DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.06.008

烧结温度对 MAX/Cu 复合材料的组织及性能影响

李海生[1],周叶晨[1],李烨飞[1],郑巧玲[1],何小林[2],郑常勇[2],陈雨时[1],杨一帆[1],张智浩[1],包一兰[1]
(1.西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室,材料科学与工程学院,陕西 西安 710049;2.陕西国铁工业开发有限公司,陕西 西安 710054)

摘　要:以一种典型的 MAX 相材料 Ti_3AlC_2 为原料,采用粉末冶金无压烧结的方式,压坯压力选用 500 MPa,烧结时间为 1 h,分别选用 800、900、1 000、1 100、1 200 ℃ 5 个烧结温度制备了 MAX/Cu 复合材料。通过对样品的金相、电导率与显微硬度等测试,探讨了不同烧结温度下 MAX/Cu 复合材料的组织及其性能变化。结果表明,无压烧结最佳烧结温度为 1 100 ℃,可以得到综合性能最佳的复合材料,硬度、致密度和导电率分别达到 330 HV、99.5%以上和 4.6 mS/m。

关键词:Ti_3AlC_2;MAX 相;铜基复合材料
中图分类号:TG146.1+1　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)06-0439-06

Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Properties of MAX/Cu Composites

LI Haisheng[1], ZHOU Yechen[1], LI Yefei[1], ZHENG Qiaoling[1], HE Xiaolin[2], ZHENG Changyong[2], CHEN Yushi[1], YANG Yifan[1], ZHANG Zhihao[1], BAO Yilan[1]
(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Shaanxi Guotie Industrial Development Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

Abstract: Taking a typical MAX phase material Ti_3AlC_2 as raw material, MAX/Cu composites were prepared by the press-free sintering method of powder metallurgy with 500 MPa pressure and 1 h sintering time at 800, 900, 1 000, 1 100 and 1 200 ℃, respectively. The microstructure and properties of MAX/Cu composites at different sintering temperatures were investigated by testing the microstructure, electrical conductivity and microhardness of the samples. The results show that the optimum sintering temperature of press-free sintering is 1 100 ℃, and the composite with the best comprehensive properties can be obtained, with hardness, density and conductivity reaching 330 HV, 99.5% and 4.6 mS/m, respectively.

Key words: Ti_3AlC_2; MAX phase; copper matrix composites

“十三五”以来,中国铁路基础设施建设投资连续保持每年在 8 000 亿元以上,以特大城市为中心覆盖全国。截至 2020 年,中国铁路营业里程达到 146 300 km,其中,高铁营运里程达到 38 000 km[1],高铁打破了中国区域空间格局,重构城市之间的经济关系,推动资源要素的重新配置,为中国经济发展注入新的活力。受电弓滑板作为轨道交通核心部件之一,对未来相关领域的发展至关重要,技术限制对于基础建设和经济发展都有着举足轻重的影响。

随着高铁运输的进一步提速,制备满足时代发展要求的新型滑板材料成为一项重要需求[2]。目前广泛应用的浸金属碳滑板存在电阻大、强度低、不耐磨的缺点,容易在列车运行过程中破碎或者断裂,严重威胁着列车行驶安全。MAX/Cu 复合材料已经成功作为受电弓滑板材料示范应用于我国 250~300 km/h 的高速列车上[4]。MAX 相结合了陶瓷和金属的性能[5],相较应用于受电弓的其他铜基复合材料[6],有着良好的导热性、可加工性、抗热震性和耐损伤性,以及一些技术特性如高弹性模量、高温强度、抗氧化和耐腐蚀的特点,并且由于其独特的层状结构,还具有自润滑的特点。MAX 相通常被认为是一类具有特殊性能和用途的结构陶瓷。Ti_3AlC_2 属于典型的 312 结构的 MAX 相陶瓷[7-11],目前已经实现规模化工业生产[12]。本文以 Ti_3AlC_2 为主要原料,探

