



添加 Al_2O_3 对 Ti_3SiC_2 复合材料性能的影响

陈金学, 尹洪峰, 帅航, 田养利, 袁蝴蝶

(西安建筑科技大学 材料与矿资学院, 西安 710055)

摘要: 采用反应热压烧结法制备 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料, 研究热压温度和 Al_2O_3 含量对 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料相组成、力学性能及抗氧化性能的影响。结果表明: 采用反应热压烧结, 可以在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结得到致密度高、性能良好的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。添加 Al_2O_3 可以起到第二相增强的作用, 从而提高材料的强度。随着添加量的增加, 复合材料的力学性能先提高后降低, 当 Al_2O_3 添加量为 20%(质量分数)时断裂韧性达最大值($7.10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 当 Al_2O_3 添加量为 30%时抗弯强度达最大值(512 MPa)。 Al_2O_3 在高温下与 TiO_2 反应生成具有耐高温和高抗热震性能的 Al_2TiO_5 , 可以有效提高 Ti_3SiC_2 基复合材料高温抗氧化性能。

关键词: $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; 复合材料; 相组成; 力学性能; 抗氧化性能

中图分类号: TB333; TB34

文献标志码: A

Effect of Al_2O_3 addition on properties of Ti_3SiC_2 composites

CHEN Jin-xue, YIN Hong-feng, SHUAI Hang, TIAN Yang-li, YUAN Hu-die

(College of Materials and Mineral Resource, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites were prepared by reactive hot-pressed sintering. The effects of the Al_2O_3 content and hot pressing temperature on the phase constituent, mechanical properties and oxidation resistance property of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites were investigated. The results show that the $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites with high density and good properties can be prepared by reactive hot-pressed sintering at $1450\text{ }^\circ\text{C}$. The Al_2O_3 addition has the effect of the second phase strengthening which can improve the strength of the material. The mechanical properties of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites increase firstly and then decrease with increasing Al_2O_3 content, the fracture toughness reaches the maximum value ($7.10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) when the mass fraction of Al_2O_3 is 20%, and the bending strength reaches the maximum value (512 MPa) when the mass fraction of Al_2O_3 is 30%. Al_2O_3 reacts with TiO_2 under high temperature, generating Al_2TiO_5 with high temperature resistance and high thermal shock resistance, which can effectively improve the oxidation resistance of Ti_3SiC_2 composites.

Key words: $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; composite; phase composition; mechanical property; oxidation resistance property

三元层状碳化物 Ti_3SiC_2 材料结合了金属和陶瓷的许多优良性能, 它既具有金属的良好导电性、导热性能和易切削加工性, 又具有陶瓷的高熔点、高化学稳定性、抗热震性等性能。众多的优良性能使 Ti_3SiC_2 可望在高温结构陶瓷、电极材料、可加工陶瓷材料、自润滑材料等领域得到广泛应用。然而, 在氧化气氛

下该材料抗氧化性在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上较差使其在高温条件下的使用受限。目前, 研究者多采用复合材料来提高其综合性能, 已研究的体系主要有: $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-SiC}$, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiC}$ 以及 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TaC}$ [1-5]。

Al_2O_3 是一种高熔点($2050\text{ }^\circ\text{C}$)、高硬度、高强度、耐多种腐蚀介质作用的高温稳定性材料, 被广泛用于

高温工业, 因为其热膨胀系数($7.71 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)与 Ti_3SiC_2 的热膨胀系数($9.1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)非常接近, 所以 Al_2O_3 对 Ti_3SiC_2 材料是一种较好的增强相。王红洁等^[6]研究了 Al_2O_3 对 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料性能及显微组织的影响, 得出加入适量的 Al_2O_3 可以提高 Ti_3SiC_2 复合材料强度和断裂强度。CAI 等^[7]用热压反应法合成 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料, 研究了其室温相组成及力学性能。刘光明等^[8]研究了 Ti_3SiC_2 抗高温氧化性能, 得出单相 Ti_3SiC_2 在 $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下抗氧化性较差。因此, 本文作者研究制备了 Al_2O_3 增强 Ti_3SiC_2 基复合材料, 从而实现在提高力学性能的同时, 也提高其高温抗氧化性能的目的。为此, 采用反应热压烧结法制备了 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料, 并对其致密度、显微组织、相组成、力学性能及抗氧化性能进行了研究。

1 实验

以 TiC 粉末(粒度 $\leq 2.6 \mu\text{m}$, 纯度 99.9%, 北京兴荣源科技有限公司生产)、Ti 粉末(粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 纯度 99.5%, 宝鸡市赛特钛业有限公司生产)、Si 粉末(粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 纯度 99.5%, 中钢集团洛阳耐火材料研究院生产)、 Al_2O_3 粉末(平均粒度 $7.0 \mu\text{m}$, 纯度 99.5%, 济源市鑫源陶瓷材料有限公司生产)为原料。将原料按摩尔比 $n(\text{TiC}):n(\text{Si}):n(\text{Ti})=2:1.2:1$ 配料, 分别引入 10%、20%、30%、40%、50% 的 Al_2O_3 (质量分数), 在行星式球磨机中以无水乙醇为分散介质湿混 3 h, 干燥后置于 $d 44 \text{ mm}$ 石墨磨具内进行热压烧结制备了 Ti_3SiC_2 基复合材料。升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 热压压力为 25 MPa, 保温时间为 3 h, 气氛条件为真空。氧化试样尺寸为 $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 实验在高温炉中进行, 待温度升至特定温度, 放入试样, 在空气气氛下恒温氧化 20 h。

