

中图分类号: TB331
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 01-0003-18
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.09.007



三元层状可加工导电 MAX 相陶瓷研究进展

李建华, 张超, 王晓辉

中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

摘要: 三元层状可加工导电陶瓷是一类键合具有明显各向异性的层状碳化物或氮化物, 它通常又被称为 MAX 相陶瓷。MAX 相陶瓷具有优良的可加工性, 良好的导电、导热能力, 可观的高温强度, 同时还具有良好的热稳定性、抗氧化性、抗热震性和耐腐蚀性能。本文介绍了 MAX 相陶瓷的结构、性能以及制备方法和应用前景。

关键词: 三元层状 MAX 相陶瓷; 制备工艺; 性能研究

材料涉及的领域极为广泛, 举凡国家的工农业建设和国防建设、人民生活水平的提高, 无不与材料密切相关, 因此人们把材料誉为现代文明的三大支柱之一^[1]。材料是人类生产生活的物质基础, 是直接推动社会发展的动力。

在材料领域, 陶瓷是材料中的“常青树”, 是一种古老、传统而又生机勃勃的材料。传统的陶瓷材料具有强度高、硬度大、熔点高、重量轻、耐腐蚀、抗氧化等优点, 所以在钢铁行业、航空航天、化工设备、能源开发与应用、汽车制造等领域被广泛应用。但是, 以离子键、共价键为主的键性决定了传统陶瓷材料的最大缺点就是脆性大、断裂韧性低和不易机械加工。虽然通过纤维(或晶须)增强、颗粒弥散强化等工艺可以使陶瓷材料的韧性得以改善, 但工艺复杂、价格昂贵、性能提高有限。因此在保证陶瓷材料传统优点的同时, 克服其固有缺点, 就成为材料科学领域研究的一个热点。近些年, 一类具有层状结构的三元陶瓷由于兼有陶瓷和金属的优良性能而受到了国内外材料科学研究者的重视。

三元层状陶瓷材料是一种密排六方的碳化物或氮化物, 它通常用 $M_{n+1}AX_n$ 表示 ($n = 1, 2, 3$), 其中, M 为过渡金属元素, A 为主族元素 (13~16), X 为 C 或 N 元素, 如图 1 所示。超过 60 种已知的三元层状陶瓷材料都具备一致的结构特征: 相近邻的闭合 M 原子层由 A 原子层周期性隔开, 且 X 原子填充在 M 原子的八面体间隙中, 形成 M_6X 的结构形式^[2]。其晶胞结构如图 2 所示。

收稿日期: 2016-09-30

收到修改稿日期: 2016-10-31

基金项目: 国家自然科学基金 (50802097)。

第一作者: 李建华 (1984-), 男, 山东潍坊人, 工程师。E-mail: u-21@163.com。

通讯作者: 王晓辉 (1976-), 男, 河南许昌人, 研究员。E-mail: wang@imr.ac.cn。

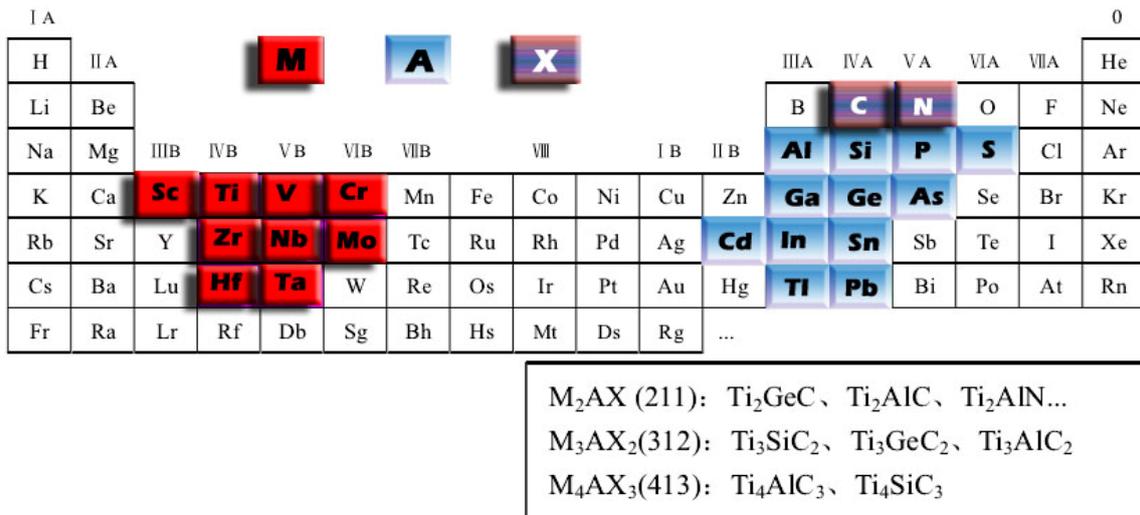


图 1 三元层状陶瓷 MAX 相中 M、A、X 所代表的元素分布图
 Figure 1 Locations of the MAX phase-forming elements in the periodic table

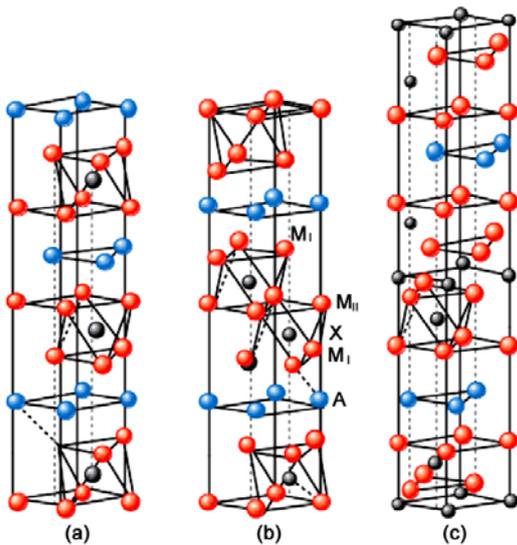


图 2 MAX 相材料的晶胞结构
 Figure 2 Crystal structure of typical MAX phases
 (a) 211; (b) 312; (c) 413

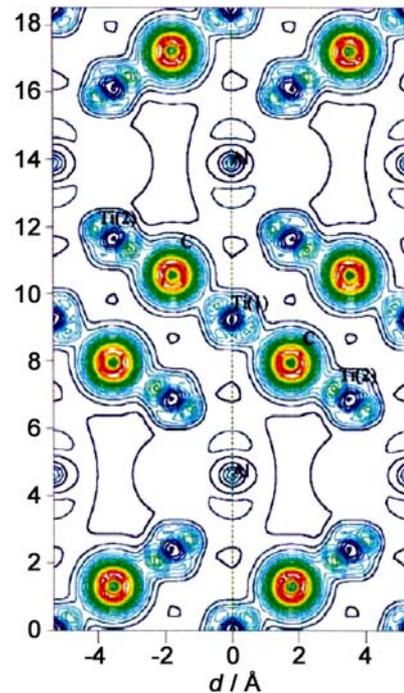


图 3 Ti_3AlC_2 在 $(11\bar{2}0)$ 面上的电荷密度分布
 Figure 3 Distribution of charge density on the $(11\bar{2}0)$ plane of Ti_3AlC_2

三元层状陶瓷材料中 M_6X 结构与二元结构 MX 相近, 从而导致了三元层状陶瓷材料具备 MX 的部分物理性质, 如好的热稳定性, 小的热膨胀系数, 耐酸碱腐蚀, 较好的抗氧化性能等。在三元层状陶瓷材料的晶体结构中, 过渡金属原子 M 和碳原子或氮原子之间形成八面体, 碳原子或氮原子位于八面体的中心, 过渡金属原子 M 与碳原子或氮原子之间的结合力为强共价键; 而过渡金属原子 M 与 A 原子层之间为类似层状石墨间范德华力的弱结合, 使得 A 原子较容易挣脱 MX 片层的束缚; 过渡金属原子 M 之间以金属键结合。

三元层状陶瓷 MAX 相是一个新兴的陶瓷家族。表 1 总结了迄今为止所发现的 MAX 相。从表 1

表 1 已发现的 MAX 相家族成员
Tab1 Family members of the MAX phases discovered so far

M ₂ AX (211)			M ₃ AX ₂ (312)	M ₅ AX ₄ (514)
Ti ₂ AlC	Ti ₂ GeC	Ti ₂ TiC	Ti ₃ AlC ₂	(Ti _{0.5} Nb _{0.5}) ₅ AlC ₄
V ₂ AlC	V ₂ GeC	Zr ₂ TiC	V ₃ AlC ₂ *	
Cr ₂ AlC	Cr ₂ GeC	Hf ₂ TiC	(V _{0.5} Cr _{0.5}) ₃ AlC ₂	M ₅ A ₂ X ₃ (523)
Nb ₂ AlC	V ₂ PC	Zr ₂ TiN	Ta ₃ (Al _{0.6} Sn _{0.4})C ₂	Ti ₅ Al ₂ C ₃
Ta ₂ AlC	Nb ₂ PC	Ti ₂ SnC	Ti ₃ SiC ₂	(V _{0.5} Cr _{0.5}) ₅ Al ₂ C ₃
Ti ₂ AlN	V ₂ AsC	Zr ₂ SnC	Ti ₃ SnC ₂	Ti ₅ SiC ₃ *
Ti ₂ AlC	Nb ₂ AsC	Nb ₂ SnC	Ti ₃ GeC ₂	Ti ₅ Ge ₂ C ₃ *
Zr ₂ AlC	Ti ₂ SC	Hf ₂ SnC		
Mo ₂ AlC	Zr ₂ SC	Hf ₂ SnN	M ₄ AX ₃ (413)	M ₇ A ₂ X ₅ (725)
Ti ₂ GaC	Nb ₂ SC	Ti ₂ PbC	Ti ₄ AlN ₃	Ti ₇ Si ₂ C ₅ *
V ₂ GaC	Hf ₂ SC	Zr ₂ PbC	α-Ta ₄ AlC ₃	Ti ₇ Ge ₂ C ₅ *
Cr ₂ GaC	Sc ₂ InC	Hf ₂ PbC	β-Ta ₄ AlC ₃	
Nb ₂ GaC	Ti ₂ InC		Nb ₄ AlC ₃	M ₆ AX ₅ (615)
Mo ₂ GaC	Zr ₂ InC		V ₄ AlC ₃	Ta ₆ AlC ₅
Ta ₂ GaC	Nb ₂ InC		Ti ₄ SiC ₃ *	
Ti ₂ GaN	Hf ₂ InC		Ti ₄ GaC ₃	M ₇ AX ₆ (716)
Gr ₂ GaN	Ti ₂ InN		Ti ₄ GeC ₃ *	Ti ₇ SnC ₆
V ₂ GaN	Zr ₂ InN			

