

# TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料的原位合成

刘波波<sup>1</sup> 王芬<sup>1</sup> 朱建锋<sup>1,2</sup> 张芳<sup>2</sup> 李亚玲<sup>2</sup>

(1 陕西科技大学材料科学与工程学院,西安 710021)

(2 西安交通大学,西安 710049)

**文 摘** 以 Ti 粉、铝粉和活性碳粉为反应原料,利用高能球磨及热压工艺合成了 TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料。研究了在 Ti-Al-C 体系中,温度对 TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料的影响,并重点分析了反应过程热力学机理及材料微结构的影响。结果表明:通过高能球磨及热压烧结,在 1300℃ 时得到了物相比较均匀、致密的 TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料。通过高能球磨使得晶粒不断得到细化,使 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的烧结温度降低,同时分析 TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料微观结构的增韧机理,发现 TiC 是以颗粒增韧方式镶嵌在 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 基体中。

**关键词** TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, 复合材料, 高能球磨, 热压烧结

## Synthesis of Machinable Ternary TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> Composites by In-Situ Reactions

Liu Bobo<sup>1</sup> Wang Fen<sup>1</sup> Zhu Jianfeng<sup>1,2</sup> Zhang Fang<sup>2</sup> Li Yaling<sup>2</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

(2 Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

**Abstract** The micro-structural ternary layered single phase TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> composite was synthesized by high energy milling and hot-pressing with Ti, Al and reactive C powders as raw materials. The in-situ reactive processes and the effects of microstructure was examined by DSC, XRD and SEM. The results show that uniform and dense TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> composites ceramics are successfully obtained by hot-pressing and high-energy milling of the powders at 1300℃. High-energy milling made the grain become fine continuously and the synthesis temperature for Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> decreased. At the same time, by analyzing the toughening mechanism of the micro-structure of the composite, it is found that TiC is embedded in Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> matrix by the way of particles toughening.

**Key words** TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, Composites, High-energy milling, Hot pressing

### 1 引言

TiC 是一类具有优良力学性能和高温性能的新型工具材料,具有密度低、高温强度高,抗蠕变和抗氧化能力强等优点,但金属间化合物<sup>[1~2]</sup>塑性差,硬脆难以加工成型。Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷<sup>[3]</sup>具有很好的高温强度、热稳定性和耐腐蚀性能,同时它还具有高的弹性模量、硬度和耐磨等优点。TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料<sup>[4~6]</sup>综合两者的优点,克服缺点,大大提高了材料的可加工性能。

在较快的加热速度下,梅炳初等<sup>[7]</sup>用 3TiAl<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 混合粉通过放电等离子烧结合成了含有少量 TiC 的 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料。该技术反应时间短,一般在 1 min

内完成,反应温度波动比较大,反应温度高、产物晶粒细小、活性大。然而,由于热压时间短,其合成产物多为疏松的开裂状,存在大量的孔洞。但反应温度太高,反应过程短不好控制。

本文以 Ti、Al 以及活性炭为原料,利用高能球磨<sup>[8~9]</sup>及热压工艺合成了 TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料。通过 DSC、XRD、SEM 等测试手段对合成过程进行研究。

### 2 实验

采用原料 Ti 粉(纯度 99.3%, 280 目)、Al 粉(纯度 99.5%, 200 目)、活性炭(纯度 99.0%, 粒径 4.47 μm),分别称取 71.11 g Ti 粉、20.00 g Al 粉和 20.00 g 活性炭为原料,分别加入 2% 分散剂,球料比为 18:

收稿日期:2008-08-27;修回日期:2008-10-09

作者简介:刘波波,1984 年出生,硕士研究生,主要从事金属间化合物及其复合材料的研究。E-mail: yupiner2003@163.com

1 进行高能球磨,球磨时间为 12 h,球磨转速为 1 000 r/min。球磨后将粉料经真空干燥处理后装入石墨模型内,抽真空到  $5.3 \times 10^{-2}$  Pa 后,以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热到不同温度,并调节压力至 30 MPa,在该温度点保温保压 60 min,而后随炉自然冷却。采用 CRY-ZP 型差热分析仪对预制混合粉进行差热分析,升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用日本理学 D/max-2200PC X 射线衍射仪<sup>[10]</sup> 和 JSM-6700 扫描电镜进行物相分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 XRD 分析