采用阿基米德法测试试样的显气孔率和体积密度。根据 XRD 结果, 用绝热法公式计算了 Ti_3SiC_2 基复合材料中 Ti_3SiC_2 的相对含量(即试样中除去 Al_2O_3 后, Ti_3SiC_2 在 Ti_3SiC_2 和 TiC 总质量中的质量分数)^[9], 如式(1)所示:

$$w_i = \frac{I_i / K_i}{\sum_{i=1}^n I_i / K_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w_i 为第 i 相的质量分数; I_i 为第 i 相的衍射强度; K_i 为第 i 相的参比强度; $i=1, 2, 3, \dots$ 。

试样物相组成采用 DMAX-2400 型转靶 X-ray 衍

射仪(日本理学生产)测定。利用 VEGA3 TESCAN 型扫描电镜(捷克 TESCAN 有限公司生产)观察试样的显微结构。在 DWD-5 微机控制电子万能试验机(长春机械科学研究院有限公司生产)上测试弯曲强度和断裂韧性, 采用三点弯曲法测定试样的弯曲强度, 采用单边切口梁法测定试样的断裂韧性。力学性能测试每组有 3 根平行试样。

2 结果与讨论

2.1 热压温度对 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-20%Al}_2\text{O}_3$ 相组成及致密化程度的影响

图 1 所示为不同热压温度烧结后 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-20%Al}_2\text{O}_3$ 试样的 XRD 谱。可见, 主晶相为 Ti_3SiC_2 , 次晶相是 Al_2O_3 , 同时含有少量 TiC; 随着热压温度的升高, Ti_3SiC_2 衍射峰的强度逐渐增强, 当温度超过 $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, Ti_3SiC_2 衍射峰的强度开始减弱, TiC 衍射峰的强度逐渐增强, 导致该现象的原因如下: 1) 烧结温度高于 $1414 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时 Si 容易挥发而使样品中 Si 的含量减少, 使反应物成的摩尔比不成比例, 因而造成 TiC 的过量, 使得反应进行的不够完全; 2) 由于模具为石墨模具, 会与试样中的 Ti_3SiC_2 发生如下反应^[10-11]:



反应(2)的进行将消耗试样的 Ti_3SiC_2 , 还会生成一定量的 TiC, 同时还会促使 Si 的挥发, 从而导致 Si 含量的不足, 过量的 TiC 残留在最终组织中。

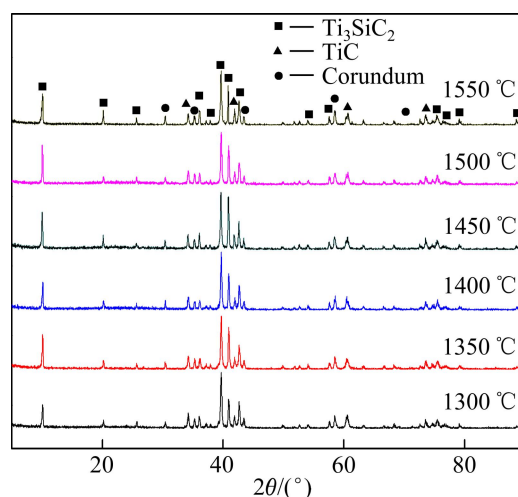


图 1 不同热压温度烧结后试样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples sintered at different hot pressing temperatures

表 1 所列为不同热压温度的 Ti₃SiC₂-20%Al₂O₃ 复合材料体积密度和显气孔率。可见随着热压温度的增加, 体积密度增大, 对显气孔率影响不大且呈降低趋势。这主要是因为提高热压温度, 有利于烧结, 而且有利于金属 Ti 的塑性填充, 使复合材料致密化程度得到提高。

2.2 热压温度对 Ti₃SiC₂-20%Al₂O₃ 力学性能的影响

图 2 所示为不同热压温度对的 Ti₃SiC₂-20%Al₂O₃

表 1 热压温度对 Ti₃SiC₂-20%Al₂O₃ 复合材料致密化程度的影响

Table 1 Effect of hot pressing temperature on densification of Ti₃SiC₂-20%Al₂O₃ composites

Temperature/ °C	Volume density/ (g·cm ⁻³)	Apparent porosity/ %
1300	4.34	0.22
1350	4.42	0.19
1400	4.43	0.17
1450	4.46	0.16
1500	4.46	0.16
1550	4.52	0.15

复合材料的弯曲强度和断裂韧性的影响。由图 2 可见, 随着热压温度的提高, 复合材料力学性能的整体趋势为先升高后下降。当温度到达 1450 °C 时, 弯曲强度和断裂韧性的值最大, 分别可达到 491 MPa 和 7.10 MPa·m^{1/2}。图 3 所示为不同热压温度下 Ti₃SiC₂-20%Al₂O₃ 试样的断口形貌, 同时结合图 4 所示的 EDS 谱可知, 主晶相为层状结构的 Ti₃SiC₂ 晶粒, 粒状颗

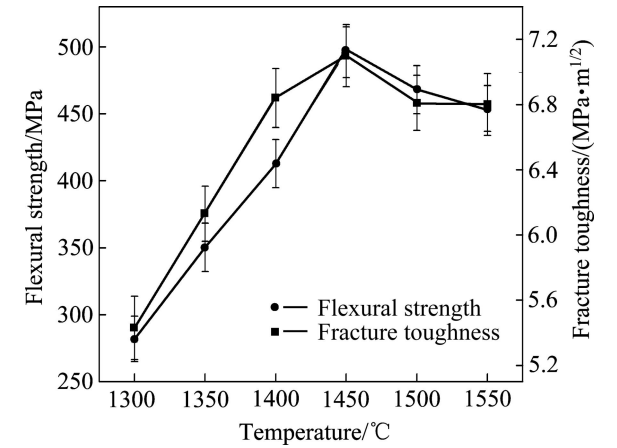


图 2 热压温度对 Al₂O₃/Ti₃SiC₂ 复合材料力学性能的影响

Fig. 2 Effect of hot pressing temperature on mechanical properties of Ti₃SiC₂-Al₂O₃ composites

