

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.2299

Si-Al 固溶对 Ti_3AlC_2 陶瓷 300 °C 干摩擦行为的影响

曾庆妍^{1,2}, 薛堃琦^{1,2,3}, 王传超^{1,2}, 王金山^{1,2}, 杜乘风^{1,2,3}, 余泓^{1,2}

(1. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072; 2. 西北工业大学先进润滑与密封材料研究中心, 陕西 西安 710072; 3. 西北工业大学伦敦玛丽女王工程学院, 陕西 西安 710072)

摘要: 利用元素粉末热压烧结工艺制备了具有不同 Si 固溶含量的系列 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 陶瓷材料, 采用 X 射线衍射技术及 Rietveld 结构精修对所得产物的结构及相组成进行了分析, 利用共聚焦显微镜、扫描电子显微镜研究了产物的表面形貌和晶粒结构, 使用球-盘型摩擦实验机评估了材料的干摩擦行为。结果表明, Si 的引入极大细化了 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ 陶瓷的晶粒, 并降低其相纯度。随着 Si 加入量的增加, 大量 Ti_5Si_3 和 TiC 杂相出现, $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ 陶瓷的硬度逐步提升。而当 Si 加入量为 0.4 时, 所得 $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{C}_2$ 陶瓷表现出了最低的摩擦系数(COF), 为 0.27, 抗磨减摩效果最好。

关键词: MAX 陶瓷; 固溶; 晶粒尺寸; 相组成; 干摩擦行为

中图分类号: TG115.5+8

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2023)03-0227-06

Effects of Si-Al Solid Solution on the Dry Sliding Behaviors of Ti_3AlC_2 at 300 °C

ZENG Qingyan^{1,2}, XUE Longqi^{1,2,3}, WANG Chuanchao^{1,2}, WANG Jinjin^{1,2}, DU Chengfeng^{1,2,3}, YU Hong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Center of Advanced Lubrication and Seal Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. Queen Mary University of London Engineering School, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Hot-pressing of elemental powders has been applied for preparing a series of $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) ceramics with different Si contents. The crystal structure and phase composition of the products were characterized by X-ray diffraction and Rietveld refinement. Meanwhile, the surface morphologies and grain distribution were analysed via confocal microscopy and scanning electron microscopy. The tribological performance of the products was evaluated through dry sliding on a tribometer with a ball-on-disk configuration. Consequently, the addition of Si greatly reduces the grain size of $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$, whereas the purity of the sample decreases as well. The contents of Ti_5Si_3 and TiC impurities increase with increasing Si content. Meanwhile, the hardness of the ceramics increases with a higher Si addition. With an optimal Si content of 0.4, $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{C}_2$ presents the lowest coefficient of friction (COF), which is only approximately 0.27, showing the best lubricating and anti-wear performance.

Key words: MAX ceramics; solid solution; grain size; phase composition; dry-sliding behaviors

MAX 陶瓷是一类由过渡金属碳/氮化物 M_{n+1}X_n 层(M: 过渡金属; X: C 或 N; $n=1, 2, 3, 4$) 和主族元素 A 层(A: Al, Si 等)交替堆叠而成的金属陶瓷单相材料^[1]。自 1996 年 Barsoum 和 El-Raghy^[2]首次发现 Ti_3SiC_2 以来, 以 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 为代表的 MAX 陶

瓷已经发展为一个庞大的材料体系。MAX 陶瓷原子级别多层复合的结构特点赋予了其优异的强度、模量、高温塑性、机加工特性以及抗高温氧化和腐蚀性能^[3], 并在高温防护及自润滑领域获得了广泛的关注^[4]。目前, 由于 MAX 陶瓷优异的耐氧化和腐蚀性

收稿日期: 2022-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(52275212); 凝固技术国家重点实验室开放课题(2022-TS-09)

作者简介: 曾庆妍, 1999 年生, 硕士生。研究方向: MAX 陶瓷合成及摩擦学性能研究。Email: 3082019496@qq.com

通讯作者: 杜乘风, 1988 年生, 博士, 副教授。研究方向: 从事 MAX 陶瓷合成及摩擦学性能研究。Email: cfdu@nwpu.edu.cn;

余泓, 1987 年生, 博士, 副教授。研究方向: 先进功能陶瓷制备及性能研究。Email: yh@nwpu.edu.cn

引用格式: 曾庆妍, 薛堃琦, 王传超, 等. Si-Al 固溶对 Ti_3AlC_2 陶瓷 300 °C 干摩擦行为的影响[J]. 铸造技术, 2023, 44(3): 227-232.

