



热压制备 TiC_x/SiC 复合材料的微观结构及力学性能

吕柳明¹, 董琦², 陈云富¹, 李浩林¹

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江工业大学教育学院, 杭州 310014)

摘要: 为了提升 SiC 陶瓷的强韧性, 采用 Ti_3AlC_2 层状陶瓷颗粒作为先驱体原料, 将其与 SiC 粉体混合, 并通过热压烧结工艺, 原位引入一种具有特殊结构、尺寸以及表面润湿特性的第二相陶瓷增强体 TiC_x 。探究不同烧结温度(1550~1950 °C)对复合材料致密度、物相分布、微观组织及力学行为的影响, 优化制备工艺并筛选出具备组织结构和力学性能最优的 TiC_x/SiC 复合材料。结果表明: 烧结温度为 1850 °C 的样品综合力学性能最佳, 其抗弯强度、断裂韧性及维氏硬度分别高达 575.67 MPa、8.83 $MPa \cdot m^{1/2}$ 和 28.59 GPa。复合材料的烧结机理及强韧化机制与多种因素密切相关, 包括 Ti_3AlC_2 特殊结构在不同温度下的分解状态, 原位自生 TiC_x 的弥散, 单质 Al 的扩散、转化和逃逸等。该研究对改进陶瓷及其复合材料的固相烧结方法以及拓宽 SiC 材料的工程应用具有借鉴和指导意义。

关键词: SiC 陶瓷; 原位 TiC_x ; 烧结温度; 力学性能; 烧结机理

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)11-0743-10

引文格式: 吕柳明, 董琦, 陈云富, 等. 热压制备 TiC_x/SiC 复合材料的微观结构及力学性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(6): 743-752.

Reference Format: LÜ Liuming, DONG Qi, CHEN Yunfu, et al. Microstructure and mechanical properties of TiC_x/SiC composites prepared by hot pressing[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(6): 743-752.

Microstructure and mechanical properties of TiC_x/SiC composites prepared by hot pressing

LÜ Liuming¹, DONG Qi², CHEN Yunfu¹, LI Haolin¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. College of Education, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: To enhance the strength and toughness of SiC ceramics, the ternary-layered Ti_3AlC_2 ceramic particles, used as the precursor, were mixed with SiC powder to *in-situ* introduce a second-phase ceramic reinforcement TiC_x featuring a special structure, size, and interface wetting by hot pressing sintering. This work mainly focuses on exploring the effects of sintering temperatures (ranging from 1550 °C to 1950 °C) on the density, phases, microstructures and mechanical behavior of as-synthesized composites, aiming to optimize preparation processes and screen TiC_x/SiC composites with optimal microstructure and mechanical performance. The results show that the sample obtained at 1850 °C exhibits the best-performing mechanical behavior, with its flexural strength, fracture toughness, and Vickers hardness reaching up to 575.67 MPa, 8.83 $MPa \cdot m^{1/2}$ and 28.59 GPa, respectively. The sintering mechanism and toughening mechanisms of the composites are closely related to various factors, including the decomposition behavior of the unique structure of Ti_3AlC_2 at different temperatures, the dispersion of *in-situ* generated TiC_x , as well as the diffusion, transformation, and escape of elemental Al. The study has reference and guiding significance for improving the solid-phase sintering methods of ceramics and their

收稿日期: 2025-02-20 网络出版日期: 2025-04-29

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LQ23E020008); 浙江理工大学科研启动基金项目(22212153-Y)

作者简介: 吕柳明(1999—), 男, 浙江丽水人, 硕士研究生, 主要从事先进陶瓷及其复合材料方面的研究。

通信作者: 李浩林, E-mail: haolinli@zstu.edu.cn

composites and broadening the engineering applications of SiC materials.

Key words: SiC ceramics; *in situ* TiC_x; sintering temperature; mechanical properties; sintering mechanism

0 引言

碳化硅(SiC)是最具代表性的先进陶瓷材料之一,具有高强度、高硬度、抗氧化、耐腐蚀和耐高温等诸多特性,在耐磨轴承、硬质切削、刹车制动等关键部件,以及航空航天、核能工程等高精尖领域具有广阔的应用前景^[1-4]。然而, SiC陶瓷因为具有脆性大和无韧性等本征缺陷,在作为结构或承载部件时具有很多不稳定因素和安全隐患,这严重制约其在工程结构领域的发展^[5-7]。

引入颗粒增强体对 SiC陶瓷基体进行颗粒强韧,是改善 SiC陶瓷脆性的一种行之有效的方法。与其他常见方法(如纤维或晶须强韧化)相比,颗粒强韧 SiC基复合材料的方法具有显著优势。该方法制备的复合材料致密度高、物相分布均匀,而且制备工艺简单,对设备要求低,生产能耗更低,具备更高的成本效益,适合规模化生产和商业推广。因此,颗粒强韧 SiC基复合材料无疑是一种高效手段^[8-10]。例如, Shoulders等^[11]以不同尺寸以及质量分数的 B₄C粉体与 SiC粉体为原料,通过热压烧结制备出 B₄C/SiC陶瓷基复合材料,制备工艺简单,获得的复合材料物相分布均匀,综合力学性能较纯 SiC陶瓷提升明显。

碳化钛(TiC)具备高强度、高硬度、抗腐蚀和耐高温等优异的力学和高温特性,是一种性能优异的增强体候选。在此基础上它相较 SiC韧性更好、制备成本更低,且与 SiC具有优良的物理适配性和化学相容性^[12-14],因此 SiC陶瓷中引入 TiC有望进一步改善 SiC陶瓷的韧性和强度等关键力学性能,提高其工程可靠性。

而如何将 TiC颗粒增强体适当地引入至 SiC基体中,并获得优异的异质界面结合,对于复合材料在孔隙率、致密度、综合力学性能和高温性能等方面有着至关重要的影响^[15-17]。近年来,研究人员就发现一种可以向复合材料中原位引入 TiC颗粒增强体的方法。该方法利用一种三元层状金属陶瓷材料 MAX相材料——Ti₃AlC₂,成功制备出具备良好异质界面结合的复合材料,并且基体的各项力学性能提升明显。例如, Hu等^[18]以 Ti₃AlC₂与 Ni金属为原料,通过混合原位合成法制备 TiC/Ni₃(Al, Ti)-