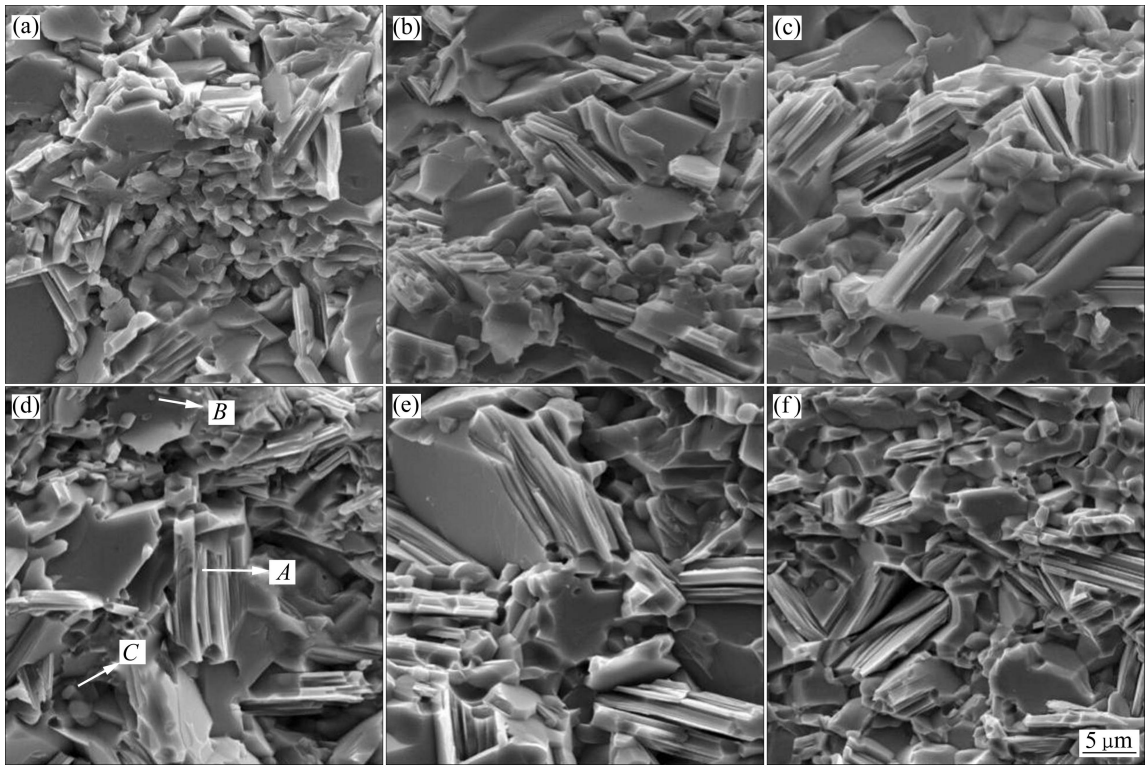


图 3 不同热压温度下 Ti₃SiC₂-20%Al₂O₃ 试样断口形貌

Fig. 3 Fracture morphologies of Ti₃SiC₂-20%Al₂O₃ at different temperatures: (a) 1300 °C; (b) 1350 °C; (c) 1400 °C; (d) 1450 °C; (e) 1500 °C; (f) 1550 °C

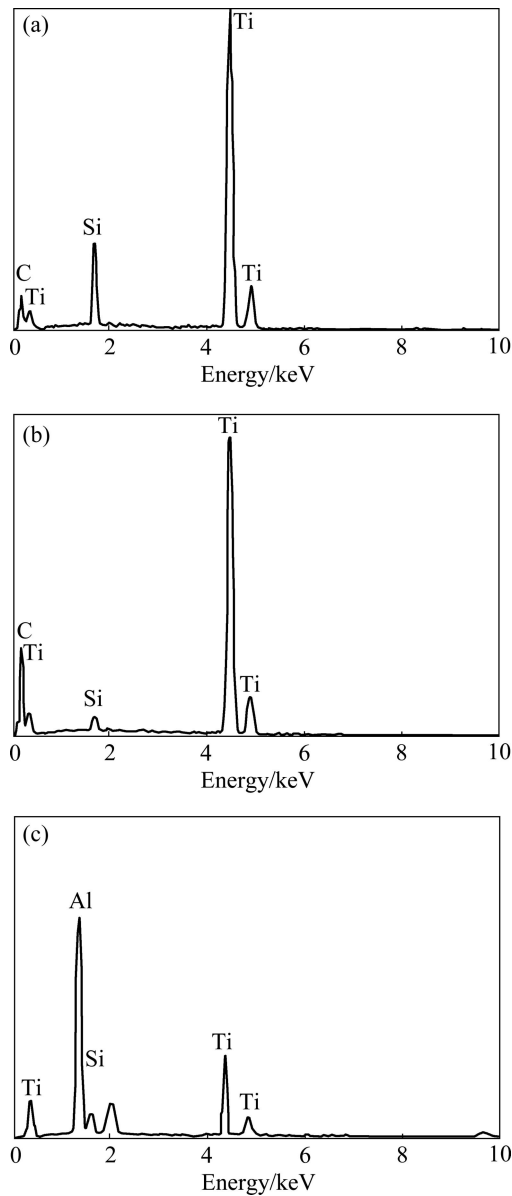


图 4 1450 °C 热压的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-}20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 试样不同位置的 EDS 谱