ZENG Q Y, XUE L Q, WANG C C, et al. Effects of Si-Al solid solution on the dry sliding behaviors of Ti_3AlC_2 at 300 °C[J]. Foundry Technology, 2023, 44(3): 227-232.

能,对其磨损与腐蚀的研究主要关注于中高温区间($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[5-6]。在这一温度区间内,MAX 陶瓷中的 Al、Si 等元素可以形成致密的抗氧化 Al_2O_3 膜或者软质的 SiO_2 物种,因而通常表现出较好的高温使役性能^[7-8]。但是,对于设备启停过程以及长期处于中温区段($300\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)运行的工况条件(如光热电站融盐管道及阀门等部件)^[9-10],MAX 陶瓷的使役行为仍较少受到关注,尤其是对其在中温工况下磨损及氧化磨损行为的研究仍较少。因此,开展对 MAX 陶瓷中温工况下摩擦磨损性能的评估,对拓展该类材料的应用范围具有重要的意义。

另一方面,在高温条件下,对 Ti_3AlC_2 的 A 位 Al 原子进行部分 Si 固溶取代^[11],可以引入高温下熔化的 SiO_2 相起到更好的黏附效果,使得氧化物润滑层得以长期保持^[12]。而在低滑动速度下, $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{C}_2$ MAX 陶瓷的磨损率可以降低至 $0.4\times 10^{-6}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ^[13],这与其表面致密的 $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 SnO_2 以及 Fe_2O_3 混合氧化物密切相关。近期,也有针对 Ti_3AlC_2 的 A 层原子进行 Al、Ga、In、Sn 等多元素固溶的探索^[14-15],其中多种 A 层原子的引入表现出了固溶强化效应^[16],使得 Ti_3AlC_2 基体的硬度和强度得到提升。这些研究结果表明,利用 MAX 陶瓷 A 位元素的固溶设计,有望调节 MAX 陶瓷的物理化学性质,进而调控其摩擦学行为。

本研究选取 Si 作为固溶元素,制备了系列具有 Si-Al 固溶结构的 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 陶瓷材料。分析了 Si 添加量对 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ 陶瓷晶体结构、相组成、组织结构及其在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 工况下摩擦学性能的影响规律,为该类材料的设计制备及其在中温工况的应用提供一定的理论支撑。

1 实验材料与方法

选用高纯 Ti (99.9%)、Al (99.0%)、Si (99.9%) 及鳞片石墨粉(99.9%)作为原料,通过调控原料粉体的摩尔比例,在氩气气氛下经过热压烧结获得目标块体试样^[17]。为获得具有良好均匀性的烧结产品,反应物粉料在氩气气氛下先经球磨混合及预反应,后在 $\sim 10\text{ MPa}$ 压力下于 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h,获得致密烧结的样块。以 Ti_3AlC_2 试样为例,所用原料摩尔比为 $\text{Ti}:\text{Al}:\text{C}=3.0:1.1:2.0$ ^[18]。其中,超出化学计量比的 Al 用于辅助烧结。对其余 Si-Al 固溶的 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 陶瓷试样,所用原料配比分别为 $\text{Ti}:\text{Al}:\text{Si}:\text{C}=3.0:0.9:0.2:2.0$ 、 $\text{Ti}:\text{Al}:\text{Si}:\text{C}=3.0:0.7:0.4:2.0$ 以及 $\text{Ti}:\text{Al}:\text{Si}:\text{C}=3.0:0.5:0.6:2.0$ 。

所有得到的样块均采用线切割切成长条状试

样($25\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 2\text{ mm}$),并使用砂纸进行逐级打磨抛光至粒径为 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 的砂纸,获得光滑表面。所有抛光后的试样在乙醇中超声清洗 5 min,之后在干燥空气中晾干。样品物相采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型号 X 射线衍射仪(XRD)进行分析,测试 2θ 角范围为 $5^{\circ}\sim 120^{\circ}$,扫描步长 0.02° 。物相的晶体结构及定量分析采用 GSAS II 软件进行精修^[19]。样品的表面形貌采用日本 LaserTec 共聚焦光学显微镜进行观察,其晶粒形貌采用美国 FEI 公司 Helios G4 CX 型号扫描电子显微镜(SEM)进行观察。样品硬度采用维氏硬度计进行测量,对每个样品选取至少 10 次独立测量点并取平均值。