收稿日期:2022-04-12
基金项目:国家重点研发计划(2021YFB3701204);广东省重点领域研发计划(2019B010942001);陕西省自然科学基础研究计划(2022JQ-532, 2021JM-011)
作者简介:李海生(1997—),硕士研究生.研究方向:MAX 相 /Cu基复合材料制备与摩擦、磨损性能研究.
电话:15935682490, Email: 932645076@qq.com
通讯作者:李烨飞(1984—),副教授.研究方向:先进抗磨蚀材料;陶瓷 / 金属基复合材料;硬质合金;界面计算等.
电话:15399483580, Email: liyefei@xjtu.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

讨 MAX/Cu 复合材料的烧结工艺，制备不同温度下烧结的试样，研究不同烧结温度对复合材料性能的影响，探索优化基于粉末冶金方法的 MAX/Cu 复合材料无压烧结的最佳制备工艺。

1 实验材料与方法

1.1 试样制备

选用 MAX 相陶瓷为工业级 Ti_3AlC_2 粉末，形状为球形，粒径约为 50 μm，纯度为 98%以上，选用的铜粉为工业级铜粉，形状为球型，粒径约为 50 μm，纯度为 99.5%以上。MAX/Cu 复合材料制备采用粉末冶金的方式，主要过程为混粉—压坯—烧结。将原始粉末按照 1:1 的体积比放入到球磨罐中进行混粉，球料比为 5:1，采用湿磨工艺，加入粉末质量 20%的无水乙醇，球磨参数为 400 r/min，球磨时间为 5 h；压坯压力为 500 MPa，保压时间为 180 s。压好的生坯在氩气保护的管式炉进行烧结，烧结温度分别选取 800、900、1 000、1 100、1 200 ℃ 5 个温度进行制备，烧结时间为 1 h，升温速率为 10 ℃/min。

1.2 试验设备与试验方法

电导率测试采用厦门天研仪器有限公司生产的天研 sigma (B) 型涡流电导率仪，符合国家标准 GB/T12966-2008，测试量程为 0.3~65.0 mS/m，根据电磁场理论的电磁感应现象，利用载有交变电流的检测线圈接近导电试件时，周围空间的交变磁场会使得试件中感生出涡旋电流，涡流的大小、相位以及流动形式受试件的性能参数等因素的影响，而涡流产生的磁场又使得检测线圈的阻抗发生变化，因此通过测定检测线圈的阻抗变化，就可以测出非铁磁性导电材料表面的电导率，以此来表征不同烧结温度对材料导电性能的影响。

孔隙率的测试采用 imageJ 图像软件。每组试样选取视场清晰、结构具有代表性、不存在遮挡的 5 个有效视场，使用 imageJ 软件对图像进行分析，计算不同试样的不同视场中的孔隙占比的统计平均值，以此来表征材料的孔隙率。

硬度测试采用的是上海泰明光学仪器有限公司生产的 HVS-50 型数显维氏硬度计。试样打磨抛光至镜面，冲洗干燥后进行测试。在室温下对材料抛光表面施加 0.49 N 的载荷，保持时间为 10 s，在材料表面留下一个菱形压痕，分别测量压痕对角线的长度，每个试样测量 5 个然后取平均值。根据式(1)计算材料维氏硬度。

$$Hv=1.854\,4\frac{P}{D_2} \tag{1}$$

式中，Hv 为金刚钻四棱锥体压头测得的试样维氏硬度值，GPa；P 为外加载荷，N；D 为四方压痕对角线平均长度，μm。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对 MAX/Cu 材料组织结构的影响

图 1 为不同温度烧结成的 MAX/Cu 复合材料的宏观形貌。图 1(a~b)为 800、900 ℃下烧结制备的样品，可以看出，表面色泽暗沉，存在中心与表面的区别，并且在制样过程中，表面抛光后没有光洁平面，这是由于微观组织存在许多孔隙，不同的粉末之间结合较差，难以在光学上形成便于反光的平面。图 1(c~e)出现明显的镜面反光，这是由于组织在高温下烧结得到更加致密的结构，在磨样抛光过程中更易形成微观上平整的平面，易于制备成反光的金相面。根据样品宏观表面的基本情况，可以初步判断试样烧结致密程度，显然更高的烧结温度能够制备出宏观表面更加致密的样品。