Fig. 4 EDS patterns of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-}20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ pressed at 1450 °C at different positions: (a) Position A in Fig. 3(d); (b) Position B in Fig. 3(d); (c) Position C in Fig. 3(d)

粒主要为 Al_2O_3 相,同时含有一部分与 Ti_3SiC_2 伴生的 TiC 颗粒, TiC 小晶粒镶嵌在层状结构 Ti_3SiC_2 中。当热压温度低于 1400 °C 时,层状 Ti_3SiC_2 晶粒较少,粒状颗粒相对较多;随着热压温度的升高,层状 Ti_3SiC_2 晶粒明显增多且晶粒尺寸逐渐增大,相互交错搭接,能有效缓解应力应变,同时由于致密度也随之增大,所以热压温度能有效提高该复合材料的力学性能。但当热压温度超过 1500 °C 时,由图 3(f)可以看出,层状的 Ti_3SiC_2 数量相对降低,这在一定程度上降低了层状

Ti_3SiC_2 缓解应力的能力,使其性能不提高反而降低。因此,在 1450 °C 烧结可以得到性能良好的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。

2.3 Al_2O_3 添加量对 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成及致密化程度的影响

图 5 所示为在 1450 °C 烧结温度下,不同 Al_2O_3 添加量的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的 XRD 谱,由图 5 可见,主晶相是 Ti_3SiC_2 和 Al_2O_3 ,也存在少量的 TiC 杂质相。当 Al_2O_3 添加量为 10%~30%(质量分数),随着 Al_2O_3 添加量的增加, Ti_3SiC_2 衍射峰的强度逐渐增强, TiC 峰值逐渐降低;当 Al_2O_3 添加量超过 30% 后, Ti_3SiC_2 衍射峰的强度开始减弱, TiC 衍射峰的强度开始增强;表 2 所列不同 Al_2O_3 添加量的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料性能参数。由表 2 可知,在添加 Al_2O_3 后, Ti_3SiC_2 的相对含量增加,说明 Al_2O_3 的添加能促进主晶相 Ti_3SiC_2 的生成。衍射结果也表明了添加的 Al_2O_3 不参与反应,并与 Ti_3SiC_2 有很好的化学相容性。

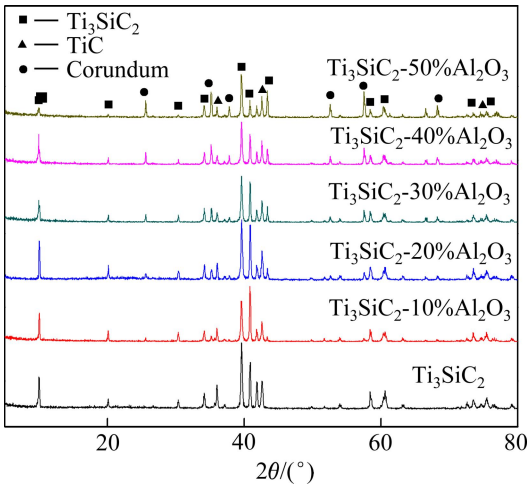


图 5 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites

表 2 不同 Al_2O_3 添加量的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料性能参数

Table 2 Properties parameters of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites with different Al_2O_3 contents

Mass fraction of Al_2O_3 /%	Volume density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Apparent porosity/%	$w(\text{Ti}_3\text{SiC}_2)/\%$
0	4.58	0.16	87.1
10	4.54	0.16	90.8
20	4.47	0.16	90.2
30	4.32	0.17	91.1
40	4.29	0.17	91.5
50	4.26	0.18	92.7

由表 2 还可以看出, 纯 Ti_3SiC_2 试样的体积密度高于理论密度, 这是由杂质相 TiC 的存在所致, 其密度 (4.93 g/cm^3) 高于 Ti_3SiC_2 密度 (4.53 g/cm^3)。随着 Al_2O_3 添加量的增加, 试样的体积密度降低, 这是由 Ti_3SiC_2 密度较高、 Al_2O_3 密度 (3.98 g/cm^3) 较低所致。而气孔率影响不大呈上升趋势, 这主要是由于 Al_2O_3 的存在, 一定程度上阻碍了 Ti 、 Si 与 TiC 的化学反应进程, 同时降低 Ti 的塑性填充能力, 影响致密化程度, 造成气孔率增加。

2.4 Al_2O_3 添加量对 Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 复合材料力学性能的影响

图 6 所示为 Al_2O_3 添加量对 Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 复合材料力学性能的影响, 由图 6 可见, 添加 Al_2O_3 可以起到第二相增强的作用, 使材料的强度得到提高, 随着材料中 Al_2O_3 添加量的增加, 弯曲强度和断裂韧性都表现为先提高后降低。当 Al_2O_3 添加量为 20% 时, 断裂韧性达到最大值 ($7.10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 而 Al_2O_3 添加量为 30% 时, 弯曲强度达到最大值 (512 MPa)。当 Al_2O_3 添加量超过 30% 时, 试样的力学性能呈现下降趋势。图 7 所示为 Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 复合材料断口形貌图, 灰色层

状结构为 Ti_3SiC_2 , 黑色颗粒状为 Al_2O_3 。当 Al_2O_3 添加量为 10%~30% 时, 外加 Al_2O_3 弥散地分布在基体中, 与 Ti_3SiC_2 有良好的相容性, 且与 Ti_3SiC_2 交错桥接生长, 起到弥散强化的作用, 能有效提高复合材料的力学性能。但当 Al_2O_3 添加量超过 40% 时, 层状 Ti_3SiC_2 颗粒明显减少。当 Al_2O_3 添加量为 50% 时, 几乎没有层状 Ti_3SiC_2 颗粒, 以小颗粒为主, 导致力学性能不提