采用兰州华汇仪器科技有限公司的 MS-M9000 多功能摩擦试验机进行摩擦学性能测试。所用测试模块为球-盘型往复模块,对摩副为 GCR15 轴承钢球。加热和测温模块均置于试样底部,测试温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。所有测试载荷均为 10 N,往复行程 1.5 mm,往复频率 5 Hz,测试时间 60 min。测试前试样均先升温至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 稳定 5 min。测试后采用吹尘枪清理摩擦副表面,之后直接用于磨斑形貌观察。

2 实验结果及讨论

2.1 物相分析

图 1 为系列 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ 陶瓷试样的 XRD 谱图。添加的 Si 原子在 Ti_3AlC_2 晶格中主要替换 Al 原子位置,形成 Si-Al 固溶结构而不影响 Ti_3C_2 碳化物层。从图 1 的 XRD 谱图中可以看出,初始 Ti_3AlC_2 试样具有较好的相纯度,其 XRD 衍射峰与标准卡片(JCPDS 卡片号:52-0875)匹配较好,未检测到明显杂质物相的衍射峰。而随着 Si 元素的固溶, $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{C}_2$ 在 2θ 角约为 35.9° 、 37.8° 、 41.1° 及 42.8° 处出现了杂质峰,且其相对衍射强度随着 Si 含量的增加而提升。当原料化学计量比达到 $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{C}_2$ 时,上述杂质峰的相对强度发生了剧烈的增强,可以判断在此 Si/Al 比例下 Ti_3AlC_2 的相形成条件已经

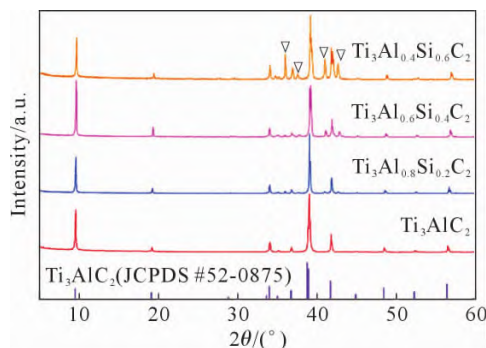


图 1 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ 陶瓷的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of the $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ ceramics

发生了严重偏离,导致所得产物的相纯度迅速降低。此外,Ti₃AlC₂主相的{002}晶面族系列衍射峰均随Si加入量的增加而逐步向高角度区域偏移,表明Ti₃AlC₂物相中上述晶面间距离在逐步缩小。该晶面间距对应于Ti₃AlC₂结构中的Ti₃C₂-Al-Ti₃C₂层间距离,考虑到Si(0.134 nm)具有比Al(0.143 nm)更小的原子半径,这一晶面间距的变化规律与Si-Al固溶结构的平均原子半径变化趋势一致。

基于上述XRD表征结果,进一步测试了上述Ti₃AlC₂陶瓷及Ti₃Al_{0.4}Si_{0.6}C₂样品的精细XRD谱图并采用Rietveld方法进行了结构精修,以对Si固溶试样中Ti₃AlC₂相的晶胞参数及其杂质相进行深入研究。如图2(a)所示,单纯Ti₃AlC₂试样具有较高的纯度,其中Ti₃AlC₂主相为六方晶系的P6₃/mmc空间群,晶胞参数为a=b=0.308 3 nm,c=1.859 3 nm(详细的晶胞参数见表1)。试样中Ti₃AlC₂相的含量约为99%(质量分数),杂相为少量Al₂O₃。而对Ti₃Al_{0.4}Si_{0.6}C₂试样而言(图2(b)),其中Ti₃AlC₂相的含量下降至约54%,杂相除了少量Al₂O₃外,还存在约26%的Ti₅Si₃和18%的TiC杂相。同时,Ti₃Al_{0.8}Si_{0.2}C₂

表1 Ti₃AlC₂和Ti₃Al_{0.4}Si_{0.6}C₂样品中Ti₃AlC₂相的晶胞参数
Tab.1 Lattice parameters of the Ti₃AlC₂ phase in Ti₃AlC₂ and Ti₃Al_{0.4}Si_{0.6}C₂

	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ Al _{0.4} Si _{0.6} C ₂
Space group	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mmc
a/nm	0.308 3	0.307 3
c/nm	1.859 3	1.831 8
V/nm ³	0.153 1	0.149 8
R _{wp}	7.93%	7.69%
GOF	1.85	1.81

试样中Ti₃AlC₂相的晶胞发生收缩,晶胞参数a=b=0.307 3 nm,c=1.831 8 nm。可见,原料中引入的Si不仅固溶于Ti₃AlC₂物相的晶格之中,也部分参与了金属间化合物杂相Ti₅Si₃的形成。同时,减少Al的加入量不利于该条件下Ti₃AlC₂物相的形成,导致大量Ti消耗于与Si和C形成杂质相。