NiAl复合材料。在高温环境下,六方晶 Ti₃AlC₂中 Al原子层的脱嵌扩散,导致结构转化,从而原位生成了非化学计量比型 TiC_x颗粒增强体。这些增强体相较于传统 TiC晶粒尺寸更为细小,且与基体的界面润湿性更佳。因此所制备的复合材料综合力学性能得到显著提升,其中抗弯强度及断裂韧性分别可达(665±26)MPa和(10.23±0.40)MPa·m^{1/2}。Jiang等^[19]则在高铬白口铸铁金属基体中通过引入 Ti₃AlC₂先驱体原料,制备出原位 TiC_x/HCWI金属基复合材料,烧结过程中熔融铁充分润湿并分离层状 Ti₃AlC₂,从而原位形成近球状 TiC_x颗粒。这些尺寸细小且弥散分布的球状 TiC_x颗粒可以有效提升原位 TiC_x/HCWI金属基复合材料物理性能。

本文采用 Ti₃AlC₂陶瓷颗粒作为先驱体原料,通过热压烧结工艺,原位引入一种具备优异性能的 TiC颗粒增强体来强韧化 SiC陶瓷,以提升 SiC陶瓷的强度并改善其脆性。在此基础上,探究不同烧结温度(1550~1950℃)对复合材料致密度、微观组织结构及力学性能的影响,进而优化烧结制备工艺,筛选出力学性能最优的 TiC_x/SiC复合材料,为 SiC陶瓷及其复合材料的相关研究提供参考和借鉴。

1 实验部分

1.1 实验原料

β-SiC粉体(99.9%, 500 nm, 秦皇岛一诺高新材料开发有限公司); Ti₃AlC₂粉体(99%, 400目, 约 39 μm, 中诺新材(北京)科技有限公司); 无水乙醇(分析纯, AR, 95%, 天津市康科德科技有限公司); 聚乙二醇(医药 GMP级, 上海麦克林生化科技有限公司); 去离子水(实验室自制)。

1.2 实验步骤

首先将纯度为 99%的 Ti₃AlC₂粉体与 β-SiC粉体按 35:65 的质量比称量,随后混合加入不锈钢球磨罐中,球磨介质为无水乙醇,球料比 4:1,在转速 300 r/min 下球磨 12 h。之后取出球磨浆料,放入 60℃烘箱中干燥 24 h 以上。接着将干燥后的粉体利用研钵研碎并过 300 目筛(约 54 μm)。然后再利用油压式粉末压片机干压制备素坯。最后将压好的素坯置入高温石墨模具,放入高温热压烧结炉中致密化烧结;烧结温度范围为 1550~1950℃,采用分

段升温程序(20~100 °C 阶段 4 °C/min; 100~1300 °C 阶段 20 °C/min; 1300~1850 °C 阶段 10 °C/min), 同时设置 30 MPa 烧结压力并保温 1 h, 最终通过循环水冷却获得最终陶瓷产物。

1.3 性能测试

首先将获得的 TiC_x/SiC 复合材料先后进行线切割机初加工(J5060C¹)、SiC 砂纸粗抛、金刚石研磨膏精细抛光、倒角处理后, 得到 3 mm×4 mm×40 mm 的长条试样。

然后利用阿基米德排水法结合天平测试材料表观密度和相对密度, 具体方法参考文献[20]; 接着采用三点法测试材料的抗弯强度(电子万能材料试验机, WDW-10, 长春新试验机有限责任公司), 设置测试条件: 跨距 30 mm, 加载速度 0.5 mm/min, 每组样品测试 3 组(编号为 1#、2#、3#)数据并取平均值。随后采用单边 V 型切口梁法(SEVNB)测试材料的断裂韧性^[21](电子万能材料试验机, WDW-10, 长春新试验机有限责任公司), 设置测试条件: 跨距 15 mm, 加载速度 0.05 mm/min, 每组样品测试 3 组(编号为 1#、2#、3#)数据并取平均值。

最后采用 X 射线衍射仪-D₈ Discover(XRD, 布鲁克(北京)科技有限公司)对样品的物相进行分析表征, 设置条件 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射, 管电压和管电流分别

设置 40 kV 和 40 mA, 2θ 范围为 5°~80°, 扫描速度 5(°)/min。同时采用场发射扫描电子显微镜-GeminiSEM 500(SEM, 德国蔡司公司)对材料的微观组织结构进行形貌和物相表征以及能谱分析(EDS, 德国蔡司公司), 设置加速电压 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对试样物相组成的影响

图 1(a) 为 5 个不同烧结温度(1550、1650、1750、1850 °C 和 1950 °C)条件下热压制备的 TiC_x/SiC 复合材料的 XRD 图谱, 图 1(b)~(c) 分别为 33°~39° 以及 59.5°~61° 位置局部放大的 XRD 图谱。图 1(a) 显示: 5 个样品中均存有明显的 SiC(3C 立方相)以及 TiC(立方相)的特征峰, 其中显著的 TiC 特征峰说明了样品在温度超过 1550 °C 后 Ti_3AlC_2 相均会有效分解形成原位 TiC_x 相, 该结果与文献报道结果^[22]相吻合, 即 Ti_3AlC_2 相会在约 1400 °C 后开始有序分解并形成非化学计量比的 TiC_x 组织。初步判定 5 种复合材料的主要物相组成均为基体 SiC 相与增强体 TiC(TiC_x) 相, 物相较为纯净且无明显其他杂质峰干扰, 物相组成和分布结果较符合实验预期, 说明在相关工艺下获得的样品均较好体现出实验的可行性以及理论设计的合理性。

