

# 原位生成 $TiC_x$ 增强 Ni 合金复合材料的制备及力学性能

胡文强, 黄振莺, 翟洪祥, 蔡乐平, 雷 聪, 郝素明, 颜世韬, 周 洋

(北京交通大学, 北京 100044)

**摘 要:**以  $Ti_3AlC_2$  和 Ni 合金粉为原料, 采用原位热压烧结法制备了  $TiC_x/Ni$  合金复合材料。高温下 Ni 合金引起  $Ti_3AlC_2$  分解形成  $TiC_x$ , Al 原子和少部分 Ti 原子从基体中脱离, 并与 Ni 合金发生反应。添加 20%  $Ti_3AlC_2$  和 40% (体积分数, 下同)  $Ti_3AlC_2$  时,  $TiC_x$  中  $x$  的值分别为 0.625 和 0.715。利用 XRD、SEM 和 EDS 等表征方法对复合材料进行物相分析以及微观结构分析。研究表明, 原位生成的  $TiC_x$  与 Ni 合金基体结合牢固, 所制备的复合材料具有优异的力学性能, 添加 20%  $Ti_3AlC_2$  和 40%  $Ti_3AlC_2$  时, 复合材料的压缩强度分别达到了 2.2 和 2.09 GPa, 相应的压缩断裂应变分别为 9.6% 和 8.5%。

**关键词:** 原位自生  $TiC_x$ ; 热压烧结; 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(2018)S1-155-04

Ni 基合金不但化学稳定性良好, 抗氧化、耐腐蚀, 而且具有优异的高温力学性能, 因而被广泛应用于航空航天、能源动力、交通运输、石油化工和冶金矿山等工程领域。TiC 具有高硬度 (32 GPa), 高熔点 (3065 °C), 低密度 (4.93 g/cm<sup>3</sup>) 等特性, 利用 TiC 增强 Ni 基合金复合材料具有优异的力学性能<sup>[1]</sup>。近些年来, 对于 TiC 增强 Ni 基合金复合材料通常是采取原位自生的方式<sup>[2-4]</sup>。研究表明, 原位生成的增强相 TiC 与 Ni 基体之间界面清洁, 具有良好的润湿性, 界面结合牢固, 在高温环境下金属基体中的增强相比较稳定, 很难从基体中脱离。而且原位生成的增强相尺寸更小, 在基体中的分布更加均匀<sup>[5]</sup>。很多研究学者采用不同的方法制备了原位 TiC-Ni 基合金复合材料。Liu 等<sup>[1]</sup>采用中频感应熔铸的方法制备出原位 20% TiC-Ni 基合金复合材料, 其抗拉强度和屈服强度分别达到 591 和 385 MPa。Han 等<sup>[2]</sup>采用燃烧合成的方法制备出原位 TiC-XNi 基合金复合材料, 其抗弯强度达到 1024 MPa, 显示出良好的力学性能。

除了可以采用以上通过添加 Ti 粉和 C 粉并使其原位反应来合成 TiC 增强 Ni 基合金复合材料<sup>[2-4]</sup>, 通过  $M_{n+1}AX_n$  相材料的 A 位解离原位转化成非化学计量比的  $TiC_x$  增强 Ni 基合金的方式更加新颖<sup>[6]</sup>。这种非化学计量比的  $TiC_x$  不仅具有 TiC 低密度, 高硬度等特点,

