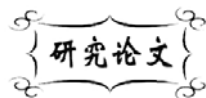


中图分类号: TQ127
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 01-0034-06
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.12.006



$(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的制备及力学性能

王 鑫, 刘 毅, 朱建锋, 王 芬

陕西科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710021

摘 要: 为了提高 Ti_3AlC_2 陶瓷的力学性能, 本研究以 TiC 粉、Ti 粉、Al 粉和 V_2O_5 粉为起始反应原料, 采用原位热压技术在 1350°C 下反应烧结合成出了 $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。利用 X-射线衍射和扫描电子显微技术对合成产物的物相和微观结构进行了表征, 并分析了复合材料的合成机制。最后, 对 $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的力学性能进行了研究。测试结果表明: $(\text{Ti}_{0.92}\text{V}_{0.08})_3\text{AlC}_2/10\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料具有最佳的力学性能, 其硬度、断裂韧性及抗弯强度分别为 5.56 GPa、 $12.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 435 MPa, 相比于单相 Ti_3AlC_2 材料分别提升了 60%、108% 和 31%。

关键词: Ti_3AlC_2 ; 原位热压技术; 固溶强化; 复合增韧; 力学性能

Ti_3AlC_2 陶瓷是 MAX 相陶瓷中 312 相的典型代表。基于其特殊的纳米层状结构, Ti_3AlC_2 陶瓷兼具金属和陶瓷的一系列优点, 如低密度、优异的导电导热性、良好的可加工性、抗热震性和高温抗氧化性等, 从而具有广阔的应用前景。然而, Ti_3AlC_2 中相对较弱的 Ti-Al 结合键导致其硬度和抗弯强度相对较低, 这限制了其作为结构材料的进一步应用。因此, 提高 Ti_3AlC_2 陶瓷的硬度和强度成为该领域的重要研究方向之一^[1-7]。

由于 MAX 相陶瓷是一类具有相似晶格结构的材料, 通过适当的元素掺杂可以形成大量的固溶体, 这为调控其力学性能提供了可能。Barsoum 等人^[8]通过 X 位的固溶掺杂合成了 $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 陶瓷, 发现其硬度较 Ti_2AlC 和 Ti_2AlN 均有所提高。Zhou 等人^[9]通过 A 位掺杂合成了 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ ($x \leq 0.25$) 固溶体, 结果显示当 $x > 0.15$ 时, 固溶体的维氏硬度, 抗弯强度和抗压强度都有所改善。朱建锋等人^[10]通过 M 位固溶掺杂合成了 $(\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2\text{AlC}$ 陶瓷, 结果表明该固溶体的力学性能较相应的 211 相均得到了提升。这些研究为提高 Ti_3AlC_2 陶瓷的力学性能提供了有益的借鉴。

添加第二相强化基体是另外一种有效克服 MAX 相性能缺陷的方法, 其中以 Al_2O_3 颗粒弥散分布

收稿日期: 2016-12-19

收到修改稿日期: 2016-12-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51171096, 51142009); 陕西省科技厅自然科学基金 (2010JM6014)。

第一作者: 王 鑫 (1990 -), 男, 陕西咸阳人, 硕士研究生。E-mail: 15398028675@163.com。

通讯作者: 王 芳 (1959 -), 女, 陕西富平人, 教授。E-mail: wangf@sust.edu.cn。

强化为主。Chen 等人^[11]以 Ti/Al/C 为反应原料, 采用外加 Al_2O_3 的方式通过热压工艺最早合成了 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料, 并研究了 Al_2O_3 含量对 Ti_3AlC_2 力学性能的影响。结果表明: 与单相 Ti_3AlC_2 材料相比, 当 Al_2O_3 颗粒的含量为 10 vol% 时, 复合材料的硬度、抗压强度、弯曲强度及断裂韧性分别提高了 83.3%、46.6%、32% 和 51.9%。在前期研究中, 作者通过原位热压技术成功制备了 $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料并研究了其力学性能, 结果表明通过原位反应生成 Al_2O_3 可以提升基体 MAX 相陶瓷的力学性能。

