

海绵钛为原料制备 Ti_3AlC_2 粉体研究

蒲鑫, 朱学军*, 邓俊, 张毅, 杨涛, 王俊

(攀枝花学院生物与化学工程学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要:以海绵钛为钛源, 海绵钛: 铝: 碳=3: 1.2: 1.8的比例混合, 采用无压烧结的方法合成 Ti_3AlC_2 粉体。探讨保温温度在 1 000 °C 和 1 100 °C 下烧结产物结果, 以及不同保温时间对试验结果的影响, 同时在工艺上还采用了熔盐法探究掺杂 NaCl 或 KCl 对无压烧结制备 Ti_3AlC_2 的纯度的影响。试验结果表明, 在氩气保护条件下, 1 100 °C 烧结出的产物纯度最好, 采用熔盐法工艺中, 掺杂盐所得产物中仍以 1 100 °C 的产物纯度最好, 并且掺杂 NaCl 的产物纯度高于掺杂 KCl。同时保温时间不足会导致杂质 Ti_2AlC 相与 TiC 相过多, 保温时间过长也会导致产物分解。最终试验确定以海绵钛: 铝: 碳: 盐的摩尔比例 3: 1.2: 1.8: 2.5 置于通氩气的管式炉中升温至 1 100 °C, 保温 0.5 h 的产物纯度最高, 可达到 90%。

关键词: Ti_3AlC_2 粉; 海绵钛; 无压烧结; 熔盐法; 纯度

中图分类号: TF123.2, TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)02-0028-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.02.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on preparation of Ti_3AlC_2 powder using sponge titanium as raw material

Pu Xin, Zhu Xuejun*, Deng Jun, Zhang Yi, Yang Tao, Wang Jun

(School of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Ti_3AlC_2 powder was synthesized by the pressureless sintering method with a mixture of the low-value titanium sponge, aluminum and carbon at a mixing ratio of 3: 1.2: 1.8. The sintered products at the holding temperature of 1 000 °C and 1 100 °C and the influence of different holding times on the experimental results were discussed. At the same time, the molten salt method was used to explore the influence of doping of NaCl or KCl on the purity of Ti_3AlC_2 prepared by pressureless sintering method. The experimental results show that the products sintered under the condition with argon gas protection show the best purity at 1 100 °C. In the molten salt process, the products sintered under the condition with salt doped still have the best purity at 1 100 °C, and the purity of the products doped with "NaCl" is higher than that of "KCl". Meanwhile, insufficient holding time would lead to excessive impurities of Ti_2AlC phase and TiC phase, while too long holding time would also lead to product decomposition. The final experiment determined that the purity of the product with sponge titanium: aluminum: carbon: salt in the molar ratio of 3: 1.2: 1.8: 2.5 was the highest when it was heated to 1 100 °C and kept for 0.5 h in a tubular furnace with argon protection, which could reaching 90%.

Key words: Ti_3AlC_2 powder, sponge titanium, pressureless sintering, molten salt method, purity

收稿日期: 2022-06-26

基金项目: 攀枝花市科学计划项目(2014CY-G-20)。

作者简介: 蒲鑫, 2000 年出生, 男, 四川成都人, 研究生, 主要从事材料合成等方面的研究, E-mail: 1070730168@qq.com;

*通讯作者: 朱学军, 博士, 教授, 研究方向: 传质与分离、流态化技术、资源综合利用, E-mail: zxjpzh@163.com。

0 引言

Ti_3AlC_2 作为三元化合物中的一种,因具有金属性质,耐高温、抗氧化,同时也具备较低的维氏硬度和较高的弹性和剪切模量,也有着陶瓷那般较高的屈服强度等^[1-2],因此在航天领域、冶金以及电池方面都有着很大的发展前景,比如用作超高分子量聚乙烯的填充材料以便增强其硬度、抗蠕变能力等性质^[3],也可用作电传输材料^[4-5],以及制备复合材料 $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 等^[6-7]。现如今已知较为成熟的合成方法有无压烧结^[8-10]、热压烧结^[11-14]、高能球磨^[15-18]、压力辅助燃烧合成^[19]等,这些方法虽都能获得合格粉体,但都是以纯钛为原料,而且工艺中所使用的温度高,均超过 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$,同时保温时间长,还有些试验为了提高产物致密性,采取了高压的形式,使得成本问题显得较为突出。因此,从整体工艺上考虑,从初始粉体制备着手,通过发展无压烧结工艺实现 Ti_3AlC_2 陶瓷的低成本商业化,逐渐成为大家的共识。