2.2 显微组织分析

在进行性能测试前,对抛光后试样的表面形貌进行了表征。在共聚焦光学显微镜下观察,可见Ti₃AlC₂表现出了较为平整的表面(图3(a)),而在更大放大倍数下观察时,可以观察到较为均匀的表面高度差

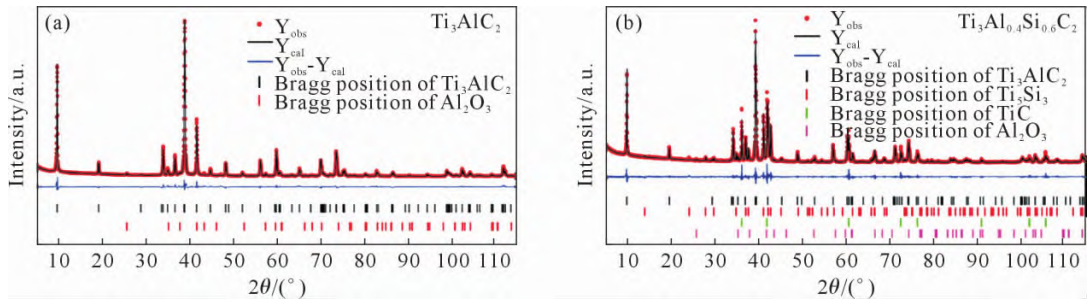


图2 试样的精修XRD谱图:(a) Ti₃AlC₂, (b) Ti₃Al_{0.4}Si_{0.6}C₂
Fig.2 The Rietveld refinement of XRD results:(a) Ti₃AlC₂, (b) Ti₃Al_{0.4}Si_{0.6}C₂

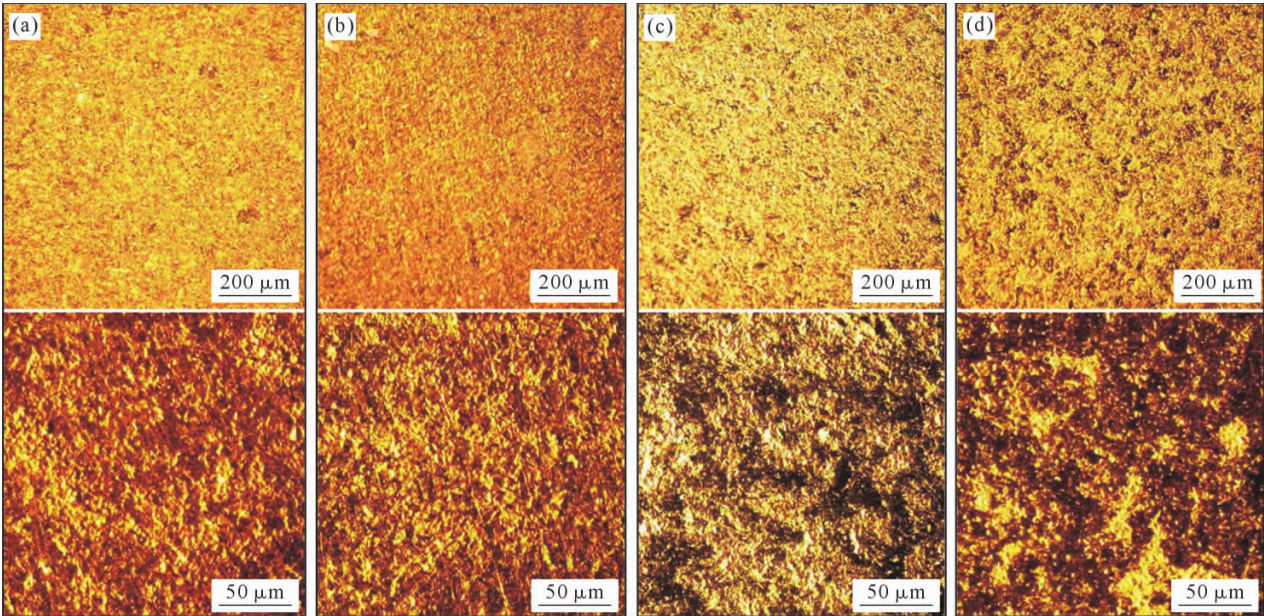


图3 样品的抛光表面光学显微镜图像:(a) Ti₃AlC₂, (b) Ti₃Al_{0.8}Si_{0.2}C₂, (c) Ti₃Al_{0.6}Si_{0.4}C₂, (d) Ti₃Al_{0.4}Si_{0.6}C₂
Fig.3 Morphology of polished surfaces: (a) Ti₃AlC₂, (b) Ti₃Al_{0.8}Si_{0.2}C₂, (c) Ti₃Al_{0.6}Si_{0.4}C₂, (d) Ti₃Al_{0.4}Si_{0.6}C₂

