

# Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 掺杂 SPS 法制备 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料的研 究

王 维, 艾桃桃, 费岩晗

(陕西理工大学, 陕西 汉中 723000)

**摘 要:**通过 2TiC-Ti-1.2Al 体系的原位热压反应制备 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷, 然后以 59.2Ti-30.8Al-10Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>(质量分数, 下同, %) 为反应体系, 采用放电等离子烧结技术制备 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料。借助 XRD、SEM 分析产物的相组成和微观结构, 并测量其室温力学性能。结果表明: 原位热压烧结产物由 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 和 TiC 相组成, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 呈典型的层状结构, TiC 颗粒分布在其间; SPS 法制备的 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料主要由 TiAl、Ti<sub>3</sub>Al 和 Ti<sub>2</sub>AlC 相组成, Ti<sub>2</sub>AlC 增强相主要分布于基体晶界处, 发挥了晶界/晶内内生型强化相的增强作用。力学性能测试表明: Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料的密度、维氏硬度、断裂韧性和抗弯强度分别为 3.85 g/cm<sup>3</sup>、5.37 GPa、7.17 MPa·m<sup>1/2</sup> 和 494.85 MPa, 穿晶、沿晶及层状撕裂等混合断裂特征对改善性能发挥了重要作用。

**关键词:** Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>; Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料; 放电等离子烧结技术; 力学性能

**中图分类号:** TG146.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)S1-001-04

钛铝金属间化合物中金属键和共价键共存, 使之兼有金属和陶瓷的性能, 如低密度、高熔点、低热膨胀系数, 良好的高温强度(700~900 °C)、环境稳定性、阻燃能力和氧化抗力等优点, 可取代密度大的镍基高温合金等, 制作某些航空航天结构件以及地面动力系统转动或往复运动结构件, 实现推力/重量比值和燃油效率的大幅度提高, 是一种在航空航天和汽车等领域具有重要应用前景的新型轻质耐高温结构材料<sup>[1-10]</sup>。尽管 TiAl 基合金在基础理论研究和工程应用方面取得了巨大突破, 但是 TiAl 基合金仍存在一些关键科学问题亟待解决<sup>[6,7, 11-14]</sup>: 最为突出的问题在于室温本征脆性及延、韧性和加工成型性较差, 此外当服役温度高于 850 °C 时氧化抗力急剧降低, 以至于应用领域受限<sup>[5]</sup>。

复合化技术主要通过引入合适的第二相去改善 TiAl 基合金的综合性能<sup>[13]</sup>。其中, 连续纤维增强 TiAl 基合金, 纤维制造工艺复杂, 纤维-基体之间的界面反应对纤维造成损伤, 而且制备成本偏高以及受纤维各向异性的影响对制品使用方向有严格的限制。颗粒增强 TiAl 基合金具有各向同性, 制备工艺简单, 价格低廉, 颗粒与基体的热膨胀系数不匹配的敏感性及反应

性均较小, 具有更广阔的应用前景。其中, 增强相的优选极为关键。Ti<sub>2</sub>AlC 兼具金属和陶瓷的特性, 是 TiAl 基合金理想的增强相。

目前, 在制备技术方面, 放电等离子烧结技术 (SPS)、热压技术 (HP) 以及热等静压技术 (HIP) 等广泛用于 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料的制备。其中, SPS 技术能有效利用颗粒的自发热作用和表面活化作用, 通过粉末之间的瞬间放电产生高温实现超快速烧结致密化, 大大缩短了烧结时间, 对获得高性能制品具有较大的优势。朱教群等<sup>[15]</sup>利用 SPS 技术制备了 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料, 其断裂韧性高达 43 MPa·m<sup>1/2</sup>。

本研究首先通过 2TiC-Ti-1.2Al 体系的原位热压反应制备 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷, 然后以 59.2Ti-30.8Al-10Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 为反应体系, 采用 SPS 法制备 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料, 考察产物的相组成和微观结构, 并测量其室温力学性能。

