

# 烧结温度对 $Ti_3AlC_2/ZAl_2$ 复合材料性能的影响

李海燕, 周洋, 路金蓉, 郑涌, 陈晨, 李世波, 黄振莺, 李翠伟, 翟洪祥

(北京交通大学, 北京 100044)

**摘要:** 以  $Ti_3AlC_2$  粉和锌铝合金 ZA27 粉作为原料, 采用行星球磨混料和气氛保护烧结工艺制备了  $Ti_3AlC_2$  颗粒增强 ZA27 复合材料, 重点研究了烧结温度对复合材料的相组成、力学性能和显微组织的影响。结果表明, 随烧结温度的升高, 复合材料的相对密度、维氏硬度、抗弯强度和抗拉强度都增大, 且在 870 °C 时抗弯强度和抗拉强度都达到最大值, 分别为 592 和 324 MPa。该温度下  $Ti_3AlC_2$  与 ZA27 之间发生了微弱的化学反应, 有利于改善基体与颗粒增强相之间的界面结合效果。

**关键词:**  $Ti_3AlC_2/ZAl_2$  复合材料; 烧结温度; 力学性能; 微观结构

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0212-05

锌铝系列合金具有良好的力学性能、良好的摩擦磨损特性、较低的原材料成本和低熔化能耗以及对环境无污染等优点, 在轴承、模具等领域应用日益广泛。此外, 它还具有一些独特的性能(如碰撞时不产生火花, 无磁性等), 用其替代铝合金甚至铜合金具有明显的经济效益。根据铝含量的不同, 锌铝合金可以分为: ZA8、ZA12 和 ZA27 等。其中 ZA27 应用最为广泛, 其低密度、高强度、良好的力学性能以及较高的塑性, 受到机械制造业的广泛重视, 比如可用其代替青铜制作低速重载滑动轴承等耐磨零件<sup>[1]</sup>。但锌铝合金的工作温度低、韧性差等缺点大大限制了其应用领域。为解决这一问题, 科研工作者尝试用颗粒<sup>[2-4]</sup>、晶须<sup>[5]</sup>和短纤维<sup>[6]</sup>等作为增强相来获得高强度的锌铝基复合材料。但考虑到成本、来源以及增强效果等因素, 目前所采用的增强相都存在着这样或那样的缺点, 因此寻找一种更为合适的增强相来获得理想的锌铝基复合材料越来越引起大家的重视。

$Ti_3AlC_2$  是一种层状三元化合物, 是  $M_{n+1}AX_n$  化合物族的一种, 属于六方晶系, 晶格参数  $a=0.30753$  nm,  $c=1.8578$  nm。 $Ti_3AlC_2$  既具有类似金属材料的较高的导电、导热性、一定的高温塑性以及可机械加工等特性, 又兼具陶瓷材料的高弹性模量、低密度、高热稳定性、良好的抗氧化性能和优异的摩擦学性能, 因此有很广阔的应用前景<sup>[7]</sup>。相比于其它陶瓷颗粒增强相,  $Ti_3AlC_2$  还有与 ZA27 合金更为匹配的热膨胀系数, 此外,

$Ti_3AlC_2$  中 Al 元素的结合能较弱, 高温下易从  $Ti_3AlC_2$  中脱出进入基体, 与基体中的 Al 互溶, 有利于基体与增强相的结合。目前已有一些研究采用  $M_{n+1}AX_n$  化合物对 Cu、Fe、SiC 和树脂等进行增强, 取得了良好的效果, 例如 Liang Mingpeng<sup>[8]</sup> 采用热压法合成了 Cu/ $Ti_3AlC_2$  复合材料, 相对于纯铜, 该材料具有很高的抗弯强度。Li Shibo 等<sup>[9]</sup> 利用热等静压法合成了高抗氧化性的 SiC/ $Ti_3Si(Al)C_2$  复合材料, 在 1200 和 1300 °C 下, 抛物线的速率常数分别达到了  $4.57 \times 10^{-8}$  和  $1.31 \times 10^{-7}$   $kg^2/m^4 s$ 。W. J. Wang 等<sup>[10]</sup> 合成了纳米级的  $Ti_3AlC_2$  颗粒增强的环氧树脂, 当  $Ti_3AlC_2$  的质量分数达到 40% 时, 复合材料的导电性和介电性出现了“渗滤阈值”, 且在该配比下, 复合材料的抗弯强度和杨氏模量都达到最大值, 分别为 62.5 MPa 和 3.02 GPa。综上所述,  $Ti_3AlC_2$  由于其优异的性能, 已经被广泛用于制备各种复合材料, 但未见其用于增强锌铝合金的报道。本实验采用行星球磨将  $Ti_3AlC_2$  与 ZA27 原料粉进行机械合金化, 用无压烧结工艺制备  $Ti_3AlC_2/ZAl_2$  复合材料, 结合 X 射线衍射 (XRD) 分析和扫描电镜 (SEM) 观察等分析手段, 研究了烧结温度对复合材料物相、显微组织和力学性能的影响。