笔者采用海绵钛为原料,因其便宜易得的特点意图在高纯度 Ti_3AlC_2 制备中节约成本,也因海绵钛自身多孔的缺陷,在反应前期铝熔融后形成熔池时和多孔海绵钛反应会更充分,以便减少过量的 TiC 形成,因此用海绵钛为钛源,意图在所得产物中减少杂质 TiC 相。

查阅相关文献,为了能够有效抑制 TiC 杂质相的生成,在试验中偏离了分子式的化学计量比,将 C 的摩尔比由 2 减为 1.8 左右^[20]。且因为 Ti 粉与 C 粉反应生成 TiC 会放出大量热^[21]导致铝的挥发加剧,因此为了弥补挥发掉的铝,在反应物中增加了铝的配比。

在诸多试验中,大部分试验者都对粉体进行了预处理,部分试验进行先球磨再烧结的过程,也有直接通过高能球磨工艺进行制备的方法,并且试验者普遍采取了较长的球磨时间,特别是在利用球磨工艺进行制备的试验中,部分试验的球磨时间甚至高达 6 h 以上。这样的处理虽有助于粉体烧结时反应更充分,也能使晶体更细,但太长的预处理时间会导致成本提高。因此本试验在工艺上采用了熔盐法新工艺,意图在烧结过程中对粉体进行处理,目的在于让反应在原子级进行,使得合成温度变低、保温时间变短、合成的粉体化学成分均匀,晶体形貌更好。并最终得出较为合理的烧结条件,为今后大量制备 Ti_3AlC_2 的工业化应用打好基础。

1 试验方法

1.1 试剂

钛粉 (99%, 北京兴荣源科技有限公司)、海绵钛 (99%, 北京兴荣源科技有限公司)、氯化钠 ($\geq 99.5\%$, 国药集团化学试剂有限公司)、氯化钾 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、铝粉 (99%, 北京兴荣源科技有限公司)、碳粉 (99%, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 制备方法

先以海绵钛、 Al 、 C 为原料进行制备,探索出最优保温时间,在保持化学计量比为海绵钛 : Al : $\text{C}=3:1.2:1.8$ 的情况下配料,混合均匀后置于氩气保护的管式炉中,温度保持 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间分别为 180 min 和 30 min,最后随炉冷却,而后选取纯度最高组的保温时间,再上下增减 20 min 进行试验,最终从能量成本和纯度上选取最优保温时间。以烧结温度为唯一变量,保持纯钛 : Al : $\text{C}=3:1.2:1.8$ 在氩气保护的管式炉中烧制,采用前述最优保温时间,速率采用 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,保温温度分别为 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$,最终随炉冷却,而后改变钛源为海绵钛,重复以温度为变量的试验。最后再以海绵钛 : Al : C : 盐 = $3:1.2:1.8:2.5$ 的摩尔比下置于氩气保护的管式炉中,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,选取最优保温时间,保温温度分别为 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$,探讨熔盐法工艺对产物的影响。

1.3 表征测试方法

物相分析采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪分析烧结样品物相组成,以 0.04° 的步长对粉末进行步进扫描,扫描范围从 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。结构分析则是用 KYKY-EM3200 型扫描电子显微镜观察显微结构。

利用公式 (1)^[9] 计算纯度。

$$W_1 = \frac{\frac{I_1}{K_1}}{\sum_{n=1}^n \frac{I_i}{K_i}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_1 为 Ti_3AlC_2 相的质量分数,即纯度; $I_1(\text{CPS})$ 为 Ti_3AlC_2 的衍射强度; K_1 为 Ti_3AlC_2 的参比强度; $I_i(\text{CPS})$ 为第 i 相的衍射强度; K_i 第 i 相的参比强度 ($i=1,2,3,\dots$)。