图 2 为不同温度下烧结制备而成的 MAX/Cu 复合材料金相照片，其中，图 2(a~b)分别为 800、900 ℃下烧结制备的 MAX/Cu 复合材料。可以看出，当温度低于 1 000 ℃时，材料在烧结过程中难以致密化，存在大量的孔洞间隙，铜粉在压力的作用下发生变形，产生较大的内应力，在烧结过程中发生局部熔融，熔融的铜粉在力的作用下形成团聚，导致周围陶瓷间缺少金属相，以至于相对未烧结坯体出现更多的黑色孔洞，在制备的金相样品中宏观表现为存在大块的具有金属光泽的部分。在样品制备过程中，磨损粉末出现速度较快，数量较多，可见样品缺

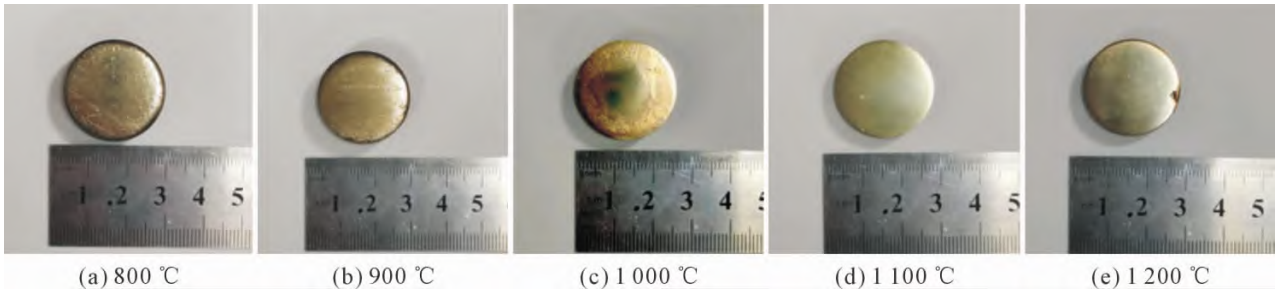


图 1 不同烧结温度制备的 MAX/Cu 复合材料的宏观形貌

Fig.1 Macromorphology of MAX/Cu composites prepared at different sintering temperatures