## 1 实验

本实验所用起始原料为商业购买的 ZA27 粉(粒径  $\leq 74 \mu m$ , 湖南省泸溪县安泰新材料科技有限公司)和

收稿日期: 2015-01-25

基金项目: 国家自然科学基金(51172015)

作者简介: 李海燕, 女, 1989 年生, 博士生, 北京交通大学机械与电子控制工程学院, 北京 100044, 电话: 010-51685554, E-mail: 13116356@bjtu.edu.cn

按文献[11]自制的  $Ti_3AlC_2$  粉 (纯度  $\geq 98.0\%$ , 粒径  $\leq 74 \mu m$ )。将  $Ti_3AlC_2$  粉与  $Z A 27$  粉按体积比 3:7 称量混合, 采用行星球磨机 (QM-3SP4) 在真空下按球料比 10:1、转速 300 r/min 进行机械合金化 3 h, 合金化后的粉体过孔径  $175 \mu m$  筛。用  $\Phi 50 \text{ mm}$  的钢模冷压成形后, 再用冷等静压机 (KJYc 200-600/300) 在 200 MPa 下保压 2 min, 进一步提高坯体的密度。最后将坯体放入石墨坩锅中, 在 Ar 气保护下进行无压烧结, 升温速率为  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 烧结温度分别为 600、730、800、870 和  $940 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温时间均为 2.5 h。

用煮沸法测量复合材料的密度。用维氏硬度计 (VH-5) 测试复合材料的维氏硬度 (载荷 9.8 N, 加载时间 10 s); 用三点弯曲法在万能试验机 (CMT4105) 上测试材料的抗弯强度, 试样尺寸为  $36 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ , 加载速度为  $0.2 \text{ mm}/\text{min}$ 。将复合材料按图 1 的尺寸加工成拉伸试样, 试样厚度为 2 mm, 在万能试验机上以  $0.5 \text{ mm}/\text{min}$  的加载速度测试其抗拉强度。用 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE A25, Bruker, Germany) 分析样品的物相组成, 用扫描电镜 (CarlZeissEVO.18, Germany) 观察复合材料的微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 机械合金化对粉体的影响

图 2 是本实验所用粉体的 SEM 形貌。其中图 2a, 2b 为起始原料粉  $Z A 27$  的微观形貌, 图 2c, 2d 为  $Z A 27/30\% Ti_3AlC_2$  (体积分数, 下同) 混合粉经机械合金化后的微观形貌。从图中可以看出,  $Z A 27$  原料粉为粒径小于  $20 \mu m$  的规则球形颗粒, 而机械合金化之后, 混合粉体呈不规则团聚状, 且团聚体颗粒大小不均, 粒径范围为  $10\sim 60 \mu m$ 。对其中单个团聚体进行放大观察 (图 2d), 发现团聚体由许多细小颗粒组成, 这些细小颗粒是原料粉经过与磨球长时间的激烈冲击、碰撞而反复冷焊、断裂所形成的。可见机械合金化的确起到细化粉体并使之均匀混合的作用。通过

