

# Ti<sub>2</sub>AlC/TiB<sub>2</sub>/TiC 复相陶瓷的制备及性能研究

赵芳 王明远 唐香珺 张翼飞 李俊寿

(军械工程学院先进材料研究所, 石家庄 050003)

**文 摘** 采用 SHS 法合成了 Ti<sub>2</sub>AlC、TiB<sub>2</sub>、TiC 三相复合陶瓷粉体;应用 SPS 技术制备了 Ti<sub>2</sub>AlC/TiB<sub>2</sub>/TiC 块体复相陶瓷材料;采用 XRD、SEM 和 EDS 等手段对复相材料的相组成、微观形貌进行了分析。研究表明:在所制备的复相块体陶瓷中,Ti<sub>2</sub>AlC 为基体相,TiB<sub>2</sub>和 TiC 弥散分布于基体相中;复相块体陶瓷具有高的致密度,为 99.6%;显微硬度平均为 12.96 GPa;断裂韧性为 45.28 MPa·m<sup>1/2</sup>,这为下一步研究其可加工性提供了实验依据。

**关键词** Ti<sub>2</sub>AlC, TiB<sub>2</sub>, 复相陶瓷, 力学性能

中图法分类号: TQ174.1

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.05.006

## Synthesis and Properties of Ti<sub>2</sub>AlC/TiB<sub>2</sub>/TiC Multiphase Ceramic

ZHAO Fang WANG Mingyuan TANG Xiangjun ZHANG Yifei LI Junshou

(Advanced Material Institute, Shijiazhuang 050003)

**Abstract** The three-phase ceramic powders of Ti<sub>2</sub>AlC, TiB<sub>2</sub> and TiC are synthesized by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) technology. Ti<sub>2</sub>AlC/TiB<sub>2</sub>/TiC block multiphase ceramics are prepared by spark plasma sintering (SPS) method. The results show that Ti<sub>2</sub>AlC is the matrix phase, and TiB<sub>2</sub>, TiC are dispersed on the matrix. The high density of Ti<sub>2</sub>AlC/TiB<sub>2</sub>/TiC block multiphase ceramic is 99.6%, the average microhardness value is 12.96 GPa, the fracture toughness value is 45.28 MPa·m<sup>1/2</sup>.

**Key words** Ti<sub>2</sub>AlC, TiB<sub>2</sub>, Multiphase ceramic, Workability

### 0 引言

三元层状化合物 Ti<sub>2</sub>AlC 因其优异的性能已受到材料科学工作者的广泛重视。Ti<sub>2</sub>AlC 属于六方晶系,空间群为 D<sub>6h</sub><sup>4</sup>-P6<sub>3</sub>/mmc,由 [Ti<sub>6</sub>C] 八面体层和紧密堆积的 Al 原子层沿着 c 轴交替排列组成,每一个晶胞中含有两个 Ti<sub>2</sub>AlC 分子。在 Ti<sub>2</sub>AlC 结构中, Ti 与 C 之间为典型的强共价键,而 Al 原子层内部及 Al 原子与 Ti 之间为弱键结合,类似石墨层间的范德华力<sup>[1-2]</sup>。这种结构特点,使得 Ti<sub>2</sub>AlC 兼有了金属和陶瓷的许多优良性能,诸如导电、导热、可加工性以及高热稳定性和良好的抗氧化性能等,因而使其成为制备高温发动机的理想材料之一<sup>[3]</sup>。与其他陶瓷相

比,单相 Ti<sub>2</sub>AlC 材料的硬度和强度相对较低。同时,单相 Ti<sub>2</sub>AlC 较难合成,往往伴随着一定量的副相产物如 TiC,这在某种程度上限制了其作为高温结构材料的应用。因而,通过添加较为硬质的第二相合成复合材料来改善其性能,已成为一个新的研究热点。

