DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.06.003

Ti 元素对 Ti_3SiC_2 在铜基复合材料中的分解抑制研究

王怡然,高义民
(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)

摘　要:三元层状 Ti_3SiC_2 陶瓷是一种新型的陶瓷材料,具有密度低、熔点高等特点,作为增强相可以明显改善 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料的力学性能和摩擦磨损性能。然而,在烧结过程中 Ti_3SiC_2 发生分解,导致复合材料组织与性能发生改变。为了抑制 Ti_3SiC_2 的分解,提高复合材料性能,对 Ti_3SiC_2 颗粒表面进行多弧离子镀 Ti 改性,制备了界面性能优良,Ti_3SiC_2 颗粒未分解的复合材料。研究了 Ti_3SiC_2 在复合材料的分解和 Ti 元素对其分解的抑制机理,分析了不同含量 Ti_3SiC_2 的复合材料的组织演化。结果表明,对 Ti_3SiC_2 表面进行镀覆 Ti 元素可以有效抑制 Ti_3SiC_2 颗粒在铜基复合材料烧结过程中的分解。

关键词:Ti_3SiC_2;多弧离子镀;铜基复合材料

中图分类号:TG148　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)06-0410-07

Effect of Ti in Inhibiting the Decomposition of Ti_3SiC_2 in Copper Matrix Composites

WANG Yiran, GAO Yimin
(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Ternary layered Ti_3SiC_2 ceramic is a new kind of ceramic material, which has the characteristics of low density and high melting point. As reinforcement phase, it can obviously improve the mechanical properties and friction and wear properties of Ti_3SiC_2/Cu composites. However, the decomposition of Ti_3SiC_2 in the sintering process results in the change of microstructure and properties of the composites. In order to suppress the decomposition of Ti_3SiC_2 and improve the properties of composite materials, the surface of Ti_3SiC_2 particles was modified by multi-arc ion plating Ti, and the composite materials with excellent interface properties and undecomposed Ti_3SiC_2 particles were prepared. The decomposition of Ti_3SiC_2 in composites and the inhibition mechanism of Ti element on its decomposition were studied, and the microstructure evolution of composites with different contents of Ti_3SiC_2 was analyzed. The results show that the deposition of Ti element on the surface of Ti_3SiC_2 can effectively inhibit the decomposition of Ti_3SiC_2 particles in the sintering process of copper matrix composites.

Key words: Ti_3SiC_2; multi-arc ion plating; Cu matrix composite

三元层状化合物 Ti_3SiC_2 是一种新型陶瓷材料,它具有和金属类似的优良导电、导热性能,在高温下仍能保持较好的塑性,并且具有良好的抗热震性;同时也像普通陶瓷材料一样具有较高的熔点、良好的耐腐蚀性、高屈服强度以及优秀的抗氧化性[1-4]。Ti_3SiC_2 兼具金属与陶瓷两者特点于一体,具有很大的应用前景和极大的发展潜力。以 Ti_3SiC_2 颗粒作为增强相与铜基材料进行复合,可以使铜基复合材料的力学性能和摩擦磨损性能得到明显的改善。这类复合材料已被研究开发用于高速铁路受电弓滑板及气箔轴承等方面[5-7]。Ti_3SiC_2 在 1 400 ℃会发生分解,但在与 Cu 复合时,Cu 会大幅降低反应活化能,Ti_3SiC_2 分解反应温度降低至 800 ℃左右,生成 TiC_x 和 α-Cu 固溶体,反应虽然对复合材料的力学性能略有提升,但界面结合及导电、导热性明显下降[8-9]。由于 Ti_3SiC_2 与 Cu 基体在制备过程中易扩散分解失效,使得增强相与铜基体的界面结合强度不高,润湿性较差,此外 Ti_3SiC_2 的层状结构破坏会失去自润滑性,且电导率降低,性能达不到使用

收稿日期:2022-03-15
基金项目:陕西省自然科学基础研究计划(2021JQ-049);中国博士后科学基金(2021M692516);广东省重点领域研发计划(2019B010942001)
作者简介:王怡然(1989—),博士,助理教授.研究方向:先进抗磨材料.电话:13002981070,
Email:wangyiran@xjtu.edu.cn