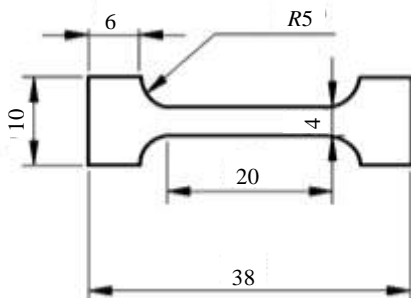


图 1 微型拉伸机用室温拉伸试样尺寸

Fig.1 Size of the specimen used for micro-tensile machine at room temperature

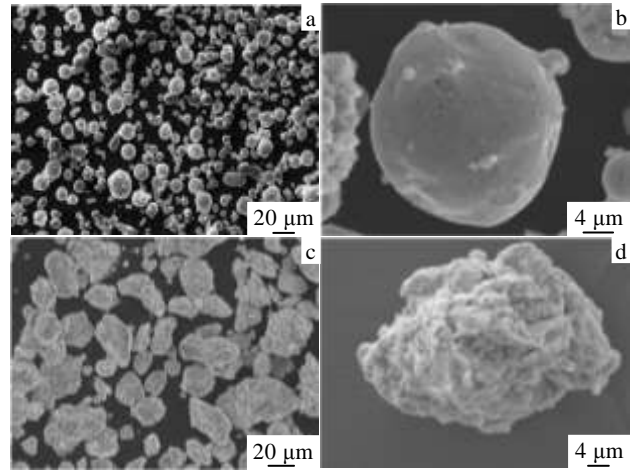


图 2  $Z A 27$  原料粉的 SEM 形貌和  $Ti_3AlC_2$  与  $Z A 27$  (体积比 3:7) 机械合金化后粉体的扫描电镜形貌

Fig.2 SEM micrographs with different magnification of raw material powder of  $Z A 27$  (a, b), and the mixing powders of  $Ti_3AlC_2$  and  $Z A 27$  (volume ratio of 3:7) after mechanical alloying (c, d)

XRD 分析 (图 3) 发现, 对比起始原料  $Ti_3AlC_2$  与  $Z A 27$  的混合粉体, 机械合金化后的粉体在组成上没有发生明显变化, 只是  $Ti_3AlC_2$  相的峰强似有所减弱, 说明混合粉体在机械合金化工艺中没有发生相变或化学反应。

### 2.2 复合材料的物相分析

图 4 为各烧结温度下  $Z A 27/30\% Ti_3AlC_2$  复合材料的 XRD 图谱。由图中可以看出, 各烧结温度所制备的复合材料中, 主要衍射峰仍为 Zn、Al 和  $Ti_3AlC_2$ , 但  $940 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 锌的衍射峰强大大减弱, 使得衍射图谱的主峰发生变化。这主要是因为  $940 \text{ }^\circ\text{C}$  已超过了锌的沸点 ( $908 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 复合材料中锌大量挥发导致锌的衍射峰强度降低。同时  $940 \text{ }^\circ\text{C}$  制备的复合材料变形严重, 且表面出现大裂纹, 故本实验中没有对其性能进行测试。因

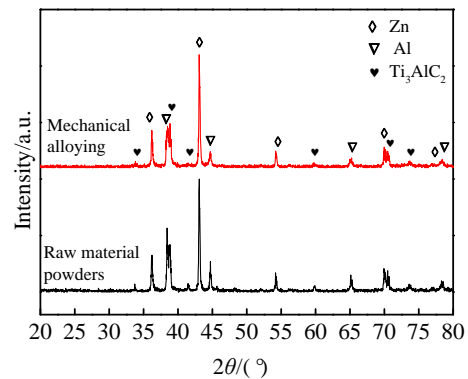


图 3  $Z A 27/30\% Ti_3AlC_2$  混合粉的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of  $Z A 27/30\% Ti_3AlC_2$  mixing powders

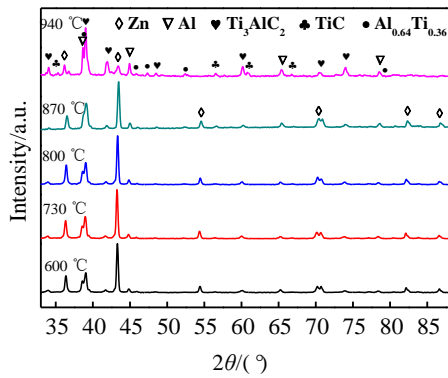


图 4 不同烧结温度的 ZA27/30% Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of ZA27/30% Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> composites sintered at different temperatures

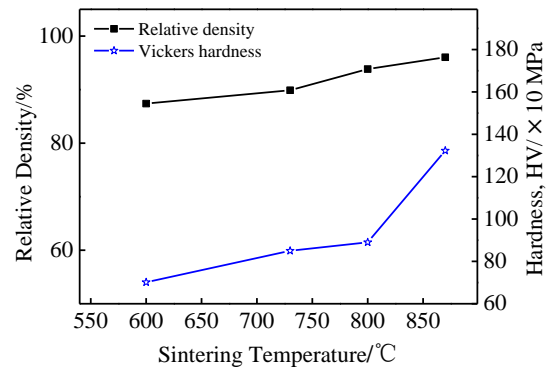


图 5 烧结温度对 ZA27/30% Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料相对密度和硬度的影响