TiB<sub>2</sub>作为 B-Ti 二元体系中最稳定的化合物,具有熔点高、硬度大并且耐磨损,线胀系数小、耐腐蚀性和抗氧化性好等一系列优良的物化性能,同时还具有导电性好、导热性强等特点<sup>[4-5]</sup>,同时与 Ti<sub>2</sub>AlC 具有良好的物理、化学相容性,因而可认为是 Ti<sub>2</sub>AlC 复相材料的首选增强相。本文采用自蔓延高温合成技术 (SHS) 制备了 Ti<sub>2</sub>AlC、TiB<sub>2</sub>、TiC 三相复合陶瓷粉体,

收稿日期:2015-08-24

基金项目:国家自然科学基金资助(项目号 51172281);

作者简介:赵芳,1982 年生,硕士,讲师,主要从事微纳米功能陶瓷材料的研究工作。E-mail: zhaofang19821106@163.com

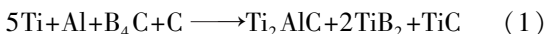
通讯作者:李俊寿,博士,副教授,硕士研究生导师, E-mail: lij258@163.com

用放电等离子烧结技术 (SPS), 制备了  $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiB}_2/\text{TiC}$  块体复相陶瓷, 并对其物相组成、微观结构和力学性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiB}_2/\text{TiC}$ 复合粉体的制备

复合粉体采用 SHS 法制备: 将分析纯 Ti 粉 (纯度  $\geq 99.3\%$ ), Al 粉 (纯度  $\geq 99.0\%$ ), 石墨粉 (纯度  $\geq 99.0\%$ ) 和  $\text{B}_4\text{C}$  粉 (纯度  $\geq 99.0\%$ ) 过孔径  $75\ \mu\text{m}$  的筛网, 按照以下化学方程式 (1) 配料  $100\ \text{g}$  (其中 C 过量  $10\%$ ), 各反应物含量为: Ti 粉  $71.7\ \text{g}$ , Al 粉  $8.1\ \text{g}$ , 石墨粉  $3.8\ \text{g}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  粉  $16.6\ \text{g}$ 。将混合均匀的物料放入模具中压实, 在  $120^\circ\text{C}$  下烘干  $60\ \text{min}$ 。在自制的装置中用钨丝将其引燃, 使其发生自蔓延反应, 获得了复相陶瓷粉体。



### 1.2 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiB}_2/\text{TiC}$ 复相块体的制备

以  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{TiC}$  复合粉体为原料, 经充分研磨细化后放入石墨磨具中, 用 SPS 炉将其烧结成圆柱状块体材料 ( $\Phi 20\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ )。烧结温度为  $1250^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ , 压力为  $30\ \text{MPa}$ , 保温时间为  $10\ \text{min}$ , 冷却方式为  $3\ \text{min}$  内冷却至  $600^\circ\text{C}$  以下。烧结过程示意图见图 1。

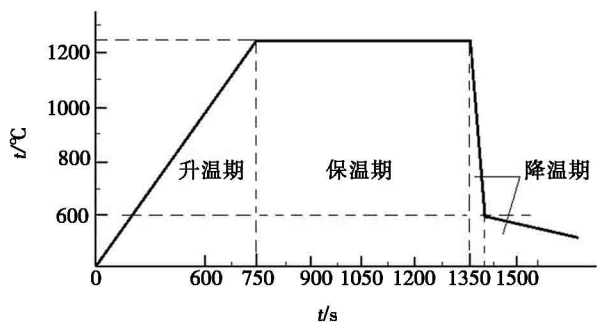


图 1 放电等离子烧结过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of spark plasma sintering process

烧结后的复相块体陶瓷采用不同粒径的  $\text{B}_4\text{C}$  作为磨料抛光至镜面, 并用丙酮溶液清洗表面的杂质。

### 1.3 表征与测试方法

采用德国布鲁克的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析复合粉体的物相; 英国牛津 INCA Energy 350 型能谱仪分析块体材料选定区域的物相; 日本日立的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察粉体与块体材料的微观形貌; 阿基米德法测定块体材料的体积密度、开气孔率、吸水率、理论密度和致密度等性能; HXS-1000Z 型数字式智能显微硬度计测量硬度; 压痕法测量断裂韧性, 公式为:

$$K_{\text{IC}} = 0.203\text{HV}a^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad (2)$$