图 1 为不同烧结温度的 XRD 衍射图谱,可以看出试样随烧结温度不同主要成分为  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{TiC}$ ,也有少量的杂质  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 。随着反应温度升高,产物的衍射峰明显增加,而且杂质相逐渐消失。当烧结温度为  $1\ 200^\circ\text{C}$  时,发现有一定量的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{TiC}$ ,而且有少量  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的衍射峰,反应刚开始时  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{TiC}$  的衍射峰不是很强。随着温度继续升高,在  $1\ 250^\circ\text{C}$  时  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{TiC}$  的衍射峰明显增强,其中  $\text{TiC}$  的衍射峰高于  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,杂质相  $\text{Al}_3\text{Ti}$  也消失,说明这一过程中  $\text{Al}_3\text{Ti}$  向  $\text{TiC}$  转化。在  $1\ 300^\circ\text{C}$  时,反应生成的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{TiC}$  含量继续增加,其中  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  的衍射峰高于  $\text{TiC}$ 。当烧结温度升高到  $1\ 350^\circ\text{C}$  时,主要成分是  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{TiC}$ ,但此时  $\text{TiC}$  衍射峰明显高于  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,考虑到  $\text{Al}$  的挥发对生成产物的影响,在  $1\ 200^\circ\text{C}$ 、 $1\ 250^\circ\text{C}$  时  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{TiC}$  的衍射峰增加,在  $1\ 300^\circ\text{C}$  时  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的衍射峰最高,温度升高到  $1\ 350^\circ\text{C}$  时,可能  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  分解生成  $\text{TiC}$  和  $\text{Al}$ ,由于此时  $\text{Al}$  挥发,所以  $\text{TiC}$  的衍射峰明显增强,高于  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,通过以上说明  $1\ 300^\circ\text{C}$  是生成  $\text{TiC}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  复合材料的最合适的温度。

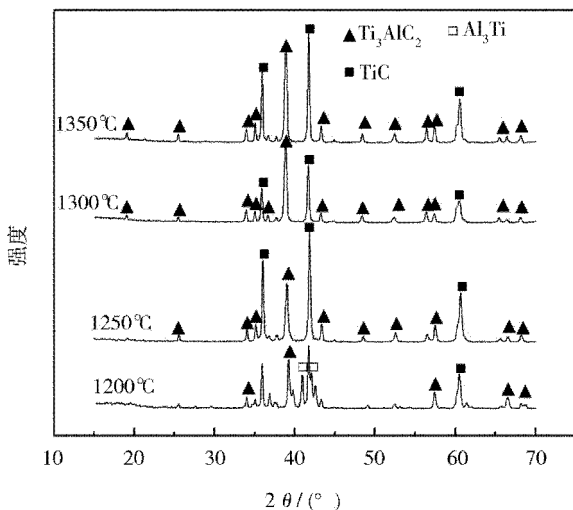


图 1 试样在不同烧结温度的 XRD 衍射图  
Fig.1 XRD patterns of samples at different sintering temperature