2 试验结果与讨论

2.1 保温时间对产物的影响

图 1 为海绵钛为原料在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 采用不同保

温时间所得产物的 XRD 谱,由图 1 可得保温时间为 30 min 的产物纯度明显高于保温时间为 180 min 的产物纯度,并且在 $2\theta=39.04^\circ$ 处出现了高强度且尖锐的峰值,同时在 $2\theta=9.8^\circ$ 附近等角度处, Ti_3AlC_2 的峰强度均比保温时间处于 180 min 的强。由保温时间为 180 min 的 XRD 图谱中可看出在 $2\theta=26.52^\circ$ 处出现了 C 相杂峰,同时在保温时间为 30 min 的图谱中也能看出在此角度有一个较弱的峰,原因可能是保温时间过长,导致产物发生分解所致。

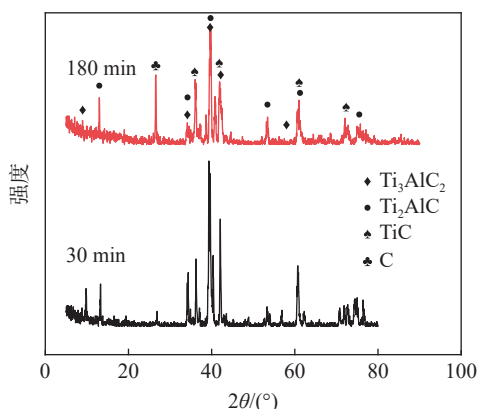


图 1 海绵钛为原料不同保温时间的粉体 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of powders using sponge titanium as raw material for different holding time

试验对比 30 min 和 180 min 的产物纯度,发现烧结 30 min 的产物纯度最好,因此在保温时间 30 min 的基础上再进行了两组精确试验,采取了保温时间 10 min 和 50 min 进行烧结,再与 30 min 的产物图谱进行对比。

图 2 是不同保温时间(10、30、50 min)所得产物的 XRD 图谱,由图 2 可以看出,在保温时间为 10 min 时,产物 Ti_3AlC_2 的纯度很低,并且在 $2\theta=39.04^\circ$ 出现了和保温时间 180 min 时 XRD 谱中同样的 C 相,说明反应进行得不够完全。而对比保温时间为 30 min 和 50 min 的产物 XRD 图谱可以发现,两种不同时间下的产物纯度近似,图谱中仍然含有 Ti_2AlC 相与 TiC 相,最终在考虑成本问题上,选取 30 min 为试验最优保温时间。

2.2 温度变化对试验影响

图 3 为以温度为变量的条件下,纯钛、铝、碳按摩尔比 3 : 1.2 : 1.8 烧结 30 min 的产物 XRD 图谱。相应地,图 4 为温度变量下,海绵钛、铝、碳也按摩尔比 3 : 1.2 : 1.8 烧结 30 min 制备 Ti_3AlC_2 的 XRD 谱。

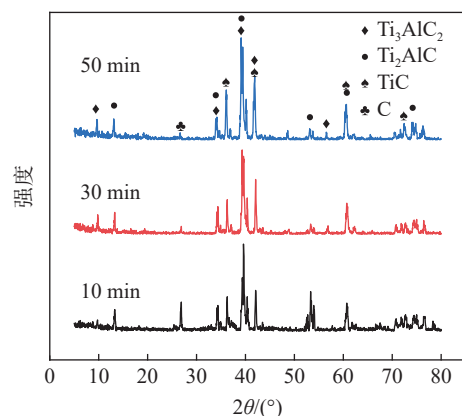


图 2 海绵钛为原料不同保温时间的粉体 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of powders using sponge titanium as raw material for different holding time

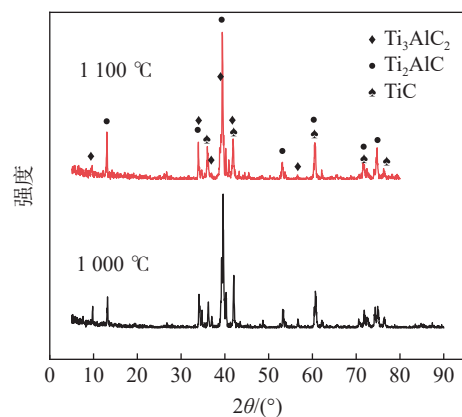


图 3 纯钛为原料在不同温度下粉体 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of powders using pure titanium as raw material at different temperatures

