

SPS 原位反应制备 $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Ti}_x\text{Al}_y$ 系复合材料的 微观结构及其导电性能

施璐^{1,2}, 张建峰¹, 王连军¹, 江莞¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以 Al_4C_3 、Ti 和石墨混合粉体为原料, 采用放电等离子技术原位反应制备了 $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}$ 两相复合材料和 $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Ti}_x\text{Al}_y$ 三相复合材料. 利用 XRD、SEM、TEM 研究了复合材料的相组成和微观结构, HRTEM 的观察结果显示复合材料的相界面清洁干净, 无非晶相存在. 同时研究了 $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Ti}_x\text{Al}_y$ 三相复合材料原位反应烧结过程, 并对复合材料的导电行为进行了表征. 在室温时 $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}$ 材料的电导率大于 $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Ti}_x\text{Al}_y$ 三相复合材料, 其中 $\text{TiC}/40\text{vol}\%\text{Ti}_2\text{AlC}$ 的电导率最高达到 $8.83 \times 10^5 \text{ S/m}$. $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}$ 两相复合材料和 $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Ti}_x\text{Al}_y$ 三相复合材料的电导率均随温度的升高而下降, 呈现电导的金属性特征, 同时电导率随温度变化关系符合 Arrhenius 理论.

关键词: TiC; Ti_2AlC ; SPS; 复合材料; 电导率

中图分类号: TB333

文献标识码: A

SPS Fabrication, Microstructure and Electric Properties of $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Ti}_x\text{Al}_y$ *in-situ* Composites

SHI Lu^{1,2}, ZHANG Jian-Feng¹, WANG Lian-Jun¹, JIANG Wan¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}$ and $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Ti}_x\text{Al}_y$ composites were *in-situ* fabricated by spark plasma sintering using Ti, Al_4C_3 and graphite powders as starting materials. The phase constitution and microstructures of the composites were analyzed by XRD, SEM and HRTEM. No amorphous phase was detected at the grain boundaries. *In-situ* reaction and diffusion mechanism were also proposed. Through SEM images and EDS analysis of the starting powder mixtures sintered at intermediate temperatures, the intermediate phases and phase formation sequence in the sintering process can be obtained. The diffusion path in the reaction sintering always occurred along the grain boundaries or crack defects. The electric conductivities of $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}$ composites were higher than that of $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Ti}_x\text{Al}_y$ composites at room temperature. The electric conductivity of $\text{TiC}/40\text{vol}\%\text{Ti}_2\text{AlC}$ was $8.83 \times 10^5 \text{ S/m}$. With the temperature increasing, the electric conductivity of $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Ti}_x\text{Al}_y$ composites decreased. The temperature dependence of conductivity followed the Arrhenius empirical formula in the measured temperature range.

Key words: TiC; Ti_2AlC ; SPS; *in-situ* composite; electric conductivity

TiC 陶瓷具有高熔点、高硬度、高弹性模量以及较好的高温强度、热稳定性和耐烧蚀性能等优点, 同时还具有较高的电导和热导率, 被广泛应用于刀具和

模具材料, 是具有重要实用价值的一类结构材料^[1-2]. 但是, 与其它陶瓷材料一样, 室温下较低的韧性和较低的高温抗氧化性限制了其应用, 而制备

TiC 基复合材料是提高其力学性能的有效途径。

Ti-Al 金属间化合物具有密度低、高温强度高、抗蠕变和抗氧化能力强等优点,在航空航天以及汽车工业等领域具有广泛的应用潜力^[3-4],通过 Ti-Al 金属间化合物和 TiC 陶瓷的复合,可望综合两者的优点,因此,研究 TiC/Ti_xAl_y 这一类金属间化合物陶瓷基复合材料成为一个热点。与此同时,三元层状 Ti₂AlC 陶瓷是一种兼备金属和陶瓷特点的新型结构/功能一体化的层状陶瓷材料,其良好的抗氧化性和较高的断裂韧性而成为 TiC 陶瓷的一种良好的增韧补强材料^[5-7]。