式中,  $\text{HV}$  为维氏硬度,  $2a$  为压痕对角线平均长度,  $2c$  为裂纹总长度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与形貌分析

图 2 为  $\text{Ti}-\text{Al}-\text{C}-\text{B}_4\text{C}$  反应体系燃烧合成产物的 XRD 图谱。样品的燃烧合成产物由  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 、 $\text{TiB}_2$  和  $\text{TiC}$  三相组成。根据 XRD-K 值法估算,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{TiC}$  的质量分数分别是  $41.2\%$ 、 $35.4\%$ 、 $23.4\%$ 。

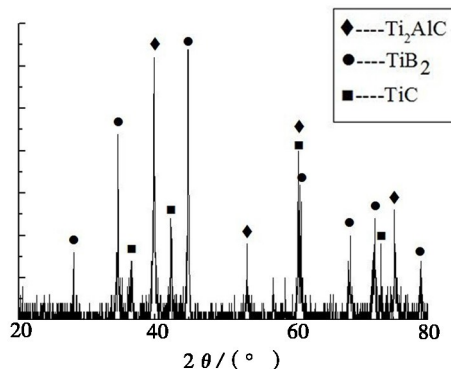
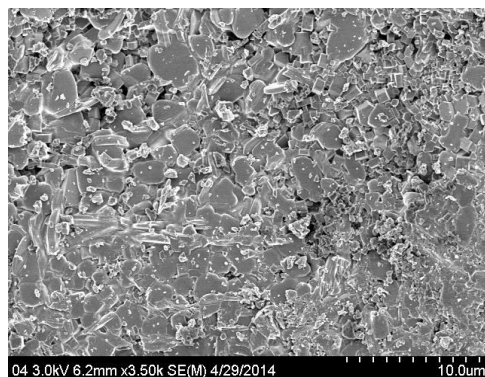


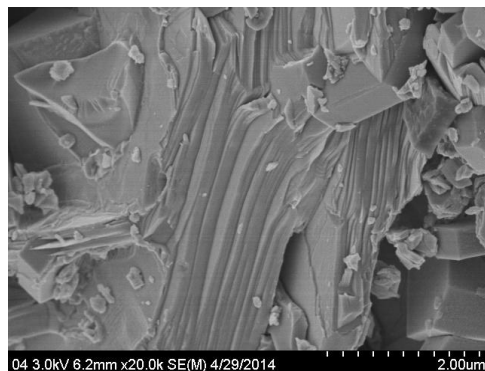
图 2  $\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{TiB}_2-\text{TiC}$  复合粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of  $\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{TiB}_2-\text{TiC}$  composite powders

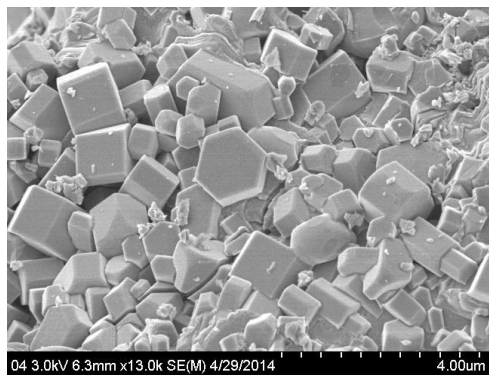
图 3 为  $\text{Ti}_2\text{AlC}-\text{TiB}_2-\text{TiC}$  复合陶瓷粉体的 SEM 形貌。图 3(a) 中,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  以基体或块状的形貌存在,  $\text{TiB}_2$  和  $\text{TiC}$  则以细小的颗粒或独立或分布在  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  基体上。图 3(b) 是  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  精细结构, 呈层状, 层间厚度均在  $100\sim 200\ \text{nm}$ , 长度超过  $4\ \mu\text{m}$ 。图中可以观察到  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  层状晶发生形变后的形貌, 显示出较高的塑性。