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

要求，限制了材料的推广与应用[10-12]。为了抑制Ti_3SiC_2与 Cu 之间的扩散作用，本文通过多弧离子镀工艺在 Ti_3SiC_2 颗粒表面沉积 Ti 镀层以减少界面处原子的扩散，达到抑制 Ti_3SiC_2 在 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料中分解的目的，重点研究了 Ti_3SiC_2 在复合材料中的分解现象与 Ti 元素对 Ti_3SiC_2 分解的抑制机理，分析不同含量的 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料组织演化特征。

1　实验材料与制备

原料采用 Cu 粉(纯度≥99%，400 目)，Ti_3SiC_2 颗粒(纯度≥98%，200 目)两种粉末颗粒，经过球磨、干燥、坯体压制和真空固相烧结，最后制备出 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料，原始粉末的扫描电镜形貌(SEM)和 XRD 如图 1 所示。

采用多弧离子镀工艺制备镀覆 Ti 层的 Ti_3SiC_2 粉末，然后用粉末冶金工艺制备 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料，原料配比见表 1。其中 #1、#2、#3、#4 分别为添加体积分数 10%、30%、50%、70%未镀覆 Ti_3SiC_2 的复合材料试样，T1、T2 分别为添加体积分数 10%、30%的镀覆 Ti 层 Ti_3SiC_2 的复合材料试样。

表1 样品成分含量 vol./%
Tab.1 Sample composition content

成分	#1	#2	#3	#4	T1	T2
Ti_3SiC_2	10	30	50	70	10	30
Cu			Bal.			

对 Ti_3SiC_2 颗粒表面进行多弧离子镀 Ti 处理，具体工艺参数见表 2。对于多弧离子镀工艺来说，镀覆时间、占空比、偏置电压、温度和气氛是镀覆的关键参数。在镀覆过程中真空环境严重影响着电弧的稳定性和一致性。如果占空比、偏置电压、温度等参数设置不当时会产生断弧现象，在这种情况下镀覆工艺无法顺利进行，一般来说靶材所激发出的 Ti 离子数量并不随偏置电压和占空比的升高而增加。为了获得镀层效果良好的镀 Ti 颗粒，保证镀覆过程中电弧的稳定性和一致性，最终选择占空比参数为 60%，偏置电压为 30 V，镀覆温度为 533 K 作为最佳镀覆工艺参数。以无水乙醇为球磨介质，将粉末用球磨机进行机械球磨混料，通过真空旋转蒸发干燥球磨后的混合粉末，即可得到最终粉体。利用半自动压力成型机压制成圆柱状生坯体，将压制好的生坯体置于无压真空烧结炉中进行烧结得到 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料试样。

表 2 多弧离子镀 Ti 工艺参数
Tab.2 Technological parameters of multi-arc ion plating Ti

温度/K	电镀时间/min	氛围	压强/Pa	占空比/%	偏压 /V
533	30	氩气	3×10^{-1}	60	30

2　实验结果及讨论

2.1　Ti_3SiC_2/Cu 复合材料组织表征

Ti_3SiC_2/Cu 复合材料组织见图 2。从图 2(a)和(b)发现，在 10 Vol.%与 30 Vol.%含量中，Ti_3SiC_2 多为细小弥散分布，少量呈块状分布，缺陷细小且少，但随着含量的增加，当到达 50 Vol.%到 70 Vol.%的时候，Ti_3SiC_2 则更多地成网状分布，此时可以发现复