*: 仅在薄膜中发现的, 没有制备出块体材料, 可能是亚稳相^[4]。

中可以看出, 最多的是 211 相, 其数量接近 50 种^[2]。而已发现的 312 相和 413 相分别为 7 种和 8 种。

以 Ti₃AlC₂ 为例^[3], 图 3 给出了其电荷密度分布图。可以看出, Ti 原子和 C 原子以强的共价键结合形成 Ti–C–Ti–C–Ti 共价键链, 从而使得以 Ti₃AlC₂ 具有较高的强度和弹性模量; 而 Ti–C–Ti–C–Ti 链与 Al 原子之间以较弱的共价键结合, 使该材料容易产生滑移变形, 从而表现出一定的显微塑性。由于其在结构上有上述独特的特点, 三元层状陶瓷材料在性能上综合了金属和陶瓷的众多优点。既像金属一样具有较好的延展性、导电导热性能、机械加工性, 又具备陶瓷的高熔点、抗氧化、高热稳定性、耐腐蚀等优点。

1 三元层状陶瓷的性能特点

(1) 可加工性: 独特的层状结构, 使得三元层状陶瓷具有较低的摩擦系数和良好的自润滑性。三元层状陶瓷可用高速刀具在无润滑剂条件下加工制备成各种形状的制品, 而且在加工过程中不会发生塑性变形。

(2) 导热和导电性: 像金属一样, 三元层状陶瓷具有良好的导电性和导热性, 电导率比纯金属钛高 1 倍, 比石墨高两个数量级^[5]。

(3) 良好的高温抗氧化性: 三元层状陶瓷材料在高温氧化过程中能够形成致密的保护性氧化膜如 Al₂O₃、SiO₂、Cr₂O₃, 形成的氧化层紧密粘结在基体表面, 能够很好地保护基体。

(4) 高温自愈合能力: 在高温环境中, Ti–Al–C 体系三元层状陶瓷表面的裂纹或者刻痕会被该处

形成的氧化物 (主要是 Al_2O_3) 填充。这种在高温下的自愈合能力可以在一定程度上阻止材料表面裂纹或者刻痕对材料性能的损害, 使材料恢复原有的性能, 这种特性对于保持材料的力学性能、提高材料的稳定性和可靠性具有重要意义, 使其更有望应用于高温环境^[4]。

(5) 抗辐照损伤能力: 三元层状陶瓷尤其是 Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 具有良好的抗辐照性能、较好的热稳定性、韧性和强度, 高的热导率以及耐腐蚀性能。

2 制备技术

目前为止, 材料科学工作者对三元层状陶瓷的粉料合成方法、块体材料制备、性能改进等进行了大量的实验研究。 Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 是新型三元层状陶瓷材料的典型代表, 因此下面将以 Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 为例, 介绍其典型的制备工艺。

2.1 粉料的合成与块体制备技术

(1) 自蔓延高温合成: 自蔓延高温合成 (Self-Propagation High-Temperature Synthesis, SHS) 是将两种或两种以上的粉末经过混合和压制成型后, 置于空气或保护气氛中局部点燃, 燃烧放出来的热量依次诱发邻近的燃烧反应, 形成了自身蔓延的燃烧波, 燃烧波过后便生成了新的化合物。采用 SHS 法合成的反应需要满足以下条件: (i) 必须是高放热反应, 反应释放的热量能够使未反应部分达到燃烧温度从而使反应继续进行; (ii) 某一反应物在反应过程中应能形成液态或者气态, 便于扩散传质, 使反应迅速进行; (iii) 反应过程中的热损失 (对流、辐射、热传导) 应小于反应放热的增加量, 以保证反应不中断^[6]。

李建伟、曹钦存等^[7]将 Ti 粉、Si 粉和 C 粉按摩尔比 3: 1: 2 配比并充分混合均匀, 采用自蔓延高温合成制备出 Ti_3SiC_2 陶瓷试样, 用 X 射线衍射 (XRD) 分析了燃烧合成产物的相组成, 并结合反应物体系的差热分析和 X 射线衍射分析探讨了自蔓延高温合成 Ti_3SiC_2 的相形成过程, 进而建立 Ti-C-Si 体系在自蔓延燃烧合成反应过程的物理模型。

严汉兵等^[8]采用钛、硅、碳单质粉为原料, 再添加少量的铝粉作为反应助剂, 通过高温自蔓延合成高纯的 Ti_3SiC_2 粉体; 采用 XRD 和扫描电镜 (SEM) 等研究了合成产物的物相组成和显微结构, 通过 K 值法估算了产物中 Ti_3SiC_2 的含量。结果表明: 铝元素的加入显著地促进了 Ti_3SiC_2 的合成, 铝的加入量对 Ti_3SiC_2 的形成有很大的影响, 过多或过少都不利于提高合成产物中 Ti_3SiC_2 的含量; 以钛、硅、碳、铝物质的量比为 3: 1.5: 2: 0.2 的混合粉为原料合成的产物中 Ti_3SiC_2 的质量分数最高, 达 93.6%。

姜炳春^[9]等以 Ti、Al、C 单质粉末为原料, 通过高温自蔓延制备了高纯的 Ti_3AlC_2 材料, 研究了钛碳比、铝含量及添加助剂 Si 对 Ti_3AlC_2 合成的影响, 利用 XRD 和扫描电镜 (SEM) 研究了该材料的物相组成和显微结构, 通过 K 值法估算 Ti_3AlC_2 的纯度。结果表明: Si 元素的加入显著促进了 Ti_3AlC_2 的合成; 钛碳比及 Al 的相含量对 Ti_3AlC_2 的形成有很大影响, 合适的钛碳比和适当过量的 Al 有利于提高粉体中 Ti_3AlC_2 的含量。原料 Ti、Al、C、Si 粉体按摩尔比 3: 1.2: 2: 0.3 混合经高温自蔓延高温合成获得了质量分数达 92.6% 的 Ti_3AlC_2 粉体。

封小鹏等^[10]以 Ti、Al 和 C 粉末为原料进行了 Ti_3AlC_2 的自蔓延高温合成。对于 Ti、Al、C 摩尔比为 2: 1: 1 的体系, 未添加 TiC 时, 合成产物中有大量的杂相 Ti_2AlC 生成; 当添加 $\leq 22.5\%$ (原子数分数) TiC 时, 合成产物中 TiC 的含量减少, Ti_3AlC_2 的含量显著增多, Ti_2AlC 杂质相消失; 添加 $> 22.5\%$ (原子数分数) TiC 时, 合成产物 Ti_3AlC_2 的含量减少, TiC 的含量增多。

吕振林等^[11]以 TiC、Ti、Al、C 粉末为反应物原料, 采用自蔓延高温反应按照质量分数为 15% TiC、

50% Ti、28% Al、7% C 的配比合成了纯度为 96.76%、气孔率为 9.45% 的高纯 Ti_3AlC_2 块体材料, 研究了添加 TiC 对合成产物 Ti_3AlC_2 材料纯度的影响。结果表明: 当添加 TiC 的质量分数小于 15% 时, Ti_3AlC_2 含量随 TiC 含量的增加而增加; 当添加 TiC 质量分数大于 15% 时, Ti_3AlC_2 含量随 TiC 含量的增加而降低。

SHS 法具有以下优点: (i) 反应一旦引发就不再需要外部能源, 仅依靠反应本身放出的热量就能维持反应的进行, 因此与传统的制备方法相比具有低能耗、低成本等优点; (ii) 产物粒度细。由于燃烧反应的速度快, 温度梯度大, 降温速度快, 因此合成产物的晶粒度小, 并能得到其他方法难以得到的亚稳相; (iii) 产物是随反应物燃烧过程的结束而形成, 相对于传统热扩散过程, 燃烧反应的速度要快得多, 效率高。(iv) 工艺简单、灵活。反应在引发后可以自发进行, 并且 SHS 技术可以与其他工艺相结合, 实现优势互补。

(2) 机械合金化或机械诱发自蔓延反应合成: 机械合金化是指金属或合金粉末在高能球磨机中通过粉体颗粒与磨球之间的长时间激烈地冲击、碰撞, 使粉体颗粒反复产生冷焊、断裂, 导致粉末颗粒中原子的扩散, 从而获得合金化粉末的一种粉体制备技术^[10]。由于从反应物到生成物的时间间隔较短, 并且反应产物中有块体出现, 表明在机械合金化过程中可能引发了一种爆炸式燃烧反应, 因此这一反应又称作机械诱发自蔓延反应^[12]。

张俊才等^[13]以 Ti、Si、C 粉末为原料, 按摩尔比 Ti: Si: C = 3: 1.2: 2 进行配料, 分别采用了普通混料 (OMP) 方式 (球料质量比为 2: 1, 转速 200 r/min, 混料 24 h) 和机械合金化混料 (MAP) 方式 (球料质量比为 1: 1, 转速 300 r/min, 混料 48 h) 对原料粉末进行混合, 然后在 1375°C、25 MPa 压力下在真空热压炉中分别制备了 Ti_3SiC_2 材料。研究表明: 采用 MAP 混料方式得到的粉体可以降低反应合成 Ti_3SiC_2 的温度, 有利于提高 Ti_3SiC_2 的纯度。机械合金化设备制造方便, 成本低廉, 工艺简单, 适宜规模化生产。

程逞等^[14]将 Ti、Al (摩尔比 3: 1) 的混合粉末球磨 20 h 后经 750°C 热处理 40 min 得到质量分数达到 98.54% 的 Ti_3Al 金属间化合物, 然后采用 Ti_3Al 和 C (摩尔比 1: 2) 为原料进行反应烧结制备 Ti_3AlC_2 , 在 1300°C 保温 60 min 即可得到 Ti_3AlC_2 质量分数为 96.4% 的试样。研究发现 Ti_3AlC_2 的合成路径为在反应过程中先生成 Ti_2AlC 和 TiC 两相, 然后二者反应合成 Ti_3AlC_2 相。