## 1 实 验

将 TiC 粉 (纯度≥99.5%, 平均粒径<20 μm)、Ti 粉 (纯度≥99.5%, 平均粒径<35 μm)、Al 粉 (纯度

收稿日期: 2016-12-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51671116); 陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目 (2016JZ016); 陕西省教育厅自然科学重点科学研究计划项目 (16JS018); 陕西省青年科技新星科技计划项目 (2014KJXX-75); 陕西理工大学科研计划项目 (SLGQD16-04)

作者简介: 王 维, 男, 1992 年生, 硕士生, 陕西理工大学材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723000, 电话: 0916-2641772, E-mail: wangwei\_stu@163.com

≥99.5%，平均粒径<55 μm) 按照 2TiC-Ti-1.2Al 称量后，装入不锈钢球磨罐内，以无水乙醇为介质，不锈钢球为磨球，利用行星式球磨机湿法球磨 2 h；将混合粉末室温干燥，并过 200 目筛（孔径 74 μm）；然后装入石墨模具内采用 ZT-40-20Y 真空热压炉进行真空热压烧结，烧结温度为 1350 °C，升温速度为 10 °C/min，热压压力为 25 MPa，保温时间为 2 h，从而制得 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷。将 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷破碎、球磨、过 200 目筛，然后按照 59.2Ti-30.80Al-10Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的配比准确称量后，装入不锈钢球磨罐内，以无水乙醇为介质，不锈钢球为磨球，利用行星式球磨机湿法球磨 2 h；将混合粉末室温干燥，并过 200 目筛；然后利用 SPS-1050 型放电等离子烧结炉进行烧结，制备 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料。烧结温度为 1050 °C，升温速度为 120 °C/min，保温时间为 6 min，施加压力为 25 MPa。

利用日本理学 D/max-2200PC X 射线衍射仪（XRD）分析产物的相组成。使用 JSM-6700F 扫描电镜（SEM）观察样品的表面及断口形貌。采用阿基米德法测定产物的密度。使用 HRD-150 型维氏显微硬度计测定试样的维氏硬度，测试 5 个点后取其平均值。利用 PT-1036PC 电子万能材料试验机测量样品的抗弯强度，样品尺寸为 25 mm×4 mm×3 mm，跨距为 20 mm，压头位移速度为 5 mm/min。采用单边缺口试样法测量样品的断裂韧性，样品尺寸为 3 mm×4 mm×30 mm，切口深度为 0.45 mm，宽度为 0.12 mm，跨距为 24 mm，压头位移速度为 5 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相组成分析

图 1 是 2TiC/Ti/1.2Al 混合粉经 1350 °C/2 h 热压烧结和 Ti-Al-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 体系经 SPS 技术烧结后产物的 XRD 图谱。由图 1 中 a 可知，2TiC/Ti/1.2Al 混合粉经 1350 °C/2 h 热压烧结后产物主要由 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 和 TiC 杂质

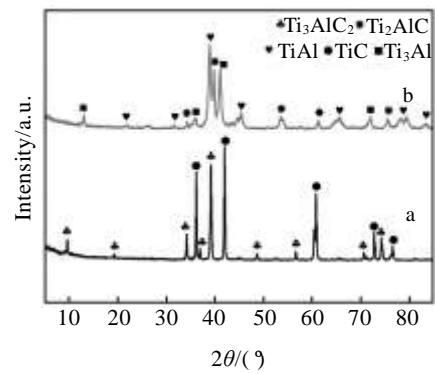


图 1 TiC-Ti-Al 体系经 1350 °C/2 h 热压烧结和 Ti-Al-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 体系经 SPS 法烧结后产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the products corresponding to Ti-1.2Al-2TiC system by reaction hot pressing at 1350 °C for 2 h (a) and Ti-Al-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> system by spark plasma sintering (b)

成，TiC 杂质相含量较高。由图 1 中 b 可以看出，Ti-Al-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 体系经 SPS 法烧结后产物主要包括 TiAl、Ti<sub>2</sub>AlC 和 Ti<sub>3</sub>Al 3 种物相，过程中发生的反应描述为：Ti+Al→TiAl，3Ti +Al→Ti<sub>3</sub>Al，Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>→Ti<sub>2</sub>AlC+TiC，TiC+TiAl→Ti<sub>2</sub>AlC。由此充分表明 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 发生了分解反应，完全转化为 Ti<sub>2</sub>AlC。