而且具有与基体金属更加良好的润湿性等特性<sup>[7]</sup>。

$Ti_3AlC_2$  作为  $M_{n+1}AX_n$  相材料体系中的一员, 具有与石墨相似的层状结构, 属于六方晶系 ( $a=0.3075$  nm,  $c=1.8578$  nm), Ti-C 链组成的两个共棱的  $Ti_6C$  八面体被 Al 原子层分割, Ti-C 之间以强的共价键和离子键结合, 而 Al-Ti 之间以弱的共价键和金属键结合<sup>[8]</sup>。本课题组之前研究了将  $Ti_3AlC_2$  作为先驱体分解形成超细的  $TiC_x$  颗粒增强 Cu 基合金复合材料, 结果显示, 所制备的  $TiC_{0.61}/Cu(Al)$  复合材料具有优异的力学性能<sup>[9]</sup>。在此反应体系中, Al 原子从  $Ti_3AlC_2$  中解离进入 Cu 基体形成 Cu(Al) 固溶体, 而  $Ti_3AlC_2$  也随之转变为亚微米的  $TiC_x$  颗粒。所制备的  $TiC_{0.61}/Cu(Al)$  复合材料在室温和 200 °C 下的压缩强度分别达到 1.18 和 1 GPa。这表明  $Ti_3AlC_2$  可以作为一种有效的先驱体, 利用其原位转化来形成超细的  $TiC_x$  增强颗粒<sup>[10,11]</sup>。

本课题组已尝试利用  $M_{n+1}AX_n$  相材料的 A 位解离生成  $TiC_x$  增强 Ni 基合金复合材料。Wang 等<sup>[6]</sup>采用无压烧结的方法以  $Ti_3SiC_2$  粉 (一种  $M_{n+1}AX_n$  相材料) 和 Ni 粉为原料制备了原位  $TiC_x-Ni(Si,Ti)$  合金复合材料, 原位生成的  $TiC_x$  弥散分布在 Ni(Si,Ti) 合金的晶界上, 形成了连续的三维网络结构。研究表明, 此复合材料具有优异的性能, 其压缩强度和屈服强度分别达到 733 和 466 MPa。

**收稿日期:** 2017-07-05

**基金项目:** 国家自然科学基金 (51572017, 51301013); 现代交通金属材料与加工技术北京实验室共建项目 (353153535); 中央高校基本科研业务费 (2016YJS112, 2014JBZ015)

**作者简介:** 胡文强, 男, 1992 年生, 硕士生, 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: 15121320@bjtu.edu.cn

作为  $M_{n+1}AX_n$  相与 Ni 基合金复合材料系列研究之一, 本实验通过混料、预压成型及原位热压烧结等工艺, 利用  $Ti_3AlC_2$  与 Ni(Al) 之间的反应型复合来制备亚微米尺度的  $TiC_x$  增强 Ni 基合金复合材料, 测试了复合材料的力学性能, 并对材料的断裂机理进行分析。

## 1 实验

实验采用  $Ti_3AlC_2$  粉(粒度  $\leq 50 \mu m$ , 实验室自制)和 Ni 合金粉(粒度  $145\sim 325 \mu m$ , 北矿新材科技公司)作为原料。 $Ti_3AlC_2$  粉体采用无压烧结 Ti 粉、Al 粉、石墨粉的方法在实验室中制备, 具体制备工艺见参考文献 [12]。Ni 合金的元素组成见表 1。将 20% 和 40%  $Ti_3AlC_2$  与 Ni 基合金粉经滚筒球磨机混料 5 h(球料比 3:1)后装入涂有 BN 的热压模具中, 预压压力为 5 MPa, 然后放入热压压力 25 MPa 的热压炉中以  $20 \text{ }^\circ C/min$  的升温速率到  $1170 \text{ }^\circ C$ , 并保温 30 min, 使其反应充分, 然后随炉冷却到  $80 \text{ }^\circ C$  时取出样品。

采用 D8advance A25 型 X 射线衍射仪(XRD)对复合材料进行物相分析, 铜靶  $K\alpha$  射线, 扫描角度( $2\theta$ )范围为  $10\sim 90^\circ$ 。采用扫描电子显微镜 SEM(ZEISS EVO 18, Germany)对复合材料进行微观组织分析和表面形貌观察。采用能谱仪 EDS(Bruker, Germany)进行微区元素分析。利用 MDI jade6.5 软件分析  $TiC_x$  的角度偏移, 并计算其晶格参数。

采用阿基米德排水法测定复合材料的体积密度。抗弯强度通过三点弯曲法测得, 样品尺寸为  $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ , 跨距 30 mm。弯曲试验在 WDW-100E 型电子式万能材料试验机上进行, 加载速率为  $0.5 \text{ mm/min}$ , 并记录载荷-位移曲线。采用 TH700 型维氏硬度计测试室温显微硬度, 加载载荷为 4.9 N, 保压时间为 15 s。利用 WDW-100E 型电子式万能材料试验机测试材料的压缩强度, 试样尺寸为  $\phi 8 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 。以上力学性能均是测试 4 组数据并取其平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相组成及微观结构