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

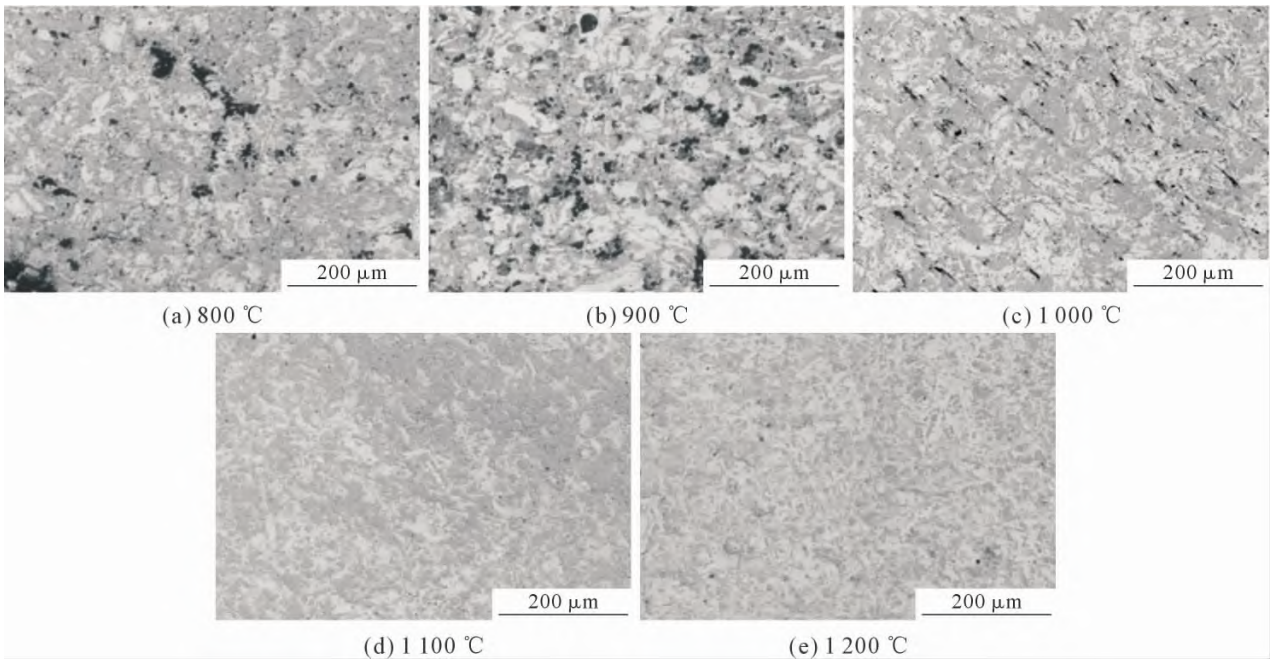


图 2 不同烧结温度制备的 MAX/Cu 复合材料的微观组织

Fig.2 Microstructure of MAX/Cu composites prepared at different sintering temperatures

少烧结致密的特征,无法满足其在工程应用中的要求。图 2(c~e)分别为 1 000、1 100、1 200 ℃下烧结制备的 MAX/Cu 复合材料。从图中可以看出,样品的金相组织主要分为两部分:浅色部分为铜,深色部分为 MAX,二者通过球磨的方式均匀混合,在烧结后形成均匀的混合组织。相对于温度较低的条件下,烧结温度的提高有利于粉末粉体的黏结、烧结颈的形成及长大,随着密度达到 90%,颗粒在保温过程中内应力消失,出现回复再结晶以及晶粒聚集长大的过程,随着温度的提高,则这一趋势更加明显。

图 3 为不同温度下烧结制备而成的 MAX/Cu 复合材料 SEM 照片及其 EDS 能谱分析。图 3(a1~c1)在扫描电镜下表现为相似的成分结构，通过分析 Cu、Ti 元素的分布可以确定 800、900、1 000 ℃时，加入的 MAX 相粉末未发生明显的分解，与铜的结合不够紧密。相组成包括 3 类 Ti_3AlC_2、TiC_x、Cu(Al),在烧结过程中,MAX 陶瓷粉末会分解形成铜铝固溶体和碳化钛,其分解反应见式(2)[13]。随着烧结温度的提高,分解产物增加,原先的 MAX 相部分出现明显的片层状结构,这是由于式(2)反应的加剧，更多的铜通过空位扩散机制进入到 MAX 中形成固溶体。如图 3(d1)(e1)所示,陶瓷粉末可以提高其润滑性能，适当的分解有助于提高 Cu 基体与 MAX 接触界面的结合强度[15],并且 Al 的溶解可以提高 Cu 的机械强度，但是随着分解反应的增加，会破坏掉原有的 MAX 相结构。在 1 100 ℃的 SEM 照片中,MAX 相大多变成片层状结构，分解产物数量低于 1 200 ℃。从 Ti 的分布中看出,Ti 主要分布于加入的 MAX 相与分解产物中，基本不溶于 Cu 基体。

$$Ti_3AlC_2 \rightarrow TiC_x + Cu(Al) \quad (2)$$

2.2　烧结温度对 MAX/Cu 材料物理性能的影响

图 4 为不同温度下烧结制备的 MAX/Cu 复合材料的孔隙率随温度变化曲线。通过统计孔隙部分在试样中的占比可知,当温度低于 1 000 ℃时,试样孔隙率在 8%左右,并且误差带较大,存在不同程度铜的偏聚,孔隙密度也随试样的不同部位而变化,具体趋势为试样中心铜含量较高，边缘部分孔隙率偏大。随着烧结温度的提高,孔隙率逐渐下降到 0.5%以下,并且误差带也进一步缩小,试样表面呈现金属光泽，样品边缘部分与中心部分不存在明显的铜的偏聚,微观上形成致密的组织结构。致密组织有利于提高复合材料的导电性能和力学性能，有利于电荷传导,提高材料电导率,降低阻值,力学强度的提高有利于适应冲击、磨损等工况,同时在服役过程中可以减少由于组织疏松而发生剥落现象。