由图 3 可得,1100 °C 的产物纯度比 1000 °C 的产物纯度低,且两种温度下的产物中仍然存在 TiC 和 Ti_2AlC 杂质相。在温度 1100 °C 下 Ti_2AlC 相峰尤为明显。从图 4 可以看出,1100 °C 下的产物纯度更高,而在 1000 °C 下的产物 XRD 图中, $2\theta=39.52^\circ$ 附近出现了较为强烈的 Ti_2AlC 高峰,导致纯度大大降低,反观 1100 °C 的图谱可以看出,在 $2\theta=39^\circ$ 附近出现的 Ti_2AlC 强峰与 Ti_3AlC_2 强峰的强度差值比 1000 °C 小,同时在 $2\theta=9.8^\circ$ 附近也可以看出 1100 °C 下的 Ti_3AlC_2 峰强高于 1000 °C 的产物。并且利用公式计算出以海绵钛为原料在 1100 °C 烧结下的 Ti_3AlC_2 纯度达到了 85.1%。

图 5 为海绵钛为原料在 1100 °C 下烧结产物的 SEM 形貌,从图 5 可以看出形成了大量片状结构,并且还含有微孔,产生微孔的主要原因有两个,一是高温烧结时铝挥发导致,二是烧结不充分导致气孔生成。

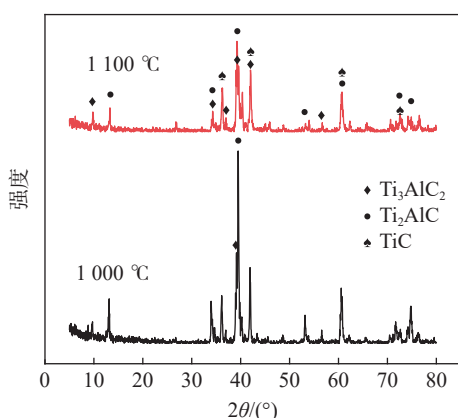


图4 海绵钛为原料在不同温度下粉体 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of powders using sponge titanium as raw material at different temperatures

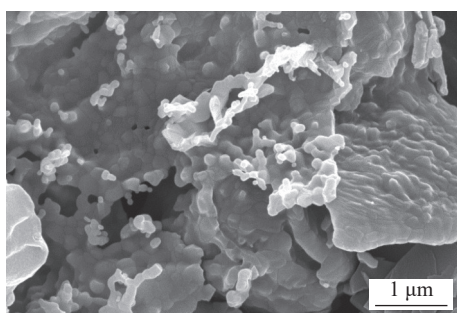


图5 粉体 SEM 形貌

Fig. 5 SEM image of powders

对比不同钛源的 XRD 谱可以看出以纯钛为原料的产物能在更低的温度下得到高纯度产物,而海绵钛为原料的产物所需温度要略高一点,原因来自海绵钛的多孔形状,这种性质的海绵钛表面积很大,导致其反应更加均匀、活泼,在熔融过程中更易产生杂质,只要隔绝了氧气,不生成相应的氧化物,那么所有的杂质相最终都会参与合成 Ti_3AlC_2 的反应^[21],把控住变量就可以实现低成本合成 Ti_3AlC_2 。

2.3 掺杂盐对试验纯度影响

图6和图7是以海绵钛:Al:C:盐=3:1.2:1.8:2.5的配比在1000 °C与1100 °C下保温时间0.5 h的烧结产物 XRD 谱。由图6可以看出,不掺杂盐相的图谱中含有杂质 Ti_2AlC 相与 TiC 相,而掺杂 NaCl 相与 KCl 相的烧结产物中,并没有发现 Ti_2AlC 相与 TiC 相的部分角度杂峰,故可以排除所得产物 Ti_3AlC_2 与杂质峰出现了重合,换言之,如果将所得产物洗涤、过滤、烘干,那么就能制得纯度高于90%的 Ti_3AlC_2 。