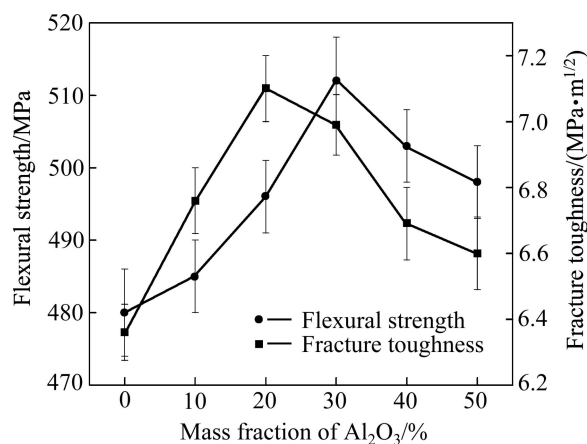


图 6 Al_2O_3 添加量对 Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 复合材料力学性能的影响
Fig. 6 Effect of Al_2O_3 content on mechanical properties of Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 composites

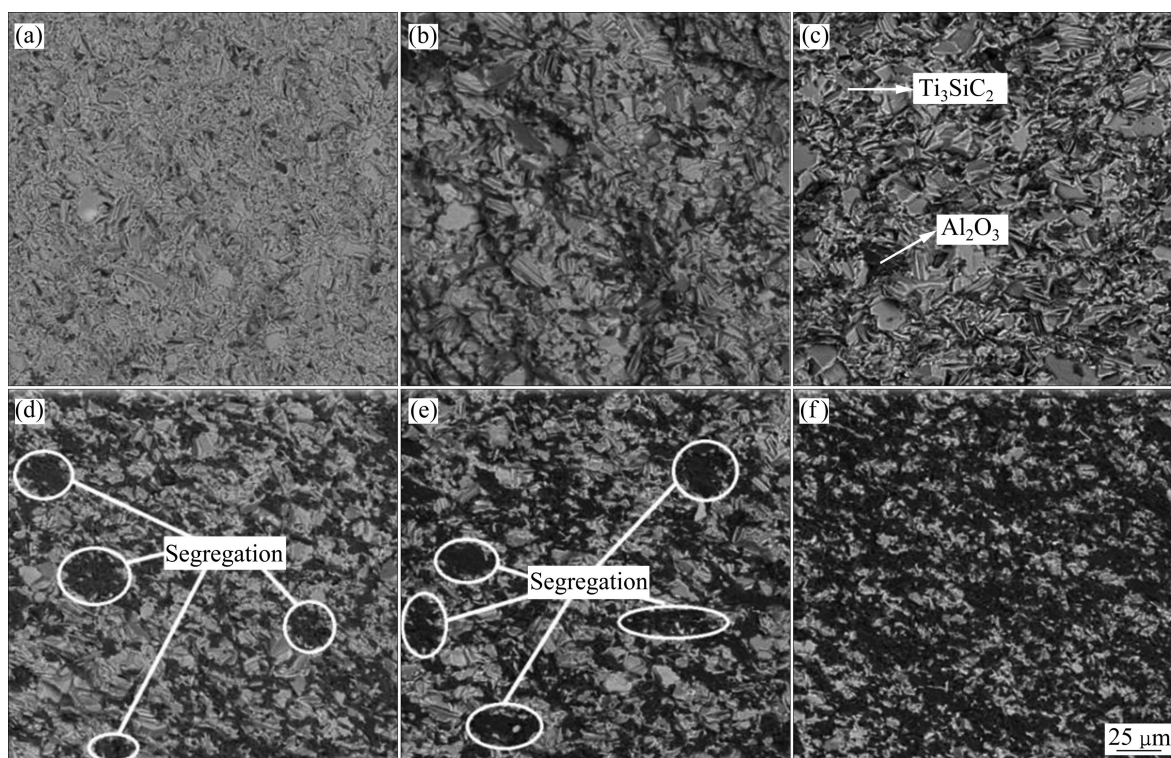


图 7 不同 Al_2O_3 添加量的 Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 复合材料断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 composites with different Al_2O_3 contents: (a) Without Al_2O_3 ; (b) 10%; (c) 20%; (d) 30%; (e) 40%; (f) 50%

高反而降低。一方面, 添加 Al_2O_3 的量过高, 会造成 Al_2O_3 颗粒产生偏聚, 使局部产生缺陷或显微结构不均匀, 影响增强效果; 另一方面, 在文献[12]中, 研究认为层状 Ti_3SiC_2 晶粒可以通过扭折、片层间断裂及拔出缓解应力集中, 提高试样的力学性能。当 Al_2O_3 添加量过高时, 层状 Ti_3SiC_2 的量相对降低, 从而使层状 Ti_3SiC_2 缓解应力集中的作用降低, 试样强度降低。因此, 为了改善 Ti_3SiC_2 材料的力学性能, Al_2O_3 添加量不宜超过 30%, 以免影响该材料力学性能。