Liang 等^[15]以 Ti、Al、C、Sn 为原料按摩尔比 3:1:2:0.05 配比进行机械合金化, 并对粉体产物进行热处理 (900°C ~ 1100°C) 保温 2 h, 获得的产物中 Ti_3AlC_2 的质量分数为 95.2%。研究表明: 加入 Sn 能促进反应的进行, 并抑制 TiC 杂质相的形成。

王明智等^[16]以 Ti、Al、C 粉体 (摩尔比 3: 1: 2) 为原料, 采用机械合金化方法合成 Ti_3AlC_2 材料。研究结果表明, 在机械合金化过程中诱发了自蔓延反应, 反应会产生大量坚硬的小块体颗粒, 大小约为 0.2 mm ~ 11 mm。粉体的组成相为 TiC、 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC , 而块体仅含有 TiC 和 Ti_3AlC_2 。获得的粉体和块体产物中 Ti_3AlC_2 含量分别约为 63 wt% 和 84.8 wt%。分析指出: 机械诱发自蔓延反应合成 Ti_3AlC_2 的反应机制为: Ti_3AlC_2 从固相 TiC 和 Ti-Al 液相中形核并长大。

刘可心等^[17]将 Ti、Al、C 单质粉体作为实验原料, 按着 3: 1.1: 2 的原子配比进行实验, 利用机械合金化和放电等离子烧结技术制备 Ti_3AlC_2 块体材料, 研究了烧结温度和保温时间对块体相组成及性能的影响。研究表明: 粉体经过机械活化作用后, 反应活性增加, Ti-Al-C 体系的自由能得到提高, 为后续的放电等离子烧结打下了基础; 在温度为 1050°C (保温时间 5 min) 时进行块体烧结, 所得块体中 Ti_3AlC_2 的含量为 98.5 wt%; 随着保温时间的延长 (10 min ~ 20 min), 块体中 Ti_3AlC_2 的纯度得到提升 (> 99 wt%), 相对密度也随之增加, 但显微硬度下降。

(3) 热压烧结法: 热压烧结法是将粉末预压成型后, 在一定温度范围内加压加热烧结制取材料的

方法。热压烧结法制备的试样纯度和致密度较高, 是目前最常用的一种制备方法。

Barsoum 等^[18]人以摩尔比 Ti: C: SiC = 3: 2: 1 的混合粉末为原料, 将其在 180 MPa 的压力下冷压成型, 然后在 1600°C、40 MPa 压力下热压 4 h, 制备出致密的块体材料。

赵卓玲等^[19]以 TiC、Ti、Al 为原料, 按原子比 TiC: Ti: Al = 2: 1: 1 配料, 采用热压烧结工艺成功制备出了高纯 Ti₃AlC₂ 材料。原料中添加 TiC 可以有效避免单质 Ti 和 C 粉在合成 TiC 时产生的强烈放热反应, 降低了反应温度, 产物中 TiC 的含量极少, 层片状的 Ti₃AlC₂ 发育良好, 晶粒细小, 分布均匀。

(4) 热等静压法: 热等静压法 (Hot-Isotactic Pressing, HIP) 是在高温和均衡压力下, 采用过渡塑性相工艺, 促进反应物的紧密接触, 而使反应充分发生的一种烧结方法, 此方法多适应于难以合成的陶瓷或陶瓷基复合材料的制备。

Sun 等^[14]和 Gao 等^[20]分别用 Ti、Si、C 粉末和 Ti、β-SiC、石墨粉末通过该方法制备 Ti₃SiC₂, 制品中 Ti₃SiC₂ 含量明显高于用其他方法在相同温度下烧成的试样。

与一般的热压法制备的 Ti₃SiC₂ 材料性能相比, 热等静压烧结的陶瓷致密度好, 机械性能优异, 且各向同性。热等静压烧结制备的产品保形性好、致密度高、均匀性好、性能优异, 同时该技术具有生产周期短、工序少、能耗低、材料损耗小等特点。

(5) 放电等离子体烧结法: 放电等离子体烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS) 的基本原理是在电能的作用下, 通过粉末颗粒之间瞬间放电产生的高温进行材料烧结。放电等离子体烧结可以用于制备金属、合金、陶瓷材料等, 在试样的烧结制备过程中, 脉冲能、放电脉冲压力将会产生瞬时的高温场, 它主要利用粉料放出的热量加快升温烧结速度, 以此制备所需要的材料。它的主要特点是通过瞬时产生的放电等离子体使粉末颗粒均匀发热和表面活化^[21]。与传统的烧结方法相比, SPS 的主要优点表现在: (i) 反应升温速度快, 可大大缩短烧结时间和降低烧结温度, 耗能少; (ii) 制备的材料晶粒细小, 性能优异, 适用范围较广。

周卫兵等^[22]在烧结温度为 1250°C ~ 1300°C、压力为 30 MPa 的条件下, 以 Ti 粉、TiC 粉、Si 粉为原料, Al 粉为烧结助剂, 成功制备了高纯高致密的 Ti₃SiC₂ 陶瓷块体材料, 对掺杂少量 Al 的 Ti₃SiC₂ 陶瓷材料进行了系统的研究, 得到以下结论: (i) 试样中 Ti₃SiC₂ 的质量分数得到了提高; (b) Ti₃SiC₂ 晶体的生长速率增加了^[22]。

郭俊明等^[23]用放电等离子体烧结技术研究了 SHS 的 Ti₃AlC₂ 粉体的烧结过程, 在烧结温度 1450°C、压力 20 MPa 下真空烧结 5 min 可获得相对密度达 98.4% 的致密烧结体, HV 可达 3.8 GPa; 烧结温度提高到 1500°C 则可获得完全致密的烧结体, HV 可达 4.2 GPa。烧结体的维氏硬度随烧结温度 (1300°C ~ 1500°C) 的升高而增大。SEM 分析表明, SPS 技术烧结制备的 Ti₃AlC₂ 陶瓷, 片层大小随烧结温度的升高而增大。

Wang^[24]以 Ti₃AlC₂ 粉体为原料, 采用 SPS 工艺制备了 Ti₃AlC₂ 致密块体。研究发现, 烧结温度为 1300°C ~ 1400°C、保温 3 min、压力 20 MPa 时, 所得到的块体陶瓷晶粒更细, 机械性能更好。烧结温度为 1350°C 时, Ti₃AlC₂ 试样的硬度可达 3.84 GPa ± 0.06 GPa, 抗弯强度可达 746.8 MPa ± 6 MPa。

(6) 熔盐法: 熔盐法作为一种新兴的合成工艺, 在合成陶瓷粉体方面有着广泛的应用。其主要原理是通过熔盐介质在较低温度下形成熔融的液相, 为反应物提供一个液相环境, 加快反应物粒子的传质和扩散进程, 使反应物粒子之间的接触面积增大; 另一方面, 液相环境有利于晶体的生长, 使产物具有良好的显微形貌, 在反应过程中熔融盐贯穿于生成的颗粒之间, 可以阻止颗粒之间相互团聚。

郭学等^[25]以 NaCl 为熔盐介质, 利用熔盐法在真空条件下合成了 Ti₃SiC₂ 粉体, 研究了煅烧温度

和原料中的 Si 含量对合成 Ti_3SiC_2 粉体的成分及形貌的影响。研究发现, 使用熔盐法可以在相对较低的温度下合成 Ti_3SiC_2 粉体, 当 Ti: Si: C 摩尔配比为 3: 1.3: 2 时, 在 1200°C 保温 2 h 可以获得质量分数为 97% 的 Ti_3SiC_2 粉体, 且所获得粉体形貌较为均匀, 无明显团聚现象。

(7) 固液反应法: Zhou 等人^[26]以摩尔比 Ti: Si: C = 0.42: 0.23: 0.35 的混合粉末为原料, 利用固液反应法在 1550°C 、流动的 Ar 气氛中制备出纯度为 93 wt% 的 Ti_3SiC_2 块体材料。之后他们又发现, 若用少量 Al 取代 Si 元素, 则可有效去除所制备材料中的 TiC 杂质相, 从而可以制备出高纯度的 $\text{Ti}_3\text{Si}(\text{Al})\text{C}_2$ 块体材料^[27]。

李良等^[28]用 TiH_2 粉取代钛粉在常压下氩气保护气氛下, 按照 TiH_2 : Al: TiC = 1: 1.1: 2 的比例配料于 1450°C 保温 120 min 合成了纯度为 95 wt% 的 Ti_3AlC_2 。进一步的分析指出: 通过引入 Si 或 Sn 为矿化剂, 可明显增加合成 Ti_3AlC_2 的纯度。

(8) 微波反应快速合成法: 梁宝岩等^[29]以 Ti、Al 和石墨粉体为原料, 采用微波热处理技术, 反应合成了钛铝碳材料 (Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC), 研究了原料配比和添加过量 Al 对反应合成钛铝碳的影响。结果表明, 通过微波处理 Ti/Al/C 坯体, 升温速率为 $200^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至 680°C 会诱发热爆反应。当原料配比为 Ti: Al: C = 3: 1: 2 时, 合成产物的主相为 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 和 TiC, 以及少量的 Al_3Ti ; 原料配比为 Ti: Al: C = 2: 1: 1 时反应生成的主相则为 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC , 还有少量 TiC、 Ti_3AlC 和 Al_3Ti 。在以上两种原料中适当添加过量的 Al 均可以显著地促进 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 的合成, 显著减少产物中的 TiC 和其它钛铝化合物相。在原料中多添加 0.2 mol% 和 0.3 mol% Al 时, 产物基本上由 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 组成。

(9) 无压烧结合成: 卜蕾等^[30]以 TiC、Al、Ti 和 Sn 为原料, 按照 2: 1: 1: 0.1 的比例混合, 氢气气氛下无压合成, 合成温度为 1500°C , 保温 30 min, 所得到的 Ti_3AlC_2 纯度能达到 97% 以上。研究发现: (i) 以 Sn 作为添加剂, 经无压合成后得到的 Ti_3AlC_2 的纯度高于相同比例未添加 Sn 的原料, 证明 Sn 促进了反应的进行, 抑制了 TiC 杂质相的形成; (ii) 用 TiC 取代 C 为原料, 所得到的产物中杂质相对较少, Ti_3AlC_2 的纯度较高。

Lu 等^[31]以 Ti、Al、C 为原料 (配比 3: 1.1: 1.88), 以 Al_4C_3 为填料, 在 1450°C 的条件下无压烧结 150 h, 得到了相对密度达到 96.2% 的 Ti_3AlC_2 。