Fig.5 Effect of sintering temperature on density and hardness of ZA27/30% Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> composite

此, 为成功制备 ZA27/30% Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料, 烧结温度应小于锌的沸点温度。进一步分析发现, 940 与 870 °C 烧结制备的复合材料中出现了 TiC 峰 ( $2\theta = 35.9^\circ, 56.5^\circ, 60.5^\circ, 67.5^\circ$ ) 和 Al<sub>0.64</sub>Ti<sub>0.36</sub> 峰 ( $2\theta = 45.8^\circ, 51.4^\circ, 78.8^\circ$ ), 其中 940 °C 材料中两新相的衍射峰明显, 870 °C 材料中其峰强较弱, 而在 600、730 和 800 °C 制备的复合材料中却未发现这 2 个物相峰。根据相关文献, 在 Ti-Al-C 三元相图中, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 只有一个很窄的稳定区, 在高温下易分解<sup>[12]</sup>, 且金属相的存在会促使这种分解的发生。如陈新华<sup>[13]</sup>研究了 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 与 Fe 在高温下的反应行为, 发现该反应包含以下 2 个过程: (1) Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 分解, Al 从 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 中析出, 并固溶到基体中形成 Fe(Al) 固溶体, 而 Ti 和 C 则形成了 TiC<sub>0.625</sub> 相; (2) Fe 原子填充 Al 空位渗入到陶瓷颗粒中, 形成 Fe(Al) 和 TiC<sub>0.625</sub> 相的层片结构。与此相类似, 本实验中当温度超过 870 °C 时, 部分 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 发生分解产生 TiC、Al 和 Al<sub>0.64</sub>Ti<sub>0.36</sub> 相, 其反应式为:  $Ti_3AlC_2 \rightarrow TiC + Al + Al_{0.64}Ti_{0.36}$ , Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 中析出的 Al 与基体中的 Al 互溶, 有利于基体与增强相之间的结合。

### 2.3 复合材料的密度与维氏硬度

烧结温度对复合材料的密度和维氏硬度的影响如图 5 所示。由图可以看出, 随着烧结温度的升高, 材料的相对密度逐渐增大, 由 600 °C 时的 87.4% 提高至 870 °C 时的 96.1%。说明本实验温度范围内, 升高烧结温度可降低材料的气孔率。同时, 与密度的变化趋势类似, 复合材料的维氏硬度也随着烧结温度的升高而不断增大, 由 600 °C 时的 701 MPa 提高至 870 °C 时的最大值 1323 MPa, 提高了 88.7%。由于各复合材料中增强相含量相同, 根据复合原理, 如果不考虑材料中的缺陷, 其硬度应相同。因此本实验中硬度随烧结温度

的变化主要是由于复合材料密度变化所导致的结果。

### 2.4 复合材料的抗弯强度和抗拉强度

图 6 是复合材料的抗弯强度和抗拉强度与烧结温度的关系曲线。从图中可以看出, 随着温度的升高, 复合材料的抗弯强度和抗拉强度都不断增大, 在 870 °C 时, 抗弯强度和抗拉强度均达到最大值, 分别为 592 和 324 MPa。

联系图 5 中硬度随温度的变化结果可见, 随烧结温

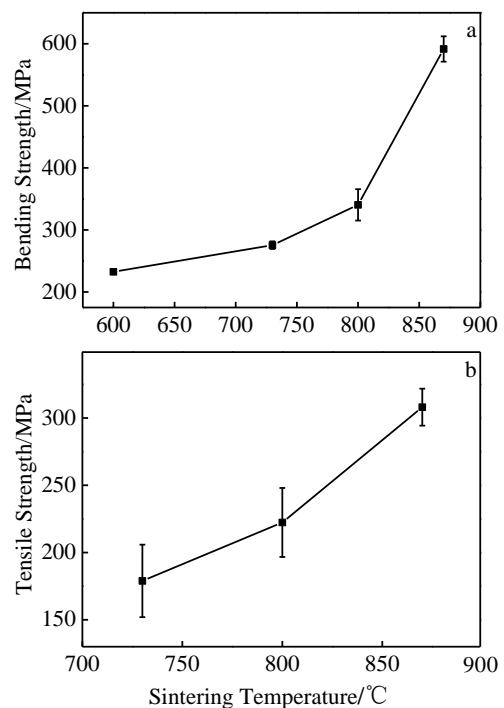


图 6 ZA27/30% Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料抗弯强度和抗拉强度与烧结温度的关系曲线