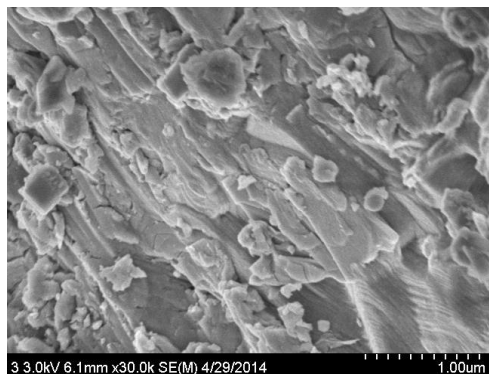
(a) 复合粉体



(b) 复合粉体中  $\text{Ti}_2\text{AlC}$



(c) 复合粉体中 TiB<sub>2</sub>



(d) 复合粉体中 TiC

图3 Ti<sub>2</sub>AlC-TiB<sub>2</sub>-TiC 复合粉体的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of Ti<sub>2</sub>AlC-TiB<sub>2</sub>-TiC composite powder

另外,还存在大量六棱柱状晶体,这是 TiB<sub>2</sub> 典型的晶体形态,其边长在 1 200 nm 以下,端面对角线长度大多在 400 ~ 1 500 nm,如图 3(c) 所示。TiC 通常呈不规则的球形颗粒,其晶粒直径大多在 200 ~ 800 nm,另有少量在 200 nm 以下,见图 3(d)。

## 2.2 Ti<sub>2</sub>AlC/ TiB<sub>2</sub>/TiC 复相块体分析

### 2.2.1 烧结过程

图 4 为复合粉体在 1 250℃ 下烧结过程中温度—压头轴向位移变化曲线。在 SPS 系统中,当压头轴向压力保持恒定时,压头轴向位移能反映材料在烧结过程中的致密化程度。

曲线根据斜率的不同,可分为三个阶段:第一阶段,700 ~ 900℃,压头轴向位移先是向逆向略微增大后稳步上升。这主要是因为烧结开始后,由于颗粒受热膨胀使得颗粒质心间距增大而造成位移向逆向略微增大,随着温度的升高,体系中的表面扩散作用开始增大,在压力的作用下,颗粒间发生重排、相互聚拢、孔隙缩小变形,位移开始正向缩小;第二阶段,900 ~ 1 170℃,曲线的斜率急剧增加。这是由于高温使得晶粒表面蒸发、熔化,使颗粒间由点接触变成了面接触,由于扩散作用增强,颗粒间距进一步减小,大多气孔也从连通过渡到封闭状态,在此阶段内,样品快

速烧结;第三阶段,1 170 ~ 1 250℃,位移程度减小,曲线接近于一条直线但略有下降趋势。这表明,样品在 1 170℃ 基本达到了致密状态,但随着保温时间的延长,高温使得样品内部的一些杂质气化并逸出,使得压力增大并超过外界压力,使得位移增大。因而,延长保温时间,使气体逸出还可进一步增大 Ti<sub>2</sub>AlC/ TiB<sub>2</sub>/TiC 复相陶瓷的致密度。

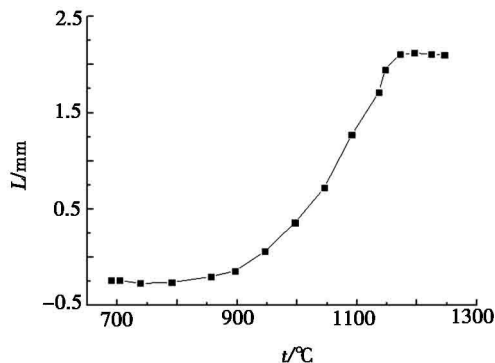


图4 SPS 烧结温度—压头轴向位移曲线图

Fig. 4 Relationship between SPS sintering temperature and head axial displacement curve