(10) 激光熔融合成: Chen 等^[32]以 Ti 粉、Al 粉、TiC 粉为原料 (摩尔比为 1: 1.2: 2), 采用激光熔融法 (激光功率为 5 kW) 合成了 Ti_3AlC_2 块体。由于在合成过程中, 溶质的迁移主要依靠激光熔化得到的熔池中混合物间的对流, 因此这一合成过程远快于传统烧结工艺中的固相扩散。 Ti_2AlC 和 TiC 是该工艺的主要杂质成分。随着熔化时间的延长, 合成的 Ti_3AlC_2 可能会部分分解成 Ti_2AlC 和 TiC。

2.2 薄膜材料的制备

(1) 化学气相沉积 (Chemical Vapour Deposition, CVD) 法: 化学气相沉积法相对于其它制备方法而言具有明显的优点: 沉积温度相对较低、可有效控制涂层的化学成分、制备的单一或复合涂层均匀致密、可在复杂形状的基体及颗粒材料上沉积等。

杨钢宜等^[33]采用 TiCl_4 - CH_3SiCl_3 - H_2 -Ar 反应体系, 低压化学气相共沉积制备了 Ti-Si-C 三元体系涂层。当沉积温度为 1200°C ~ 1250°C 时, 所制得的涂层分为两层, 内层过渡层为柱状晶结构, 主要成分为 TiC; 外层为 TiC 相与 Ti_3SiC_2 相复合的板条错堆状结构。此工艺制备的 Ti_3SiC_2 薄膜涂层具有独特的层状结构, 可缓解热应力的作用, 并兼有高温下塑性好、断裂韧性和热导率高等优点, 具有良好的抗热震性能, 将其作为中间层或中间相可提高复合涂层和复合材料的抗热震与抗氧化性

能。

(2) 磁控溅射工艺: Palmquist 等^[34]采用 Ti_3SiC_2 化合物靶材和单质 Ti、Si 和 C60 (C 源) 靶材 j 分别进行磁控溅射, 在 900°C 时得到了单晶 Ti_3SiC_2 薄膜。Eklund 等^[35]认为以多晶 Ti_3SiC_2 块体为基体, 利用磁控溅射能够得到 Ti_3SiC_2 薄膜。当 Si 含量较低时产物以 TiC 为主, Ti_3SiC_2 相较少; 当 Si 含量较高时, 薄膜的组成主要为 Ti_3SiC_2 和 Ti_4SiC_3 ; 但过量的 Si 会限制 Ti_3SiC_2 相的生长。

2.3 多孔材料的制备

(1) 蜂窝 MAX 相陶瓷的制备: Fang 等^[36]用 Ti_3AlC_2 粉末为主要原料, 通过挤出成型制备了 Ti_3AlC_2 蜂窝过滤载体 (图 4), 测量了其抗压强度: 平行于挤出方向的抗压强度为 $133 \text{ MPa} \pm 11 \text{ MPa}$, 垂直于挤出方向的为 $59 \text{ MPa} \pm 9 \text{ MPa}$ 。这一蜂窝过滤载体同时具有良好的导电性能, 且膨胀系数与作为催化剂涂层的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相近, 因此在汽车尾气过滤方面具有良好的应用前景。

为降低制造成本, Fang 等^[37]采用 Ti、Al、C 粉末以及部分添加剂, 通过挤出成型制备了 Ti_2AlC 蜂窝过滤器。坯体在烧结过程中需要在 650°C 保温 2 h 以释放粉料合成过程中产生的潜热, 防止制品开裂, 然后逐步升温至 1400°C 并保温 2 h 得到 Ti_2AlC 蜂窝过滤载体。

(2) 泡沫 MAX 相陶瓷的制备: Bowen 等^[38]采用泡沫复制法, 以网格状聚氨酯泡沫为造孔剂, 制备了 Ti_2AlC 泡沫陶瓷材料。研究表明: 材料的强度与泡沫排出时产生的缺陷有关。采用在烧结前进行二次挂浆和烧结后二次挂浆两种方案以减少缺陷, 实验对这两种工艺的优缺点进行了分析。通过调整工艺, Ti_2AlC 泡沫陶瓷的抗压强度在 $0.2 \text{ MPa} \sim 6.3 \text{ MPa}$ 范围内可调。

(3) 微孔 MAX 相陶瓷的制备: Velasco 等^[39]采用糖作为造孔剂, 制备工艺为将 Ti_2AlC 与糖混合均匀后采用冷等静压的方式成型, 然后将坯体在 60°C 水中浸泡 12 h 以去除糖, 进而烧结得到微孔 Ti_2AlC 陶瓷。通过调节糖的粒度和加入量, 成功制备了气孔率在 $23 \text{ vol}\% \sim 76 \text{ vol}\%$ 之间可调的微孔

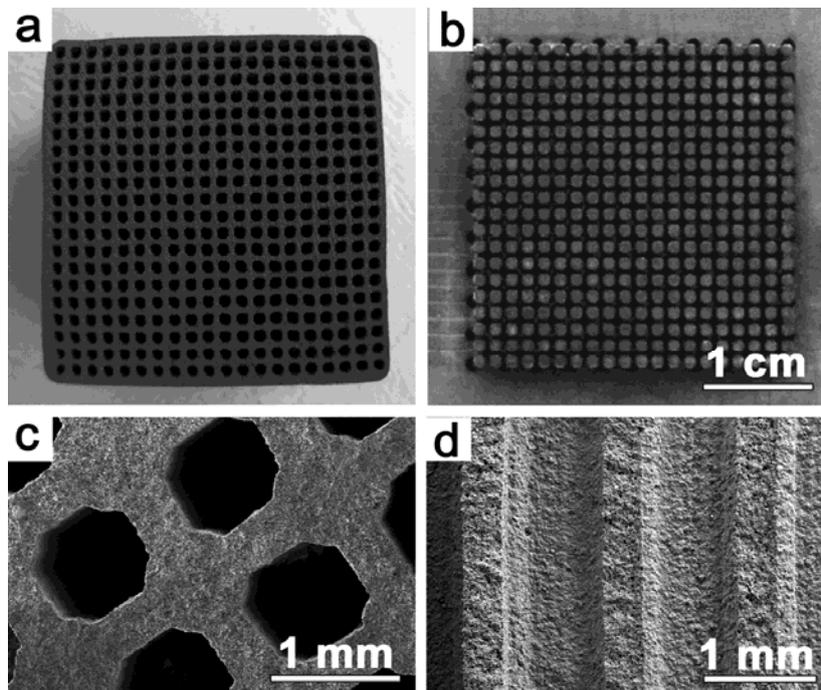


图 4 (a) Ti_3AlC_2 蜂窝过滤载体; (b) 挤出成型模具; (c) SEM 俯视图; (d) SEM 剖面图
Figure 4 (a) Optical photographs of extruded Ti_3AlC_2 honeycomb; (b) honeycomb die; (c) top view and (d) cross section of Ti_3AlC_2 honeycomb monolith

Ti₃AlC₂ 陶瓷。

2.4 三元层状陶瓷的致密化及强化处理

(1) 热处理致密化: 姚磊等^[40]对 Ti₃AlC₂ 块体材料在 1050°C ~ 1450°C 之间进行真空热处理, 分析了该材料在热处理前后的物相组成和显微组织形貌。结果表明: 经 1050°C 热处理后出现了新相 Al₃Ti; 到 1250°C 时, 该相消失。在 1050°C ~ 1250°C 这一温度范围内, Ti₃AlC₂ 含量随温度升高而逐渐增加, TiC_x 含量逐渐减少; 经 1250°C 热处理之后, Ti₃AlC₂ 含量增加到 94.2%, 比热处理之前增加了 6.6%; 晶体发育比热处理之前更完全, 晶粒尺寸增长约一倍, 点阵常数最接近理论值; TiC_x 含量最少且晶粒被细化; 材料致密性得以增加, 密度达到 4.01 g/cm³, 为理论密度的 94.3%, 与热处理前相比增加了 6.4%。

(2) 涂层强化: Ti₃AlC₂ 材料具有许多优点, 但硬度较低和耐酸碱性能较差这两方面的不足限制了其作为结构和功能材料使用的范围。

梁宝岩等^[41]通过在 Ti₃AlC₂ 粉体上放置涂覆了 BN 粉体的石墨片, 然后通过放电等离子烧结在 Ti₃AlC₂ 块体表面形成了致密的 AlN 涂层。实验发现, 在 30 MPa 压力下, 在 1300°C 保温 15 min 可得到组织细小、致密的 Ti₃AlC₂ 块体材料; 层片状的 Ti₃AlC₂ 晶粒长约 10 μm ~ 20 μm。在烧结过程中, 样品表面的 Ti₃AlC₂ 晶粒会发生分解生成 TiC 与 Al; 然后, Al 与 BN 反应形成致密的 AlN 涂层, 厚度约为 10 μm。AlN 具有高强度、高硬度、耐磨损、耐酸碱和耐高温的特点, 并且它的热膨胀系数与 Ti₃AlC₂ 相近, 因此在 Ti₃AlC₂ 表面形成 AlN 涂层有助于改善 Ti₃AlC₂ 材料的力学性能。

Ti₃SiC₂ 在 1000°C 下有较好的抗氧化性能, 但 1100°C 以上抗氧化性能变差, 原因是在高温氧化环境中形成了 TiO₂ 外层和 TiO₂ 与 SiO₂ 混合内层的双层结构氧化膜。刘光明等^[42]采用固体粉末包埋法在 Ti₃SiC₂ 表面上渗硅, 在 Ti₃SiC₂ 表面获得了厚度约为 50 μm 的均匀渗硅层, 分析表明其主要成分为 TiSi₂ 和 SiC。渗硅涂层在空气中 1100°C 和 1200°C 恒温氧化后, 氧化膜没有明显的分层, 氧化产物由 SiO₂ 和 TiO₂ 的混合物组成。涂层氧化速率比 Ti₃SiC₂ 降低了 2 ~ 3 个数量级, 表明涂层具有极优异的抗高温氧化性能, 适于作防护涂层。