然而到目前为止, 利用元素固溶和第二相联合强化效应来改善 Ti_3AlC_2 力学性能的报道还较少。因此, 本研究拟利用原位热压技术制备 $(\text{Ti},\text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料, 探索其合成机制并对其力学性能进行研究。

1 实 验

1.1 $(\text{Ti},\text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的制备

以 TiC 粉 (纯度 99%, 粒径 $< 50\ \mu\text{m}$, 湖南长沙天久金属材料有限公司)、Ti 粉 (纯度 99%, 粒径 $< 50\ \mu\text{m}$, 国药集团上海化学试剂有限公司)、Al 粉 (纯度 99%, 粒径 $< 50\ \mu\text{m}$, 国药集团上海化学试剂有限公司) 和 V_2O_5 粉 (纯度 99%, 粒径 $< 50\ \mu\text{m}$, 国药集团上海化学试剂有限公司) 为起始反应原料, 按照表 1 所列配比进行称料。将称好的粉料放入行星式球磨机中, 以 300 r/min 的速度球磨 2 h 后取出放入烘箱烘干。然后, 将磨好的粉料装入直径为 30 mm、涂有 BN 的石墨模具内进行真空热压烧结, 采用的升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 热压压力为 15 MPa, 烧结温度为 $500^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ 。保温 2 h 后, 产物随炉冷却到室温。

表 1 实验原料配比表
Table 1 The ratio of the raw materials

Sample No.	TiC / g	Ti / g	Al / g	V_2O_5 / g	Al_2O_3 content / wt%
V0	14.98	5.98	4.04	0	0
V4	14.15	4.98	4.59	1.29	5
V8	13.41	4.07	5.07	2.49	10
V13	12.59	3.07	5.61	3.73	15

1.2 $(\text{Ti},\text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的表征

将热压试样切割, 用金刚石磨盘除去其表面的石墨层后, 采用日本理学 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行合成产物的物相组成分析, 采用日本电子株式会社 JSM-6700F 型扫描电镜 (SEM) 进行显微组织观察。

1.3 $(\text{Ti},\text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的力学性能测试

采用上海第二光学仪器厂的 HXD-1000A 型硬度计测定了样品的硬度。测量前样品进行抛光处理。测试压力为 9.8 N, 加载时间为 15 s。每个样品测试 5 次, 然后取其平均值。

采用 PT-1036PC 万能材料试验机, 以三点弯曲法测定样品的弯曲强度 σ_f , 以单边缺口梁法测试样品的断裂韧性 K_{IC} 。试样尺寸分别为 $25\ \text{mm} \times 4\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$ 和 $30\ \text{mm} \times 4\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$, 加载速率分别为 $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ 和 $0.05\ \text{mm}/\text{min}$, 跨距为 16 mm。强度测试前样品进行抛光和倒角处理, 断裂韧

性测试前用 DK7725A-5 型电火花数控线切割机在样品受拉面中部切出一深度为 1.80 mm、宽度为 0.12 mm 的切口。每一性能测三组试样, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 物相及反应机制分析

图 1 为 $500^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ 下热压烧结所得 $(\text{Ti}_{0.92}\text{V}_{0.08})_3\text{AlC}_2/10 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ 试样的 XRD 图。从图中可以看出, 烧结温度为 500°C 时, 样品的图谱中主要为 Ti、TiC 和 Al 的特征峰, 几乎没有新的物质生成; 此外, 图谱中也没有 V_2O_5 的特征峰, 这是因为使用的 V_2O_5 为无定形态。当烧结温度升高到 700°C 时, 图谱中出现了 TiAl_3 和 V_2O_3 的特征峰。根据 Zhang 等人的研究^[12], V 的高价氧化物与 Al 反应生成了 V_2O_3 与少量的 Al_xV_y , 没有出现 Al_xV_y 的特征峰可能是因为其含量过少。这一温度下的反应可以用如下方程式来表示:



烧结温度继续升高到 900°C 时出现了 $(\text{Ti}, \text{V})_2\text{AlC}$ 的特征峰, 表明产物中有 $(\text{Ti}, \text{V})_2\text{AlC}$ 的生成。同时, Ti 及 TiAl_3 特征峰基本消失, TiC 峰的强度减弱, 表明 Ti 与 TiAl_3 反应生成 TiAl 相, Al 与 V_2O_3 发生铝热反应生成 Al_2O_3 与 Al_xV_y , 最后 TiC 与 TiAl 及 Al_xV_y 生成了 $(\text{Ti}, \text{V})_2\text{AlC}$ 。这一温度下的反应可以总结如下:



当烧结温度升高至 1300°C 时出现了 $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$, 反应式如下:



烧结温度继续升高后, 产物中的主要物相为 $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$ 和 Al_2O_3 , 基本没有其他杂质。这表明 $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的最佳合成温度在 1350°C 左右。

图 2 为不同 V 含量的 $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的 XRD 图谱。可以看出, 所制备的试样主要由 $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$ 和 Al_2O_3 组成。随着固溶 V 元素含量的增加, Ti_3AlC_2 晶胞中 (104) 的特征衍射峰逐渐向大角度方向偏移, 表明材料的晶格参数逐渐减小。这是因为 V 原子的半径小于 Ti 原子的半径, 随着 V 的固溶必然导致材料晶格畸变。也就是说, 图 2 所示结果证明了 $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$ 固溶体的生成。

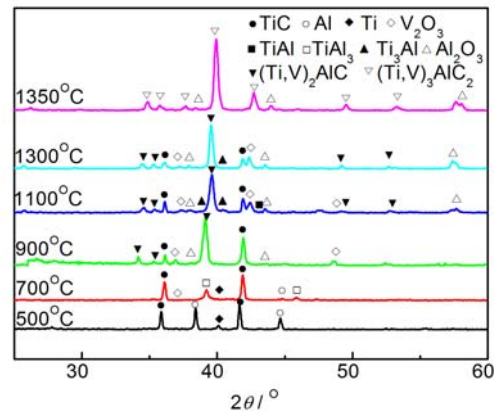


图 1 不同温度下制备的 $(\text{Ti}_{0.92}\text{V}_{0.08})_3\text{AlC}_2/10 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的 XRD 图谱
Figure 1 XRD patterns of $(\text{Ti}_{0.92}\text{V}_{0.08})_3\text{AlC}_2/10 \text{ wt}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ composites hot-pressed at different temperatures

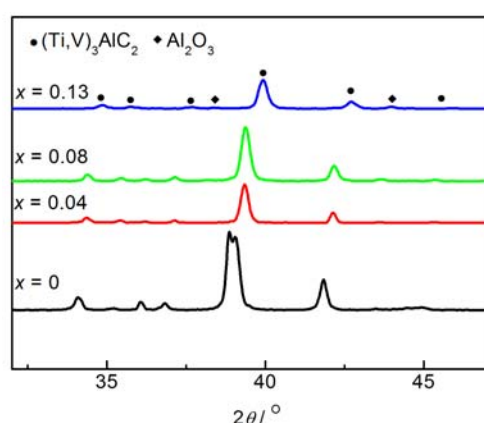


图 2 $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的 XRD 图谱
Figure 2 XRD patterns of $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites

Al_2O_3 含量的增加, 基体的晶粒尺寸逐渐减小。当 Al_2O_3 的量为 15 wt% 时, 可以看到有部分 Al_2O_3 团聚的现象。

2.3 复合材料的力学性能

图 4 为 1350°C 下保温 2 h 制备的不同 Al_2O_3 含量的 $(\text{Ti},\text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料维氏硬度。可以看出, 随着 Al_2O_3 含量的升高, 材料的维氏硬度逐渐增大。当 Al_2O_3 含量为 10 wt% 时, 材料的硬度为 5.56 GPa, 比单相 Ti_3AlC_2 材料提高了约 60%。这主要是因为第二相 Al_2O_3 的硬度远大于基体相的硬度, 因而 Al_2O_3 的引入能大幅度提高材料的硬度。另外, 通过反应引入的 V 原子也起到了提高材