### 2.2.2 物相与形貌

图 5 为 Ti<sub>2</sub>AlC/ TiB<sub>2</sub>/TiC 复相块体陶瓷的 SEM 形貌。可看出,复相块体陶瓷由三相组成:浅灰色相为基体相,结合 XRD 定量分析,可确定为 Ti<sub>2</sub>AlC 相;深灰色相应为 TiB<sub>2</sub> 相和 TiC 相,晶粒尺寸大多在 300 ~ 500 nm;白色相可能是 TiC 相,也可能是低熔点杂质相,填充在 Ti<sub>2</sub>AlC、TiB<sub>2</sub>、TiC 相的缝隙之间。黑色则是气孔,尺寸多在 500 ~ 1 000 nm。

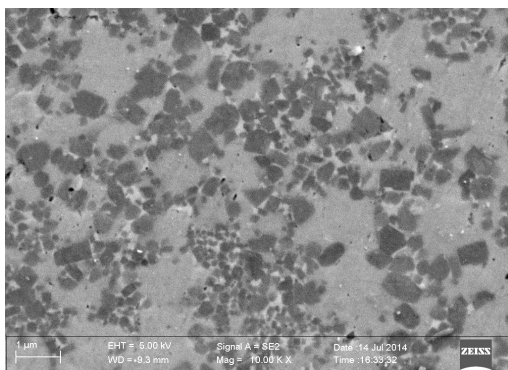
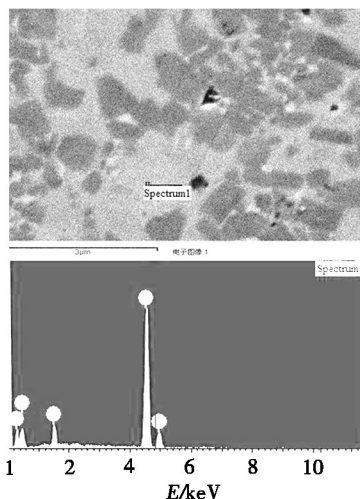


图5 Ti<sub>2</sub>AlC/TiB<sub>2</sub>/TiC 复相块体陶瓷的 SEM 形貌

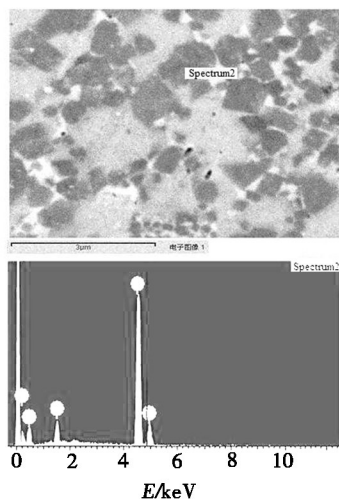
Fig. 5 SEM images of Ti<sub>2</sub>AlC/TiB<sub>2</sub>/TiC composite ceramics

图 6 为 Ti<sub>2</sub>AlC/ TiB<sub>2</sub>/TiC 复相块体陶瓷的 EDS 分析图。图 6(a) 是复相块体陶瓷中的浅灰色相的 EDS 图,根据 Ti、Al、C 的原子分数,可以确定其为 Ti<sub>2</sub>AlC,这与前面的 XRD 和 SEM 分析结果相一致。图 6(b) 检测的区域为深灰色相。EDS 分析结果表明,深

灰色相为  $TiB_2$ , 是复相块体陶瓷中的主要组成相。白色相究竟是  $TiC$  相, 还是低熔点杂质相, 还有待于进一步研究。



(a)  $Ti_2AlC$  相的 EDS 图



(b)  $TiB_2$  相的 EDS 图

图 6  $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  复相块体陶瓷的 EDS 分析图

Fig. 6 EDS analysis chart of  $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  composite ceramics

