3AlC_2 的分解率也愈低,愈有利于 Ti_3AlC_2 的生成。动力学因素认为,TiC 是生成 Ti_3AlC_2 的燃烧反应的关键中间物质,它直接参加了生成 Ti_3AlC_2 的反应^[20,24],未加 TiC 的 Ti-Al-C 燃烧反应体系,Ti 和 C 之间需要通过燃烧反应合成 TiC,TiC 的生成量相对于同时生成 Ti_3AlC_2 的需要量滞后;另一方面,燃烧反应体系温度降低速度极快,当温度降低到低于生成 Ti_3AlC_2 所需的温度时,不能生成 Ti_3AlC_2 ,此时 TiC 为主要产物。当加入 TiC 时,反应体系有较多的 TiC,只要达到反应温度便可以反应生成 Ti_3AlC_2 。此外,加入 TiC 后,反应体系温度的降低,也使 Al 蒸发损失量减少,从而有利于燃烧合成法反应生成 Ti_3AlC_2 。郭俊明等人^[25]还在添加 TiC 的同时加入一定量的晶种 Ti_3AlC_2 ,研究发现,加入 Ti_3AlC_2 晶种后, Ti_3AlC_2 的生成量明显增多。

目前, Ti_3AlC_2 的制备存在两个主要问题:一是如何抑制 TiC 等杂质相的生成;二是如何避免“热爆”的发生。Wang^[26]尝试添加 B_2O_3 抑制“热爆”行为,但 B_2O_3 会作为杂质留在产物内。艾明星等^[27]通过加入 Sn,以抑制“热爆”的产生。Sn 作为一种低熔点 ($231.85^\circ C$) 金属单质,一方面为反应体系提供液相环境;另一方面由于液相 Sn 对 Ti 和 Al 都具有较好的润湿性,而对 C 的润湿性较差。因此,液相 Sn 会在 Ti、Al 颗粒表面形成液膜,隔离了 C,从而缓解了二者与 C 的反应,避免了“热爆”的发生。更为重要的是,Sn 和 Al 同属于 $M_{n+1}AX_n$ 元素中的 A 元素,211 宇航材料工艺 2009 年 第 5 期

相 Ti_2SnC 与 312 相 Ti_3AlC_2 同属于 $M_{n+1}AX_n$ 相物质,具有相同的结构单元,而且两种物质性质相似,因此,Sn 的加入不但不会为体系引入杂质,而且可能与 Ti_3AlC_2 固溶,形成 $Ti_3Al_{1-x}Sn_xC_2$ ($x=0 \sim 1$) 固溶体,优化产物的性能。热力学分析亦表明,Sn 的加入,使体系趋于生成 $Ti_3Al_{y-x}Sn_xC_2$ 固溶体,从而降低了 Ti_3AlC_2 的生成能。因此,利用少量 Sn 的固溶作用合成高纯 Ti_3AlC_2 成为可能。

除此之外,研究发现^[28~29],掺杂 Al 有助于合成高纯 Ti_3SiC_2 ,主要是由于 Ti_3SiC_2 和 Ti_2AlC 及 Ti_3AlC_2 同属于 $M_{n+1}AX_n$ 系列,具有相似的层状结构。文献[30]以 $2.0Ti-1.1Al-1.0C$ 为基础,通过掺入 Si,采用放电等离子烧结工艺合成 Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 ,考察了 Si 对合成 Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 的影响。研究表明,未掺杂 Si 时,产物主要由 Ti_2AlC 组成;掺杂 Si 后,产物由 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 组成。且随着 Al/Si 摩尔比的减小, Ti_3AlC_2 含量一直增加,同时 Ti_3SiC_2 的含量也增加, Ti_2AlC 的含量降低。说明掺杂 Si 促进了 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 的生成。 Ti_2AlC 、 Ti_3AlC_2 与 Si 掺杂系列的平均共价键键级表明,在同一温度,掺杂 Si 有利于 Ti_3AlC_2 的生成,而不利于 Ti_2AlC 的生成。Zhou 等人^[31]的研究亦表明,掺杂 Si 后,无 TiC、SiC、 Ti_3Si_3 和 Al_4C_3 杂质相存在,产物的纯度较高,而且因 Si 的固溶强化作用,维氏硬度、弯曲和压缩强度都得到不同程度的提高。Wua 等人^[32]利用中子衍射技术,对 $Ti_3Si_{0.9}Al_{0.1}C_2$ 固溶体进行了研究,发现它们的晶胞比 Ti_3SiC_2 的稍大,而比 Ti_3AlC_2 的稍小;在合成 Ti_3AlC_2 时,固溶体的形成有利于抑制杂质相 TiC 的生成。