图 5 为不同温度下烧结制备的 MAX/Cu 复合材料的电导率随温度变化曲线。使用符合国家标准 GB/T12966-2008 的涡流电导率测试仪测试实验试样块光滑平整表面的涡流电场,读出表面电导率,重复实验取平均数。从图 5 可知，随着烧结温度的提高,固体试样表面电导率从 800 ℃时的 1.43 mS/m 提升至 1 200 ℃的 4.69 mS/m，电导率相较于原先提升 200%以上,电导率在 1 000 ℃后基本保持一个较为稳定的值。结合图 3,类似地,样品的孔隙率也在

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

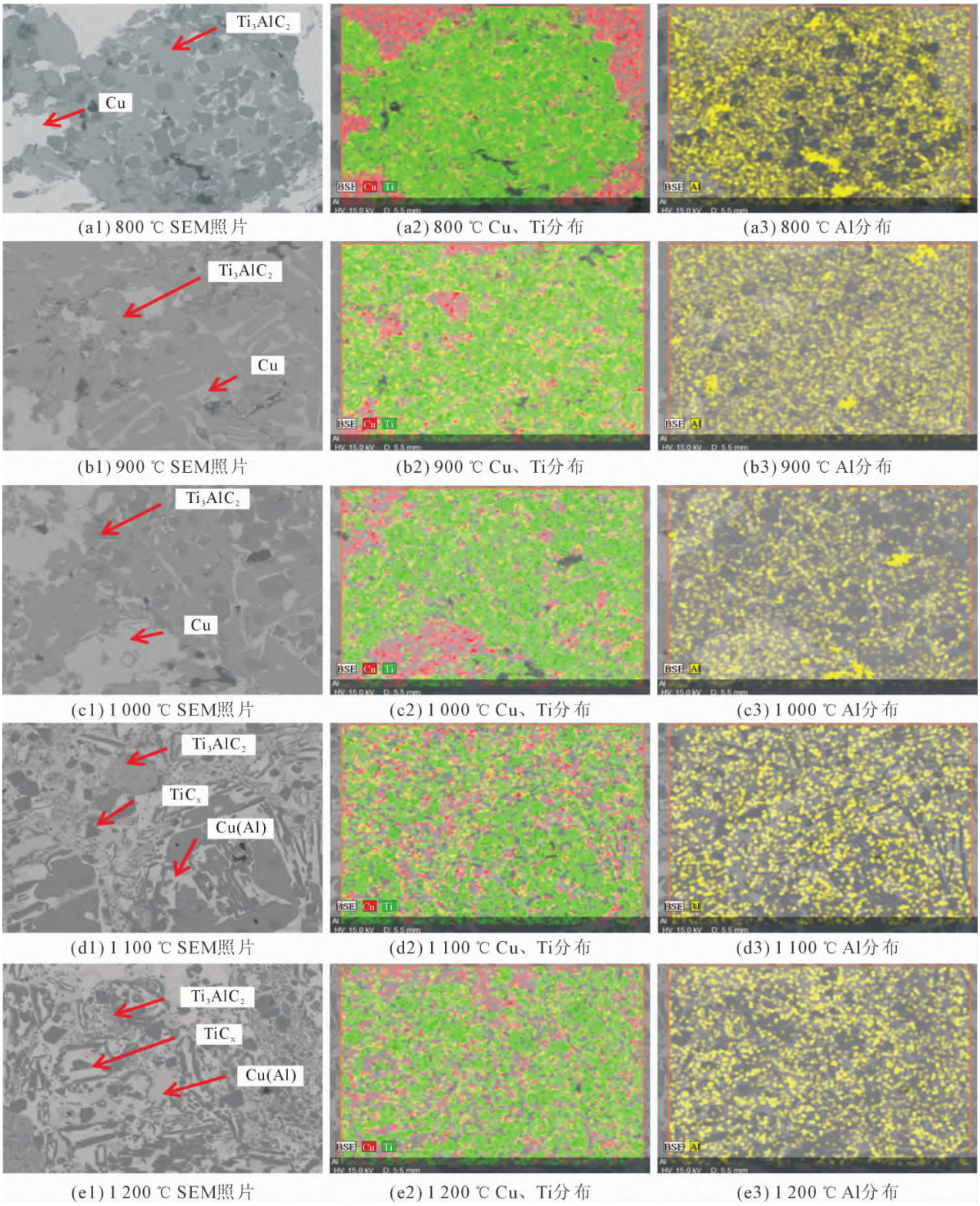


图 3 不同烧结温度下 MAX/Cu 复合材料 SEM 形貌及 EDS 能谱分析

Fig.3 SEM images and EDS results of MAX/Cu composites prepared at different sintering temperatures