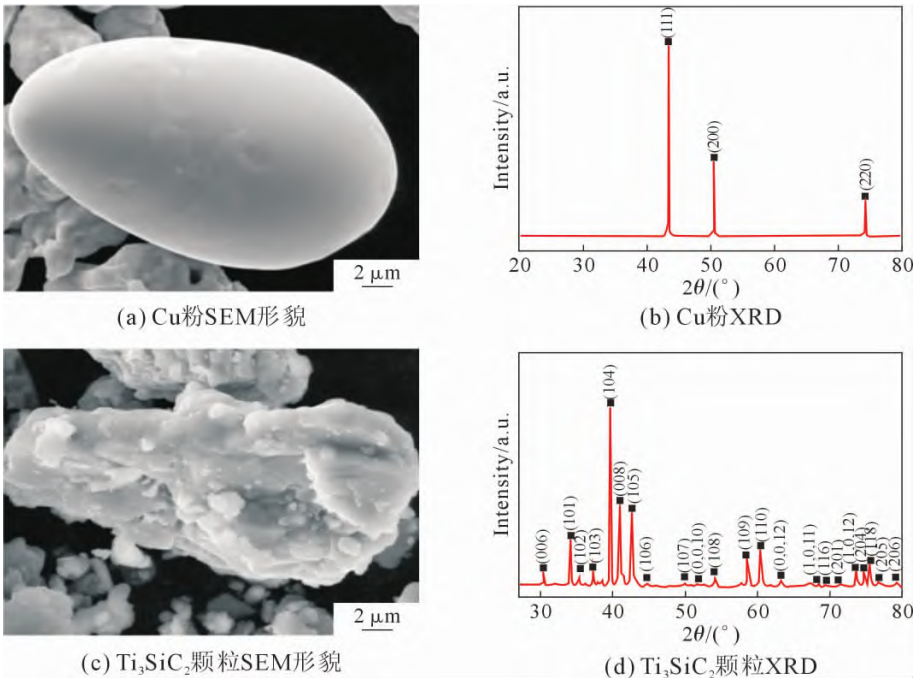


图 1 原始粉末颗粒 SEM 形貌与 XRD 图谱
Fig.1 SEM images and XRD patterns of the original powder particles