Fig.6 Relationship between sintering temperature and bending (a) and tensile strength (b) of ZA27/30% Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> composites

度的升高, 复合材料的强度和硬度都不断提高, 而且在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以下, 其变化趋势大致呈线性, 而  $800\text{ }^\circ\text{C}$  以上, 材料性能的提高呈加速趋势。总的来看, 复合材料性能的提高是由于材料致密度提高、缺陷减少所致。但  $800\text{ }^\circ\text{C}$  之后性能的加速提高则是由于制备过程中复合材料界面在高温下发生了前述的化学反应, 从而改善了锌铝合金基体与增强相  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  之间的界面结合效果所致。由于进一步提高材料的烧结温度将导致锌的挥发加剧, 因此  $870\text{ }^\circ\text{C}$  为本实验所选温度范围内  $\text{ZA27}/30\%\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  复合材料的最佳烧结温度。

## 2.5 复合材料的断口形貌分析

为探究界面反应对  $\text{ZA27}/30\%\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  复合材料微观结构的影响, 图 7 对比了  $870\text{ }^\circ\text{C}$  制备的复合材料与与之温度最接近的  $800\text{ }^\circ\text{C}$  制备的复合材料拉伸试样的断口形貌。从宏观断口形貌图 7a 和图 7b 可以看出,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  样品断口相对较粗糙, 有一定起伏, 断面上可见一些直径从十几微米至几十微米的孔隙缺陷, 而  $870\text{ }^\circ\text{C}$  样品断口整体上较平整, 断面上孔隙的尺寸和数量都明显小于前者。同时 2 个样品断口上都未见韧窝等韧性断裂形貌, 且拉伸试验中复合材料断裂延伸率均很小, 说明复合材料的断裂方式为脆性断裂。图 7c 和图 7d 分别为 2 样品的微观断口形貌。对图 7d 中 A、B 两点进行能谱分析, 结果表明 A 为  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , B 为  $\text{ZA27}$ 。从微观形貌上看, 2 个样品中晶粒尺寸都非常细小, 不论锌铝合金还是  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , 其尺寸都在微米至亚微米级, 与图 2d 中机械合金化后的形貌相比没有明显的变化, 说明高温烧结过程中, 细小且弥散分布的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  颗粒具有很强的阻碍锌铝合金晶粒长大的

作用。对比图 7c 和图 7d 可以看出,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  样品拉断之后, 断口出现许多裸露的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  颗粒, 而  $870\text{ }^\circ\text{C}$  样品断口上  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  颗粒被絮状的  $\text{ZA27}$  基体紧紧包裹着, 两者结合紧密。这说明  $800\text{ }^\circ\text{C}$  样品中增强相与基体的界面结合较差, 拉伸过程中两者易于脱开, 因此抗拉强度较低, 而  $870\text{ }^\circ\text{C}$  样品由于发生了微弱的反应,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  增强相和  $\text{ZA27}$  基体的界面结合得到改善, 从而使得复合材料的力学性能得以提高。虽是常压烧结, 但增强相与基体的界面结合很好, 因此复合材料具有良好的力学性能。此结果再一次证明,  $870\text{ }^\circ\text{C}$  是制备  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{ZA27}$  复合材料的理想烧结温度。

## 3 结 论

1) 随烧结温度升高,  $\text{ZA27}/30\%\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  复合材料的相对密度、维氏硬度、抗弯强度和抗拉强度都单调增大,  $870\text{ }^\circ\text{C}$  时抗弯强度和抗拉强度都达到最大值, 分别为  $592$  和  $324\text{ MPa}$ 。

2) 复合材料力学性能随温度的变化在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  后出现加速上升的趋势, 这主要是由于温度超过  $800\text{ }^\circ\text{C}$  后,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  增强相与  $\text{ZA27}$  基体之间发生了微弱的界面化学反应:  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2 \rightarrow \text{TiC} + \text{Al} + \text{Al}_{0.64}\text{Ti}_{0.36}$ , 析出的  $\text{Al}$  与基体中的  $\text{Al}$  互溶, 有利于改善增强相与基体之间的界面结合效果。由于进一步提高材料的烧结温度将导致锌的挥发加剧, 因此实验温度范围内复合材料的最佳烧结温度为  $870\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 参考文献 References