(3) 第二相强化和固溶强化: 第二相强化和固溶强化是常用的两种强化手段。通过引入 TiB₂、Al₂O₃、ZrC、TiC 及其它稀土氧化物, 能够明显改善 Ti₃AlC₂ 的性能; 通过引入合金元素, 对 M_{n+1}AX_n 化合物的 M 位置、A 位置和 X 位置进行置换, 形成新型 (Ti, M)₃AlC₂、Ti₃(Al_xM_{1-x})C₂ 和 Ti₃Al(C_{0.5}N_{0.5})₂ 固溶体, 亦可改善 Ti₃AlC₂ 的性能^[43]。

2.5 三元层状陶瓷复合材料制备技术

(1) Ti₃AlC₂/Al 基复合材料: 刘可心^[44]将 Ti₃AlC₂ 作为增强相添加到金属 Al 中, 采用放电等离子烧结技术制备出 Ti₃AlC₂/Al 复合材料, 研究了烧结温度对复合材料的相对密度、硬度和摩擦系数的影响。研究发现: 随着烧结温度的升高, 复合材料的相对密度和硬度也随之增加。当烧结温度为 550°C 时, 复合材料的相对密度和硬度分别为 97% 和 180 HV。复合材料的摩擦系数随烧结温度升高而逐渐变小, 当烧结温度为 500°C, 摩擦系数达到最低值, 约为 0.1869; 烧结温度继续升高, 摩擦系数反而变大。

(2) Ti₃AlC₂/Fe 基复合材料: 陈秀娟等^[45]以 Ti₃AlC₂ 粉和还原铁粉为原料, 在 30 MPa、1300°C 下保温 30 min 热压制得 Ti₃AlC₂/Fe 复合材料, 并研究了其组成及相关力学特性。研究表明: Ti₃AlC₂/Fe 复合材料具有致密度高、组织均匀、增强相颗粒尺寸细小且分布较均匀等优点。经过热压烧结, Ti₃AlC₂ 会分解生成 TiC_x。TiC_x 的增强作用使得 Fe 基复合材料具有高的抗弯强度, 在 Ti₃AlC₂ 含量

为 20 vol% 时, 复合材料抗弯强度达到最高值 (1091 MPa), 并保持了良好的延展性。复合材料在 800°C 热震之后, 除 Ti_3AlC_2 含量为 30 vol% 的试样外, 其他试样强度基本不变或略有升高, 并且热震前后材料的断裂方式基本不变, 表现出良好的抗热震特性。

(3) $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Cu}$ 基复合材料: 张毅等^[46]用高能球磨和热压的方法成功制备了 Ti_3SiC_2 弥散强化 Cu 基复合材料。 Ti_3SiC_2 的加入显著提高了材料的机械性能。在同样的制备工艺下, 添加 4 vol% Ti_3SiC_2 颗粒的 Cu 基复合材料屈服强度和维氏硬度分别约是纯 Cu 的 2 倍。分析认为 Ti_3SiC_2 对于 Cu 是一种有效的陶瓷增强相, 对 Cu 的强化是由于其晶粒细化和对位错塞积引起的。

Tungwai 等^[47]则研究了热压烧结、放电等离子烧结和粉末冶金法制备的 $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 和 Ti_3SiC_2 在不同温度下的稳定性。结果表明 $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 在 800°C 以上不稳定, 容易分解形成 TiC 等碳化物和 TiSi_2 。如果不考虑润滑性能, Cu 和 Ti_3SiC_2 的反应温度最好提高到 900°C, 因为经过此温度处理后, $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 的密度和机械性能明显改善, 而导电性能却不受影响。

(4) $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Cu}$ 基复合材料: 黄振莺等^[48]以 Ti_3AlC_2 和 Cu 作为原料通过原位热压制备了 $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 复合材料, 研究了 Ti_3AlC_2 含量对复合材料的显微组织、生成相等性能的影响。实验发现, 在高温下, 经过了 Ti_3AlC_2 层状结构解离、Al 原子脱离、Cu 原子进入、 Ti_3C_2 层聚集等一系列过程之后, 最终形成了 Ti_3C_2 和 $\text{Cu}(\text{Al})$ 层牢固结合的交替叠层结构以及 $\text{Cu}(\text{Al})$ 相构成的空间网络结构, 这也是 $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 复合材料具有高于 1000 MPa 的高强度及良好的断裂韧性的原因。Cu 和 50 vol%、60 vol%、70 vol%、80 vol% 的 Ti_3AlC_2 结构互相环绕, 形成了一些特殊断口形貌。随 Ti_3AlC_2 体积含量增加, 复合材料的弯曲强度基本呈现为增大趋势。此外, 随着 Ti_3AlC_2 的体积含量的变化, $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 复合材料的相组成也是变化的: 当 Ti_3AlC_2 的体积分数小于 63.47% 时, 复合材料基本上由 Ti_3C 相和 $\text{Cu}(\text{Al})$ 相构成; 而 Ti_3AlC_2 的体积分数大于 63.47% 时, 有 Cu_9Al_4 生成, 此时材料的硬度和电阻率增大, 强度和断裂韧性减小。

(5) $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Ni}$ 基复合材料: Zhang 等^[49]以 Ti_3AlC_2 和 Ni 粉为原料, 通过原位热压工艺制备了 $\text{TiC}-\text{Ni}_2\text{AlTi}$ 复合材料。该材料具有优良的耐磨性和抗弯强度, 并具有适中的断裂韧性和硬度。该材料的抗弯强度在 500°C 之前随温度的升高略有降低, 但在 500°C ~ 800°C 范围内随温度的升高而增

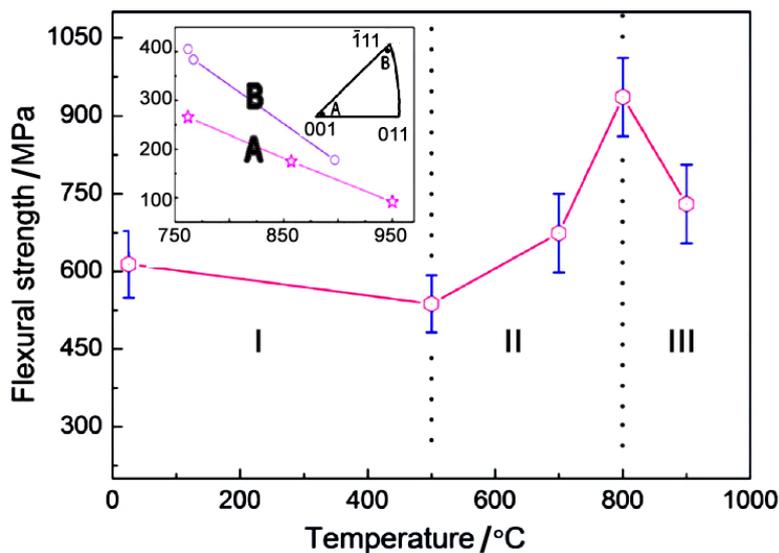


图 5 $\text{TiC}-\text{Ni}_2\text{AlTi}$ 抗弯强度随温度变化曲线

Figure 5 Temperature dependence of the flexural strength of $\text{TiC}-\text{Ni}_2\text{AlTi}$, showing three distinct regions. The inset shows the dependence of the yield strength of Ni_2AlTi single crystal on temperature

大, 并在 800°C 时达到最大值 936 MPa, 见图 5。

3 性能研究

3.1 高温氧化

Wang 等^[50-54]系统研究了 Ti_2AlC 和 Ti_3AlC_2 在 500°C ~ 1400°C 范围内的氧化行为。在高温状态下, 材料中的 Al 发生选择性氧化, 在材料表面形成连续的 Al_2O_3 保护膜, 从而使得材料具有优良的高温抗氧化性能。在 600°C, 由于氧化生成锐钛矿型 TiO_2 , 造成 Al_2O_3 氧化膜、 TiO_2 氧化膜中产生微裂纹, 从而导致了反常氧化现象, 这种反常氧化可通过进行高温预氧化的方法解决。 Ti_3AlC_2 在 1250°C 等温氧化 2 h 然后 1150°C 等温氧化 6 h 之后的截面形貌分别如图 6 所示。

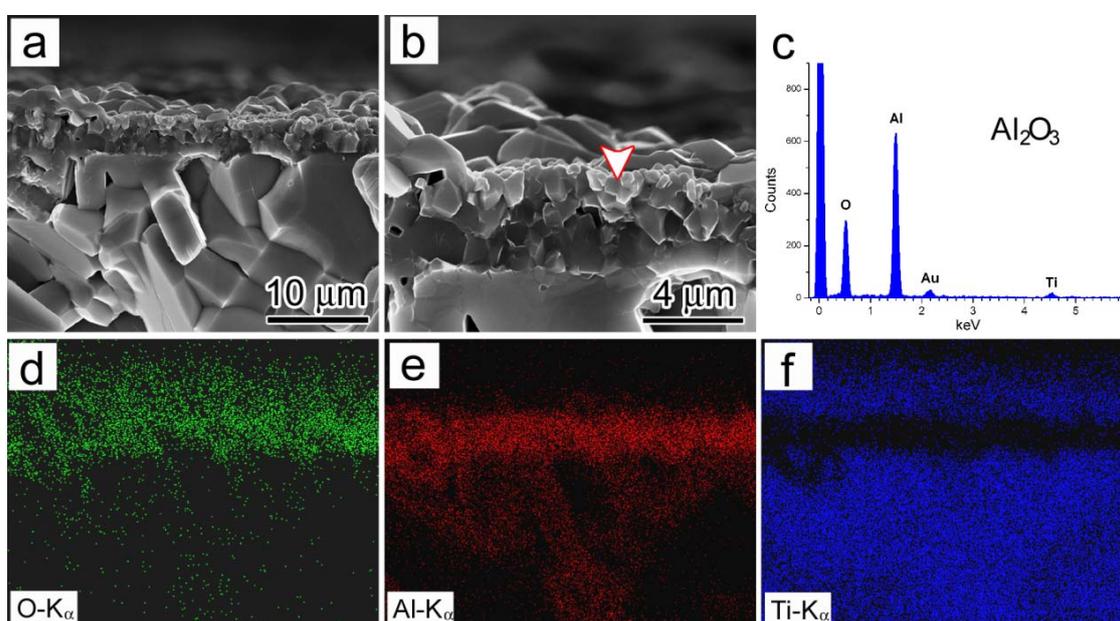


图 6 Ti_3AlC_2 在 1250°C 等温氧化 2 h 紧接着在 1150°C 等温氧化 6 h 之后截面的 SEM 和 EDS 分析:
(a,b) 截面 SEM 形貌; (c) b 中标记的外侧细晶的 EDS 光谱分析; (d,e,f) O、Al、Ti 分析图