2.5 Al_2O_3 添加量对 Ti_3SiC_2 -30% Al_2O_3 抗氧化性能的影响

图 8 所示为不同 Al_2O_3 添加量的各试样在 1100~1500 °C 下氧化 20 h 后的质量增加百分比。由图 8 看出, 随着氧化温度逐渐升高, 试样的质量增加逐渐增大, 即氧化温度升高, 氧化速率增大, 试样的质量增加量增大, 试样被氧化的部分越多。当氧化温度超过 1200 °C 时, 添加 Al_2O_3 的试样的质量增加低于纯 Ti_3SiC_2 试样的, Al_2O_3 添加量越高, 氧化增加越低, 且温度越高, 这种现象就愈明显。所以 Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 试样的抗氧化性能优于纯 Ti_3SiC_2 试样。

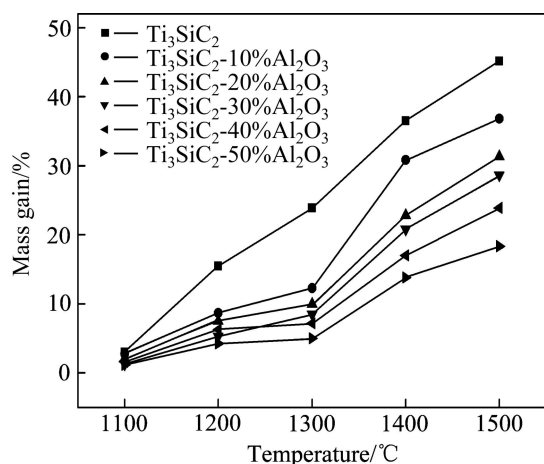


图 8 不同 Al_2O_3 添加量的 Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 在不同温度下氧化 20 h 后的质量增加曲线

Fig. 8 Mass gain curves of Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 with different Al_2O_3 contents oxidized at different temperature for 20 h

图 9 所示为 Ti_3SiC_2 -30% Al_2O_3 复合材料在 1100~1500 °C 氧化 20 h 后试样的 XRD 谱。随着氧化温度升高, 氧化后试样中 Ti_3SiC_2 含量逐渐降低, 氧化产物主要为 TiO_2 (金红石型), 同时伴随着 Al_2O_3 和少量的杂质 TiC 残留, Ti_3SiC_2 和 Al_2O_3 峰强度随温度的升高而降低, 至 1500 °C 时衍射峰消失, 表明试样完全氧化;

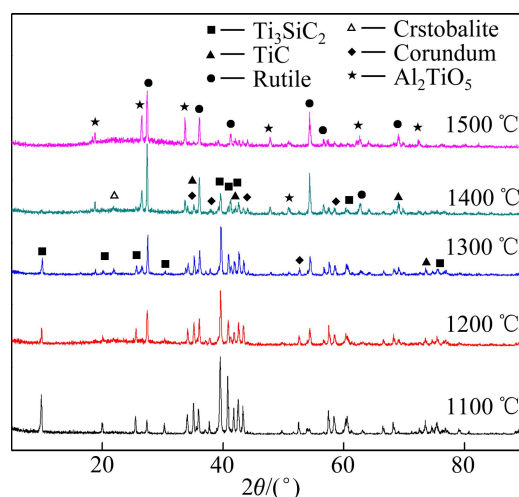


图 9 Ti_3SiC_2 -30% Al_2O_3 试样在不同温度下氧化 20 h 后的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of Ti_3SiC_2 -30% Al_2O_3 oxidized at different oxidation temperatures for 20 h

在 1300 °C 氧化试样的 EDS 谱中出现 Al_2TiO_5 和石英衍射峰, Al_2TiO_5 是 Al_2O_3 和 TiO_2 在高温下反应生成新相, 是一种耐高温、高抗热震性的材料, 本身具有较高的熔点, 对抗氧化具有很大贡献^[13-14]。因此, 添加 Al_2O_3 可以有效提高 Ti_3SiC_2 基复合材料高温抗氧化性能。

图 10 所示为 Ti_3SiC_2 -30% Al_2O_3 复合材料氧化 20 h 后表面形貌。由图 10 可见, 当氧化温度为 1100~1300 °C 时, 氧化表面形成较大尺寸的短柱状 TiO_2 晶粒, 这是氧化物晶粒向外择优生长的结果。晶粒晶界清晰, 棱角分明, 晶粒尺寸随温度的升高而增大, 但在晶粒与晶粒之间大量间隙, O 原子易通过间隙进入基体进一步氧化。当氧化温度超过 1400 °C 时, TiO_2 晶粒细化, 在 TiO_2 晶粒的周围明显有液相的产生, 很好的包覆着 TiO_2 晶粒, 有效地填补晶间间隙, 阻止 O 原子的进一步向里扩散, 提高 Ti_3SiC_2 - Al_2O_3 复合材料的高温抗氧化性能。试样表面出现穿晶裂纹, 这是因为在氧化冷却过程中, Al_2TiO_5 的热膨胀系数 ($2.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 比 TiO_2 的热膨胀系数 ($9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 小所致^[15]。图 11 和 12 所示为在 1300 °C 氧化后的截面形貌和能谱, 在区域 D 主要含 Al、Ti 和 O 元素, 按元素质量比计算, 该物质主要是 Al_2TiO_5 相和 TiO_2 相; 区域 E 主要含 TiO_2 相; 在区域 D 有一定的 Si 元素, 而在区域 E 消失, 这是由于 Si 元素以 SiO 的形式向外扩散, 在氧化层外层的富氧区生成 SiO_2 , 而外层 Al_2TiO_5 可以固溶 SiO_2 , 导致在区域 E 没有 Si 元素^[16]。