### 2.2 微观结构分析

图 2 是 TiC-Ti-Al 体系经 1350 °C/2 h 热压烧结和 Ti-Al-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 体系经 SPS 法烧结后产物的表面和断口 SEM 照片。由图 2a 可知，Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷的断口显微结构由颗粒状 TiC 和层状结构 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 构成，层与层之间界面清晰，片层厚度约为 2~3 μm，结构致密。由图 2b~2d 可知，Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料主要由片层状结构的 Ti<sub>3</sub>Al/TiAl 双相基体和 Ti<sub>2</sub>AlC 增强颗粒组成，Ti<sub>2</sub>AlC 颗粒尺寸 5 μm 左右。增强相 Ti<sub>2</sub>AlC 主要分布在基体晶界处，但存在团聚现象，部分 Ti<sub>2</sub>AlC 颗粒钉扎于晶内。片层结构间相互交错，对改

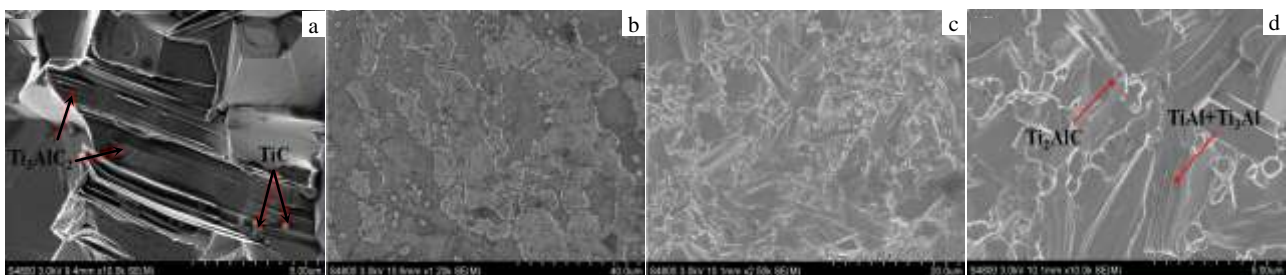


图 2 TiC-Ti-Al 体系经 1350 °C/2 h 热压烧结和 Ti-Al-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 体系经 SPS 法烧结后产物表面和断口的 SEM 照片

Fig.2 Surface and fracture SEM images of the composites corresponding to Ti-1.2Al-2TiC system by reaction hot pressing at 1350 °C for 2 h (a) and Ti-Al-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> system by spark plasma sintering (b~d)

善力学性能有益。

### 2.3 室温力学性能分析

表 1 是 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷和 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料的室温力学性能测试数据。由表 1 可知, 本研究制备的 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷的密度和维氏硬度分别为 4.51 g/cm<sup>3</sup> 和 7.83 GPa, 其密度高于 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的理论密度 (4.2 g/cm<sup>3</sup>), 维氏硬度高出 Ti<sub>3</sub>(Al/Si)C<sub>2</sub> 陶瓷 (3.30~5.00 GPa<sup>[16]</sup>) 56.6%~137.3%, 高出 Tzenov<sup>[17]</sup> 所制备的 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> (3.5 GPa) 123.7%。从 XRD 分析结果看 (图 1), 是因本研究制备的 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷 TiC 含量较高, 而 TiC 的理论密度 (4.93 g/cm<sup>3</sup>) 明显高于 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的理论密度, 并且 TiC 是一种高硬度物质, 其含量的增加会导致硬度的提高。Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷的断裂韧性 (6.63 MPa·m<sup>1/2</sup>) 和抗弯强度 (245.86 MPa) 均比 Ti<sub>3</sub>(Al/Si)C<sub>2</sub> 陶瓷要低, 是因为后者掺入了适量的 Si, 有利于 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 相的形核, 能够抑制 Ti<sub>2</sub>AlC、TiC 等杂质相的形成, 提高 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的含量, 层状结构在受到外力的作用时, 可以通过滑移方式消耗能量, 从而提高断裂韧性; 并且加入 Si 能形成 Si-Ti 键, 其结合强度大于 Al-Ti 键, 致使抗弯强度增大。