Figure 6 SEM/EDS analysis of Ti_3AlC_2 after isothermal oxidation at 1250°C for 2h followed by subsequent isothermal oxidation at 1150°C for 6h: (a,b) cross-sectional SEM images; (c) EDS spectrum of the outward small grains as marked in (b); (d,e,f) maps of O, Al and Ti

赵卓玲等^[19]研究了 Ti_3AlC_2 在 1000°C 空气中的氧化行为, 结果分析, Ti_3AlC_2 在 1000°C 空气中氧化 30 h 后, 动力学曲线服从抛物线规律。氧化层厚度约为 350 μm, 由多层组成, 从外到内依次为 TiO_2 的富集层、 TiO_2 和 Al_2O_3 的富集层、 TiO_2 和 Al_2O_3 以及少量孔洞层、 Al_2O_3 富集层。整个氧化过程主要由 Al^{3+} 和 Ti^{4+} 的向外扩散和 O^{2-} 的向内扩散组成。

周媛等^[55]采用 X 射线衍射仪和扫描电镜对 Ti_3AlC_2 在 1000°C 时形成的表面氧化膜循环氧化及氧化膜中残余应力进行了研究。XRD 结果表明 Ti_3AlC_2 表面的氧化物由锐钛矿型的 TiO_2 和 $\alpha-Al_2O_3$ 组成。表面形貌研究发现表面氧化膜平坦、致密、无微裂纹, 金红石型 TiO_2 非连续分布在氧化膜表面, 而 $\alpha-Al_2O_3$ 则是连续分布在氧化膜的内层。随着循环氧化次数的增加, 氧化膜颗粒不断长大。在经历 5、20 和 40 次循环氧化后, 表面氧化膜内的应力分别为 -0.82 GPa、-0.65 GPa 和 -0.49 GPa。

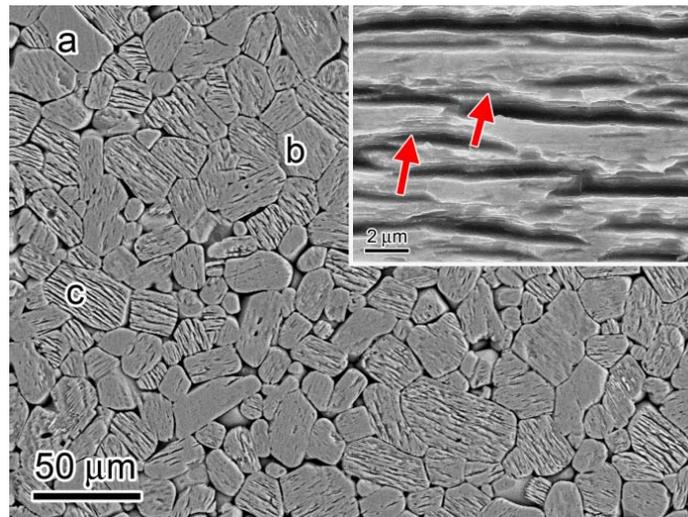


图 7 Ti_2AlC 块体在 200°C 浓盐酸中保温 1.5 h 后的 SEM 照片

Figure 7 SEM images of bulk Ti_2AlC after hydrothermal treatment in HCl solution at 200°C for 1.5 h

3.2 腐蚀性能

刘光明等^[56]研究了 Ti_3SiC_2 三元层状陶瓷材料在 90°C 和 100°C 下由 Na_2SO_4 盐膜引起的热腐蚀行为, 用 XRD 及 SEM 分析了腐蚀产物膜的成分、结构和形貌等。实验表明, 腐蚀膜由 TiO_2 和 SiO_2 混合组成, 在结构上明显分成两层, 外层晶粒粗大且多孔, 内层晶粒细小且致密。 Ti_3SiC_2 与熔融盐接触时遭受较严重的腐蚀。

李凌等^[57]研究了三元层状化合物 Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 在熔融 LiF-NaF-KF 盐中的腐蚀行为, 认为腐蚀主要表现为 A 元素 (Si 和 Al) 的溶解, 继而得到 TiC_x 的腐蚀产物。 Ti_3SiC_2 表现出比 Ti_3AlC_2 更好的抗熔盐腐蚀能力, Ti_3AlC_2 中的 A 元素 Al 几乎全部溶解, 而 Ti_3SiC_2 中 A 元素 Si 溶解只发生在表层及浅表层。

Xie^[58] 等研究了 MAX 相在热浓 HCl 中的腐蚀现象, 认为 MAX 相腐蚀反应的程度由 A 元素 (Al 或 Si 等) 与 HCl 的反应性决定, A 元素为 Al 的 MAX 相腐蚀严重, 而 A 元素为 Si 的 MAX 相耐酸腐蚀性良好。此外, 耐 HCl 腐蚀性能还与 MX 层的厚度有关: MX 层越厚, 材料的耐腐蚀性越好。耐浓 HCl 腐蚀性排序为: $\text{TiC} > \text{Ti}_3\text{AlC}_2 > \text{Ti}_2\text{AlC}$ 。

图 7 所示为 Ti_2AlC 块体材料在 200°C 浓盐酸中保温 1.5 h 后的 SEM 照片。

3.3 摩擦性能

黄振莺等^[59]研究了三元层状化合物钛硅碳 (Ti_3SiC_2) 和钛铝碳 (Ti_3AlC_2) 材料的载流磨损特性, 探讨了在大电流、热应力和摩擦力交互和耦合作用下 Ti_3SiC_2 系材料的支配性磨损机理。试验在盘-块式大功率载流高速摩擦试验机上进行, 用 A3 钢盘作为对磨体; 滑动速度为 20 m/s , 法向压强为 $0.4 \text{ MPa} \sim 0.8 \text{ MPa}$ 。结果表明, 在适当的速度和载荷条件下, Ti_3SiC_2 系材料表现出良好的载流摩擦学特性, 但载流条件下的磨损率都比非载流条件下的大, 且随电流强度的增大而增大。通过 SEM/EDS 观察、发现载流条件下的 Ti_3SiC_2 系材料的磨损主要是由微电弧烧蚀与机械摩擦的交互作用及热力耦合作用两部分共同影响。微电弧烧蚀作用引起 Ti_3SiC_2 系材料表层氧化、熔融和分解以及亚表层裂纹, 因而耐磨性发生改变。通电条件下的电热效应和摩擦热的耦合作用也对 Ti_3SiC_2 系材料

的耐磨性产生影响。力-电-热的交互和耦合作用哪部分占主导机制取决于 Ti_3AlC_2 系材料的物理参数及载荷、速度等外部条件因素。

朱元元等^[60]研究了温度、滑动速度、载荷、对偶种类和显微结构等因素对 MAX 相材料摩擦磨损性能的影响,综述了 MAX 相材料在摩擦学方面的研究进展。他们指出,MAX 相材料在低温、低速和低载荷下主要表现为晶粒的断裂与拔出和磨粒磨损等,而在高温、高速和高载荷下,则容易在材料的摩擦界面间形成摩擦氧化薄膜,后者对材料起到保护作用,提高了材料的摩擦磨损性能。

钱莹等^[61]利用销盘式摩擦磨损试验机研究了不同滑动速度下 Ti_3AlC_2 的摩擦磨损性能。结合 XRD 分析、SEM 观察和 EDS 能谱分析,讨论了 Ti_3AlC_2 在不同条件下的摩擦磨损机理。结果表明:载荷分别为 30 N、50 N 和 70 N 时,随着滑动速度的增大, Ti_3AlC_2 的摩擦系数和磨损率均呈现降低趋势。在载荷为 70 N、滑动速度为 4.8 m/s 时,摩擦系数和磨损率分别为 0.24 和 $2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。材料磨损以磨损表面磨粒磨损和氧化膜的轻微划痕磨损为主。

Wang 等^[62]分别研究了 Ti_3AlC_2 与 316L 不锈钢、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、SiC 等在去离子水和人造海水中的摩擦性能。通过研究,他们得出了以下结论:(i) 当摩擦面为 316L 不锈钢、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 时,无论在去离子水还是人造海水中, Ti_3AlC_2 的摩擦性能都很差;(ii) 当摩擦面为 SiC 时,在去离子水和人造海水中,摩擦界面上会形成一层柔滑的润滑层,其主要组成为 TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_x 。这一润滑层的出现使得 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{SiC}$ 界面在去离子水中和人造海水中均表现出优良的润滑性能。

3.4 高温自愈合性能

高温自愈合性能研究主要针对 Ti-Al-C 体系三元层状陶瓷。Song 等^[63]在块状 Ti_3AlC_2 表面制备了尺寸约为 7 mm 长、5 μm 宽的裂纹,经过在空气中 1100°C 氧化 2 h 后,发现裂纹完全愈合(图 8)。裂纹处的主要填充物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,此外还包含有一些金红石型 TiO_2 (图 9)。在裂纹愈合区域测得的抗压模量及硬度均略高于 Ti_3AlC_2 基体值。

3.5 抗辐照性能

陈辰等^[64]研究了 Ti_3AlC_2 块体材料在 700°C ~ 1000°C 氢气气氛中的热稳定性。研究发现, Ti_3AlC_2 在 700°C ~ 1000°C 氢气气氛中具有较好的稳定性,没有发生分解反应,样品尺寸没有发生宏观可探测到的变化。同时, Ti_3AlC_2 在 700°C ~ 1000°C 氢气气氛中具有较好的耐氢性能,在微量氧存在的情况下,样品表面除了发生轻微氧化生成 Al_2O_3 和 TiO_2 以外,没有生成氢化物,也没有孔洞或微裂纹产生。陈辰等认为该结论将有益于 Ti_3AlC_2 作为结构材料应用于先进核能系统中。