本工作试图通过放电等离子技术利用原位反应制备 TiC/Ti₂AlC/Ti_xAl_y 和 TiC/Ti₂AlC 复合材料,重点研究 TiC/Ti₂AlC/Ti_xAl_y 三元体系材料制备的原位反应烧结过程及这一类材料的室温和高温导电性能。

1 实验

原料采用钛粉、碳化铝粉和石墨粉,平均粒径分别为 18.74、11.20、11.11 μm,将三种粉体按照表 1 的原料比与丙酮进行混合,然后行星球磨 24h(球料比为 10:1)后烘干并经 φ75 μm 筛过筛。烧结过程采用内径分别为 φ10mm 和 φ20mm 的高强度石墨模具。采用放电等离子烧结设备(Dr Sinter 2040, Sumitomo Coal Mining Co., Japan)在 1200℃ 时分别烧结 TiC/Ti₂AlC/Ti_xAl_y 和 TiC/Ti₂AlC,烧结过程中保温 5min,升温速率为 50 ~ 100℃/min,压强为 50 ~ 70MPa。

对制备的 φ10mm 和 φ20mm 的圆片样品进行打磨、抛光和切割处理,使用 X 射线衍射仪(Rigaku: D/max 2200PC)分析材料的相组成,采用场发射扫描电镜(JSE-6700F JEOL, Japan)和透射电镜(JEM-200CX, Japan)观察材料的微观结构和晶粒尺度,电导率的测量采用四端电极法,测试的样品为 2mm × 2mm × 10mm 的长方体,在试样的两端和距端点适当距离的位置用银浆粘结一定长度的金线(Au),金线的直径为 0.1mm。若内侧两电极间的电压为 V,电极

间距离为 *l*,试样截面积为 *s*,则其电导率为 σ

$$\sigma = \frac{l}{s} \times \frac{I}{V}$$

(1)

2 结果和讨论

2.1 材料物相和显微结构表征

图 1 为不同体积含量的 TiC/Ti₂AlC 复合材料及 TiC/Ti₂AlC/Ti_xAl_y 复合材料的 XRD 图谱,可以看出按照不同化学计量比配料的原始粉料经 1200℃ 烧结 5min 后,(b)、(c) 分别生成 Ti₂AlC 的体积含量为 30vol% 和 40vol% 的 TiC/Ti₂AlC 两相复合材料,而(a) 与 TiC/Ti₂AlC 衍射图相比,除了 TiC 和 Ti₂AlC 的衍射峰外,还生成了 TiAl₃ 相,表明原始粉料经 SPS 烧结原位反应生成了 TiC/Ti₂AlC/TiAl₃ 三相复合材料;(d) 中则生成了 TiC/Ti₂AlC/Ti₃Al 的三相复合材料。

用扫描电镜观察 TiC/Ti₂AlC 复合材料及 TiC/Ti₂AlC/Ti_xAl_y 复合材料的断口形态,如图 2(a) 为 1 号样品 TiC/Ti₂AlC/TiAl₃ 材料的断面,可以看出主相 TiC 晶粒尺寸在 2 ~ 10 μm 左右,同时可以观察到少量 Ti₂AlC 层状晶粒,图 2(b) 为 2 号样品 TiC/Ti₂AlC 复合材料的断口形态,可以看到 TiC 晶间分散着典型的 Ti₂AlC 层状结构,Ti₂AlC 颗粒尺度纵向长度为 4 ~ 10 μm,横向宽度为 1 ~ 2 μm。图 2(c) 为 4 号样品 TiC/Ti₂AlC/TiAl₃ 复合材料的端口形貌,除了 Ti₂AlC 的层状结构,还可以观察到 Ti₃Al 晶粒典型的片状结构。

图 3 为 3 号样品 Ti₂AlC/40vol% Ti₂AlC 复合材料的透射电子显微图像,层状结构的晶粒分布在基体 TiC 相中,电子衍射图谱表明为 Ti₂AlC 相,同时通过高分辨透射电镜观察两相界面,发现界面处无非晶相生成,说明通过 SPS 原位反应烧结形成的该复合材料具有干净的相界面,有助于提高材料的力学性能,