1 000 ℃时发生急剧变化，样品发生明显的宏观体积收缩，孔隙率也由 8%降至 1%以下，其导电能力也获得了较大程度的提高。可见，样品组织的致密化有利于提高铜在组织中的连续性，连续均匀的铜可以起到良好的导电作用，同时，MAX 由于其特有的晶体结构[5]，具有介于金属与陶瓷之间的特殊性能，被誉为“可加工陶瓷”，具有一定的导电性，故 MAX/Cu 复合材料在孔隙率较大时仍然具有良好的电导率。

图 6 为不同温度下烧结制备的 MAX/Cu 复合材料的硬度随温度变化曲线。由图 6 可知，在温度较低时，显微维氏硬度为 160 HV，温度升高至 1 000 ℃

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

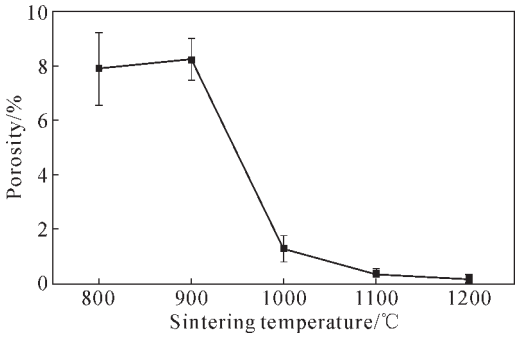


图 4 MAX/Cu 复合材料的孔隙率随烧结温度的变化

Fig.4 Porosity of the MAX/Cu composites at different sintering temperatures

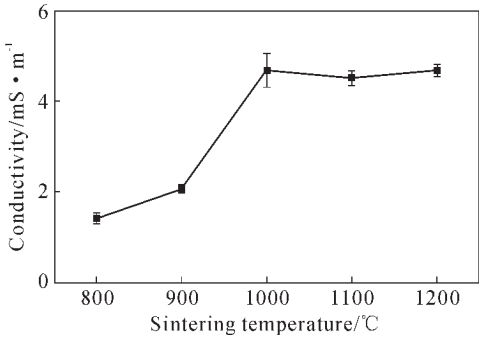


图 5 MAX/Cu 复合材料的电导率随烧结温度的变化

Fig.5 Conductivity of the MAX/Cu composites at different sintering temperatures

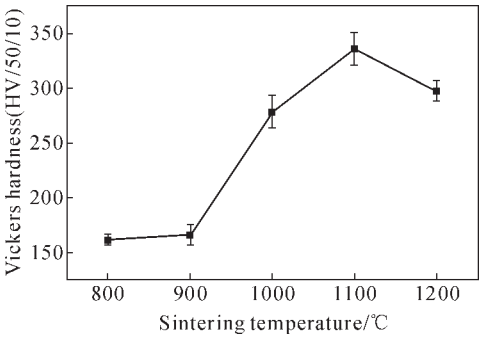


图 6 MAX/Cu 复合材料的硬度随烧结温度的变化

Fig.6 Hardness of the MAX/Cu composites at different sintering temperatures

时,硬度接近 300 HV,1 100 ℃时,样品的平均硬度达到 335 HV,温度继续升高至 1 200 ℃后,显微维氏硬度值下降。在硬度上升阶段,与电导率、孔隙率的变化呈现出相关的特性,温度升高有利于组织的致密化,致密化的组织会使得电导率升高、孔隙率降低、硬度升高。但是随着温度到达 1 200 ℃后,显微硬度不增反降,推测可能是在较高温度保温时,存在晶粒长大的迹象,晶粒的长大[14]对孔隙率和电导率影响较小,但是不利于硬度提高。