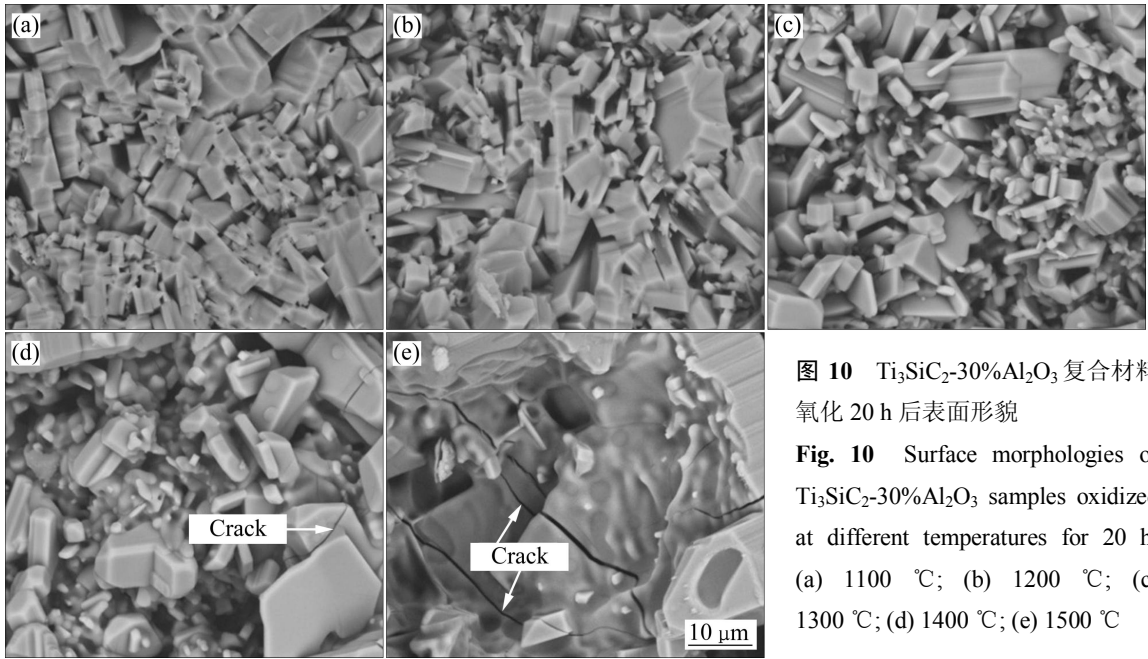


图 10 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-30\%Al}_2\text{O}_3$ 复合材料氧化 20 h 后表面形貌

Fig. 10 Surface morphologies of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-30\%Al}_2\text{O}_3$ samples oxidized at different temperatures for 20 h: (a) 1100 °C; (b) 1200 °C; (c) 1300 °C; (d) 1400 °C; (e) 1500 °C

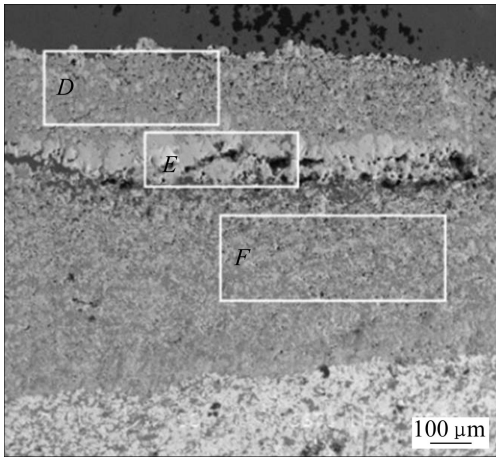


图 11 1300 °C 氧化后 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-30\%Al}_2\text{O}_3$ 的截面形貌

Fig. 11 Sectional morphology of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-30\%Al}_2\text{O}_3$ samples oxidized at 1300 °C for 20 h

有大量的 O、Ti 和 C 元素，这是由于 O 原子进一步向内部扩散，与一部分基体发生反应生成的 TiO_2 ，及部分未氧化的基体相存在，同时可能还有一定量 Si 的氧化物存在。

3 结论

- 1) 采用反应热压烧结，可以在 1450 °C 烧结得到致密度高、性能良好的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。
- 2) 随着 Al_2O_3 添加量的增加，复合材料的力学性能呈先提高后降低，当 Al_2O_3 添加量为 20% 时，断裂

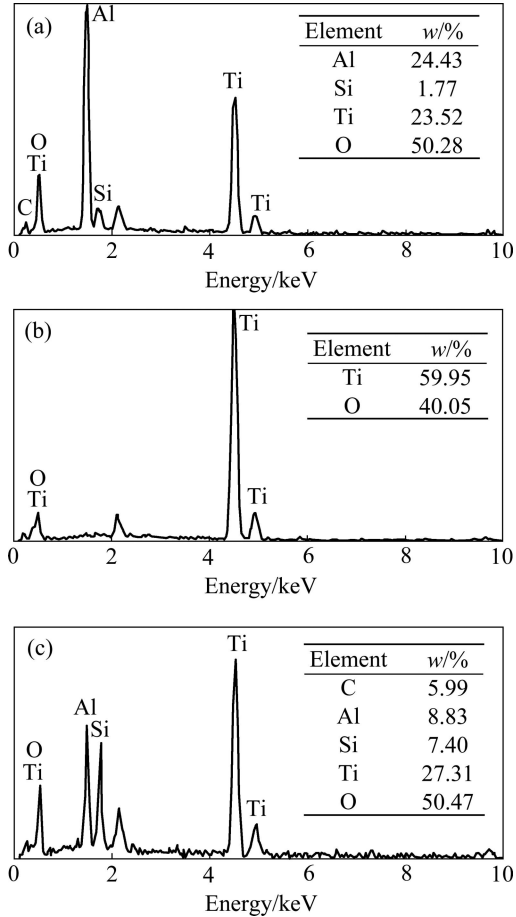


图 12 1300 °C 氧化后 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-30\%Al}_2\text{O}_3$ 试样不同区域氧化层的 EDS 谱