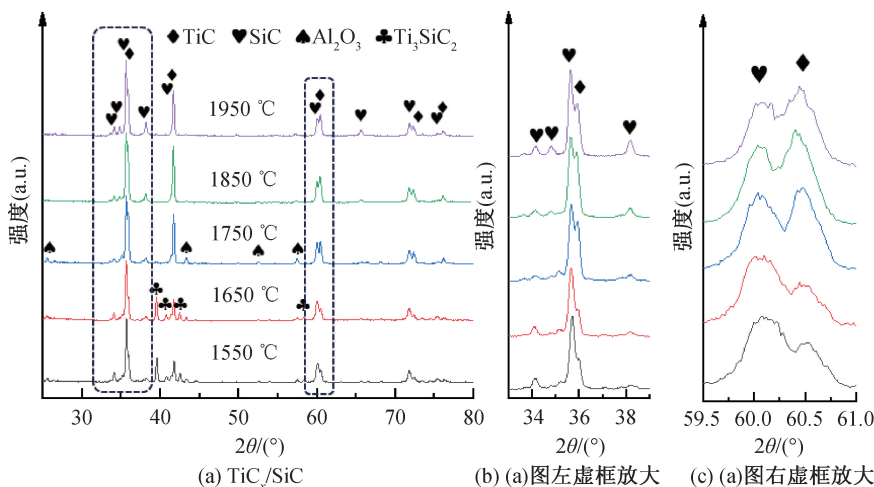


图 1 不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料的 XRD 图谱

进一步分析图 1(a), 当烧结温度为 1550 °C 和 1650 °C 时, 图谱的低角度区间显示有少许 Ti_3SiC_2 特征峰。该温度区间内, 复合材料中杂质相 Ti_3SiC_2 的出现可能是部分 Ti_3AlC_2 分解前, 其层状结构中部分 Al 元素被 Si 元素取代所导致。对此, 文献[23]表明, Ti_3SiC_2 的形成温度在 1385 °C, 而分解温度则从 1450 °C 开始, 1600 °C 以上基本完全分解, 故 1550~1650 °C 的 TiC_x/SiC 复合材料中存在少量

Ti_3SiC_2 相, 而 1750 °C 及以上温度的 TiC_x/SiC 复合材料中 Ti_3SiC_2 相几乎完全分解, 该结果与 XRD 分析结果相吻合。

值得注意的是, 图 1(a) 中 5 组 TiC_x/SiC 复合材料均显示较低的 Al_2O_3 特征峰, 表明复合材料中存在少量的 Al_2O_3 相。该相可能源于 Ti_3AlC_2 中逃逸的 Al 元素与粉体表面天然存在的杂质氧或晶体晶格内少量晶格氧的化合。对比 5 组复合材料的 Al_2O_3 特

征峰,在 1750 °C 及以下温度相较明显,当烧结温度到达 1850 °C 与 1950 °C 时则几乎观察不到。对此,文献 [24]表明,Al₂O₃ 煅烧温度在 1200~1400 °C,因此试样在较低烧结温度下容易生成 Al₂O₃ 物相。但是高温高压的烧结环境加上局部 Ti₃AlC₂ 相分解反应释放的热量,容易形成局部高温,那么熔点在 2000 °C 附近的 Al₂O₃ 相就会分解并以蒸汽形式逃逸,因此 1850~1950 °C 的 TiC_x/SiC 复合材料几乎检测不到 Al₂O₃ 物相。综上,1850 °C 以上烧结温度下烧结获得的 TiC_x/SiC 复合材料物相更为纯净,物相几乎以增强相 TiC 以及基体相 SiC 为主。

2.2 烧结温度对微观组织及力学性能的影响

图 2 为不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料的相对密度数据图,图中显示,随着烧结温度的攀升,复合材料相对密度也随之持续上升,详细数据见表 1。当烧结温度达到或超过 1850 °C,复合材料相对密度升至甚至略超过 98%,趋于理论值。该结果

与预期相符,即烧结温度越高,烧结过程中可提供的烧结驱动力越大。大量的烧结驱动力便可进一步促进前驱体分解彻底、原子迁移、颗粒重排、气孔排除等,最后促使最终产物实现致密化^[25]。

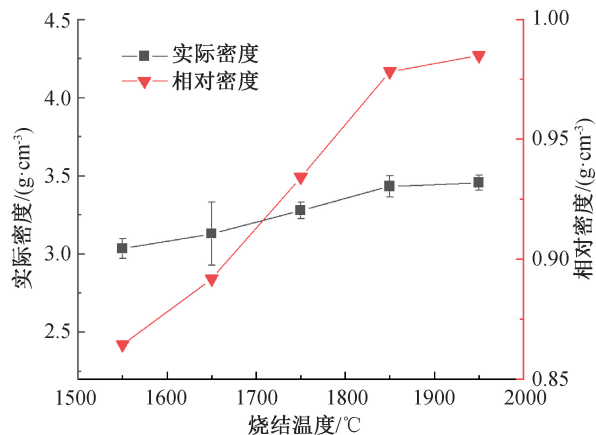


图 2 不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料的相对密度变化曲线

表 1 不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料的相对密度

温度/°C	实际密度/(g·cm ⁻³)			平均密度/(g·cm ⁻³)	理论密度/(g·cm ⁻³)	相对密度/%
	1#	2#	3#			
1550	3.066	2.960	3.071	3.032	3.51	86.43
1650	3.000	3.023	3.363	3.129		89.18
1750	3.333	3.227	3.272	3.277		93.42
1850	3.428	3.428	3.440	3.432		97.83
1950	3.440	3.476	3.450	3.455		98.49

图 3 为不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料抛光表面的二次电子扫描电镜照片,从图中可以看出:随着烧结温度升高,复合材料表面的平整性、光滑程

度以及气孔和其他细微缺陷均得到显著改善,这也与表 1 相对密度变化趋势大体一致;但在 1950 °C 抛光样品表面局部区域观察到较 1850 °C 样品更多的

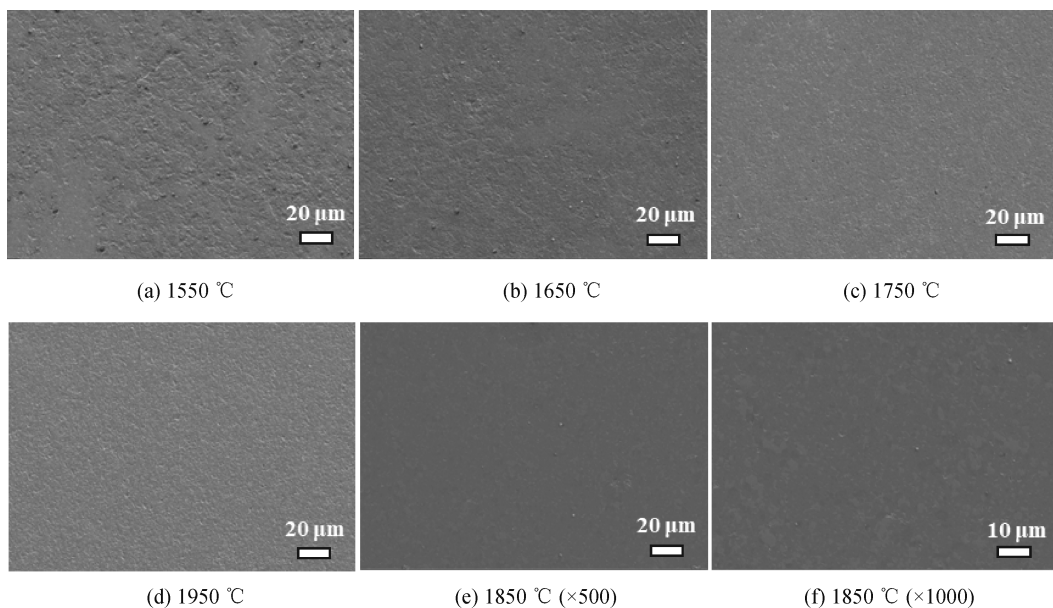


图 3 不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料抛光表面的二次电子扫描电镜照片(SE-SEM)