从以上结果可以看出,烧结温度的提高可以帮助复合材料实现孔隙率降低,电导率及硬度提高。致密的结构和适当硬度能够保证样品具有一定的力学强度,对于 MAX/Cu 复合材料在受电弓滑板上的应用有着积极影响。在接下来的研究中,将针对其力学性能、摩擦学性能进行更加深入的探讨。

3　结论

(1)烧结温度为 1 000 ℃以下时,宏观上没有明显的体积收缩,制备的金相面表面粗糙,难以抛光,在光照下色泽暗沉,微观组织可以看到明显的孔隙。烧结温度提升至 1 000 ℃以上时,孔隙率明显降低,微观组织变致密,宏观上也表现出与普通金属相似的特征,金相表面平整光洁,同时发生明显的体积收缩。

(2)温度的提高虽然有助于粉末冶金制备复合材料的致密化过程,但是也会促进 MAX 相在 Cu 中的扩散以及分解,适当的扩散通过弥散增强铜基体,提高陶瓷与金属基体之间的润湿性,得以获得更加细小的组织,提高铜基体的力学性能,但 MAX 的缺少会使得原有的功能被削弱,不利于导电和润滑。

(3)烧结温度对材料的物理性能也有明显的影响,其具体过程与微观组织的致密化密不可分,温度提高将有利于粉末冶金粉体的粘结、烧结颈的形成及长大。微观组织的变化将直接影响宏观性能,具体表现为随着温度提高,孔隙率下降、电导率提高、硬度提高。为得到综合性能最优的复合材料,从组织与性能角度考虑,选取烧结温度 1 100 ℃为最佳。

参考文献:

[1] 国家铁路局. 2020 年铁道统计公报[J]. 铁道技术监督,2021, 49(5): 34.

[2] 鄢鹏,邓祖柱,沈志麟,等. 高速动车组受电弓滑板用炭条研制[J]. 炭素技术,2021, 40(2): 53-56.

[3] 陈飞雄,颜君毅,王铁军. 从电力机车受电弓滑板标准看滑板材料的发展现状[J]. 内燃机与配件,2020(4): 73-76.

[4] HU W, HUANG Z, WANG Y, et al. Layered ternary MAX phases and their MX particulate derivative reinforced metal matrix composite: A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 856: 157313.

[5] ZHANG H, HU T, WANG X, et al. Structural defects in MAX phases and their derivative MXenes: A look forward[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 38(1): 205-220.

[6] XU E Z, HUANG J X, LI Y C, et al. Graphite cluster/copper-based powder metallurgy composite for pantograph slider with well-behaved mechanical and wear performance[J]. Powder Technology, 2019, 344: 551-560.

[7] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2[J]. Advanced Materials, 2011, 23(37): 4248-4253.

[8] SCHUSTER J C, NOWOTNY H. Investigations of the ternary systems(Zr, H, Nb, Ta)-Al-C and studies on complex carbides[J]. International Journal of Materials Research, 1980, 71(6): 341-346.

[9] BARSOUM M W, El-RAGHY T. ChemInform Abstract: Synthe-

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

sis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(7): 1953-1956.

[10] BARSOUM M W, El-RAGHY T. A progress report on Ti_3SiC_2, Ti_3GeC_2, and the H-phases, M_2BX[J]. Journal of Materials Synthesis and Processing, 1997, 5(3): 197-216.

[11] BARSOUM M W, FARBER L, LEVIN I, et al. High-resolution transmission electron microscopy of Ti_4AlN_3, or $Ti_3Al_2N_2$ revisited [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 82 (9): 2545-2547.

[12] 王占永. Ti_3SiC_2-Cu 新型真空触头材料的制备与性能研究[D]. 北京:北京交通大学,2008.

[13] ZHANG J, LIU W, JIN Y, et al. Study of the interfacial reaction between Ti3SiC2 particles and Al matrix[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 738: 1-9.

[14] 孙宇, 万志鹏,胡连喜,等. 粉末冶金 Ti-47Al-2Nb-2Cr 合金晶粒长大行为[C]// 中国机械工程学会;湖南省机械工程学会,2015.

[15] 王文娟. Ti_3AlC_2/Cu 纳米复合粉体及其块体材料的制备[D]. 北京:北京交通大学,2017.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net