同样的,图7也出现这种情况,但图7中掺杂盐相的 XRD 图谱中 Ti_3AlC_2 的纯度比图6的高,特别

是掺杂了 NaCl 相的产物,纯度较 1000 °C 有大幅提高,且掺杂 NaCl 的效果比 KCl 的好。但在两种温度下的 XRD 图谱中出现了 NaCl 相与 KCl 相的杂峰,温度的升高,也致使 NaCl 相与 KCl 相的减少,推测温度的上升会导致 NaCl 相与 KCl 相的分解加剧,且形成的熔融离子由于温度的升高也会导致运动加剧,从而让 Ti_3AlC_2 生成更充分,减小了杂质 Ti_2AlC 相与 TiC 相。同时也论证了采用熔盐法能够使得合成温度变低、保温时间变短、节约能量、合成的粉体纯度更高。

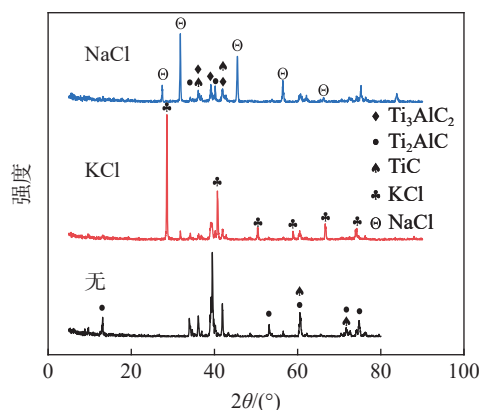


图6 海绵钛为原料 1000 °C 下掺杂不同盐的粉体 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of powders doped with different salts using sponge titanium as raw material at 1000 °C

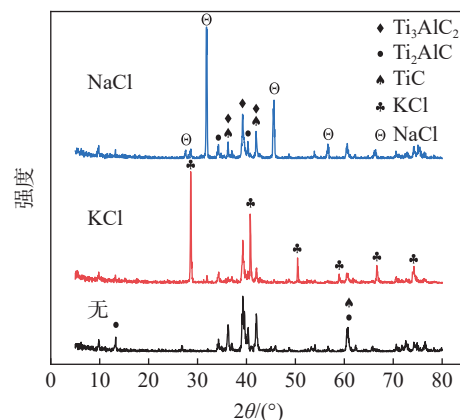


图7 海绵钛为原料 1100 °C 下掺杂不同盐的粉体 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of powders doped with different salts using sponge titanium as raw material at 1100 °C

3 结论

1)以海绵钛:Al:C=3:1.2:1.8的配料比在通氩气保护的管式炉中进行烧制,温度保持1100 °C,升温速率采取10 °C/min,保温时间30 min,产物纯度可达85.1%。

2)改变试验工艺,利用熔盐法工艺进行烧结,掺

杂 NaCl 的效果好于 KCl, 并且使用熔盐法可以明显地降低反应温度, 让产物成型更快, 纯度更高, 降低杂质的形成。同时控制保温时间, 可以影响烧结产物中盐类的挥发量。以海绵钛: Al: C: 盐= 3: 1.2: 1.8: 2.5 的配比在 1 100 °C 下, 保温时间 30 min, 可以获得含量超过 90% 的 Ti_3AlC_2 粉体。

3) 采取了熔盐法这种新工艺, 在降低成本、缩短制备流程的同时也提高了纯度, 为高效制备 Ti_3AlC_2 打下了良好的基础。在后续的工作中研究更合适的烧结制度、熔盐用量、探讨采取复合盐进行试验, 同时将反应物通过超声波等方式进行预处理, 让晶粒细化以便探讨出一种更优的工艺条件。