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

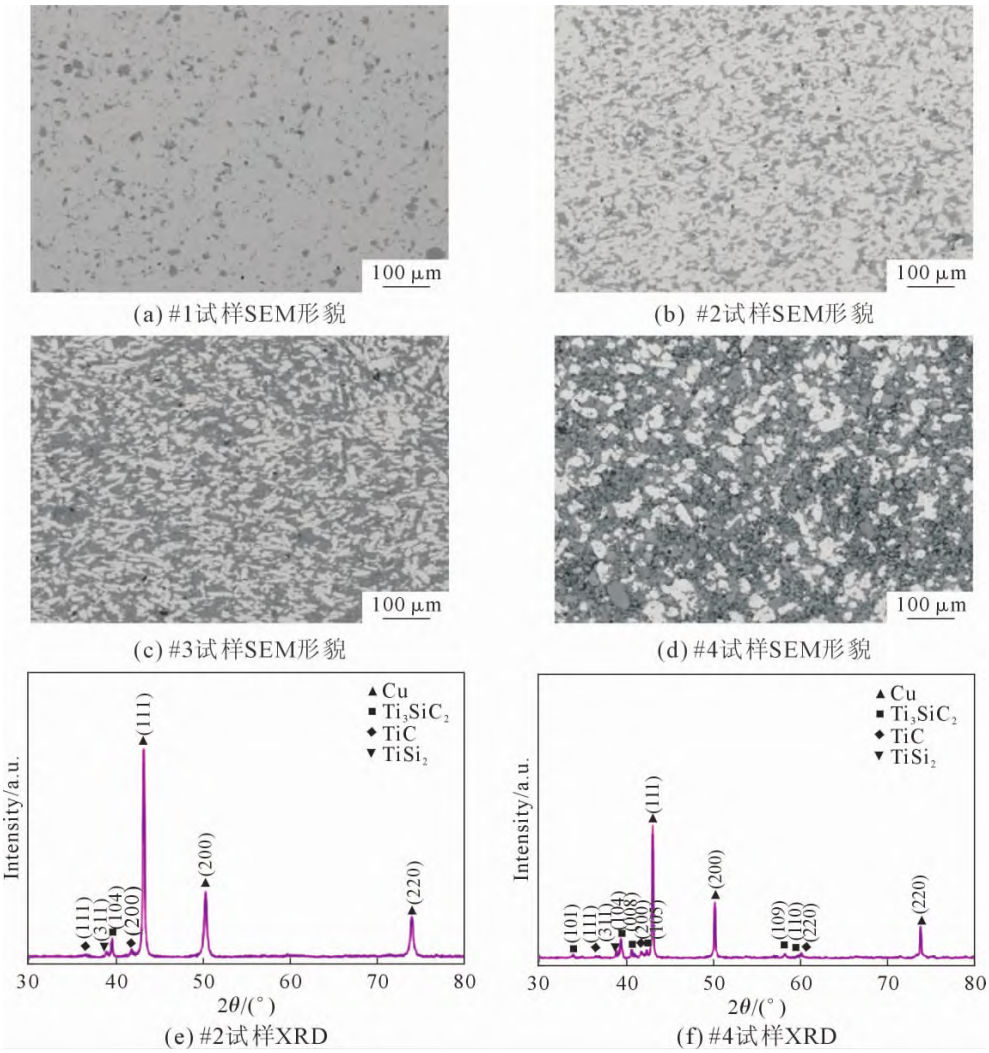


图 2 不同 Ti_3SiC_2 体积分数的 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料的 SEM 形貌和 XRD

Fig.2 SEM images and XRD patterns of Ti_3SiC_2/Cu composites with different volume fraction of Ti_3SiC_2

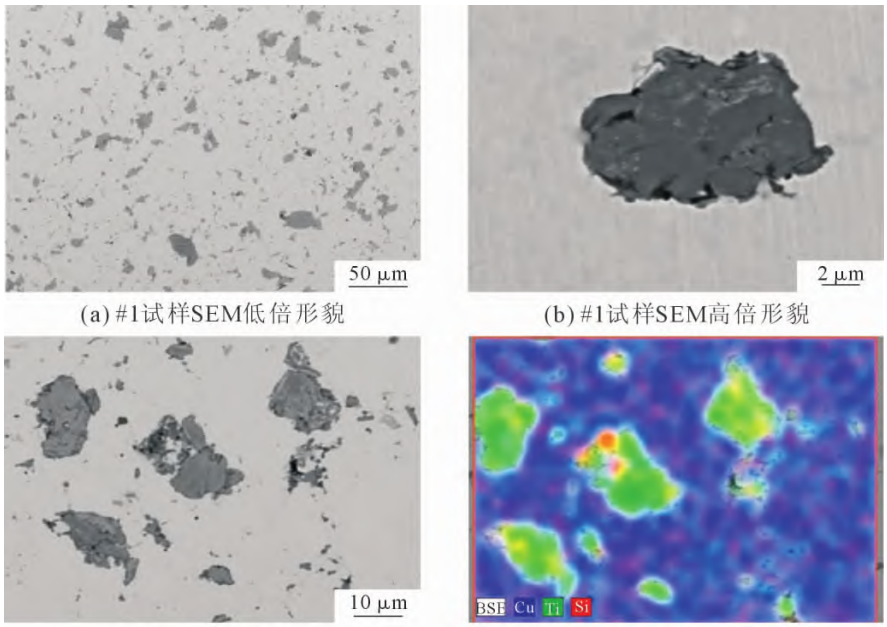
合材料的组织表面缺陷变大,数量增加。在对不同组分的复合材料进行 XRD 分析时，观察到 TiC 衍射峰强度以及数量显著,Ti_3SiC_2 分解现象明显。

对组织进一步放大观察,如图 3 所示。当Ti_3SiC_2 为 10 Vol.%时可以发现,Ti_3SiC_2 颗粒内部存在黑色空洞,存在发生微区剥落的块状 Ti_3SiC_2 相,其内部存在灰色纳米相,结合图 2 中的 XRD 以及能谱结果分析,该内部灰色纳米相为 $TiSi_2$ 相。对材料进行能谱分析时，通过观察其元素的分布可以发现 Cu 元素主要分布于基体内,少量扩散到Ti_3SiC_2 中;此外,可以发现 Ti 元素集中分布于大块颗粒中,而大量 Si 元素扩散至基体内。这表明即使在 Ti_3SiC_2 颗粒添加较少的 10 Vol.%Cu 基复合材料中,也普遍发生分解现象。