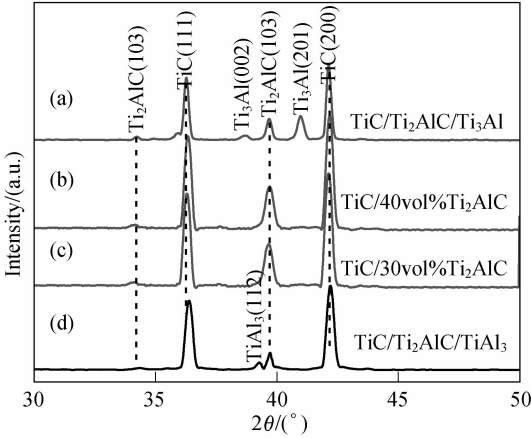


图 1 烧结样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of some composite specimens

表 1 烧结不同组分复合材料的原始粉料中 Ti、Al、C 的元素配比

Table 1 Chemical compositions of raw powder mixtures

No.	Phase composition of Ti-Al-C materials	Ti	Al	C	Ti: Al: C (atom ratio)
1#	TiC/20vol% Ti ₂ AlC /10vol% TiAl ₃	0.67	0.11	0.22	6: 1: 2
2#	TiC/30vol% Ti ₂ AlC	0.55	0.18	0.27	6: 2: 3
3#	TiC/40vol% Ti ₂ AlC	0.50	0.25	0.25	2: 1: 1
4#	TiC/20vol% Ti ₂ AlC /10vol% Ti ₃ Al	0.33	0.25	0.42	4: 3: 5

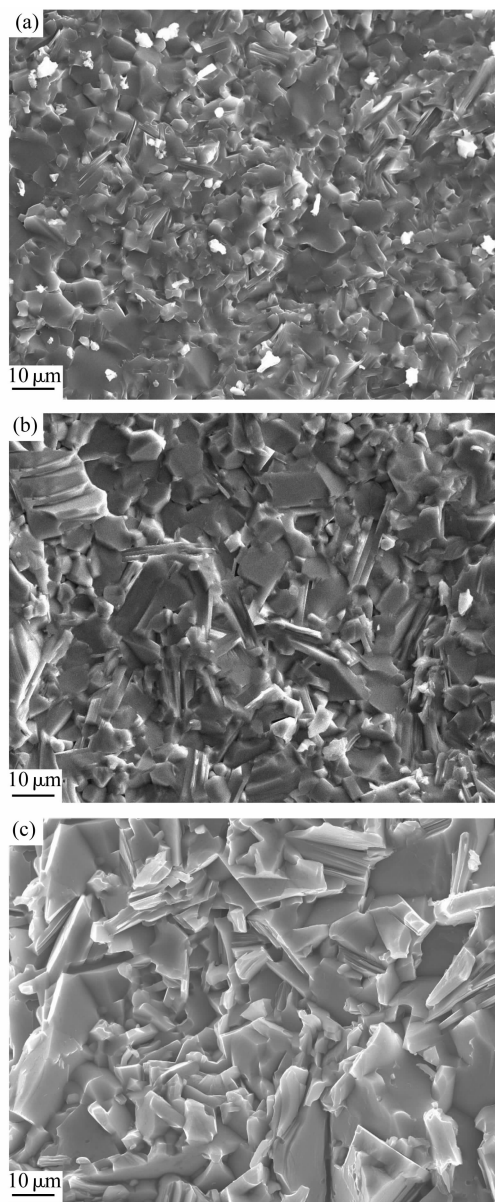


图2 复合材料烧结样品断口的SEM照片

Fig. 2 SEM micrographs of the fracture surfaces of composites
(a) TiC/Ti₂AlC/TiAl₃; (b) TiC/40vol% Ti₂AlC; (c) TiC/Ti₂AlC/Ti₃Al

同时也对材料的导电性能的提高起到了积极作用。

2.2 材料的原位反应过程研究

以4号样品TiC/Ti₂AlC/Ti₃Al的三相复合材料为例研究以Al₄C₃、Ti和石墨混合粉体为原料制备TiC/Ti₂AlC/Ti_xAl_y系复合材料的原位反应过程,图4为在600、700、800、900、1000和1100℃烧结样品的背散射电子照片。