参考文献

- [1] Pietzka M A, Schuster J C. Summary of constitutional data on the aluminum-carbon-titanium system[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1994, 15(4): 392-400.
- [2] Tzenov N V, Barsoum M W. Synthesis and characterization of Ti_3AlC_2 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(4): 825-832.
- [3] Zhang Heng, Wang Libo, Dai Yahui, *et al.* Preparation and performances of ternary layered ceramic Ti_3AlC_2 /ultrahigh molecular weight polyethylene composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(6): 1177-1184.
(张恒, 王李波, 戴亚辉, 等. 三元层状陶瓷 Ti_3AlC_2 /超高分子量聚乙烯复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(6): 1177-1184.)
- [4] Li Liang, Chen Yuqi, Ma Shibang, *et al.* Synthesis of Ti_3AlC_2 and its electrical transmission performance by thermobaric method using TiH_2 as Ti source[J]. *Journal of Nanyang Normal University*, 2020, 19(6): 24-27.
(李良, 陈玉奇, 马世榜, 等. 以 TiH_2 为 Ti 源热压法合成 Ti_3AlC_2 及其电传输性能研究[J]. *南阳师范学院学报*, 2020, 19(6): 24-27.)
- [5] Li Chong. Ti_3AlC_2 the preparation process of SHS/PHIP of ceramic materials and its properties and applications[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2007.
(李翀. Ti_3AlC_2 陶瓷材料的 SHS/PHIP 制备工艺及其性能与应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2007.)
- [6] Wang Qingsong, Dai Li, Zhao Na, *et al.* Electrical and mechanical properties of discharge plasma sintering $\text{Cu/Ti}_3\text{AlC}_2$ [J]. *Foshan Ceramics*, 2020, 30(1): 23-26.
(王青松, 代历, 赵娜, 等. 放电等离子烧结 $\text{Cu/Ti}_3\text{AlC}_2$ 的电性能及力学性能[J]. *佛山陶瓷*, 2020, 30(1): 23-26.)
- [7] Liu Ke. Study on ionic irradiation and friction and wear properties of Ti_3AlC_2 composites[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2008.
(刘可. Ti_3AlC_2 复合材料的离子辐照及摩擦磨损性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2008.)
- [8] Yang Zhanxin, Wu Qiong, Qi Guochao, *et al.* Study on synthesis of high purity Ti_3AlC_2 materials by pressureless sintering[J]. *Journal of Ceramics*, 2019, 44(12): 41-43.
(杨占鑫, 吴琼, 齐国超, 等. 无压烧结制备高纯层状 Ti_3AlC_2 材料的研究[J]. *陶瓷学报*, 2019, 44(12): 41-43.)
- [9] Lv Zhenlin, Liu Jingge, Xiao Qiyang, *et al.* Preparation of Ti_3AlC_2 ceramics and their friction and wear properties[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(4): 503-506.
(吕振林, 刘晶歌, 肖琪聃, 等. Ti_3AlC_2 陶瓷的制备及其摩擦磨损性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(4): 503-506.)
- [10] Peng Hang, Dai Shuai, Ni Jie, *et al.* Preparation of Ti-Al-C ternary layered ceramics by pressureless sintering[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 47(9): 1301-1305.
(彭航, 代帅, 倪杰, 等. 无压烧结制备 Ti-Al-C 系三元层状陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(9): 1301-1305.)
- [11] Li Xikun, Cai Ming, Qi Yanyu, *et al.* Preparation of Ti_3AlC_2 ceramics by powder metallurgy[J]. *Journal of Shenyang Ligong University*, 2020, 39(1): 24-28, 34.
(李喜坤, 蔡明, 齐艳雨, 等. 粉末冶金法制备 Ti_3AlC_2 陶瓷研究[J]. *沈阳理工大学学报*, 2020, 39(1): 24-28, 34.)
- [12] Xiao Qiyang, Wu Shan, Sun Jinlei, *et al.* Study on current-carry friction and wear properties of Ti_3AlC_2 material[J]. *Forging & Stamping Technology*, 2015, 36(8): 1910-1913.
(肖琪聃, 吴珊, 孙金磊, 等. Ti_3AlC_2 材料载流摩擦磨损性能的研究[J]. *锻造技术*, 2015, 36(8): 1910-1913.)
- [13] Zhou Weibing, Mei Bingchu, Zhu Jiaoqun, *et al.* Fabrication of $\text{Ti}_2\text{AlC/Ti}_3\text{AlC}_2$ ceramics material by hot pressing[J]. *Shandong Ceramics*, 2003, 26(2): 6-9.
(周卫兵, 梅炳初, 朱教群, 等. 热压烧结工艺制备 $\text{Ti}_2\text{AlC/Ti}_3\text{AlC}_2$ 陶瓷材料[J]. *山东陶瓷*, 2003, 26(2): 6-9.)