2.3 其他体系

2.3.1 以 TiAl 为组分合成 Ti_3AlC_2

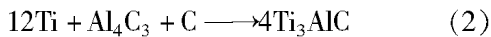
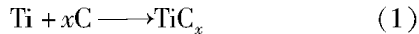
Pietzka 等^[2]以 TiAl、 Al_4C_3 和 C 为组分,用反应烧结法首次合成 Ti_3AlC_2 。由于合成块体较为疏松,所以仅针对 Ti_3AlC_2 的晶体结构和晶格常数等物理参数进行了测定。Lopacinski 等^[9]以 Ti 粉、C 粉和 TiAl 粉为组分,利用燃烧合成技术合成 Ti_3AlC_2 ,检测发现杂质相较多,如 TiC 和 Ti-Al 金属间化合物。

以 TiAl 为组分合成 Ti_3AlC_2 ,首先需要合成 TiAl 金属间化合物相,由于 Ti-Al 系化合物较多,如 TiAl、 Ti_3Al 和 $TiAl_3$ 等,很难保障合成单一的 TiAl 相。因此,后续以 TiAl 为初始组分的研究并未广泛展开。

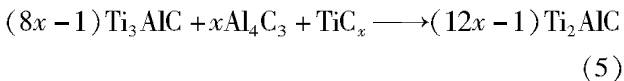
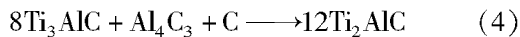
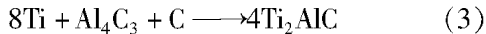
2.3.2 $Ti/Al_4C_3/C$ 体系合成 Ti_3AlC_2

2000 年,Tzenov 等^[3]采用热等静压 (HIP) 法将 Ti、 Al_4C_3 和 C 在 $1400^\circ C$ 、70 MPa、16 h 的条件下合成了 Ti_3AlC_2 块体。但由于 Al_4C_3 在空气中易于水解,导致含有 4% 体积分数的 Al_2O_3 杂质相。Wu 等^[33]利用

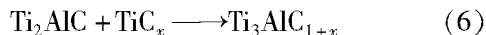
Ti/Al₄C₃/C 体系的反应于 1 417℃ 烧结后获得了含 78% (质量分数) 的 Ti₃AlC₂、19% (质量分数) 的 Ti₂AlC 和 3% (质量分数) 的 TiC_x, 并研究了体系的反应路径。在 800 ~ 1 400℃ 时:



随着温度的升高和时间的延长, 将形成中间相 Ti₂AlC:



最后, Ti₂AlC 和 TiC_x 反应形成 Ti₃AlC₂:



总之, 以 Ti/Al₄C₃/C 体系合成 Ti₃AlC₂ 并未取得理想的效果, 因杂质相的大量存在, 影响了产物的纯度与性能。

2.3.3 Ti₂AlC - TiC 体系合成 Ti₃AlC₂

Wu 等人^[33] 利用 Ti/Al₄C₃/C 体系合成 Ti₃AlC₂, 在反应过程中不仅出现了 Ti₃AlC 和 TiC_x, 而且还生成了低能态的 Ti₂AlC, Ti₃AlC 随后转变为 Ti₂AlC。Kisi 等人^[34] 先制备了 Ti₂AlC, 然后利用 Ti₂AlC 与 TiC 之间的反应合成了 45% Ti₃AlC₂, 其余为 Ti₂AlC 和 TiC, 产物纯度依然较低。

2.3.4 TiC/Ti/Al/Si 体系合成 Ti₃AlC₂

徐学文等^[35] 以 TiC 代替 C 粉和部分 Ti, 利用 TiC/Ti/Al/Si 体系合成 Ti₃AlC₂。研究表明, 在反应开始阶段, 因为 Al 的熔点低, Ti 与 Al 形成 Ti - Al 合金。随着烧结的进行, 由 TiC 生成的 TiC_x 溶解于 Ti - Al 液相合金, 并在进一步的反应时析出 Ti₃AlC₂、Ti₂AlC 及 Ti₃AlC。对 TiC、Ti₂AlC 和 Ti₃AlC₂ 的结构分析表明, TiC 由 Ti₆C 八面体连接构成, 在每一层 Ti₆C 八面体中插入一层 Al 则形成 Ti₂AlC, 在每两层 Ti₆C 八面体中插入一层 Al 则形成 Ti₃AlC₂。当以 TiC 代替 C 和部分 Ti 时, 不仅为反应提供了直接的 Ti₆C 八面体, 而且消除了 Ti 与 C 反应生成 TiC 时产生的大量的热, 减小了 Al/Si 的挥发, 利于 211 和 312 相的形成, 而掺杂 Si 则促进了 Ti₃AlC₂ 的形成^[30~31]。刘瑞雪等^[36] 亦展开了同样的研究, 取得了理想的效果。