异,在深色区域可见少量抛光的划痕。推测明亮的凸起部分可能是由于新鲜表面的自氧化形成的表面氧化膜成分。而当有少量 Si 加入时, $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{C}_2$ 的表面与 Ti_3AlC_2 相比未见明显差异(图 3(b))。随着 Si 加入量的增加, $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{C}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{C}_2$ 两个样品在低放大倍数下即可观察到明显的表面形貌差异,即出现了较为明显的暗部和亮部的区别,表明抛光样品的表面存在较大的高度差异(图 3(c~d))。进一步在高倍放大状态下观察,可以看到在 $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{C}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{C}_2$ 样品表面,亮部区域呈现团块化分布。尤其是在 $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{C}_2$ 的表面,亮部区域分布面积减小且更为集中,这可能与所得试样中 MAX 相含量的降低相对应。同时,采用维氏硬度计对试样的硬度进行了表征,所得 4 个试样的维氏硬度分别为: Ti_3AlC_2 , (209.1 ± 20.5) HV; $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{C}_2$, (350.5 ± 32.4) HV; $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{C}_2$, (596.4 ± 70.7) HV; $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{C}_2$, (842.5 ± 79.5) HV。可见,随着 Si 加入量的增加,试样的硬度迅速提升,这可能是由于杂质相 Ti_5Si_3 和 TiC 均具有较高的硬度。

为了进一步比较 Si 的加入对所得 MAX 陶瓷晶粒组织结构的影响,采用氢氟酸(HF)作为刻蚀剂,在室温下对抛光试样的表面进行了腐蚀,以观察试样的晶粒形貌。图 4 为 4 种 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ 陶瓷的 SEM 图像。从图 4(a)观察得知,原始的 Ti_3AlC_2 晶粒尺寸较大,其纵向尺寸为 $30 \sim 50 \mu\text{m}$,宽度在 $10 \mu\text{m}$ 左右,呈现典型的板条状形貌。而当有 Si 加入时,

$\text{Ti}_3\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{C}_2$ 样品中观察到的晶粒尺寸急剧减小,晶粒长度仅 $2 \mu\text{m}$ 左右,宽度小于 $1 \mu\text{m}$ 。同时,晶粒的板条状形貌得以保持。而随着更多 Si 的加入,在 $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{C}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{C}_2$ 中观察到的板条状晶粒形状及尺寸均未有太大改变。但值得注意的是,随着 Si 加入量的增加, $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{C}_2$ 中还观察到了大量破碎的颗粒状晶粒,这可能是耐腐蚀的杂质相 TiC 的残留物。

2.3 摩擦学性能

图 5(a)为 4 种 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ 陶瓷在 300°C 下的典型摩擦系数 (coefficient of friction, COF)–时间曲线。从图中可知, Ti_3AlC_2 的跑合状态并不明显(图 5(a)红色曲线),在摩擦测试开始后即表现出了较为平稳的 COF 曲线。而对 Si 添加的 3 个样品而言,在摩擦的初始阶段其 COF 曲线均表现出了较低的数值,随后 COF 数值迅速增加。而当有 Si 加入时, $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{C}_2$ (图 5(a)蓝色曲线)虽然经历了 COF 数值的提升,但之后其 COF 值趋于稳定。相比之下, $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{C}_2$ (图 5(a)紫色曲线)的 COF 值在提升后又迅速出现了一个明显的下降过程,其 COF 值在 ~ 0.25 的水平保持了 20 min 左右,之后才开始缓慢提升至 0.30 左右。 $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{C}_2$ (图 5(a)橙色曲线)的跑合阶段表现为较缓慢的过程,随后的 COF 值回落也有限,总体而言稳定在 0.30 左右。根据所得 4 个试样的 COF–时间曲线,计算了 4 个试样的平均 COF 值及其标准差。如图 5(b)所示,从平均 COF 值变化对比