进一步对复合材料进行分析，如图 4 所示。发现 Ti_3SiC_2 颗粒与 Cu 基体之间存在着分解层,且分解层沿着 Ti_3SiC_2 相界面分布,同时在能谱面扫图谱中发现,Ti_3SiC_2 晶内同样存在沿 Ti_3SiC_2 晶界分布的分解产物,且 Ti_3SiC_2 中 Si 扩散程度较大,Ti 则相对较小。在不同相中,各个元素扩散的程度不同,其中 Cu 往 Ti_3SiC_2 相中扩散的程度较大,Si 向 Cu 基体内扩散的程度较大,而 Ti 扩散程度低,可忽略。同时 C 分布均匀,更多地集中在 Ti_3SiC_2 中。这说明在烧结时,Ti_3SiC_2 确实发生了分解,并且由于分解,使整体的元素分布发生了变化，具有更大的塑性的 Cu 元素进入 Ti_3SiC_2 相中,同时具有较强的脆性元素分散到了 Cu 基体内。

对 Ti_3SiC_2 体积分数为 50 Vol.%的复合材料进行分析,如图 5 所示。发现 Ti_3SiC_2 内出现脱落现象,且集中在结合强度低的分解处,同时 Ti_3SiC_2 与 Cu 基之间的分解层消失,C 元素的分布集中在 Ti_3SiC_2 相。而在 70 Vol.%的复合材料中,脱落现象更加明显,同时分解产物主要分布在晶界处。由此可以得出,复合材料的元素分布随 Ti_3SiC_2 含量的不同而不同,当 Ti_3SiC_2 升高后,C 元素在 Ti_3SiC_2 相中集中,使得整体材料脆性大大提高,易成为裂纹萌生区域。