3 结语

Ti₃AlC₂ 兼具金属和陶瓷的优异性能, 如类似金属的导热和导电性、抗热震性和可加工性; 类似陶瓷的抗氧化性、耐腐蚀性和耐高温性。特别地, 具有非同寻常的耐磨性和自润滑性。因此, 可替代可加工性陶瓷, 而具有良好的可加工性对陶瓷制品非常重要:

一方面可较低成本地加工试样, 方便性能检测; 另一方面, 可提高制品的抗损伤能力。此外, 高性能 Ti₃AlC₂ 可以广泛应用于高温结构、受电摩擦、窑具、热交换器、电子及化学器件等领域。尽管 Ti₃AlC₂ 前景广阔, 但 Ti₃AlC₂ 的合成较为困难, 由于 Al 的高温挥发, 从而导致 TiC 等杂质相的存在, 极大地影响了 Ti₃AlC₂ 的综合性能。为此, 在 Ti₃AlC₂ 的合成方面进行了大量的研究。从几种制备体系的研究情况看, 以 Ti - Al - C 体系引入适当的添加剂容易获得高含量的 Ti₃AlC₂, 如引入 Si 可以促进 312 相的形成, 引入 Sn 既可抑制“热爆”的发生, 提高 Ti₃AlC₂ 产物的纯度, 又可降低合成温度及拓宽合成温度范围。目前, 需要深入研究添加剂对 Ti - Al - C 体系及合成 Ti₃AlC₂ 的影响机制。总之, 通过归类介绍 Ti₃AlC₂ 的制备状况, 可为后续制备 Ti₃AlC₂ 陶瓷提供技术指导, 也为制备高性能陶瓷提供了新思路。

与其他结构陶瓷相比较, 研究 Ti₃AlC₂ 的时间较短。随着对 Ti₃AlC₂ 的制备方法、结构及性能的研究, 将会大幅度的提高其综合性能, 尤其是通过添加不同性能特点的第二相制备多相陶瓷, 有望获得多功能性的高性能陶瓷。

参考文献

- 1 Barsoum M W. The $M_{n+1}AX_n$ phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000; 28: 201 ~ 281
- 2 Pietzka M A, Schuster J C. Summary of constitutional data on the Al - C - Ti system. *Journal of Phase Equilibria*, 1994; 15 (4): 392 ~ 400
- 3 Tzenov N V, Barsoum M W. Synthesis and characterization of Ti₃AlC₂. *J Am. Ceram. Soc.*, 2000; 83 (4): 825 ~ 832
- 4 Wang X H, Zhou Y C. Microstructure and properties of Ti₃AlC₂ prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process. *Acta Materialia*, 2002; 50 (12): 3 141 ~ 3 149
- 5 Bao Y W, Chen J X, Wang X H et al. Shear strength and shear failure of layered machinable Ti₃AlC₂ ceramics. *Journal of the European Ceramics Society*, 2004; 24 (5): 855 ~ 860
- 6 Zhou A G, Wang C A, Huang Y. Synthesis and mechanical properties of Ti₃AlC₂ by spark plasma sintering. *J Mater. Sci.*, 2003; 38: 3 111 ~ 3 115
- 7 Barsoum M W, Yoo H I, Polushina I K et al. Electrical conductivity, thermopower, and hall effect of Ti₃AlC₂, Ti₄AlN₃ and Ti₃SiC₂. *Physical Review B*, 2000; 62 (15): 10 194 ~ 10 198
- 8 Ho J C, Hamdeh H H, Barsoum M W et al. Low temperature heat capacities of Ti₃Al_{1.1}C_{1.8}, Ti₄AlN₃ and Ti₃SiC₂. *Journal of Applied Physics*, 1999; 86 (7): 3 609 ~ 3 611
- 9 Lopacinski M, Puszynski J, Lis J. Synthesis of ternary titanium aluminum carbides using self-propagating high-temperature syn-

thesis technique. J Am. Ceram. Soc. ,2001 ;84(12):3 051 ~3 053

10 Barsoum M W, Tzenov N, Procopio A et al. Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n = 1 - 3$ and $X = C, N$). II. Experimental results. Journal of the Electrochemical Society, 2001; 148 (8) : C551 ~ C562

11 Finkel P, Barsoum M W, El Raghy T. Low temperature dependencies of the elastic properties of Ti_4AlN_3 , $Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$ and Ti_3SiC_2 . Journal of Applied Physics, 2000; 87: 1 701 ~ 1 703

12 Wang X H, Zhou Y C. Oxidation behavior of TiC-containing Ti_3AlC_2 based material at 500 ~ 900°C in air. Materials Research Innovations, 2003; 7(6) : 381 ~ 390