由表 1 可以发现, 本研究制备的 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料的密度、维氏硬度、断裂韧性和抗弯强度分别是 3.85 g·cm<sup>-3</sup>、5.37 GPa、7.17 MPa·m<sup>1/2</sup> 和 494.85 MPa, 整体力学性能明显优于单相 Ti<sub>2</sub>AlC。其密度略低于单相 Ti<sub>2</sub>AlC<sup>[18]</sup>, 相对密度达到 93.9%, 与单相 TiAl 的密度 (3.8~4.2 g·cm<sup>-3</sup>) 接近; 维氏硬度高于热压法制备的 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料 (2.92 GPa<sup>[19]</sup>) 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiAl 基复合材料 (5.11 GPa<sup>[20]</sup>); 断裂韧性 (7.17 MPa·m<sup>1/2</sup>) 略微高于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiAl 基复合材料 (7.1 MPa·m<sup>1/2</sup>[21]) 和 Ti<sub>3</sub>(Al/Si)C<sub>2</sub> 陶瓷 (7.00 MPa·m<sup>1/2</sup>[16]); 抗弯强度分别高出 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料 (486 MPa<sup>[19]</sup>) 1.82% 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiAl 基复合材料 (398.5 MPa<sup>[20]</sup>) 24.18%。由此表明, 通过原位反应形成内生型 Ti<sub>2</sub>AlC 陶瓷颗粒, 它通过晶界和晶内强化, 能有效改善 TiAl 金属间化合物的本征脆性, 极大地提高其室温力学性能。图 3 是 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料的裂纹扩展照片。由图可见明显的沿晶断裂和穿晶断裂; 并且由于形成大量的 Ti<sub>2</sub>AlC 颗粒, 发生了裂纹偏转现象, 增加了裂纹扩展路程, 对改善韧性有利。此外, Ti<sub>2</sub>AlC 颗粒弥散分布在 TiAl 基体的晶界处, 阻碍了基体晶界的滑动, 从而抑制了基体晶粒的长大, 发挥了细化基体晶粒的作用。仔

细观察还发现, 出现明显的层状撕裂特征, 大大改善了韧性。

表 1 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷与 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料的室温力学性能

Table 1 Mechanical properties of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ceramics and Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl composite at room temperature

Materials	Density/ g·cm <sup>-3</sup>	Vickers hardness/ GPa	Fracture toughness/ MPa·m <sup>1/2</sup>	Flexural strength/ MPa
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> ceramic	4.51	7.83	6.63	245.86
Ti <sub>3</sub> (Al/Si)C <sub>2</sub> ceramic <sup>[16]</sup>	—	3.30~5.00	7.00	375
Ti <sub>2</sub> AlC/TiAl composite	3.85	5.37	7.17	494.85
Single-phase Ti <sub>2</sub> AlC <sup>[18]</sup>	4.1	4.5	5.37	466

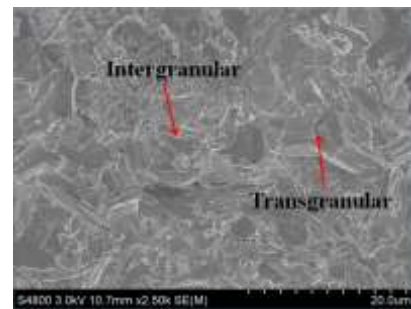


图 3 Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 基复合材料的裂纹扩展路径

Fig.3 Crack propagation path of the Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl composites

## 3 结论

1) 通过 2TiC-Ti-1.2Al 体系的原位热压反应可以制备 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷。Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 呈层状结构, TiC 颗粒的存在提高了产物的性能。

2) 以 Ti、Al 和自制的 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 粉末为反应体系, 采用 SPS 工艺可以制备内生型 Ti<sub>2</sub>AlC 陶瓷颗粒增强 TiAl 基复合材料。增强相 Ti<sub>2</sub>AlC 颗粒主要分布在基体 TiAl 的晶界处, 部分 Ti<sub>2</sub>AlC 颗粒钉扎于晶内。产物的力学性能明显优于单相 Ti<sub>2</sub>AlC, 其密度、维氏硬度、断裂韧性和抗弯强度分别为 3.85 g/cm<sup>3</sup>、5.37 GPa、7.17 MPa·m<sup>1/2</sup> 和 494.85 MPa。沿晶断裂、穿晶断裂、裂纹偏转及层状撕裂特征对改善性能有益。