### 2.2.3 性能分析

表 1 为  $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  复相块体陶瓷的性能数据。可以看出,  $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  复相块体陶瓷的致密度为 99.6%, 这也与上述 SEM 形貌的分析相一致。

表 1  $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  复相块体陶瓷的性能

Tab.1 Properties of  $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  composite ceramics

开气孔率 /%	吸水率 /%	密度 / $g \cdot cm^{-3}$	理论密度 / $g \cdot cm^{-3}$	致密度 /%
0.11	0.01	4.39	4.407	99.6

对  $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  复相块体陶瓷力学性能的测量为显微硬度和断裂韧性。为减小误差, 选取了 10

个不同位置进行测量。 $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  复相块体陶瓷显微硬度测量结果在 11.82 ~ 14.66 GPa, 平均值为 12.96 GPa。

图 7 为  $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  复相块体陶瓷显微硬度测试的压痕形貌。图中, 菱形压痕的四角有微小的裂纹扩展, 根据压痕法, 由公式计算得出  $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  复相块体陶瓷的断裂韧性为  $45.28 MPa \cdot m^{1/2}$ 。

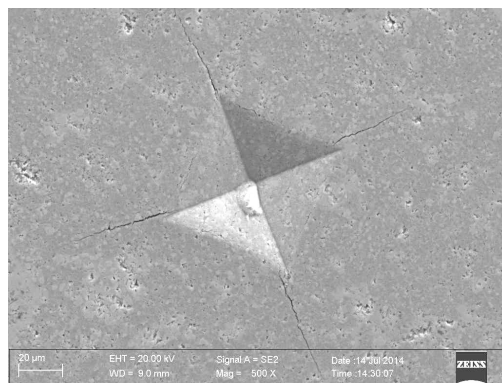


图 7 显微硬度测试的压痕形貌

Fig. 7 Microscopic morphology of micro-indentation hardness testing

### 3 结论

(1) 采用 SHS 法, 以  $Ti$  粉、 $Al$  粉、 $C$  粉、 $B_4C$  粉为原料, 获得了由  $Ti_2AlC$ 、 $TiB_2$ 、 $TiC$  三相组成的复合陶瓷粉体。其中  $Ti_2AlC$ 、 $TiB_2$ 、 $TiC$  的质量分数分别为 35.4%、41.2%、23.4%。

(2) 应用 SPS 技术, 以  $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  复相陶瓷粉体为原料制备的复相块体陶瓷相对致密度可达 99.6%。

(3)  $Ti_2AlC/TiB_2/TiC$  复相块体陶瓷力学性能优良, 显微硬度平均为 12.96 GPa, 断裂韧性为  $45.28 MPa \cdot m^{1/2}$ 。预计该复相块体陶瓷具有一定的实际工程应用价值, 但其可加工性能有待进一步研究。

### 参考文献

- [1] HUG G, FRIES E. Full-potential electronic structure of  $Ti_2AlC$  and  $Ti_2AlN$  [J]. Physical Review B, 2002, 65 (11): 113104-113107.
- [2] ZHOU Y C, SUN Z M. Electronic structure and bonding properties of layered machinable  $Ti_2AlC$  and  $Ti_2AlN$  Ceramics [J]. Physical Review B, 2000, 61 (19): 12570-12573.
- [3] 周卫兵, 梅炳初, 朱教群, 等. 可加工  $Ti_2AlC$  陶瓷的研究进展 [J]. 武汉理工大学学报, 2002, 9 (24): 22-24.
- [4] WELHAM. Mechanical enhancement of the carbothermic formation of  $TiB_2$  [J]. Metall Mater Trans., 2000, 31 (1): 283.
- [5] 郭峰, 李历坚.  $TiB_2$  基陶瓷材料的研发进展与展望 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14 (5): 285-289.