Fig. 12 EDS patterns of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-30\%Al}_2\text{O}_3$ sample oxidized at 1300 °C in different areas: (a) Area D in Fig. 11; (b) Area E in Fig. 11; (c) Area F in Fig. 11

韧性达到最大值($7.10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$),当 Al_2O_3 添加量为30%时,抗弯强度达到最大值(512 MPa)。

3) 添加的 Al_2O_3 在高温下和 Ti_3SiC_2 反应生成抗氧化性更好的 Al_2TiO_5 ,可以有效提高 Ti_3SiC_2 基复合材料抗氧化性能。

REFERENCES

- [1] LUO Y M, ZHENG Z M, MEI X N, XU C H. Growth mechanism of Ti_3SiC_2 single crystals by in situ reaction of polysilane and metal titanium with CaF_2 additive[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(14): 3372–3375.
- [2] 李世波, 成来飞, 王东, 张立同. 层状 Ti_3SiC_2 陶瓷的组织结构及力学性能[J]. *复合材料学报*, 2002, 19(6): 20–24.
LI Shi-Bo, CHENG Lai-Fei, WANG Dong, ZHANG Li-Tong. Microstructure and mechanical properties of Ti_3SiC_2 ceramics[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(6): 20–24.
- [3] 熊进辉, 黄继华, 张华, 赵兴科, 林国标. C/SiC 复合材料与Ti合金的Ag-Cu-Ti-TiC复合钎焊[J]. *中国有色金属学报*. 2009, 19(6): 1038–1043.
XIONG Jin-hui, HUANG Ji-hua, ZHANG Hua, ZHAO Xing-ke, LIN Guo-biao. Brazing of C/SiC composite to Ti alloy using Ag-Cu-Ti-TiC composite filler materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(6): 1038–1043.
- [4] LI S B, XIE J X, ZHANG L T. Mechanical properties and oxidation resistance of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ composite synthesized by in situ displacement reaction of Si and TiC[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(20): 3048–3056.
- [5] ZHANG Y, ZHOU Y C, LI Y Y. Solid-liquid synthesis of Ti_3SiC_2 particulate by fluctuation procedure[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49: 249–253.
- [6] 王红洁, 金志浩, MIYAMOTO Y. Al_2O_3 对 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料性能及显微结构的影响[J]. *稀有金属材料*. 2004, 33(1): 40–43.
WANG Hong-jie, JIN Zhi-hao, MIYAMOTO Y. Effect of Al_2O_3 on the mechanical properties and microstructure of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(1): 40–43.
- [7] CAI Y Z, YIN H F, PAN L Q, CHEN P J, SUN G L. Microstructures and mechanical properties of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ composites synthesized by reactive hot pressing[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 571: 137–143.
- [8] 刘光明, 李美栓, 张亚明, 周延春. 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(8): 629–633.
- LIU Guang-ming, LI Mei-shuan, ZHANG Ya-ming, ZHOU Yan-chun. Oxidation performances of silicide coatings on Ti_3SiC_2 -based ceramic[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(8): 629–633.
- [9] ZHU J F, YE L, HE L H. Effect of Al_2O_3 on the microstructure and mechanical properties of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in situ composites synthesized by reactive hot pressing[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(7): 5475–5479.
- [10] SUN Z, ZHOU Y, LI M. Oxidation behavior of Ti_3SiC_2 -based ceramic at 900–1300 °C in air[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(6): 1095–1109.
- [11] 尹洪峰, 杨祎诺. TaC/ Ti_3SiC_2 复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(5): 987–992.
YIN Hong-feng, YANG Yi-nuo. Preparation and properties of TaC/ Ti_3SiC_2 composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(5): 987–992.
- [12] 倪东惠, 谭文昌, 郑军君, 罗汇果, 李元元. Si含量对放电等离子烧结制备 $(1-x)\text{Ti}_3\text{SiC}_2+x\text{SiC}$ 复合材料的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 12(6): 1279–1284.
NI Dong-hui, TAN Wen-chang, ZHENG Jun-jun, LUO Hui-guo, LI Yuan-yuan. Influence of Si content on $(1-x)\text{Ti}_3\text{SiC}_2+x\text{SiC}$ composites prepared by spark plasma sintering[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 12(6): 1279–1284.
- [13] RADOVIC M, BARSOUM M W, EL-RAGHY T, WIEDERHORN S M, LUECKE W E. Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti_3SiC_2 in tension[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(6): 1297–1306.
- [14] BROUM M W, EL-RAGHY T, OGBUJI L U J T. Oxidation of Ti_3SiC_2 in air[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144: 2508–2516.
- [15] 李立鑫, 柳学全, 丁存光, 李一, 李楠, 李金普, 李发长. $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Ti}_3\text{SiC}_2$ 新型减摩复合材料的高温摩擦学行为[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(2): 425–431.
LI Li-xin, LIU Xue-quan, DING Cun-guang, LI Yi, LI Nan, LI Jin-pu, LI Fa-chang. High temperature tribology behavior of new anti-friction/composites $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Ti}_3\text{SiC}_2$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(2): 425–431.
- [16] 董红英, 李树杰, 贺跃辉. 用 Ti_3SiC_2 粉料连接反应烧结SiC陶瓷[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(7): 1051–1056.
DONG Hong-ying, LI Shu-jie, HE Yue-hui. Joining of reaction bonded SiC ceramic using Ti_3SiC_2 powder as filler[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(7): 1051–1056.

(编辑 王超)