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

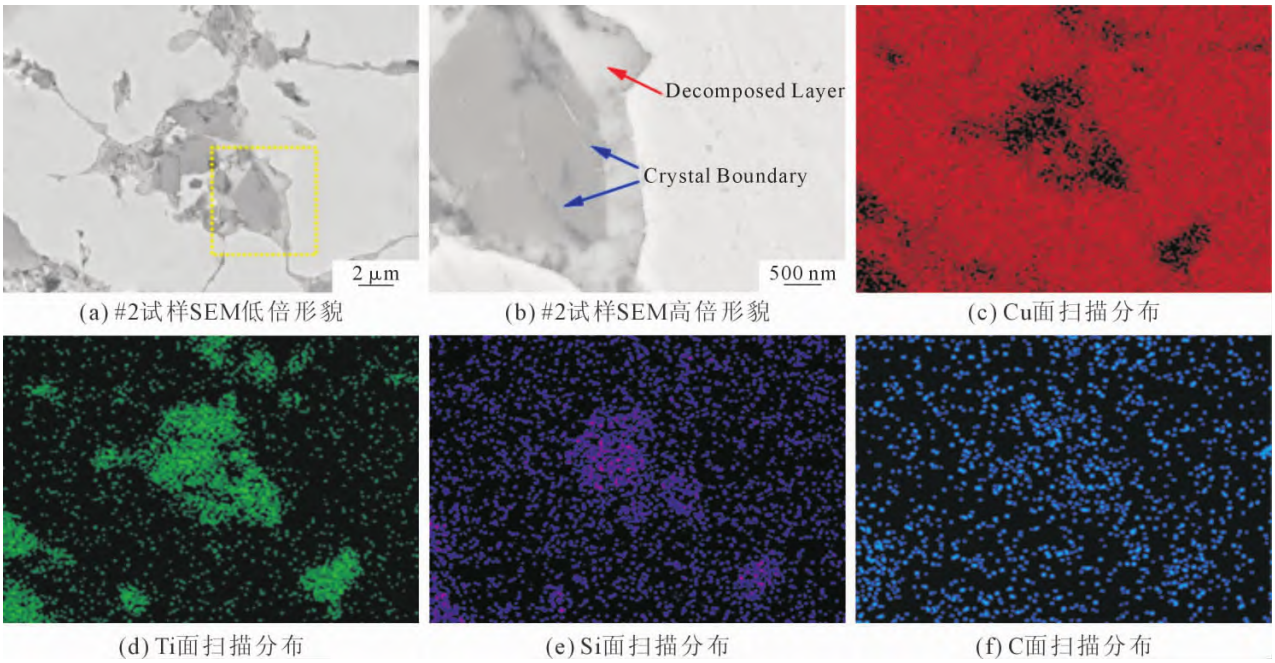


(a) #1试样SEM低倍形貌　(b) #1试样SEM高倍形貌

(c) #1试样能谱扫描区域　(d) #1试样能谱图

图 3　10% Ti_3SiC_2 体积分数的 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料的 SEM 形貌和 EDS 能谱图

Fig.3　SEM images and EDS spectrum patterns of Ti_3SiC_2/Cu composites with 10% volume fraction of Ti_3SiC_2



(a) #2试样SEM低倍形貌　(b) #2试样SEM高倍形貌　(c) Cu面扫描分布

(d) Ti面扫描分布　(e) Si面扫描分布　(f) C面扫描分布

图 4　30% Ti_3SiC_2 体积分数的 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料的 SEM 形貌和 EDS 能谱

Fig.4　SEM images and EDS spectrum patterns of Ti_3SiC_2/Cu composites with 30% volume fraction of Ti_3SiC_2