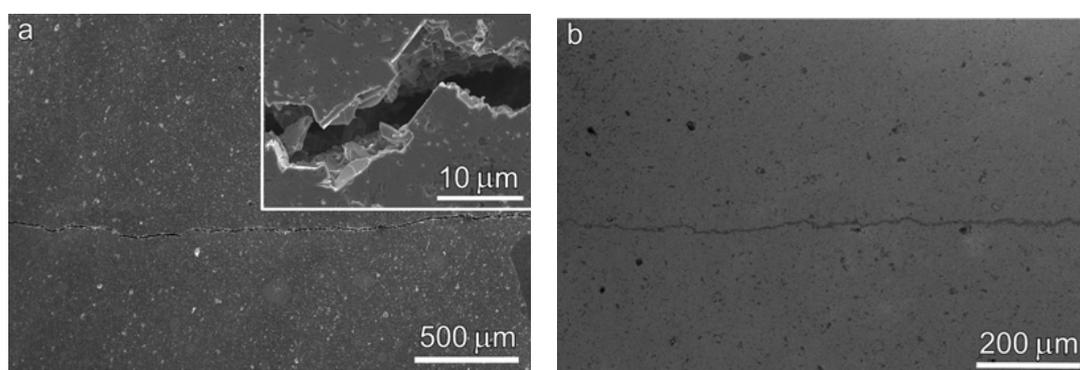


图 8 (a) 预制有 7 mm 长、5 μm 宽裂纹的 Ti_3AlC_2 试样; (b) 高温自愈合后的试样
Figure 8 (a) A crack with a length of 7 mm and an average width of 5 μm introduced into the Ti_3AlC_2 sample;
(b) A healed crack

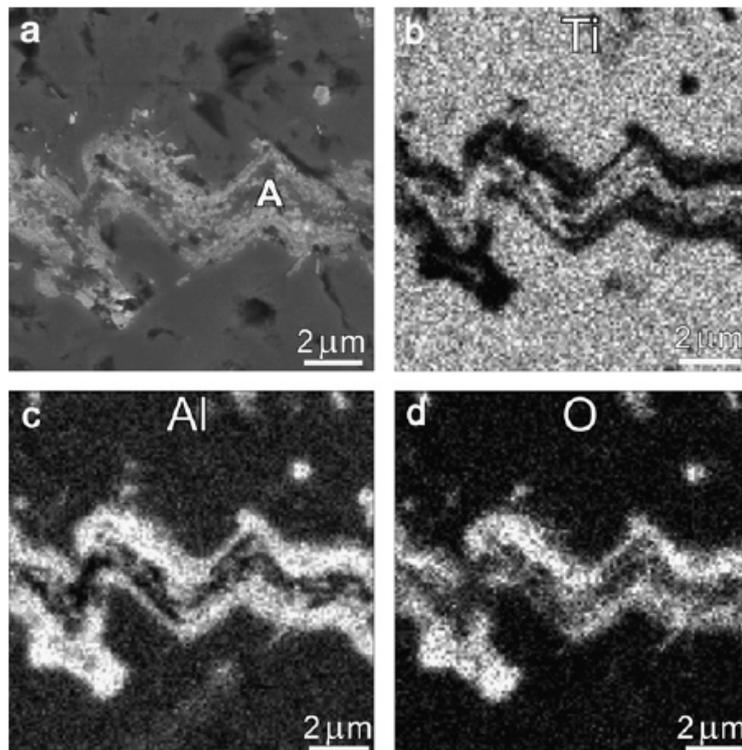


图 9 愈合后的 Ti_3AlC_2 试样截面: (a) 截面 SEM; (b) Ti 元素分布; (c) Al 元素分布; (d) O 元素分布
Figure 9 Cross-section of healed Ti_3AlC_2 sample: (a) SEM image; (b) Ti map; (c) Al map; (d) O map

宋鹏^[65]研究了 Ti_3AlC_2 材料中的氦效应问题, 认为室温辐照下, Ti_3AlC_2 材料中 He 气泡都没有明显长大, 其平均直径不超过 5 nm, 即使在最大氦原子浓度处 (6.53×10^5 appm), He 气泡的相连也并没有导致辐照区大尺寸裂纹的出现。

Patel 等^[66]研究了高辐照温度下高浓度 He 辐照对 Ti_3AlC_2 的影响, 在 500°C 时, 经过 He 辐照, Ti_3AlC_2 的结构保持完整, He 气泡的直径小于 1 nm。

4 应用前景

三元层状陶瓷的特点使得其在航空航天、核能、汽车、船舶、机电、仪表、冶金、化工等领域具有良好的应用前景。

(1) 高温结构材料: 三元层状陶瓷可用于制作轴承、涡轮叶片和锭子等, 还可用于高温发动机, 提高发动机的使用温度和工作性能。

对于航空发动机这一技术领域, 高温零部件的加工制造大多是以高温合金应用为基础, 新型高温结构陶瓷的引入取决于它与高温合金之间的结合^[67]。刘甲坤等^[68]研究了 DD3 高温合金与 Ti_3AlC_2 陶瓷的真空钎焊, 通过对比试验优选出了合适钎料, 并进行了后续钎焊试验。在钎焊温度 800°C ~ 900°C、保温时间为 10 min 的条件下, 采用 Ag-Cu-Ti 钎料实现了 DD3 镍基高温合金与 Ti_3AlC_2 陶瓷的真空钎焊连接。

(2) 核电站热交换器材料: 基于其优良的热学、力学性能和抗辐照性能, 三元层状陶瓷被视为第四代核能系统中核燃料包壳材料的理想材料。

(3) 耐磨耐腐蚀部件: 三元层状陶瓷可用作强酸、强碱、高温条件下工作的轴承、密封件等。如

化学反应釜用的搅拌器轴承、气氛热处理炉用的风扇轴承及特殊的机械密封件。

(4) 电极和电刷等电接触材料：三元层状陶瓷材料如 Ti_3SiC_2 具有良好的导电性能、导热性能、高强度、低摩擦系数和良好的自润滑性和高温稳定性，使其可应用为新型电刷和电极材料，如高速列车受电弓滑板。受电弓滑板是轮轨式电力牵引高速列车从接触网获取电力的关键部件，要求高强度、低电阻率、良好耐热性、对接触网线磨损小、自身损耗小、容易加工、制造成本低。典型三元层状陶瓷 Ti_3SiC_2 基复合材料基本可满足这些要求，展现了良好的应用前景，性能大大超过现用碳系滑板，可以大大减少磨损率改善电阻率等^[69]。

5 结束语

三元层状陶瓷结合了金属和陶瓷的优异性能。像金属一样，三元层状陶瓷具有良好的导电和导热性，较低的 Vickers 硬度和较高的弹性模量和剪切模量，易于机械加工，并在高温时具有可塑性；像陶瓷一样，三元层状陶瓷具有高屈服强度、高熔点、良好的抗热震性和抗氧化性能。因而可以预期三元层状陶瓷将成为重要的集结构与功能一体化的高性能陶瓷，广泛应用于机电、仪表、冶金、化工、汽车、船舶、航空航天等领域。

目前三元层状陶瓷的研究主要为各种粉料、致密块体的合成和制备工艺的研究、复合材料的制备以及高温氧化、摩擦性能研究、高温自愈合性能、抗辐照性能等研究。可以相信，随着相关研究的深入，三元层状陶瓷将取得更为突破性的进展，从而使三元层状陶瓷能够充分发挥它的应用潜力。

参考文献

- [1] 师昌绪. 材料大辞典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [2] BARSOU M W, RADOVIC M. Elastic and mechanical properties of the MAX Phases [J]. Annual Review of Materials Research, 2011, 41: 195–227.
- [3] ZHOU Y C, WANG X H, SUN Z M, et al. Electronic and structural properties of the layered ternary carbide Ti_3AlC_2 [J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11 (9): 2335–2339.
- [4] 郑丽雅, 周延春, 冯志海. MAX 相陶瓷的制备、结构、性能及发展趋势 [J]. 宇航材料工艺, 2013, 43 (6): 1–23.
- [5] 谢志鹏. 结构陶瓷[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- [6] 蔡利芳, 张永忠, 席明哲, 等. 原位合成法在材料制备中的应用及进展[J]. 金属热处理, 2005, 30 (10): 1–6.
- [7] 李建伟, 曹钦存, 刘卫红, 等. 自蔓延高温合成层状 Ti_3SiC_2 陶瓷的相形成过程[J]. 洛阳理工学院学报 (自然科学版), 2008, 18 (1): 20–22.
- [8] 严汉兵, 许剑光, 吴海江, 等. 铝对高温自蔓延合成 Ti_3SiC_2 粉体的影响[J]. 机械工程材料, 2015, 39 (1): 46–48, 57.
- [9] 姜炳春, 刘方方, 唐联耀, 等. 自蔓延高温合成高纯 Ti_3AlC_2 [J]. 兵器材料科学与工程, 2015, 38 (5): 29–32.
- [10] 封小鹏, 陈秀娟, 高恒蛟, 等. TiC 对自蔓延高温合成 Ti_3AlC_2 相的影响[J]. 粉末冶金技术, 2011, 29 (2): 98–101.
- [11] 吕振林, 张超, 谢辉, 等. 自蔓延高温合成 Ti_3AlC_2 材料及其摩擦磨损性能[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36 (3): 14–17.
- [12] 李蔚, 高濂, 洪金生, 等. 快速烧结制备纳米 Y-TZP 材料[J]. 无机材料学报, 2000, 15 (3): 269–274.
- [13] 张俊才. 三元机械合金化粉末热压制备 Ti_3SiC_2 . 黑龙江科技学院学报[J]. 2009, 19 (2): 113–116.
- [14] 程逞, 吕振林, 贾磊, 等. 一种 Ti_3AlC_2 陶瓷材料的制备方法研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2014, 37 (5): 40–43.