### 参考文献 References

[1] Liu C T, Stiegler J O. *Science*[J], 1984, 226(4675): 636

- [2] Taub A I, Fleischer R L. *Science*[J], 1989, 243(4891): 616
- [3] Kim Y W. *JOM*[J], 1989, 41(7): 24
- [4] Backman D G, Williams J C. *Science*[J], 1992, 255(5048): 1082
- [5] Zhang Yonggang(张永刚), Han Yafang(韩雅芳), Chen Guoliang(陈国良) *et al. Structural Intermetallics*(金属间化合物结构材料)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001: 1
- [6] Chen Yuyong(陈玉勇), Kong Fantao(孔凡涛). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(5): 551
- [7] Lin Junpin(林均品), Zhang Laiqi(张来启), Song Xiping(宋西平) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(2): 1
- [8] Huang Xu(黄旭), Li Zhenxi(李臻熙), Huang Hao(黄浩). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2011, 30(6): 21
- [9] Kunal K, Ramachandran R, Norman M W. *Progress in Aerospace Sciences*[J], 2012, 55: 1
- [10] Yang Rui(杨锐). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(2): 129
- [11] Guo Jianting, Zhou Lanzhang, Li Gusong. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J], 2011, 21(1): 1
- [12] Pflumm R, Friedle S, Schütze M. *Intermetallics*[J], 2015, 56: 1
- [13] Ai Taotao(艾桃桃). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2009, 33(6): 913
- [14] Seong W K, Jae K H, Young S N *et al. Materials & Design*[J], 2014, 54: 814
- [15] Zhu Jiaoqun(朱教群), Mei Bingchu(梅炳初), Zhou Weibing(周卫兵). *Journal of Materials Science & Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2003, 21(3): 356
- [16] Mei Bingchu(梅炳初), Xu Xuewen(徐学文), Zhu Jiaoqun(朱教群) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(5): 684
- [17] Tzenov N V, Barsoum M W. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2000, 83(4): 825
- [18] Wang P, Mei B C, Hong X L *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007, 17(5): 1001
- [19] Yang C H, Wang F, Ai T T *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(6): 8165
- [20] Ai T T. *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2008, 21(6): 559
- [21] Travitzky N, Gotman I, Claussen N. *Materials Letters*[J], 2003, 57(22): 3422

## Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl Composites with Doped Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> by SPS

Wang Wei, Ai Taotao, Fei Yanhan

(Shaanxi Sci-Tech University, Hanzhong 723000, China)

**Abstract:** Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ceramics were fabricated by in-situ reaction in the 2TiC-Ti-1.2Al system. The Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl composites were prepared by spark plasma sintering in the 59.2Ti-30.8Al-10Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> (wt%) system. The phase composition and microstructure of the products were analyzed by XRD and SEM, respectively. The room temperature mechanical properties were also measured. The results reveal that the in-situ heat pressed Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> materials are composed of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and TiC phases. Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ceramics present layered structure and TiC particles distribute around the grain boundaries. The Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl composites prepared by SPS are mainly composed of TiAl, Ti<sub>3</sub>Al and Ti<sub>2</sub>AlC phases. Ti<sub>2</sub>AlC reinforcements are mainly distributed in the matrix grain boundaries, which exhibit the grain-boundary strengthening or intracrystalline strengthening effect. The density, Vickers hardness, fracture toughness and flexural strength of the Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl composites are 3.85 g/cm<sup>3</sup>, 5.37 GPa, 7.17 MPa·m<sup>1/2</sup> and 494.85 MPa, respectively. The fracture features such as transgranular, intergranular and lamellar tearing play an important role in improving the performance of the composites.

**Key words:** Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>; Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl composites; spark plasma sintering; mechanical properties

Corresponding author: Ai Taotao, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Sci-Tech University, Hanzhong 723000, P. R. China Tel: 0086-916-2641772, E-mail: aitaotao0116@126.com