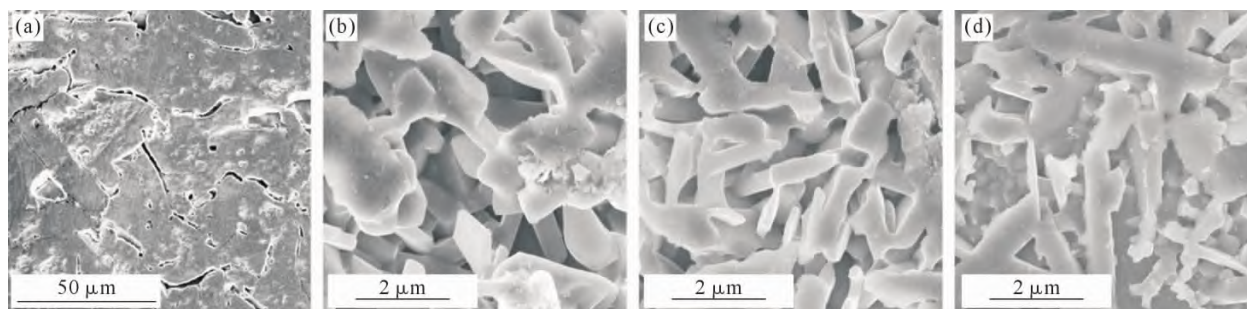


图 4 样品的晶粒形貌:(a) Ti_3AlC_2 , (b) $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{C}_2$, (c) $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{C}_2$, (d) $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{C}_2$

Fig.4 The grain morphologies of the samples: (a) Ti_3AlC_2 , (b) $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{C}_2$, (c) $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{C}_2$, (d) $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{C}_2$

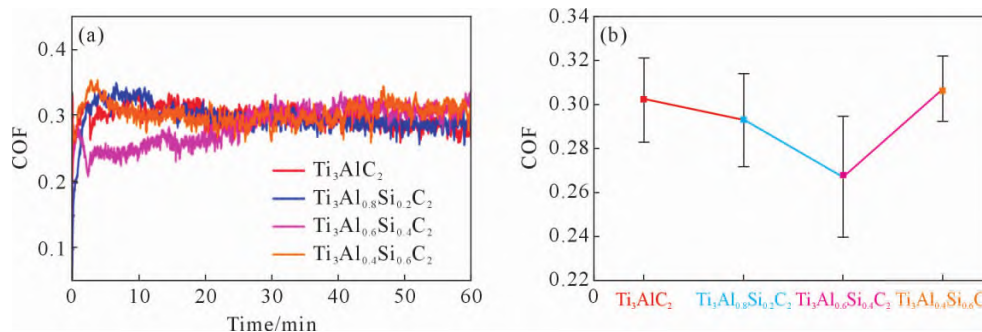


图 5 4 种 $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ 陶瓷样品在 300°C 下的摩擦行为:(a) 摩擦系数–时间曲线,(b) 平均摩擦系数

Fig.5 The dry sliding behaviors of the four $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$ samples at 300°C : (a) the COF-time curves, (b) the corresponding mean COF values

可以看出,随着Si加入量的提升,所得Ti₃Al_{1-x}Si_xC₂陶瓷的COF系数逐渐降低,在Ti₃Al_{0.6}Si_{0.4}C₂时达到最低水平(0.27)。而进一步增加Si的添加量时COF数值反而提升,这可能与试样中MAX相含量下降、杂质相含量增多有关。

2.4 磨损行为

利用激光共聚焦显微镜表征了4种Ti₃Al_{1-x}Si_xC₂陶瓷在300℃下的磨斑形貌。如图6(a)所示,在Ti₃AlC₂表面,磨斑直径约800 μm,且磨斑表面几乎全部覆盖了一层黑色摩擦膜,在高放大倍数下可见上述摩擦膜的不连续分布,表明其存在黏着磨损行为。这一黏着磨损一方面可能来自于破碎MAX晶粒的层间滑移,另一方面也可能来源于混合氧化物(Ti、Al、Fe等)的塑性变形^[5]。同时,磨斑区域可见明显划痕和犁沟,表明在摩擦过程中存在第三体磨粒磨损行

为^[20]。而对Ti₃Al_{0.8}Si_{0.2}C₂而言,其磨斑直径也约为800 μm,但长度有所增加(图6(b))。同时,可以明显观察到在近磨斑边缘区域的摩擦膜减少现象,暴露出基底表面。与Ti₃AlC₂类似,Ti₃Al_{0.8}Si_{0.2}C₂的磨斑也存在犁沟形貌,且犁沟尺寸有明显增大,说明第三体磨损有所加剧。当Si加入量继续增加时,Ti₃Al_{0.6}Si_{0.4}C₂的磨斑尺寸基本不变,但摩擦膜面积进一步缩小,集中于磨斑中心区域(图6(c))。在磨斑边缘区域,基本无摩擦膜覆盖且存在明显的犁沟形貌,推测与样品的MAX相含量降低有关。降低的MAX相含量减少了破碎MAX晶粒形成,而杂质相(如Ti₅Si₃、TiC)形成的硬质磨屑则加剧第三体磨损。在Ti₃Al_{0.4}Si_{0.6}C₂(图6(d))的磨斑区域,可以看到更为细密的犁沟形貌,进一步证实了我们的猜测。