- [1] Girish B M, Prakash K R, Satish B M *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2011, 530: 382
- [2] Xu Z W, Yan J C, Chen W *et al. Mater Lett*[J], 2008, 17(62): 2615
- [3] Bozic D, Stasic J, Rajkovic V. *Sci Sinter*[J], 2011, 43(1): 63
- [4] Sharma S C, Girish B M, Somasheka D R *et al. Compos Sci Technol*[J], 1999, 59(12): 1805
- [5] Mei Z, Zhu Y H, Lee W B *et al. Composites: Part A*[J], 2006, 37(9): 1345
- [6] Yu S, Li W, He Z. *J Alloy Compd*[J], 2007, 431(1): 8
- [7] Zhou Wei(周 伟), Zhai Hongxiang(翟洪祥), Huang Zhenying(黄振莺) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2006, 34(5): 523
- [8] Liang Mingpeng. *Scripta Mater*[J], 2007, 56(9): 729
- [9] Li Shibo, Song Guiming, Zhou Yang. *J Eur Ceram Soc*[J], 2012, 32(12): 3435
- [10] Wang W J, Li C W, Chen K P. *Mater Lett*[J], 2013, 110: 61
- [11] Ai M X, Zhai H X. *J Am Ceram Soc*[J], 2006, 89(3): 1114

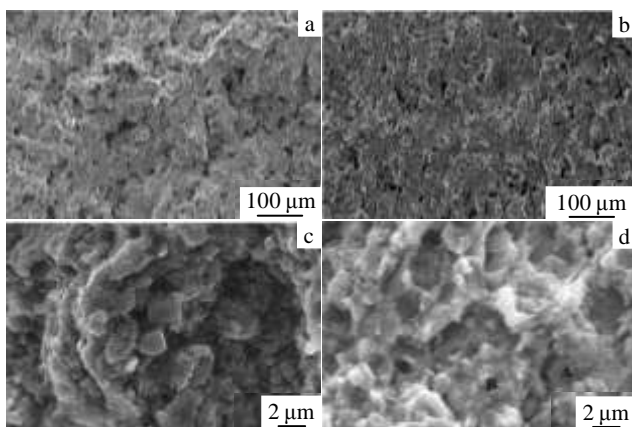


图 7  $\text{ZA27}/30\%\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  复合材料的断口形貌

Fig.7 SEM images of fracture surface topography of  $\text{ZA27}/30\%\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  composites: (a, b) macrograph morphologies, (c, d) micrograph morphologies; (a, c)  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , (b, d)  $870\text{ }^\circ\text{C}$

- [12] Li Xiaolei(李小雷), Zhou Aiguo(周爱国), Wang Chang'an(汪长安) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2002, 30(3): 407
- [13] Chen Xinhua(陈新华), Zhai Hongxiang(翟洪祥), Song Pengfei(宋鹏飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011, 40(S1): 499

## Effects of Sintering Temperature on Mechanical Properties of $Ti_3AlC_2/ZA27$ Composites

Li Haiyan, Zhou Yang, Lu Jinrong, Zheng Yong, Chen Chen, Li Shibo, Huang Zhenying, Li Cuiwei, Zhai Hongxiang  
(Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**Abstract:** A series of  $Ti_3AlC_2/ZA27$  composites have been synthesized by mechanical alloying and pressureless sintering, using the mixed powder of  $Ti_3AlC_2$  and ZA27 as raw material. The effects of sintering temperature on phase composition, microstructure and mechanical property were investigated. The results show that the relative density, Vickers hardness, bending strength and tensile strength increase with the increasing of sintering temperature from 600 °C to 870 °C. Both the bending strength and tensile strength reach the maximum values of 592 and 324 MPa, respectively, at 870 °C. A weak reaction between  $Ti_3AlC_2$  and ZA27 takes place at 870 °C and it leads to the good bonding between the reinforcements and the matrix.

**Key words:**  $Ti_3AlC_2/ZA27$  composites; sintering temperature; mechanical property; microstructure

---

Corresponding author: Zhou Yang, Ph. D., Professor, School of Mechanical and Electronic Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, P. R. China, Tel: 0086-10-51685554, E-mail: yzhou@bjtu.edu.cn