实验所采用的原料及制备出的复合材料的 XRD 分析结果如图 1 所示。从  $Ti_3AlC_2$  粉体的 XRD 图谱中可以看出, 实验所采用的原料粉体  $Ti_3AlC_2$  纯度高, 并没有检测到  $TiC$ ,  $TiAl_3$  及其它杂质峰的存在, 其纯度高达 98% 以上。从 Ni 合金的图谱中可以看出, 在镍基合金中主要有 Ni 基固溶体( $\gamma$ -Ni)和少量的碳化物以及硼化物组成。从添加 20%  $Ti_3AlC_2$  和 40%  $Ti_3AlC_2$  所制备的  $TiC_x/Ni$  合金复合材料的 XRD 图谱中均没有发现  $Ti_3AlC_2$  的衍射峰, 说明  $Ti_3AlC_2$  已完全分解为  $TiC_x$ 。

通过扫描电镜观察生成的  $TiC_x$  颗粒较小, 为  $100\sim 800 \text{ nm}$ (如图 2)。对于  $TiC_x$  中  $x$  的值, 由标准 PDF 卡片(#710298)可知, 当  $x$  等于 1 时的  $TiC$  衍射角  $2\theta$  的值应为  $35.91(111)$ 、 $41.705(200)$ 、 $60.451(220)$ 、 $72.356(311)$  和  $76.128(222)$ , 而添加 20%  $Ti_3AlC_2$  和 40%  $Ti_3AlC_2$  时衍射图谱中  $TiC_x$  的  $2\theta$  分别为  $35.985$ 、 $41.879$ 、 $60.681$ 、 $72.774$ 、 $76.203$  和  $35.944$ 、 $41.775$ 、 $60.619$ 、 $72.671$ 、 $76.295$ , 均比  $TiC$  的衍射峰向右偏移, 说明  $TiC$  的晶格参数减小, 此时的生成相应为碳缺位的非化学计量比  $TiC_x$ 。利用 MDI jade6.5 软件计算  $TiC_x$  的晶格参数  $a$ 。结果显示, 添加 20% 和 40%  $Ti_3AlC_2$  并最终分解成  $TiC_x$  时, 对应的  $TiC_x$  晶格参数  $a$  分别为  $0.431 \text{ nm}$  和  $0.4321 \text{ nm}$ , 根据参考文献 [13] 可以得出  $x$  的值分别为  $0.625$  及  $0.715$ , 与理想的  $TiC_{0.67}$  有些差别。

对比 Ni 合金与 20%  $Ti_3AlC_2/Ni$  合金两个 XRD 图谱可以发现, 添加了  $Ti_3AlC_2$  时,  $\gamma$ -Ni 相含量明显增多。这是由于 Al 原子和少部分 Ti 原子从  $Ti_3AlC_2$  解离, 并与 Ni 发生反应, 此时的主相为  $Ni_3(Al, Ti)$  和 Ni 合金的双相形式。随着  $Ti_3AlC_2$  的含量增加到 40%, 主相的衍射峰向左发生了偏移。这是由于更多的 Al 原子和 Ti 原子从  $Ti_3AlC_2$  中解离, 并与 Ni 发生反应生成  $Ni_3(Al, Ti)$ 。除此之外, 复合材料中还有一些硼化物和碳化物等相生成。

图 2 为 Ni 基合金以及添加 20% 和 40%  $Ti_3AlC_2$  时复合材料的背散射电子微观组织形貌。图 2a 为 Ni 基合金经  $1170 \text{ }^\circ C$ , 保温 30 min 热压烧结块体微观形貌。

表 1 镍合金的元素组成

Table 1 Element composition of Ni alloy ( $\omega/\%$ )

Cr	B	Si	Fe	C	Ni
16.7	3.4	4.8	4.9	1.1	Bal.