利用 Jade5.0 结合 LS 精修法对各个产物的晶胞参数进行计算, 结果列于表 2。可以看出, 随着 V 的固溶量增加, $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{AlC}_2$ 的晶胞参数 a 值由纯相时的 3.0691 Å 逐渐减小至 3.0485 Å, c 值也由 18.5564 Å 降低到 18.3938 Å。晶胞参数的减小证明了 $(\text{Ti},\text{V})_3\text{AlC}_2$ 中 V 原子取代了部分的 Ti 原子, 形成了 $(\text{Ti},\text{V})_3\text{AlC}_2$ 固溶体。

2.2 复合材料的微观结构

图 3 为不同 Al_2O_3 含量的 $(\text{Ti},\text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料断面 SEM 图。从图中可以看出, 制备的复合材料由灰色的片层状 $(\text{Ti},\text{V})_3\text{AlC}_2$ 基体及白色颗粒状的第二相 Al_2O_3 组成, 这些颗粒状的第二相 Al_2O_3 直径约为 $3\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$ 。随着

表 2 产物 $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中物相的晶胞参数
Table 2 Calculated lattice parameters of $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites

Sample	Chemical formula	$a = b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$
V0	Ti_3AlC_2	3.0691	18.5564
V4	$(\text{Ti}_{0.96}\text{V}_{0.04})_3\text{AlC}_2/5\ \text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$	3.0524	18.4664
V8	$(\text{Ti}_{0.92}\text{V}_{0.08})_3\text{AlC}_2/10\ \text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$	3.0521	18.4181
V13	$(\text{Ti}_{0.87}\text{V}_{0.13})_3\text{AlC}_2/15\ \text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$	3.0485	18.3938

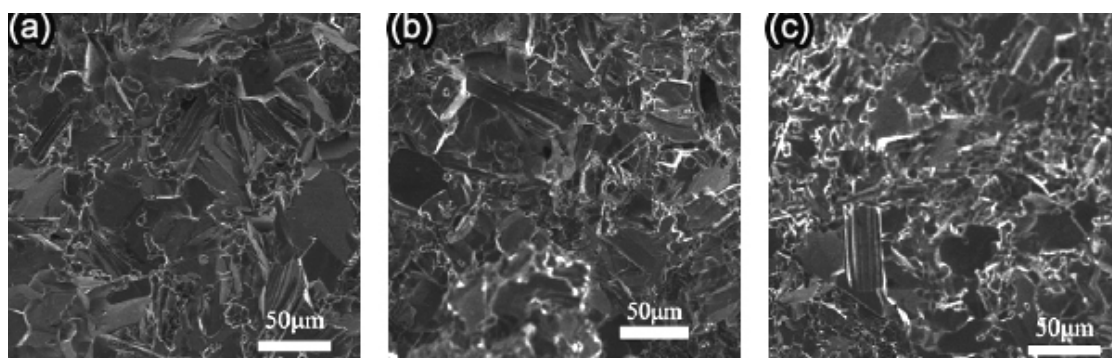


图 3 不同 Al_2O_3 含量的 $(\text{Ti},\text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料 SEM 图
Figure 3 SEM images of $(\text{Ti},\text{V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites with different Al_2O_3 contents:
(a) 5% Al_2O_3 ; (b) 10% Al_2O_3 ; (c) 15% Al_2O_3

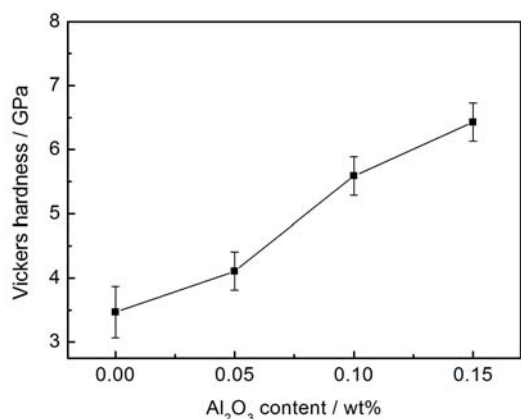


图 4 不同 Al_2O_3 含量复合材料的维氏硬度
Figure 4 Vickers hardness of the composites with different Al_2O_3 contents