#### 3.2 DSC 分析

$\text{Ti}-\text{Al}-\text{C}$  系统机械合金化粉体的热分析结果见图 2。

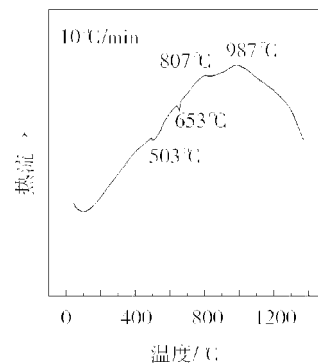


图 2 粉样的 DSC 曲线  
Fig.2 DSC curve of powders

图 2 的 DSC 曲线上呈现四个峰值,两个吸热峰和两个放热峰。两个吸热峰对应温度为  $503^\circ\text{C}$ 、 $653^\circ\text{C}$ ;两个放热峰对应温度为  $807^\circ\text{C}$ 、 $987^\circ\text{C}$ 。结合文献[11]可以看出: $503^\circ\text{C}$  的吸热峰显示  $\text{Ti}-\text{Al}-\text{C}$  体系开始发生化学反应。 $653^\circ\text{C}$  附近的吸热峰对应着  $\text{Al}$  的熔化温度,表明在热压烧结过程中首先发生的反应为  $\text{Al}$  的熔化。 $807^\circ\text{C}$  附近的第一个和  $987^\circ\text{C}$  的第二个放热峰都为  $\text{Ti}$  和  $\text{Al}$  之间的反应,表明在  $\text{Al}-\text{Ti}-\text{C}$  预制块中发生了反应—— $\text{Al}/\text{Ti}$  间的放热反应。 $807^\circ\text{C}$  发生反应: $\text{Ti} + 3\text{Al} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$ 。 $987^\circ\text{C}$  附近的放热峰表明  $\text{Al}-\text{Ti}-\text{C}$  预制块中发生了另一个反应: $\text{Al}_3\text{Ti} + 2\text{Ti} \rightarrow 3\text{TiAl}$ 。通过高能球磨,经研磨体的猛烈撞击和摩擦作用,发生反复塑变、冷焊、加工硬化和破碎等过程,使得晶粒不断得到细化。在冷焊的作用下,形成了聚合力很强的纳米晶聚合体。晶粒的细化可使得元素的扩散能力大幅度提高,这主要是通过高能球磨形成的纳米晶粒产生了大量的界面,增加了短路扩散路径所占的比例,提高了材料的扩散能力。同时经高能球磨形成了聚合力很强的复合团粒,极大地降低了界面反应阻力,使得  $\text{Al}/\text{Ti}$  和  $\text{C}$  原子的扩散能力得到了提高。

图 3 是试样在不同烧结温度时断口 SEM 图,结合 XRD 衍图可知主要物质都是  $\text{TiC}/\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  复合材料。图 3(a) 中黑的部分是  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  相,小白点是  $\text{TiC}$  晶粒,此时  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{TiC}$  晶粒排布比较均匀,但试样的致密度不是很高,晶粒发育不是很好,晶粒尺寸较小。另外由于晶粒尺寸小杂质相  $\text{Al}_3\text{Ti}$  看起来不是很明显,只能通过 XRD 衍射图谱区分物相。图 3(b) 中物质主要是  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  和  $\text{TiC}$ ,此时晶粒发育良好,有明显的层状结构,可以看见  $\text{TiC}$  颗粒均匀地镶嵌在

Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>层状基体中,而且分布比较均匀。图3(c)中的层状结构主要是Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>,TiC主要分布在Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的晶界上,虽然含量较多但分布极不均匀。通过以上

分析说明1300℃时,合成的TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>复合材料比较均匀,从镶嵌方式上可以看出这时的TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>复合材料比较致密。