- [15] LIANG BY, WANG MZ, SUN JF, et al. Preparation of Ti_3AlC_2 by mechanically activated sintering with Sn aids [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, 27 (5): 927–930.
- [16] 王明智, 梁宝岩, 韩欣, 等. 机械诱发自蔓延反应合成 Ti_3AlC_2 的机理研究[J]. *燕山大学学报*, 2009, 33 (1): 1–3, 14.
- [17] 刘可心, 金松哲, 杨晨. 机械活化–放电等离子烧结制备 Ti_3AlC_2 块体材料[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44 (11): 3099–3102.
- [18] BARSOU M W, EI-RAGHY T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79: 1953–1956.
- [19] 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.
- [20] GAO NF, MIYAMOTO Y, ZHANG D. Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive HIP [J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34 (18): 4385–4392.
- [21] 肖汉宁, 高朋召. 高性能结构陶瓷及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [22] 周卫兵, 梅炳初, 朱教群. 放电等离子烧结工艺合成 Ti_3SiC_2 材料[J]. *材料科学与工程学报*, 2008, 26 (3): 353–356.
- [23] 郭俊明, 陈克新, 刘光华, 等. 放电等离子 (SPS) 快速烧结可加工陶瓷 Ti_3AlC_2 [J]. *稀有金属材料工程*, 2005, 34 (1): 132–134.
- [24] WANG W, LI C, ZHAI H, et al. Preparation of high-strength Ti_3AlC_2 by spark plasma sintering [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12 (S2): E126–E131.
- [25] 郭学, 杨世源, 高龙, 等. 熔盐法合成 Ti_3SiC_2 粉体[J]. *中国陶瓷*, 2013, 49 (3): 13–16.
- [26] ZHOU YC, SUN ZM, CHEN SQ, et al. In-situ hot pressing solid-liquid reaction synthesis of dense titanium silicon carbide bulk ceramics [J]. *Material Research Innovations*, 1998, 2 (3): 142–146.
- [27] ZHOU YC, ZHANG HB, LIU MY, et al. Preparation of TiC free Ti_3SiC_2 with improved oxidation resistance by substitution of Si with Al [J]. *Materials Research Innovations*, 2004, 8 (2): 97–102.
- [28] LI L, ZHOU AG, XU L, et al. Synthesis of high pure Ti_3AlC_2 and Ti_2AlC powders from TiH_2 powders as Ti source by tube furnace[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 2013, 28 (5): 882–887.
- [29] 梁宝岩, 王艳芝, 张旺玺, 等. 微波反应快速合成 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 材料[J]. *陶瓷学报*, 2015, 36 (5): 476–480.
- [30] 卜蕾, 林同伟, 熊宁, 等. 无压合成制备高纯度 Ti_3AlC_2 粉末材料[J]. *粉末冶金工业*, 2011, 21 (4): 33–36.
- [31] LU XP, ZHOU YC. Pressureless sintering and properties of Ti_3AlC_2 [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2010, 7 (6): 744–751.
- [32] CHEN DQ, Tian X, Wang H, et al. Rapid synthesis of bulk Ti_3AlC_2 by laser melting [J]. *Materials Letters*, 2014, 129: 98–100.
- [33] 杨钢宜, 李国栋, 熊翔, 等. 温度对 CVD 制备 Ti–Si–C 涂层中 Ti_3SiC_2 形成规律的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2014, 19 (5): 797–804.
- [34] PALMQUIST JP, JANSSON U, SEPPANEN T, et al. Magnetron sputtered epitaxial single-phase Ti_3SiC_2 thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81 (5): 835–837.
- [35] EKLUND P, MURUGAIAH A, EMMERLICH J, et al. Homoepitaxial growth of Ti–Si–C MAX-phase thin films on bulk Ti_3SiC_2 substrates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 304 (1): 264–269.
- [36] FANG XM, WANG XH, ZHANG H, et al. Electrically conductive honeycomb monolith of nanolaminated Ti_3AlC_2 : preparation and characterization [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31 (1): 125–128.
- [37] FANG XM, WANG XH, ZHANG H, et al. A cost-efficient fabrication strategy for conductive Ti_2AlC honeycomb monolith using elemental powders [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17 (9): 1344–1350.
- [38] BOWEN CR, THOMAS T. Macro-porous Ti_2AlC MAX-phase ceramics by the foam replication method [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (9): 12178–12185.

- [39] VELASCO B, GORDO E, TSIPAS SA. MAX phase Ti_2AlC foams using a leachable space-holder material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 646: 1036–1042.
- [40] 姚磊, 朱春城, 吕玲秀, 等. 热处理对 Ti_3AlC_2 陶瓷块体材料组织的影响[J]. *材料热处理学报*, 2014, 35 (9): 33–38.
- [41] 梁宝岩, 张旺玺, 王艳芝, 等. 放电等离子烧结在钛铝碳表面反应合成氮化铝涂层 [J]. *中国陶瓷*, 2016, 52 (3): 14–17.
- [42] 刘光明, 李美栓, 张亚明, 等. Ti_3SiC_2 表面渗硅涂层的抗高温氧化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12 (4): 629–633.
- [43] 艾桃桃. 第二相强化和固溶强化三元碳化物 Ti_3AlC_2 的研究[J]. *中国陶瓷*, 2013, 49 (6): 1–4, 8.
- [44] 刘可心. Ti_3AlC_2/Al 复合材料的制备及性能[J]. *兵器材料科学与工程*, 2014, 37 (6): 111–113.
- [45] 陈秀娟, 吴明亮, 张全文, 等. Ti_3AlC_2 自蔓延高温合成中组织分析[J]. *粉末冶金技术*, 2010, 28 (2): 101–104.
- [46] 张毅, 周延春. Ti_3SiC_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): 662–666.
- [47] NGAI TL, ZHANG W, LI YY. Effect of sintering temperature on the preparation of Cu- Ti_3SiC_2 metal matrix composite [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2013, 23 (1): 70–76.
- [48] 黄振莺, 翟洪祥, 李萌启, 等. Ti_3AlC_2 含量对热压制备 Cu/ Ti_3AlC_2 复合材料的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40 (1): 529–532.
- [49] ZHANG H, WANG XH, LI ZJ, et al. A novel Ni_2AlTi -containing composite with excellent wear resistance and anomalous flexural strength [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 597: 70–74.
- [50] WANG XH, ZHOU YC. Intermediate-temperature oxidation behavior of Ti_2AlC in air [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17 (11): 2974–2981.
- [51] WANG XH, ZHOU YC. Oxidation behavior of TiC containing Ti_3AlC_2 based material at 500 ~ 900°C in air [J]. *Material Research Innovations*, 2003, 7 (6): 381–390.
- [52] WANG XH, ZHOU YC. High-temperature oxidation behavior of Ti_2AlC in air [J]. *Oxidation of Metals*, 2003, 59 (3): 303–320.
- [53] WANG XH, ZHOU YC. Oxidation behavior of Ti_3AlC_2 at 1000 ~ 1400°C in air [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45 (5): 891–907.
- [54] WANG XH, ZHOU YC. Improvement of intermediate temperature oxidation resistance of Ti_3AlC_2 by pre-oxidation at high temperature [J]. *Material Research Innovations*, 2003, 7 (4): 205–211.
- [55] 周媛, 李玉祥, 钱旭坤, 等. Ti_3AlC_2 在 1000°C 的循环氧化及氧化膜中残余应力[J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31 (5): 1122–1126.
- [56] 刘光明, 李美栓, 周延春, 等. Ti_3SiC_2 900°C 与 1000°C 下的热腐蚀行为[J]. *金属学报*, 2002, 38 (4): 417–420.
- [57] 李凌, 俞国军, 周兴泰. Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 在 LiF–NaF–KF 熔盐中的腐蚀行为研究[J]. *核技术*, 2014, 37 (6): 1–6.
- [58] XIE J, WANG XH, LI AJ, et al. Corrosion behavior of selected $M_{n+1}AX_n$ phases in hot concentrated HCl solution: effect of A element and MX layer [J]. *Corrosion Science*, 2012, 60: 129–135.
- [59] 黄振莺, 翟洪祥, 刘新, 等. Ti_3SiC_2 系材料的载流磨损特性及机理[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36 (S2): 434–437.
- [60] 朱元元, 周爱国, 咎青峰, 等. 层状陶瓷材料 MAX 相的摩擦学性能研究进展[J]. *材料导报*, 2014, 28 (9): 101–105.
- [61] 钱莹, 徐微微, 张海娜, 等. 大尺寸 Ti_3AlC_2 陶瓷的制备及耐磨性研究[J]. *粉末冶金技术*, 2014, 32 (4): 267–271.
- [62] WANG S, CHENG J, ZHU SY, et al. Frictional properties of Ti_3AlC_2 ceramic against different counterparts in deionized water and artificial seawater [J]. *Ceramics International*, 2016, 42 (3): 4578–4585.
- [63] SONG GM, PEI YT, SLOOF WG, et al. Oxidation-induced crack healing in Ti_3AlC_2 ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58 (1): 13–16.
- [64] 陈辰, 张海斌, 彭述明, 等. Ti_3AlC_2 的高温临氢行为[J]. *材料研究学报*, 2014, 28 (11): 858–864.

[65] 宋鹏. Ti_3AlC_2 材料的氦离子辐照损伤研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院 (近代物理研究所) 硕士学位论文, 2014.

[66] PATEL MK, TALLMAN DJ, VALDEZ JA, et al. Effect of helium irradiation on Ti_3AlC_2 at 500°C [J]. Scripta Materialia, 2014, 77: 1-4.

[67] 何鹏, 李海新, 林铁松, 等. TiAl 合金与镍基高温合金的扩散连接[J]. 焊接学报, 2012, 33 (1): 17-20.

[68] 刘甲坤, 亓钧雷, 曹健, 等. DD3 高温合金与 Ti_3AlC_2 陶瓷的真空钎焊[J]. 焊接学报, 2014, 35 (3): 41-44.

[69] 黄振莺. 高速列车受电弓滑板用 Ti_3SiC_2 系材料的制备与性能研究 [D]. 北京: 北京交通大学博士学位论文, 2008.

※ ※

Progress in Machinable and Electrically Conductive Laminated Ternary Ceramics (MAX Phases)

LI Jian-Hua, ZHANG Chao, WANG Xiao-Hui

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstracts: The laminated ternary ceramics (MAX phases) are layered carbides/nitrides with remarkable bonding anisotropy. They have excellent machinability, good electrical and thermal conductivity, and respectable high-temperature strength. They are also advantageous in good thermal stability, oxidation resistance, thermal shock resistance and chemical corrosion resistance. The present paper introduces MAX phases in terms of structure, property, preparation method and development trend.

Key words: Laminated ternary ceramics (MAX phases); Preparation method; Properties

※ ※



第一作者李建华, 1984年生, 男, 山东潍坊人, 工程师, 中国科学院金属研究所在读工程硕士研究生。主要从事高性能陶瓷材料的研发工作。获中国轻工业联合会科学技术进步奖二等奖 1 项, 获国家

发明专利 7 项。



通讯作者王晓辉, 1976年生, 男, 河南许昌人, 工学博士, 中国科学院金属研究所研究员, 中国科学院卢嘉锡青年人才奖、全国优秀博士论文提名论文、中国科学院优秀博士学位论文获得者。中国青年科技工作者协会第五届理事、中国科学院青年创新促进会首届和第二届理事。主要从事 MAX 相及其衍生物、纳米储能材料研究。