13 Wang X H, Zhou Y C. Oxidation behavior of Ti_3AlC_2 at 1 000 ~ 1 400°C in air. Corrosion Science, 2003; 45 (5) : 891 ~ 907

14 Wang X H, Zhou Y C. Oxidation behavior of Ti_3AlC_2 powders in flowing air. Journal of Materials Chemistry, 2002; 12 (9) : 2 781 ~ 2 785

15 Zhai H X, Huang Z Y, Ai M X et al. Tribophysics properties of bulk polycrystalline Ti_3AlC_2 . J Am. Ceram. Soc. , 2005; 88: 3 270 ~ 3 274

16 杨晨, 贾树胜, 金松哲等. 机械合金化制备 Ti_3AlC_2 陶瓷材料的研究. 稀有金属材料与工程, 2007; 36(Suppl. 3) : 282 ~ 285

17 Barsoum M W, El-Raghy T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 . J Am. Ceram. Soc. , 1996; 79(7) : 1 953 ~ 1 956

18 Barsoum M W, El-Raghy T. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$. Metall and Mater. Trans. A, 2000; 31(7) : 1 857 ~ 1 864

19 郭俊明, 陈克新, 周和平等. 不同铝含量对 Ti - Al - C 系燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的影响. 复合材料学报, 2004; 21 (3) : 59 ~ 62

20 Ge Zhenbin, Chen Kexin, Guo Junming et al. Combustion synthesis of ternary carbide Ti_3AlC_2 in Ti - Al - C system. Journal of the European Ceramic Society, 2003; 23: 567 ~ 574

21 Tomoshige R, Matsushita T. Production of titanium-aluminum-carbon ternary composites with dispersed fine TiC particles by combustion synthesis and their microstructure observations. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1996; 104(2) : 94 ~ 100

22 Murray J L. Calculation of the titanium - aluminum phase diagram. Metallurgical Transactions, 1988; 19A: 243 ~ 247

23 Wang X H, Zhou Y C. Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti_3AlC_2 ceramic. Journal of Materials Chemis-

try, 2002; 12: 455 ~ 460

24 Peng L M. Preparation and properties of ternary Ti_3AlC_2 and its composites from Ti - Al - C powder mixtures with ceramic particulates. J Am. Ceram. Soc. , 2007; 90(4) : 1 312 ~ 1 314

25 郭俊明, 陈克新, 葛振斌等. 添加 TiC 和 Ti_3AlC_2 对燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的影响. 无机材料学报, 2003; 18(1) : 251 ~ 255

26 Peng C, Wang C, Qi L et al. Fabrication of Ti_3AlC_2 powder with high-purity by pressureless sintering. Materials Science Forum, 2004; 475 ~ 479: 1 247 ~ 1 250

27 艾明星. 钛铝碳及铜/钛铝碳复合材料. 北京交通大学博士学位论文, 2006

28 Zhu J Q, Mei B C, Chen Y L. Preparation of Ti_3SiC_2 with aluminum by means of spark plasma sintering. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2003; 18 (1) : 37 ~ 40

29 Zhu J Q, Mei B C. Effect of aluminum on synthesis of Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering (SPS) from elemental powders. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2002; 10(6) : 353 ~ 358

30 王苹, 梅炳初, 闵新民等. Si 掺杂放电等离子合成 Ti_2AlC/Ti_3AlC_2 材料及理论分析. 中国有色金属学报, 2007; 17 (4) : 511 ~ 517

31 Zhou Y C, Chen J X, Wang J Y. Strengthening of Ti_3AlC_2 by incorporation of Si to form $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2$ solid solutions. Acta Materialia, 2006; 54: 1 317 ~ 1 322

32 Wua Erdong, Wang Jingyang, Zhang Haibin et al. Neutron diffraction studies of $Ti_3Si_{0.9}Al_{0.1}C_2$ compound. Materials Letters, 2005; 59: 2 715 ~ 2 719

33 Erdong Wu, Erish Herold Kisi. Synthesis of Ti_3AlC_2 from Ti/ Al_4C_3 /C studied by in situ neutron diffraction. J Am. Ceram. Soc. , 2006; 89(2) : 710 ~ 713

34 Kisi Erich H, Wu Erdong, Zobec Jennifer S et al. Interconversion of $M_{n+1}AX_n$ phases in the Ti - Al - C system. J Am. Ceram. Soc. , 2007; 90: 1 912 ~ 1 916

35 徐学文. 纳米层状三元化合物 Ti_3AlC_2 的制备、结构与性能研究. 武汉理工大学硕士学位论文, 2004

36 刘瑞雪, 王晓霞. 热压烧结碳化铝钛材料的制备、结构与性能. 硅酸盐学报, 2004; 32(10) : 1 194 ~ 1 198

(编辑 吴坚)