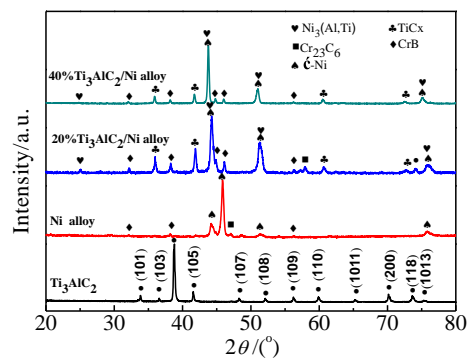


图 1  $TiC_x/Ni$  合金复合材料及所用原料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $TiC_x/Ni$  composites and raw materials

浅色的基体相为 Ni 基固溶体( $\gamma$ -Ni), 深色的板条状和六边形状分别是 CrB 和  $Cr_{23}C_6$ , 两者在基体中析出。图 2b 为添加 20% $Ti_3AlC_2$  时复合材料的微观形貌。可以看到,  $Ti_3AlC_2$  分解形成的  $TiC_x$  颗粒分布于  $Ni_3(Al,Ti)$  和 Ni 基体中, 尺寸为 100~800 nm。当添加 40%  $Ti_3AlC_2$  时, 如图 2c 所示,  $TiC_x$  的数量增多, 并在基体中弥散分布, 且分布更加均匀。对于 Ni 基合金而言, 原位生成的  $TiC_x$  陶瓷颗粒作为主要的增强相均匀分布在基体中, 能有效阻碍基体中的位错运动, 起到弥散强化的作用。

## 2.2 力学性能

表 2 列出了 Ni 基合金(S1)以及添加 20% $Ti_3AlC_2$  (S2) 和 40% $Ti_3AlC_2$  (S3) 时  $TiC_x/Ni$  合金复合材料的力学性能。对于 Ni 基合金, 其弯曲强度、压缩强度和硬度分别达到 534 MPa、1.6 GPa 和 5.36 GPa, 压缩断裂应变达到 8.2%。从表中可以看出, 当添加了  $Ti_3AlC_2$  时复合材料的性能得到大幅度提升。值得关注的是, 与其它复合材料不同, 当添加了陶瓷相  $Ti_3AlC_2$  后,  $TiC_x/Ni$  合金复合材料的强度和硬度在提高的同时, 并没有降低 Ni 合金的压缩断裂应变, 这将具有非常重要的工程意义。另外, 所制备的复合材料密度降低, 并随着  $Ti_3AlC_2$  添加量的增加而减

小。添加 20% $Ti_3AlC_2$  时, 复合材料的弯曲强度和压缩强度分别达到 813 MPa 和 2.09 GPa, 压缩断裂应变为 9.5%。当  $Ti_3AlC_2$  体积分数达到 40% 时,  $TiC_x/Ni$  复合材料的压缩强度达到 2.2 GPa, 高于 20% $Ti_3AlC_2$ , 但弯曲强度和断裂应变比其较低, 分别为 586 MPa 和 8.6%。两种复合材料都表现出了较高的硬度, 分别达到 8.13 和 8.48 GPa。所制备的复合材料具有如此高的强度主要是由于  $TiC_x$  与基体之间良好的润湿性使得界面结合牢固。另一方面, 金属间化合物  $Ni_3(Al,Ti)$  作为一种增强相, 其自身也具有较高的强度。有研究显示<sup>[9]</sup>,  $TiC_x$  (当  $x \leq 0.7$  时) 与金属的润湿性较好, 且润湿角随着  $x$  值的减小而减小, 而当添加 40%  $Ti_3AlC_2$  制备复合材料时, 对应的  $x$  值为 0.715, 略大于理论值 0.7, 与基体的润湿性比添加 20% $Ti_3AlC_2$  时 ( $x$  值为 0.625) 稍差, 这也可能是添加 40% $Ti_3AlC_2$  时复合材料的弯曲强度和压缩断裂应变比添加 20% $Ti_3AlC_2$  时低的一个原因。