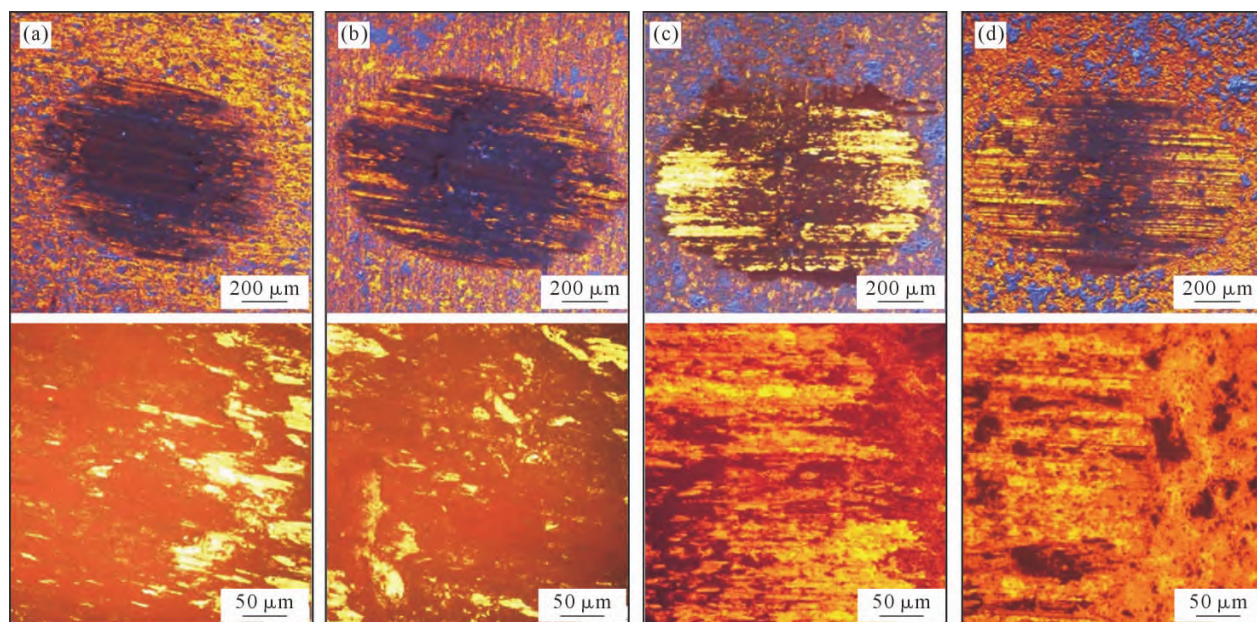


图6 样品300℃下的磨斑形貌:(a) Ti₃AlC₂, (b) Ti₃Al_{0.8}Si_{0.2}C₂, (c) Ti₃Al_{0.6}Si_{0.4}C₂, (d) Ti₃Al_{0.4}Si_{0.6}C₂
Fig.6 Morphology of wear scar at 300 °C: (a) Ti₃AlC₂, (b) Ti₃Al_{0.8}Si_{0.2}C₂, (c) Ti₃Al_{0.6}Si_{0.4}C₂, (d) Ti₃Al_{0.4}Si_{0.6}C₂

3 结论

(1)通过热压烧结制备了具有不同Si-Al比例的Ti₃Al_{1-x}Si_xC₂陶瓷材料,通过XRD证实Si的引入可以导致Ti₃AlC₂晶格收缩,并促进Ti₅Si₃和TiC杂相形成。

(2)原料中Si的加入使得Ti₃AlC₂相晶粒尺寸急剧减小,但板条状晶粒形貌可以保持;但随着Si加入量的增加,材料中出现不规则颗粒状晶粒。

(3)随着Si加入量的增加,所得陶瓷的硬度提高,Ti₃Al_{0.6}Si_{0.4}C₂具有最高的硬度,为(842.5±79.5)HV,但高硬度并不与材料抗磨减摩性质的变化趋势完全一致。其中,Ti₃Al_{0.6}Si_{0.4}C₂材料在实验工况下具有

最低的摩擦系数,为0.27,减摩效果最好。

参考文献:

- [1] BARSOUM M W, EL-RAGHY T. The Max phases: Unique new carbide and nitride materials[J]. American Scientist, 2001, 89(4): 334-343.
- [2] BARSOUM M W, EL-RAGHY T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(7): 1953-1956.
- [3] BARSOUM M W. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013.
- [4] 王帅,杨军. MAX相陶瓷摩擦学研究进展[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(6): 735-746.
WANG S, YANG J. Progress research on the tribology of MAX phase ceramics[J]. Tribology, 2018, 38(6): 735-746.