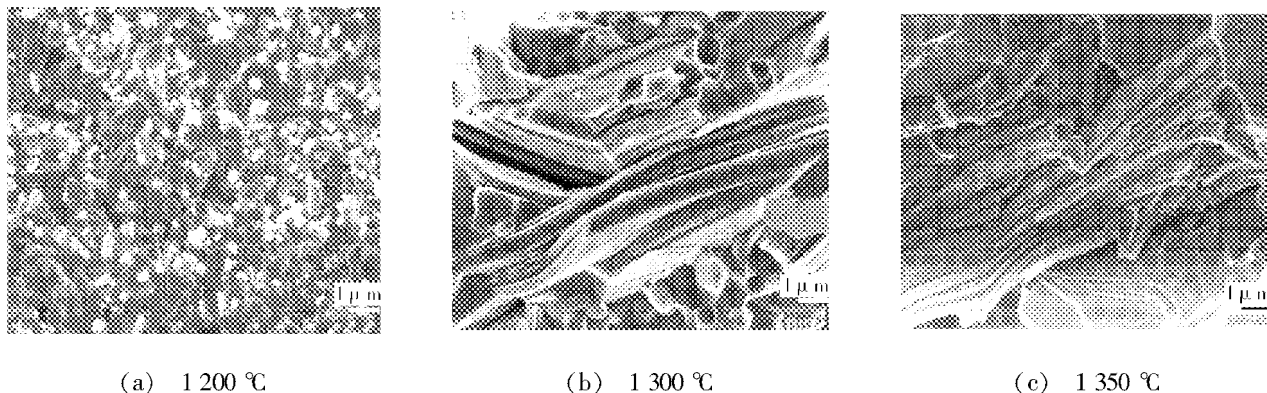


图3 不同温度烧结样品的断口SEM照片

Fig. 3 Scanning electron microscope photographs at different sintering temperature

从图3(b)中可看到晶粒长大为长片型,其中仍有少量TiC存在。从扫描电镜的分析,可以知道该反应最终产物生成阶段是介于液相临界的固相反应。对于Ti-Al-C、合成Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>体系,根据自由能计算公式: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,由于 $-T\Delta S > 0$ , $\Delta H < 0$ ( $T$ 温度, $\Delta S$ 熵变, $\Delta H$ 焓变),所以当温度较低时,不会改变反应的 $\Delta G$ 符号,但温度很高时就可能改变 $\Delta G$ 的符号。因此当燃烧反应温度很高,Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的 $\Delta G$ 由负值变为零时,TiC的生成自由能仍为负值( $\Delta G < 0$ )。可见温度升高时,Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的 $\Delta G$ 的绝对值减小,从热力学上考虑,生成TiC的温度上限比生成Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的温度上限宽。所以反应到一定阶段出现了Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的分解。

#### 4 结论

(1)通过高能球磨及热压烧结在1300℃时得到了物相比较均匀的、致密的TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>复合材料。

(2)通过高能球磨使得晶粒不断得到细化,使Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的烧结温度降低,同时分析TiC/Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>复合材料微观结构的增韧机理,TiC以颗粒增韧方式镶嵌在Ti<sub>2</sub>AlC基体中。

#### 参考文献

1 张永刚等主编. 金属间化合物结构材料. 第1版. 北京:国防工业出版社,2001

2 赵树萍,吕双坤,赫文杰. 钛合金及其表面处理. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2003:84~85

3 Myhra S, Crossl Ey J A, Barsoum M W. Crystal chemistry of the Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> layered carbide/nitride phases characterization by XPS. J Phys. Chem. Solids, 2001;62(4):811~817

4 吕维洁,张小农,张荻等. 原位合成TiB/Ti基复合材料增强相的生长机制. 金属学报,2000;36(1):104~108

5 罗国珍. 钛基复合材料的研究与发展. 稀有金属材料与工程,1997;26(2):1~7

6 金松哲,梁宝岩,孙世成. 机械合金化+烧结制备TiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>复合材料. 材料热处理,2007;36(4):30~34

7 梅炳初,徐学文,朱教群,刘俊. Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的制备与微观结构. 硅酸盐学报,2004;32(7):897~900

8 马乃恒,方小汉,梁工英等. 高能球磨对Al-Ti-C粉料混合物粒度和组织的影响. 复合材料学报,2002;19(2):33~36

9 贺文雅,李小强,胡连喜等. 机械球磨对Ti,Al复合粉扩散反应的影响. 材料科学与工艺,2000;8(4):26

10 王英华. X射线衍射衍射技术基础. 北京:原子能出版社,1993

11 王素梅,孙康宁,卢志华等. Ti-Al/TiC陶瓷基复合材料烧结过程的研究. Journal of Materials Science & Engineering,2003;21(4):565~569

(编辑 李洪泉)