## 2.3 断口分析

图 3 为添加 40% $Ti_3AlC_2$  时  $TiC_x/Ni$  合金复合材料的压缩断口形貌。从图 3a 中可以看出, 压缩断面凹凸

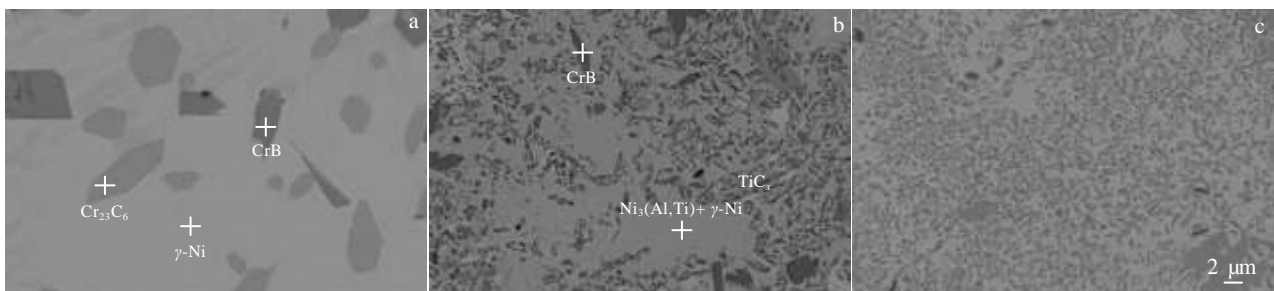


图 2 Ni 合金和  $TiC_x/Ni$  合金复合材料背散射电子微观组织形貌

Fig.2 Backscattered electron images of microstructure of Ni alloy (a) and  $TiC_x/Ni$  alloy composites: (b) 20% $Ti_3AlC_2$  and (c) 40% $Ti_3AlC_2$

表 2 Ni 合金和不同体积含量  $TiC_x/Ni$  合金复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of  $TiC_x/Ni$  composite materials with different contents of  $Ti_3AlC_2$

Sample	Bulk density/ g $cm^{-3}$	Hardness /GPa	Flexural strength /MPa	Compressive strength /GPa	Ultimate strain /%
S1	8.7	5.36	534±23.4	1.6±0.15	8.2±0.15
S2	7.16	8.13	813±37.2	2.09±0.35	9.5±0.22
S3	6.59	8.48	586±14.6	2.2±0.1	8.6±0.21

不平, 有明显的长条形凹坑状, 说明此处有颗粒被拔出。经过 EDS 和 SEM 验证发现被拔出的板状颗粒为 CrB。如图 2b 所示, 断口形貌主要是穿晶断裂的形式, 也有小部分的沿晶断裂。可以看出,  $TiC_x$  颗粒与基体相互嵌合, 结合牢固, 很少从基体中脱落, 再次验证了  $TiC_x$  与基体较强的界面结合。由于粗大的 CrB 板状颗粒与基体界面结合较差, 两者的结合界面作为裂纹源, 在压缩载荷的作用下, 裂纹在 CrB 与基体界面形成, 并沿界面扩展, 直至断裂。

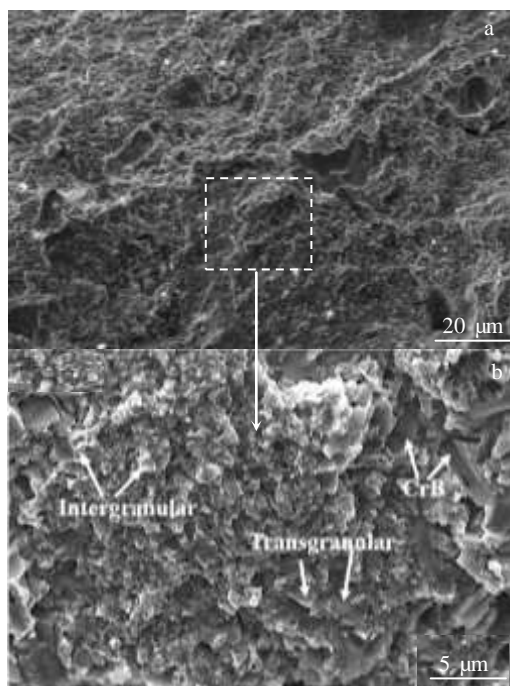


图3 添加 40%Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 时 TiC<sub>x</sub>/Ni 合金复合材料的压缩断口形貌