- [14] Zhao Zhuoling, Feng Xiaoming, Ai Taotao, *et al.* Preparation and high-temperature oxidation behavior of Ti_3AlC_2 material[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(1): 65–68.
(赵卓玲, 冯小明, 艾桃桃, 等. Ti_3AlC_2 材料的制备及其高温抗氧化性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(1): 65–68.)
- [15] Wang Xinyu, Wu Lili, Gao Hong, *et al.* Synthesis of Ti_3AlC_2 and electrochemical performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheet electrode[J]. Scientia Sinica(Chimica), 2018, 48(3): 289–297.
(王新宇, 武立立, 高红, 等. Ti_3AlC_2 的制备及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的电化学性能研究[J]. 中国科学:化学, 2018, 48(3): 289–297.)
- [16] Han Xin, Wang Mingzhi, Liang Baoyan, *et al.* Fabrication of Ti_3AlC_2 by mechanical alloying and heat treatment with Sn Aids[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, A01: 204–207.
(韩欣, 王明智, 梁宝岩, 等. Sn做助剂机械合金化+热处理制备 Ti_3AlC_2 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, A01: 204–207.)
- [17] Liu Kexin, Jin Songzhe. Fabrication of Ti_3AlC_2 mechanical alloying ceramic materials[J]. Journal of Changchun University of Technology, 2012, 33(1): 106–110.
(刘可心, 金松哲. 机械合金化合成 Ti_3AlC_2 导电陶瓷[J]. 长春工业大学学报, 2012, 33(1): 106–110.)
- [18] Yang Chen, Jia Shusheng, Jin Songzhe, *et al.* Research on the fabrication of Ti_3AlC_2 ceramic materials by mechanical alloying[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(s3): 282–285.
(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[J]. 稀有金属材料工程, 2007, 36(s3): 282–285.)
- [19] Qian Xukun. The effect of parameters of pressure-assisted combustion synthesis on preparation of Ti_3AlC_2 bulk[J]. Journal of Lishui University, 2017, 39(2): 36–41.
(钱旭坤. 压力辅助燃烧合成工艺对制备 Ti_3AlC_2 块材的影响[J]. 丽水学院报, 2017, 39(2): 36–41.)
- [20] Wang Xiaohui, Zhou Yanchun. Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti_3AlC_2 ceramic[J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12(3): 455–460.
(王晓辉, 周彦春. 层状可加工 Ti_3AlC_2 陶瓷的固液反应合成[J]. 材料化学学报, 2002, 12(3): 455–460.)
- [21] Ai Taotao, Feng Xiaoming, Xu Feng, *et al.* Fabrication of Ti_3AlC_2 ceramics by insitu hot-pressing technique[J]. Heat Treatment of Metals, 2010, 35(12): 113–116.
(艾桃桃, 冯小明, 徐峰, 等. 原位热压合成 Ti_3AlC_2 陶瓷[J]. 金属热处理, 2010, 35(12): 113–116.)

编辑 杨冬梅

(上接第8页)

- [59] Chen Bo, Bao Shenxu, Zhang Yimin. Synergetic strengthening mechanism of ultrasound combined with calcium fluoride towards vanadium extraction from low-grade vanadium-bearing shale[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, 31(6): 1095–1106.
- [60] He Dongsheng, Duan Dunxin, Li Qiaoshuang, *et al.* A method for leaching vanadium from high-calcium magnesium-type vanadium-containing coal: China, 201410418472.9[P]. 2014-11-19.
(何东升, 段敦鑫, 李巧双, 等. 一种从高钙镁型含钒石煤中浸出钒的方法: 中国, 201410418472.9[P]. 2014-11-19.)
- [61] Yang Deqin. Sulphating roasting-ultrasonic leaching experiment research of stone coal[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015.
(杨德芹. 石煤硫酸化焙烧—超声浸出提钒工艺的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.)
- [62] Hu Chun, Gong Wenqi, Huang Teng, *et al.* Research and development on microbial hydrometallurgical technology[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2010, 49(3): 736–739, 744.
(胡纯, 龚文琪, 黄腾, 等. 微生物湿法冶金技术的研究与发展[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(3): 736–739, 744.)
- [63] Liao Meixia. Study on bioleaching conditions of vanadium from vanadium-bearing stone coal[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2015.
(廖美霞. 含钒石煤中钒的微生物浸出工艺研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2015.)
- [64] Zhang Han, Shi Jiaxin, Chen Cuibai, *et al.* Heterotrophic bioleaching of vanadium from low-grade stone coal by aerobic microbial consortium[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, 19(13375): 1–12.

编辑 杨冬梅