微缺陷(如孔洞)以及略低的平整度,这可能与上文提及的局部高温有关。因为过高的烧结温度下部分晶粒容易过度生长,使得总体晶界数量下降,晶界间相互机械咬合能力降低,最后部分过大晶粒由于相互间晶界强度下降在抛光过程中容易发生晶粒沿晶剥落并形成更多孔洞^[26]。综上,从样品整体相对密度变化趋势来看,1850 °C 的 TiC_x/SiC 复合材料整体表现更优。

图 4 为不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料抗弯强度及断裂韧性数据,随着烧结温度的逐渐上升,复合材料的抗弯强度以及断裂韧性均呈现出先升后降的变化趋势,详细数据见表 2—表 3。表中显示,1850 °C 下的 TiC_x/SiC 复合材料表现出远超 1550 °C 下的 TiC_x/SiC 复合材料的抗弯强度以及断裂韧性,表明烧结温度的提升的确提供更多烧结驱动力,促进烧结致密化的同时提升了复合材料的综合力学性能。然而与 1950 °C 下的 TiC_x/SiC 复合材料相比,1850 °C 下的 TiC_x/SiC 复合材料却表现出更佳的综合力学性能,表明过高烧结温度下晶粒的异常长大限制复合材料性能提升。因此当烧结温度至 1850 °C 时,复合材料的综合力学性能明显达到最优,其抗弯强度和断裂韧性分别达到 575.67 MPa 和 8.83 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。与纯 SiC 陶瓷相比,其抗弯强度提高幅度近 30%,特别是断裂韧性指标,增幅更是达到 119%。

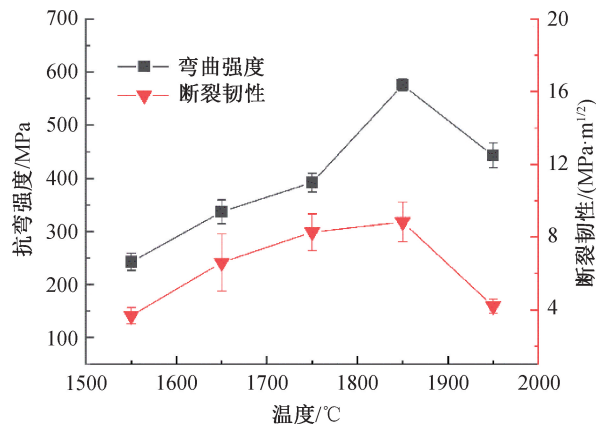


图 4 不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料抗弯强度以及断裂韧性变化曲线

表 2 不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料抗弯强度

温度/°C	抗弯强度/MPa			平均抗弯强度/MPa
	1#	2#	3#	
1550	249.00	237.00	242.00	242.67
1650	350.00	311.00	350.00	337.00
1750	385.00	391.00	400.00	392.00
1850	576.00	577.00	574.00	576.67
1950	454.00	459.00	416.00	443.00

表 3 不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料抗断裂韧性

温度/°C	断裂韧性/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$			平均断裂韧性/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
	1#	2#	3#	
1550	4.313	3.327	3.409	3.683
1650	8.806	5.650	5.342	6.599
1750	8.784	9.161	6.875	8.273
1850	9.299	8.371	6.680	8.835
1950	3.783	4.724	4.094	4.200

图 5 为不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料抛光表面的背散射扫描电镜照片。当烧结温度较低时 (<1750 °C),样品表面可观察到较为明显的晶粒团聚现象(见图 5(a)—(c));随着烧结温度持续升高,灰白色物相(主要为原位 TiC_x 增强相)逐渐由絮状团簇形态向分散的颗粒形态转变(1550~1750 °C);当温度升至 1850 °C 及以上(见图 5(d)—(e)),灰白色物相(TiC_x)已基本完全分散并较均匀分布于灰色基体相中,而细小且弥散分布的 TiC_x 颗粒通过钉扎晶界可以实现显著的细晶强化效果,这直接解释了 1850 °C 的复合材料表现出最佳力学行为的原因。如图 5(g)所示,1850 °C 的样品抛光表面中,灰白色相和灰色相形成的异质界面结合非常紧实、无明显缝隙或其他缺陷,这是高温烧结后致密化程度提高($>98\%$)以及材料内部空隙和缺陷减少所导致的,而不同物相晶粒之间优异的异质界面结合以及晶粒间逐渐增强的机械咬合和互锁,使得该温度获得的样品抗弯强度和断裂韧性得到大幅提升^[27-28]。如图 5(h)所示,1950 °C 下的 TiC_x/SiC 复合材料抛光表面上存在较明显的孔洞,其表现出较弱的晶粒间咬合力以及较差的宏观力学性能,这也与前文致密度以及力学性能数据结果相对应,印证了上文高烧结温度下复合材料晶粒的异常长大现象会限制复合材料综合力学性能的观点。

2.3 复合材料的烧结机理

图 6 为 1650~1950 °C 下样品的背散射 SEM 照片,图 7 为复合材料中不同物相的 EDS-point 图谱,图 8 为 1650~1950 °C 下样品的 EDS-Mapping 图谱。如图 6(c)所示,复合材料明显以两种物相组成,分别是灰白色相 TiC_x 增强体以及灰色相 SiC 基体。仔细观察还能发现有少许不太明显的深灰色物相分布其中,结合图 7—图 8 中 EDS 能谱单点以及区域面扫描分析发现,此部分主要为 Al 元素与 O 元素,两者不仅在面分析中呈现高度重合特征且比例近似 2:3,因此少量灰黑色物相即 Al_2O_3 相,该结果也与前文结果相呼应,即因 Ti_3AlC_2 原位分解而产生的活泼 Al 元