- [5] MA J Q, LI F, CHENG J, et al. Tribological behavior of Ti_3AlC_2 against SiC at ambient and elevated temperatures[J]. Tribology Letters, 2013, 50(3): 323-330.
- [6] WANG S, MA J Q, ZHU S Y, et al. High temperature tribological properties of Ti_3AlC_2 ceramic against SiC under different atmospheres[J]. Materials & Design, 2015, 67: 188-196.
- [7] BENTZEL G W, SOKOL M, GRIGGS J, et al. On the interactions of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 and Cr_2AlC with palladium at 900 °C [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 771: 1103-1110.
- [8] DU C F, XUE Y Q, ZENG Q Y, et al. Mo-doped Cr-Ti-Mo ternary o-MAX with ultra-low wear at elevated temperatures[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(16): 7403-7413.
- [9] 谢刚. 熔融盐理论与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
XIE G. Theory and application of molten salt[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998.
- [10] 吴玉庭, 任楠, 刘斌, 等. 熔融盐传热蓄热及其在太阳能热发电中的应用[J]. 新材料产业, 2012(7): 20-26.
WU Y T, REN N, LIU B, et al. Heat transfer and storage of molten salt and its application in solar thermal power generation[J]. Advanced Materials Industry, 2012(7): 20-26
- [11] CAI L P, HUANG Z Y, HU W Q, et al. Effects of Al substitution with Si and Sn on tribological performance of Ti_3AlC_2 [J]. Ceramics International, 2021, 47(5): 6352-6361.
- [12] 王怡然, 高义民. Ti 元素对 Ti_3SiC_2 在铜基复合材料中的分解抑制研究[J]. 铸造技术, 2022, 43(6): 410-416.
WANG Y R, GAO Y M. Effect of Ti in inhibiting the decomposition of Ti_3SiC_2 in copper matrix composites[J]. Foundry Technology, 2022, 43(6): 410-416.
- [13] XU H, HUANG Z Y, ZHAI H X, et al. Fabrication, mechanical properties, and tribological behaviors of $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.8}\text{Sn}_{0.4}\text{C}_2$ solid solution by two-time hot-pressing method [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2015, 12(4): 783-789.
- [14] QIN Y, XIONG T, ZHAO T, et al. Mechanical properties and wear behavior of $\text{Ti}_{n+1}(\text{Al}, \text{A})\text{C}_n$ (A=Ga, In, Sn, n=1, 2) via quasi-high-entropy of single atomic thick A layer[J]. Ceramics International, 2021, 47(9): 12641-12650.
- [15] CAI L P, HUANG Z Y, HU W Q, et al. Fabrication and microstructure of a new ternary solid solution of $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{C}_2$ with high solid solution strengthening effect[J]. Ceramics International, 2018, 44(8): 9593-9600.
- [16] 艾桃桃. 第二相强化和固溶强化三元碳化物 Ti_3AlC_2 的研究[J]. 中国陶瓷, 2013, 49(6): 1-4, 8.
YAO T T. Research of ternary carbide Ti_3AlC_2 by second-phase strengthening and solution strengthening[J]. China Ceramics, 2013, 49(6): 1-4, 8.
- [17] LEE D B, NGUYEN T D, PARK S W et al. High-temperature oxidation of $\text{Ti}_3\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{C}_2$ compounds between 900 and 1 200 °C in air [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 469(1-2): 374-379.
- [18] DU C F, WANG Z J, WANG X M, et al. Probing the lubricative behaviors of a high MXene-content epoxy-based composite under dry sliding[J]. Tribology International, 2022, 165: 107314.
- [19] TOBY B H, VON DREELE R B. Gsas-ii: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package[J]. Journal of Applied Crystallography, 2013, 46(2): 544-549.
- [20] HAI W X, REN S F, MENG J H, et al. Tribo-oxidation of self-mated Ti_3SiC_2 at elevated temperatures and low speed [J]. Tribology Letters, 2012, 48(3): 425-432.