在烧结温度为600℃时,大部分仍为未反应的C和Al₄C₃,在Ti颗粒中弥散分布,进一步观察可以看到微米级深色的Al₄C₃颗粒嵌入在Ti颗粒中,这种情况在球磨后就存在,分析原因在于硬度较高的Al₄C₃在球磨过程中嵌入硬度相对较低的Ti金属颗粒。随着烧结温度升至700℃,通过EDS能谱分析,

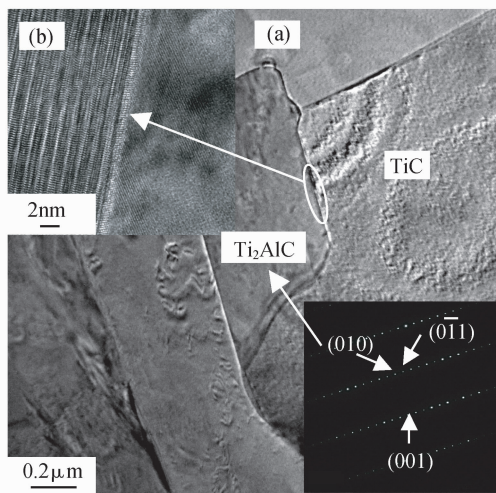


图3 (a) TiC/40vol% Ti₂AlC复合材料的透射电子显微图像及电子衍射花样; (b) TiC和Ti₂AlC相界面处的高分辨电镜图像

Fig. 3 (a) TEM images of TiC/40vol% Ti₂AlC composites; (b) HRTEM images of phase boundary of TiC and Ti₂AlC

可以得出在Ti颗粒中深色的区域是由于该部分存在铝元素的富集。当烧结温度为800℃时,EDS能谱分析得到C元素通过反应固溶进Ti的颗粒中。在图中可以观察到,随着反应进行,晶粒逐渐成核长大,而在反应烧结过程中,通过观察铝元素的富集区域分布情况可以发现在烧结过程中元素的扩散一般是沿着晶界和裂纹等缺陷处发生的。

当烧结温度达到900℃后,可以观察到Ti₃Al生成(EDS能谱确定平均原子比为2.6:1.0),同时在Ti₃Al区域内观察到部分深色的微米级晶粒,结合EDS能谱分析确定为Ti₃AlC,即部分C元素固溶进Ti₃Al晶格形成非化学计量比的反应中间相。在这一温度区间TiC晶粒也逐渐生成。事实上,在600℃到900℃的温度区间内,Al和C原子优先在晶界和缺陷附近扩散从而形成Ti₃Al和Ti₃AlC。在烧结温度为600℃时观察到的Ti颗粒最终在900℃被分割成小颗粒,形成了TiC相。

图中显示,当烧结温度上升到1000℃时,大多数的Ti颗粒已经完全与Al₄C₃和C反应,而Ti₃AlC中间相逐渐消失,并生成具有典型条状结构的Ti₂AlC晶粒。而烧结温度升至1100℃时,样品出现明显的致密化,并最终在1200℃烧结生成致密的TiC/Ti₂AlC/Ti₃Al材料。

2.3 材料的常温电导行为

图5为样品1~4的室温电导值,从图中可以看出,TiC/Ti₂AlC两相复合材料的室温电导率比TiC/Ti₂AlC/Ti_xAl_y三相复合材料的常温电导率高,而电导率最高的为3号样品TiC/40vol% Ti₂AlC复合材料,达