素与 SiC 粉体中的杂质氧、晶格氧化合形成高温相金红石型 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [29]。此外,由于大量 Ti_3AlC_2 相分解所释放的大量热量有效促进了 Al 元素的扩散与转化,从而导致部分 Al 元素以蒸汽形式逃逸,另一部分

转化为高温相 Al_2O_3 。上述现象很好地解释了无论 XRD 或是 EDS 均未在 1850 °C 样品中检测到单质 Al,而单质 Al 的存在会对复合材料的力学性能,尤其是高温稳定性产生较大不利影响 [30]。

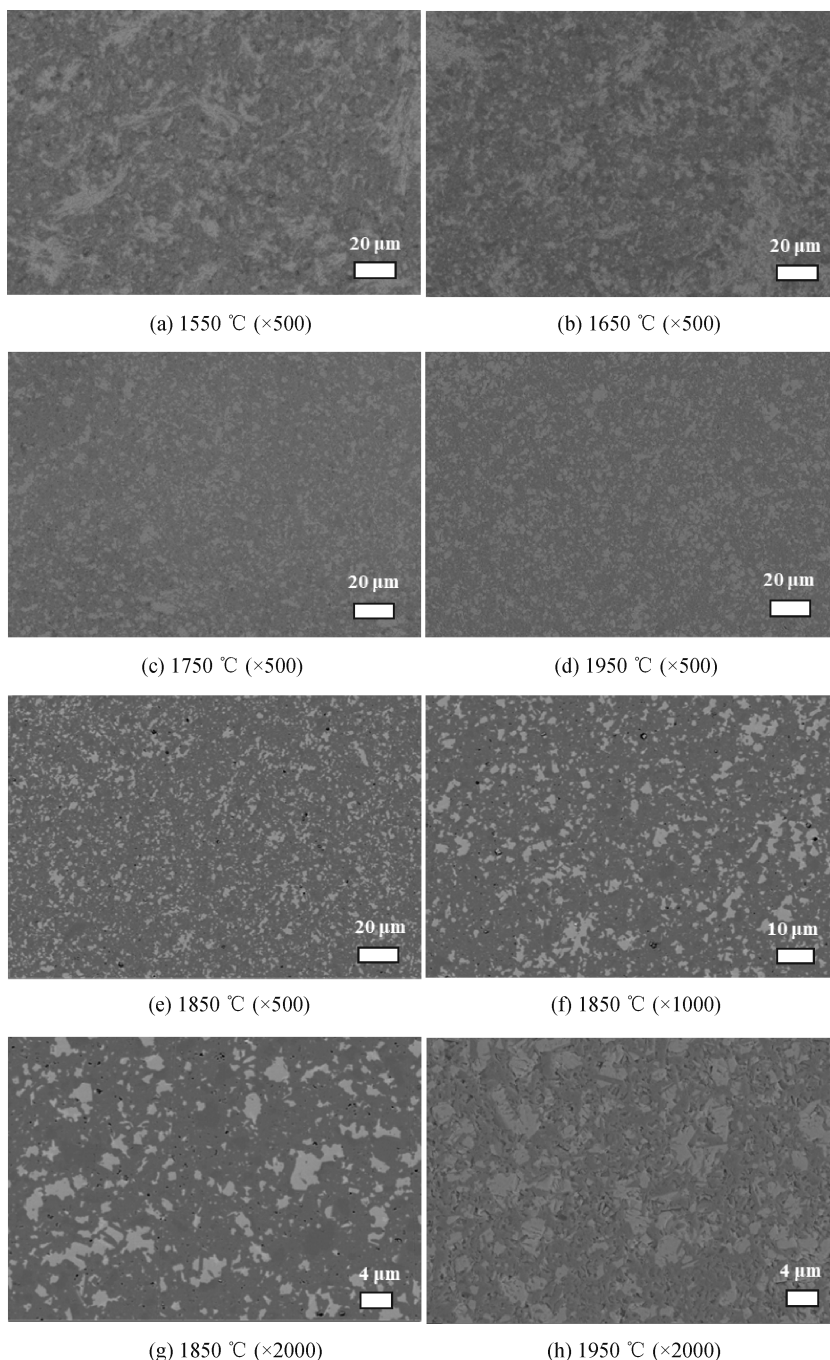


图5 不同烧结温度下 TiC_x/SiC 复合材料抛光表面的背散射扫描电镜照片

特别值得注意的是,在 Ti_3AlC_2 高温分解释放的大量热量与高温高压的烧结环境共同作用下,Al 元素一系列扩散逃逸的“发汗”行为会驱动原子迁移、晶粒重排及气孔排出等致密化过程,最终替代传统烧结助剂实现 SiC 陶瓷的高效固相烧结。此外,少量杂质 Al_2O_3 在体系中发挥多重积极作用:首先

它能有效消除原始粉体内部的残余氧 O 元素对复合材料力学性能和高温特性的不利影响 [31];其次它能有效填补 TiC_x 与 SiC 固相烧结过程中极易产生的一些微物理空隙;更重要的是 Al_2O_3 本身即为低密度、高强度且具备一定韧性的高温陶瓷相,少量 Al_2O_3 的合理补充对 TiC_x/SiC 复合材料来讲不仅

不会影响其力学性能,反而可能产生协同强化效应^[32]。

由图 8(a)—(c)可见,相较于 1850 °C 的样品,1950 °C 的样品中 Al 以及 O 元素的含量均明显减少。虽然原料中 Ti_3AlC_2 分解速率及其 Al 原子扩散驱动力均会随着烧结温度的升高而加快,导致复合材料中 Al 元素的含量增加,但当温度达到 1850 °C 后 Ti_3AlC_2 相已完全分解和转化^[33],即复合材料中 Al 元素含量基本不发生变化;而 1950 °C 的样品

由于外部温度过高,局部反应温度甚至超过 2000 °C,致使部分 Al_2O_3 相发生分解,并在局部形成高蒸气压,最终以单质蒸汽形式扩散逃逸出样品^[34],故而 1950 °C 样品检测到的 Al 和 O 元素含量较 1850 °C 样品反而略低。同时,原本在 1850 °C 烧结时由 Al_2O_3 较好填充的孔隙由于上述原因在 1950 °C 烧结样品中复现,这一现象直接导致了 1950 °C 烧结样品的抗弯强度和断裂韧性等关键力学行为相较 1850 °C 的复合材料有所下降。