Fig.3 Compressive fractographs of TiC<sub>x</sub>/Ni alloy composite with content of 40%Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>

### 3 结 论

1) 利用原位热压法以 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 为先驱体可以制备出非化学计量比的 TiC<sub>x</sub>/Ni 合金复合材料。高温下 Al 原子和少部分 Ti 原子从 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 基体中脱离并与 Ni 发生反应。添加 20%Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 和 40%Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 时  $x$  的值

分别为 0.625 和 0.715, 这种非化学计量比的 TiC<sub>x</sub> 与基体具有良好的润湿性, 界面结合牢固。

2) TiC<sub>x</sub>/Ni 合金复合材料不仅显著提高了材料的强度和硬度, 而且维持了 Ni 基合金的压缩断裂应变, 添加 20%Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 时复合材料的弯曲强度和压缩强度分别达到 813 MPa 和 2.09 GPa, 压缩断裂应变达到 9.5%, 添加 40%Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 时复合材料的弯曲强度和压缩强度分别达到 586 MPa 和 2.2 GPa, 压缩断裂应变达到 8.6%, 显示出优异的力学性能。

### 参考文献 References

- [1] Liu Zongde, Tian Juan, Li Bin *et al.* *Mater Sci Eng A* [J], 2010, 527: 3898
- [2] Han Jiecai. *Mater Sci Eng A*[J], 2000, 280: 328
- [3] Xiao Guoqing. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 382: 132
- [4] Hui X D. *Mater Sci Eng A*[J], 2000, 282: 187
- [5] Tjong S C. *Mater Sci Eng*[J], 2000, 29: 49
- [6] Wang Wenjuan. *Mater Sci Eng A*[J], 2014, 616: 214
- [7] Yang Yafeng, Wang Huiyuan, Chen Liu *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2008, 91: 2736
- [8] Sun Z M. *Int Mater Rev*[J], 2011, 56: 143
- [9] Huang Zhenying(黄振莺), Zhai Hongxiang(翟洪祥), Li Mengqi(李萌启). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 487
- [10] Li Mengqi. *J Alloy Compd*[J], 2015, 628: 186
- [11] Huang Zhenying. *J Alloy Compd*[J], 2014, 602: 53
- [12] Ai M, Zhai H, Zhang Y *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2006, 89(3): 1114
- [13] Frage N, Froumin N. *Acta Mater*[J], 2002,50:237

## Preparation and Mechanical Properties of in-situ TiC<sub>x</sub>/Ni Alloy Composite Materials

Hu Wenqiang, Huang Zhenying, Zhai Hongxiang, Cai Leping, Lei Cong, Hao Suming, Yan Shitao, Zhou Yang  
(Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**Abstract:** TiC<sub>x</sub>/Ni alloy composite materials were prepared using Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Ni alloy powders as raw materials by in-situ hot-pressing sintering. Ni alloy, at the high temperature, triggers Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> dissociation, Al atoms and a small number of Ti atoms separate from the matrix of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and react with Ni alloy. TiC<sub>x</sub> with the value of  $x$  equal to 0.625 and 0.715 was formed by adding 20vol%Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and 40vol% Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, respectively. XRD, SEM and EDS were used to analyze the phase composition and microstructure of composite. The results show that the interface between in situ generated TiC<sub>x</sub> and Ni alloy are combined strongly; therefore the composite materials perform excellent mechanical properties. After adding 20vol% and 40vol%Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, the compression strength of composite material reaches to 2.09 GPa and 2.2 GPa, and corresponding compression fracture strain is 9.6% and 8.5%, respectively.

**Key words:** in-situ TiC<sub>x</sub>; hot-pressing sintering; mechanical properties; microstructure

Corresponding author: Huang Zhenying, Ph. D., Associate Professor, Center of Materials Science and Engineering, School of Mechanical and Electronic Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, P. R. China, Tel:0086-10-51685554, E-mail: zhyhuang@bjtu.edu.cn