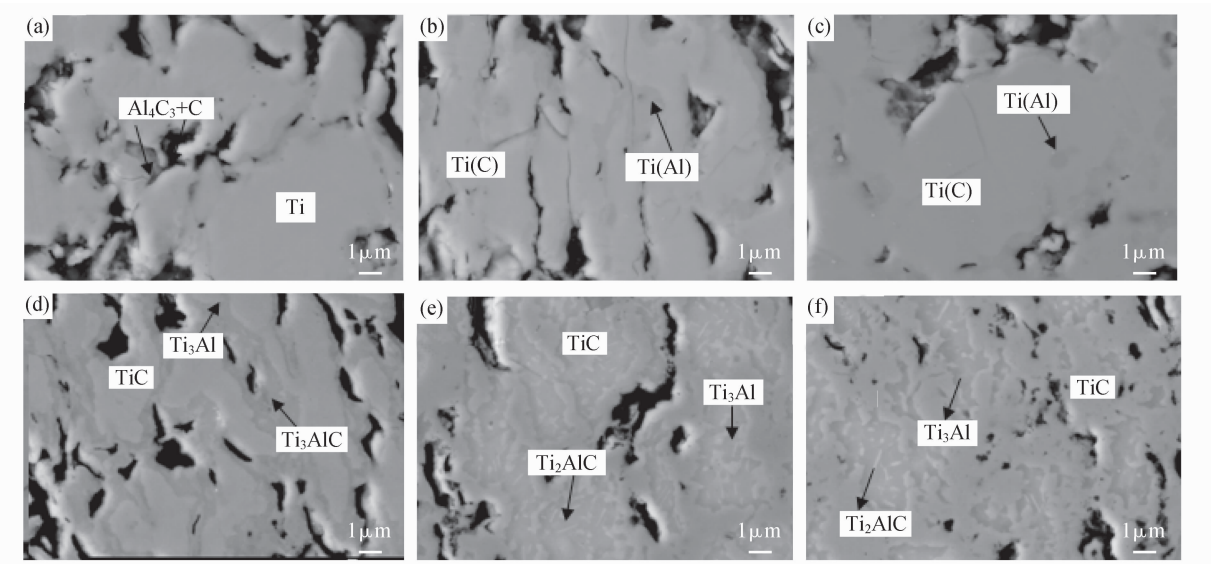


图 4 TiC/Ti₂AlC/Ti₃Al 复合材料不同温度烧结样品的抛光面背散射电子照片
Fig. 4 Back-scattered SEM micrographs of the TiC/Ti₂AlC/Ti₃Al composites sintered at different temperatures
(a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C; (e) 1000 °C; (f) 1100 °C

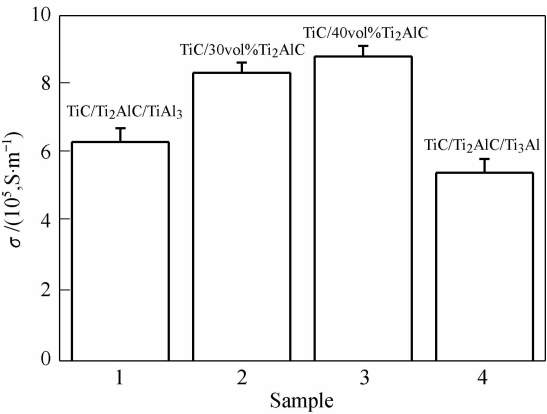


图 5 复合材料的室温电导率
Fig. 5 The electric conductivity of the composites at room temperature

到了 $8.83 \times 10^5 \text{ S/m}$, 这个值介于 TiC ($\sim 10^5 \text{ S/m}$)^[8] 与 Ti₂AlC ($\sim 10^6 \text{ S/m}$)^[9] 的电导率之间, 说明 Ti₂AlC 作为一种类金属三元碳化物, 在提高 TiC 陶瓷力学性能的同时还可以改善复合材料的导电性能. TiC/Ti₂AlC/TiAl₃ 室温电导率为 $6.50 \times 10^5 \text{ S/m}$, 而 TiC/Ti₂AlC/Ti₃Al 室温电导率为 $5.51 \times 10^5 \text{ S/m}$.