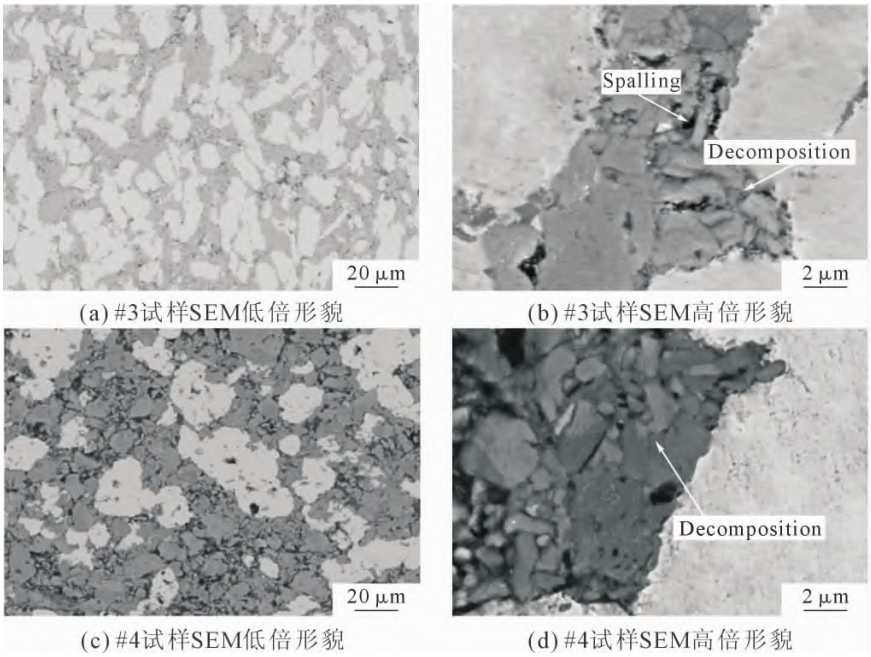
2.2　Ti_3SiC_2 颗粒在复合材料中的分解机制

低含量 Ti_3SiC_2 的复合材料分解过程大致如图 6 所示，当复合材料在烧制过程中，Ti_3SiC_2 颗粒中的 Si 元素向铜基体扩散，于是首先在相界面处产生 TiC_x 化合物，此时 Ti_3SiC_2 颗粒中 Si 元素与 Cu 基体中的 Cu 元素在高温条件下继续发生互扩散。随着保温时间的增长，元素扩散继续进行，Ti_3SiC_2 不断地分解，开始在晶界处分解生成 TiC 化合物。而在高含量 Ti_3SiC_2 的复合材料中，结合能谱图可以发现，在开始分解时相界面所形成的第三相较少，同时 Ti_3SiC_2 相中 Si 元素扩散到 Cu 基体中，因为含量较高，元素扩散更加剧烈，随保温时间推移，Ti_3SiC_2 相不断从晶界处分解，生成 TiC 化合物。

2.3　镀 Ti 改性 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料组织表征

利用多弧离子镀工艺将 Ti 元素镀覆于 Ti_3SiC_2 颗粒表面，对比原始的 Ti_3SiC_2 颗粒可以发现，镀 Ti 后的 Ti_3SiC_2 颗粒表面发生变化，SEM 形貌衬度明显变深。对镀 Ti 后的 Ti_3SiC_2 颗粒进行 SEM 与能谱分析见图 7，可以发现 Ti_3SiC_2 颗粒表面 Ti 镀层均匀，无孔洞、偏析等缺陷。

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



(a) #3试样SEM低倍形貌 (b) #3试样SEM高倍形貌

(c) #4试样SEM低倍形貌 (d) #4试样SEM高倍形貌

图 5 Ti_3SiC_2 体积分数为 50%和 70%的 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料的 SEM 形貌和 EDS 能谱

Fig.5 SEM images and EDS spectrum patterns of Ti_3SiC_2/Cu composites with 30% and 70% volume fraction of Ti_3SiC_2