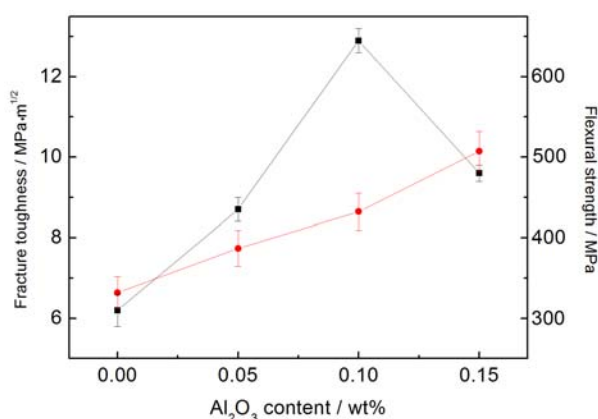


图 5 不同 Al_2O_3 含量复合材料的强度和断裂韧性
Figure 5 Flexural strength and fracture toughness of the composites with different Al_2O_3 contents

料硬度的作用^[13]。

图 5 为不同 Al_2O_3 含量试样的抗弯强度与断裂韧性。可以看出,随着 Al_2O_3 含量的增加,材料的断裂韧性与抗弯强度都有所提高。 Al_2O_3 含量为 10 wt% 时材料的断裂韧性出现了峰值,此时复合材料的强度和断裂韧性分别为 $12.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 435 MPa,相比于单相 Ti_3AlC_2 分别提升了 108% 和 31%。随着 Al_2O_3 含量进一步提高至 15 wt%,复合材料的强度继续增加,而其断裂韧性则开始降低。这可能是因为 Al_2O_3 含量的增加导致其发生团聚,破坏了基体晶界间的界面强度,促使裂纹在基体中更容易扩展。因此,综合考虑复合材料的强度和断裂韧性,可以得出 Al_2O_3 含量为 10 wt% 的复合材料具有最佳的力学性能。

$(\text{Ti,V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的抗弯强度及断裂韧性的提高可以归因于固溶处理及引入第二相两种机制的混合作用。由于 V 原子的价电子多于 Ti 原子,因此 V-Al 的结合键强于 Ti-Al 的结合键。当 Ti_3AlC_2 基体中部分 Ti 原子被 V 原子置换固溶后,由于 V-Al 键的存在,导致了 Ti-Al 层间结合力的增加,从而提高了基体 Ti_3AlC_2 的硬度与强度。另一方面,原位合成的 Al_2O_3 颗粒在基体中均匀分布,抑制了基体颗粒的进一步长大,细化了基体颗粒,有效提高了其断裂韧性与抗弯强度。

3 结 论

(1) 以 TiC 、Ti、Al 及 V_2O_5 为起始原料,利用原位热压技术在 1350°C 下合成出了高纯致密的 $(\text{Ti,V})_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。

(2) 原位合成的 Al_2O_3 增强相均匀分布在基体中,与基体结合良好,颗粒细小,尺寸约为 $3 \mu\text{m}$,阻碍了基体相的生长,细化了基体颗粒。

(3) 当 Al_2O_3 的含量为 10 wt% 时,复合材料的硬度、断裂韧性及抗弯强度相比于同样工艺合成的单相 Ti_3AlC_2 材料分别提高了 60%、108% 和 31%。

参考文献

- [1] 刘红飞,余洪滔,刘海强,等. 热力学稳定纳米层状陶瓷 — $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ 三元化合物[J]. 山东陶瓷, 2005, 28 (5): 26–31.
- [2] SUN ZM. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds

- [illegible]

Key words: Ti₃AlC₂; In-situ hot-pressing; Solid solution Strengthening; Composite toughening; Mechanical properties