2.4 材料的高温电导行为

为了得到复合材料在高温下的电导率, 进行了高温电阻的测量, 测试过程用氮气气氛进行保护. 测量结果如图 6 表示, 几种复合材料的电阻均随温度的升高而减小, 呈现典型电导的金属特性. 同时 $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 之间近似呈线性关系, 可以用经典的 Arrhenius 公式对材料电导率与温度的关系进行解释, 即

$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT) \tag{2}$$

式中 E_a 为电导活化能, 可由 $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 图中直线斜率确定; A 为指数前因子, 是一个与结构有关, 而与温度无关; $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 为 Boltzmann 常数. 根据图 6 中各线的斜率, 可分别求得几种复合材料的电导活化能分别为: $E_{a(\text{TiC/Ti}_2\text{AlC/TiAl}_3)} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ eV}$, $E_{a(\text{TiC/30vol\%Ti}_2\text{AlC})} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$, $E_{a(\text{TiC/vol40\%Ti}_2\text{AlC})} = 2.9 \times 10^{-5} \text{ eV}$, $E_{a(\text{TiC/Ti}_2\text{AlC/Ti}_3\text{Al})} = 3.8 \times 10^{-5} \text{ eV}$.

3 结论

1) 利用放电等离子烧结技术, 采用 Al₄C₃、Ti 和石墨混合粉体为原料, 在 1200 °C 原位反应烧结制备

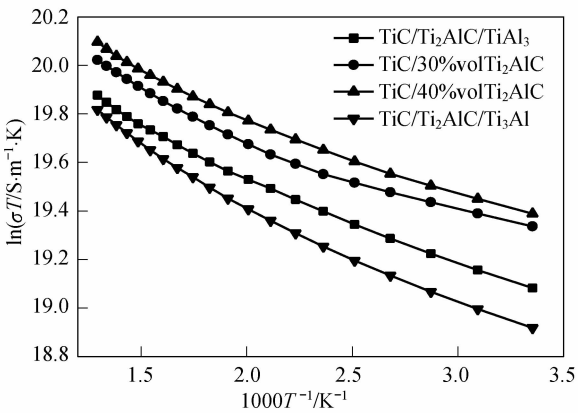


图 6 不同组成复合材料电导率与温度的关系
Fig. 6 Temperature dependence of the electric conductivity of the composites

了 TiC/Ti₂AlC 两相复合材料和 TiC/Ti₂AlC/Ti_xAl_y 三相复合材料. 复合材料显微结构分析表明:反应生成的 TiC 晶粒尺寸在 2 ~ 10 μm, Ti₂AlC 晶粒尺寸为纵向长度为 4 ~ 10 μm, 横向宽度为 1 ~ 2 μm. 高分辨透射电镜观察反应烧结的两相界面处发现无非晶相生成. 通过不同温度烧结样品的背散射电子像的观察研究了反应烧结中的扩散和中间相的生成, 发现烧结过程中元素的扩散沿着晶界、裂纹等缺陷处产生. Ti₃AlC 为反应过程的中间相.

2) TiC/Ti₂AlC 两相复合材料和 TiC/Ti₂AlC/Ti_xAl_y 三相复合材料的室温电导率均达到 ~ 10⁵ S/m, 其中电导率最高的 TiC/40vol% Ti₂AlC 复合材料为 8.83 × 10⁵ S/m. 几种复合材料的电导率均随温度的升高而下降, 电导率与温度的变化关系符合 Arrhenius 理论.

参考文献:

- [1] Zarrinfar N, Shipway P H, Kennedy A R, *et al. Scripta. Mater.*, 2002, **46**(2): 121-126.
- [2] Jiang Q C, Zhao F, Wang H Y, *et al. Mater. Lett.*, 2005, **59**(16): 2043-2047.
- [3] WardClose C M, Minor R, Doorbar P J. *Intermetallics*, 1996, **4**(3): 217-229.
- [4] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良. 金属间化合物结构材料. 北京: 国防工业出版社, 2001.
- [5] Barsoum M W, Brodtkin D, El-Raghy T. *Scripta. Mater.*, 1997, **36**(5): 535-541.
- [6] Barsoum M W, Ali M, El-Raghy T. *Metall. Mater. Trans.*, 2000, **31**(7): 1857-1865.
- [7] Barsoum M W. *Prog. Solid State Chem.*, 2000, **28**(1-4): 201-281.
- [8] Hugh O Pierson. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. Noyes Publications, 1996.
- [9] Hu C F, He L F, Zhang J, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**(8): 1679-1685.