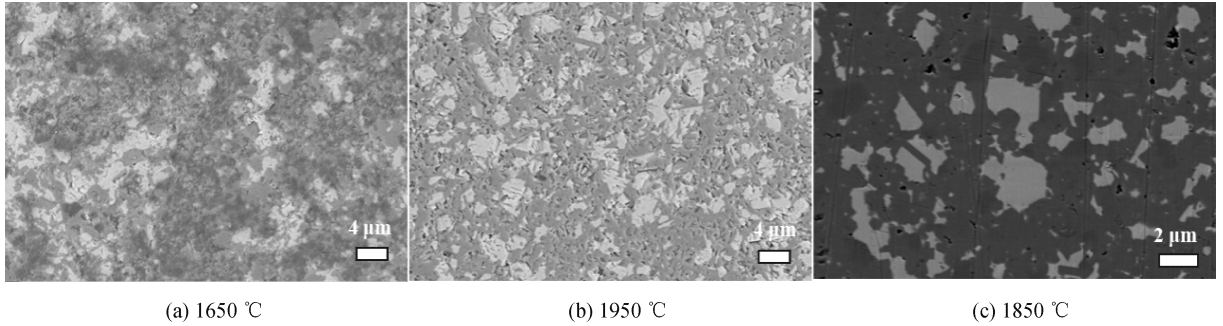


图 6 1650~1950 °C 下样品的背散射 SEM 照片

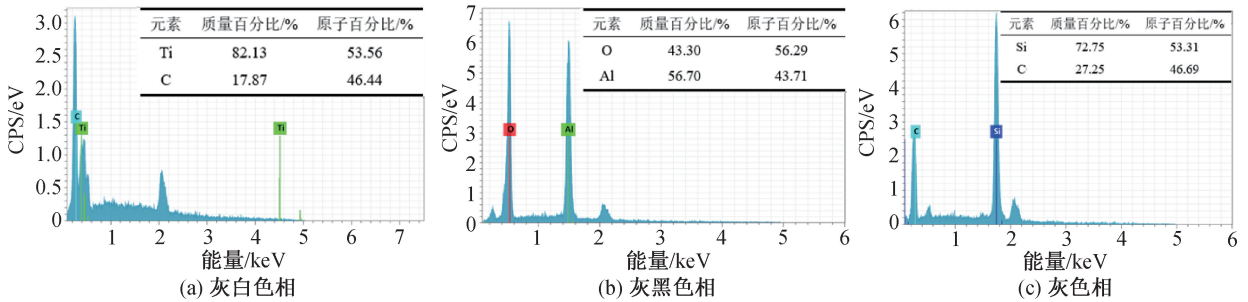


图 7 TiC_x/SiC 复合材料中不同物相的 EDS-point 图谱

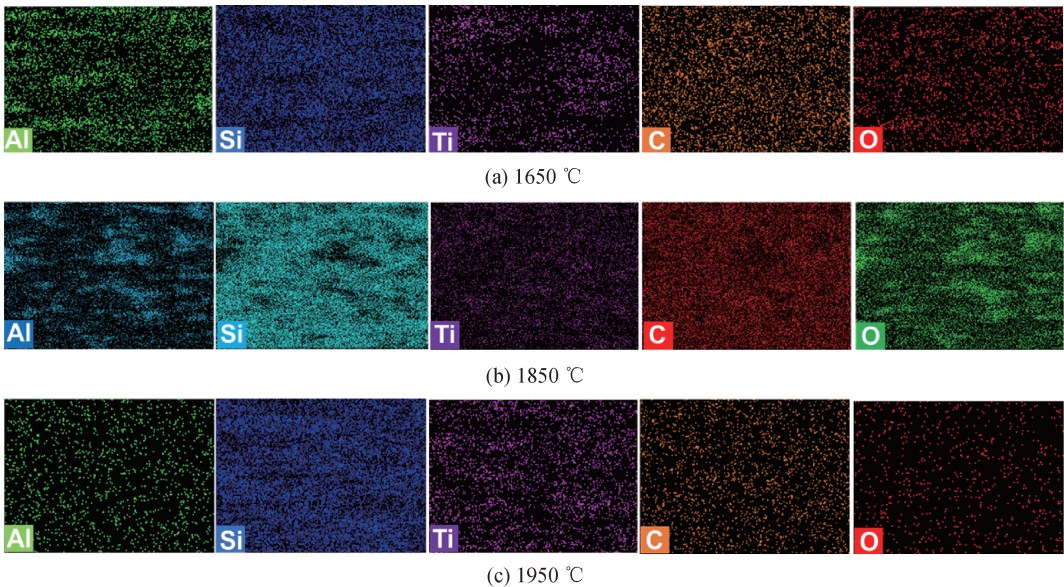
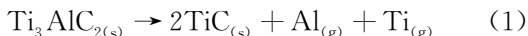
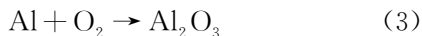


图 8 1650~1950 °C 下样品 EDS-Mapping 能谱图

如前文所述,不同烧结温度下原位 TiC_x/SiC 复合材料的物相组成不同,据相关研究可知^[35-36], Ti_3AlC_2 的分解方程式主要有两种模式,如式(1)—(2)所示:



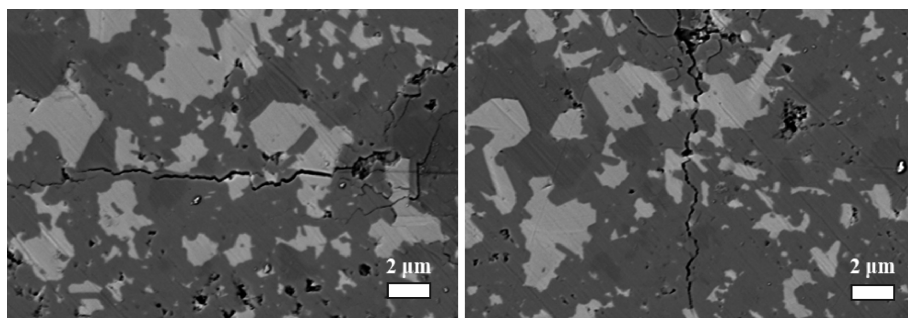
式(1)有 Ti 单质气体外溢,式(2)无 Ti 单质形成,因此两种分解反应主要区别在于有无单质 Ti 元素形成。而结合本文 XRD、SEM 及 EDS 结果分析,本文获得的最佳样品(1850 °C)的最终产物仅为 TiC、SiC 和少量 Al_2O_3 ,且仅在低温下样品(<1650 °C)有少许 Ti_3SiC_2 发现。因此本文的 Ti_3AlC_2 分解方程式应符合式(2)的无单质 Ti 形成的化学反应过程,即分解产物仅为 TiC_x 和 Al。在此基础上,产物 TiC_x 可在较低温度下与 Si 元素反应生成 Ti_3SiC_2 (1550~1650 °C),Al 则更易与 O 元素反应生成 Al_2O_3 (1550~1850 °C),如式(3)—(4)所示:



综上,上述反应方程式均与上文的 XRD、SEM 及 EDS 分析结果一致,因此,式(2)—(4)为本文

Ti_3AlC_2 于不同温度下的分解及对复合材料中物相的形成的反应过程及机理。

最后,本文对性能最优的 1850 °C 烧结的 TiC_x/SiC 复合材料进行表面硬度测试,结果显示,该样品的维氏硬度达到了 29 GPa 左右,相对于单相 SiC 陶瓷的维氏硬度提升了近 20%,提升效果明显。图 9 为 1850 °C 下烧结制备的 TiC_x/SiC 复合材料裂纹扩展微观形貌照片,图中显示复合材料内裂纹扩展模式属于混合扩展,既存在穿过灰色 SiC 基体相、灰白色 TiC_x 相以及灰黑色 Al_2O_3 相的穿晶断裂模式,又存在围绕增强体 TiC_x 相的沿晶断裂模式。该混合裂纹扩展模式充分说明了 TiC_x -SiC- Al_2O_3 三者间优异的界面润湿性以及强界面结合,同时也印证了 Al_2O_3 相对 TiC_x/SiC 两相间部分微空隙的填充效应^[37-38]。在 TiC_x -SiC 两相交界处还发现部分沿界面断裂的裂纹扩展模式,同时还存在多处裂纹偏转、裂纹桥接的强韧化机制^[39]。该现象赋予了复合材料内部 TiC_x -SiC- Al_2O_3 三者间稳固的协同强韧化机理,实现复合材料的高效增韧补强,这也从侧面解释了为什么复合材料的抗弯强度、断裂韧性及硬度等关键力学性能指标均获得了全面提升^[40-41]。



(a) 压痕左裂纹扩展

(b) 压痕下裂纹扩展

图 9 1850 °C 下烧结制备的 TiC_x/SiC 复合材料裂纹扩展微观形貌照片

3 结论

本文利用 MAX 相材料 Ti_3AlC_2 的自分解特性,在 SiC 陶瓷基体中原位引入了一种具有特殊结构、尺寸以及表面润湿性的非化学计量比 TiC_x 增强体,成功合成出一种新型原位 TiC_x/SiC 复合材料,探究了不同烧结温度对复合材料的微观组织结构以及多项力学性能的影响,得出以下结论:

a) 1850 °C 烧结温度下的原位 TiC_x/SiC 复合材料物相最为纯净,主要物相组成为 3C-SiC、TiC 相及少量 Al_2O_3 相。该烧结温度下,复合材料的各项力学性能均达到最优值,其抗弯强度、断裂韧性和表

面硬度分别达到 575.67 MPa、8.83 MPa·m^{1/2} 及 28.59 GPa,相较于纯 SiC 陶瓷性能分别提升了 30%、119% 以及 20%。

b) Ti_3AlC_2 特殊的高温分解特性及其 Al 元素扩散逃逸行为,使得本工艺可以在无烧结剂辅助下制备高致密、高性能 SiC 基复合材料。

c) 复合材料中的主要增强体相 TiC_x 与次要增强体相 Al_2O_3 起到对 SiC 陶瓷基体协同强化的作用。

d) 复合材料中含有特殊层状结构的 TiC_x 颗粒增强体,而层状结构固有的自润滑性可能会为复合材料提供更加优异的耐磨性能,后续工作可以进一步研究其耐磨性能。

参考文献:

- [1] Yoon D H, Reimanis I E. A review on the joining of SiC for high-temperature applications [J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2020, 57(3): 246-270.
- [2] An Q L, Chen J, Ming W W, et al. Machining of SiC ceramic matrix composites: A review [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2021, 34(4): 540-567.
- [3] Chen Z B, Huang A Q. High performance SiC power module based on repackaging of discrete SiC devices [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2023, 38(8): 9306-9310.
- [4] Hashim A, Hadi A, Abbas M H. Fabrication and unraveling the morphological, optical and electrical features of PVA/SnO₂/SiC nanosystem for optics and nanoelectronics applications[J]. Optical and Quantum Electronics, 2023, 55(7): 642.
- [5] Wang X L, Gao X D, Zhang Z H, et al. Advances in modifications and high-temperature applications of silicon carbide ceramic matrix composites in aerospace: A focused review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(9): 4671-4688.
- [6] Daviau K, Lee K K M. High-pressure, high-temperature behavior of silicon carbide: A review[J]. Crystals, 2018, 8(5): 217.
- [7] 于宏林, 李涵, 徐鸿照. 碳化硅陶瓷固相烧结的烧结机理及研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2014, 35(3): 19-23.
- [8] Wang Z, Liu Y, Zou B, et al. Mechanical properties and microstructure of Al₂O₃-SiC_w ceramic tool material toughened by Si₃N₄ particles[J]. Ceramics International, 2020, 46(7): 8845-8852.
- [9] 曾凡. 反应烧结碳化硅陶瓷的制备及碳化硅纳米线增强研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018: 1-12.
- [10] 吕学文. 碳化硅纳米颗粒增韧碳化硅陶瓷的制备及力学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021: 1-16.
- [11] Shoulders W T, Guziewski M, Swab J J. Microstructural and thermal stress effects on mechanical properties of boron carbide particle-reinforced silicon carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2024, 107(2): 1249-1261.
- [12] Jiang M, Zheng J W, Xiao H Y, et al. A comparative study of the mechanical and thermal properties of defective ZrC, TiC and SiC[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 9344.
- [13] 李少峰. 碳化硅陶瓷复合材料的制备及抗氧化行为[J]. 陶瓷学报, 2021, 42(6): 1018-1025.
- [14] Khodaei M, Yaghobizadeh O, Safavi S A, et al. The effect of TiC additive with Al₂O₃-Y₂O₃ on the microstructure and mechanical properties of SiC matrix composites[J]. Advanced Ceramics Progress, 2020, 6(3): 15-24.
- [15] Kennedy A R, Wyatt S M. Characterising particle-matrix interfacial bonding in particulate Al-TiC MMCs produced by different methods[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(3/4): 555-559.
- [16] Fu S Y, Feng X Q, Lauke B, et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2008, 39(6): 933-961.
- [17] Cheng Y, Bian L C, Wang Y Y, et al. Influences of reinforcing particle and interface bonding strength on material properties of Mg/nano-particle composites [J]. International Journal of Solids and Structures, 2014, 51(18): 3168-3176.
- [18] Hu W Q, Huang Z Y, Cai L P, et al. Microstructural characterization and mechanical properties of a novel TiC-based cermet bonded with Ni₃(Al, Ti) and NiAl duplexalloy[J]. Materials Characterization, 2018, 135: 295-302.
- [19] Jiang J P, Li S B, Zhang W W, et al. In situ formed TiC_x in high chromium white iron composites: Formation mechanism and influencing factors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 873-880.
- [20] Zhang S T, Wang L K, Xu B L, et al. Rapid synthesis of Nd-doped Y₃Fe₅O₁₂ garnet waste forms by microwave sintering [J]. Ceramics International, 2021, 47(15): 21924-21933.
- [21] 万德田, 魏永金, 包亦望, 等. 陶瓷断裂韧性测试方法准确性和简便性比较分析[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47: 1080-1088.
- [22] Tzenov N V, Barsoum M W. Synthesis and characterization of Ti₃AlC₂[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(4): 825-832.
- [23] Perevislov S N, Sokolova T V, Stolyarova V L. The Ti₃SiC₂ max phases as promising materials for high temperature applications: formation under various synthesis conditions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 267(124625).
- [24] 孙小曼, 李蔚, 刘会娇, 等. 不同氧化铝前驱体相转变过程的研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2021, 47: 420-426.
- [25] 史秀梅, 崔红, 曹剑武, 等. SiC 陶瓷常压烧结致密化过程的研究[J]. 陶瓷学报, 2017, 38: 20-25.
- [26] 杜玉辉, 汤振霄, 彭可, 等. B₄C 含量对 ZrB₂ 陶瓷微观结构及力学性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2021, 26: 77-83.
- [27] Ke R, Hu C Y, Zhong M, et al. Grain refinement strengthening mechanism of an austenitic stainless steel: Critically analyze the impacts of grain interior and grain boundary[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 17: 2999-3012.
- [28] Wang B, Cai D L, Wang H Y, et al. Microstructures and mechanical properties of B₄C-SiC and B₄C-SiC-TiB₂ ceramic composites fabricated by hot pressing [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(8): 5046-5066.
- [29] Zhang T, Chen J F, Zhang Y, et al. Elucidating the role of Ti₃AlC₂ and Ti₃SiC₂ in oxidation mechanisms of MgO-C refractories[J]. Ceramics International, 2023, 49(7): 11257-11265.
- [30] Topcu I, Gulsoy H O, Kadioglu N, et al. Processing and mechanical properties of B₄C reinforced Al matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 482(1-2): 516-521.
- [31] Patel M, Kiran M P S, Kumari S, et al. Effect of oxidation and residual stress on mechanical properties of SiC seal coated C/SiC composite[J]. Ceramics International, 2018, 44(2): 1633-1640.

- [32] Dong Y L, Xu F M, Shi X L, et al. Fabrication and mechanical properties of nano-/micro-sized $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 504(1-2): 49-54.
- [33] Pang W K, Low I M, Sun Z M. In situ high-temperature diffraction study of the thermal dissociation of Ti_3AlC_2 in vacuum[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(9): 2871-2876.
- [34] Weber R, Sen S, Youngman R E, et al. Structure of high alumina content Al_2O_3 - SiO_2 composition glasses [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(51): 16726-16733.
- [35] Fitriani P, Min B K, Yoon D H. Solid-state joining of SiC using a thin Ti_3AlC_2 , TiC, or Ti filler [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(7): 2716-2720.
- [36] Ding J X, Tian W B, Wang D D, et al. Corrosion and degradation mechanism of Ag/ Ti_3AlC_2 composites under dynamic electric arc discharge [J]. *Corrosion Science*, 2019, 156: 147-160.
- [37] Koli D K, Agnihotri G, Purohit R. A review on properties, behaviour and processing methods for Al-nano Al_2O_3 composites[J]. *Procedia Materials Science*, 2014, 6: 567-589.
- [38] Wang Y P, Liu X H, Chen X Y, et al. Evolution of phase composition and microstructure of commercial Al_2O_3 gel in different heat treatment condition [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(7): 7883-7890.
- [39] So S M, Choi W H, Kim K H, et al. Mechanical properties of B_4C -SiC composites fabricated by hot-press sintering [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 9575-9581.
- [40] Yu P, Mei Z, Tjong S C. Structure, thermal and mechanical properties of in situ Al-based metal matrix composite reinforced with Al_2O_3 and TiC submicron particles [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 93(1): 109-116.
- [41] Smirnov B I, Nikolaev V I, Orlova T S, et al. Mechanical properties and microstructure of an Al_2O_3 -SiC-TiC composite [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, 242(1-2): 292-295.

团队介绍

李浩林特聘副教授毕业于香港城市大学,其团队近年来专注于第一性原理计算应用于能源转换和催化领域的研究,以及新型三元可加工陶瓷及其复合材料的理论和实验研究方面的工作。团队承担包括省部级和厅局级等科研项目,发表学术论文 20 余篇,均为 SCI 检索论文,包括 *Adv. Sci.*、*J. Mater. Chem. A*、*ACS Sustain. Chem. Eng.*、*Appl. Surf. Sci.*、*Mater. Sci. Eng. A*、*Ceram. Int.*、*Phys. Chem. Chem. Phys.*、*Mater. Lett.*、*Adv. Appl. Ceram.* 等国际著名学术杂志,多篇文章被选为封面文章报道(Front Cover)。以贡献作者身份出版英文专著一部,对于先进陶瓷及其复合材料在理论计算和实验研究等多维度方面的进步做出了相关贡献。团队提出的利用一种新型三元层状碳化物陶瓷作为先驱体原位制备陶瓷颗粒增强陶瓷基复合材料的方法,推动了以 SiC 陶瓷为代表的非损伤容限高温结构材料在强韧化研究方面的发展。

(责任编辑:张会巍)