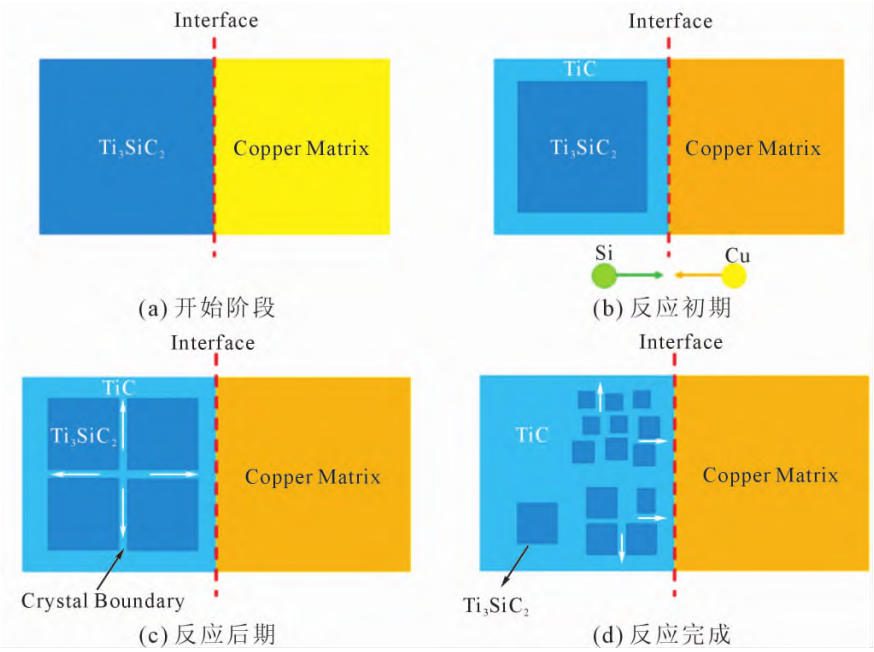


图 6 Ti_3SiC_2 颗粒在复合材料中的分解机理示意图

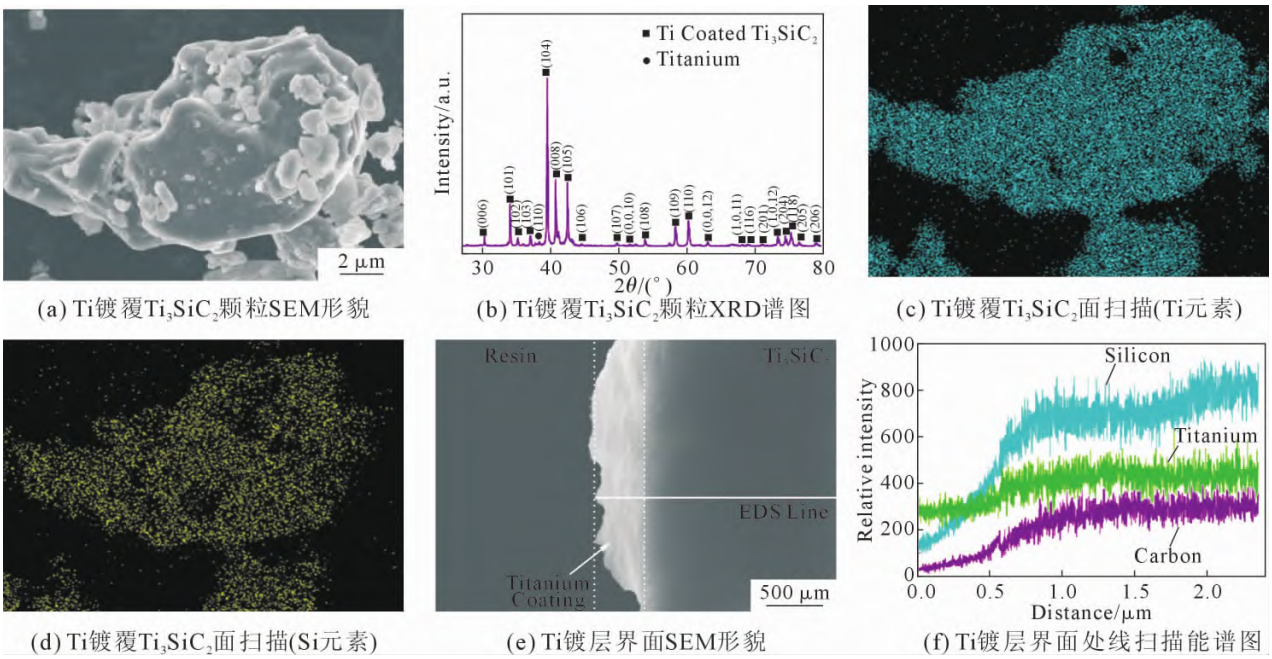
Fig.6 Decomposition mechanism of Ti_3SiC_2 particles in the composites

将 Ti 镀覆 Ti_3SiC_2 颗粒与 Cu 复合，制备 Ti 界面改性的 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料，见图 8。可以发现 Ti_3SiC_2 颗粒无微区剥落，形态基本完整，无明显分解现象，同时扩散程度显著降低，对能谱图曲线分析发现能谱曲线无梯度变化，各元素在界面处的含量差异较大。可以得出，在对复合材料进行镀 Ti 后，Ti_3SiC_2 颗粒由于包覆了 Ti 元素，分解程度大大减小，同时界面存在 Cu_xTi 相，阻碍了 Cu 元素向 Ti_3SiC_2 内部扩散，这使得复合材料保持了良好的性能。

2.4 Ti 元素对 Ti_3SiC_2 颗粒在复合材料中分解的抑制机制

图 9 为 Ti 元素对 Ti_3SiC_2 颗粒在复合材料中分解的抑制机制。在复合材料的烧结过程中，由于 Ti 元素对 Ti_3SiC_2 颗粒进行包覆，外层的 Ti 元素会首先扩散到 Cu 基内，并抑制了 Ti_3SiC_2 颗粒中的其他元素的扩散。而 Cu 元素也会由基体向 Ti_3SiC_2 颗粒内发生扩散，并优先在边界处与 Ti 元素相接触，形成 Cu_xTi 化合物，在相界中形成壁垒阻碍了 Si 元素的扩散，抑制了 Ti_3SiC_2 相的分解，保护了 Ti_3SiC_2 颗

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

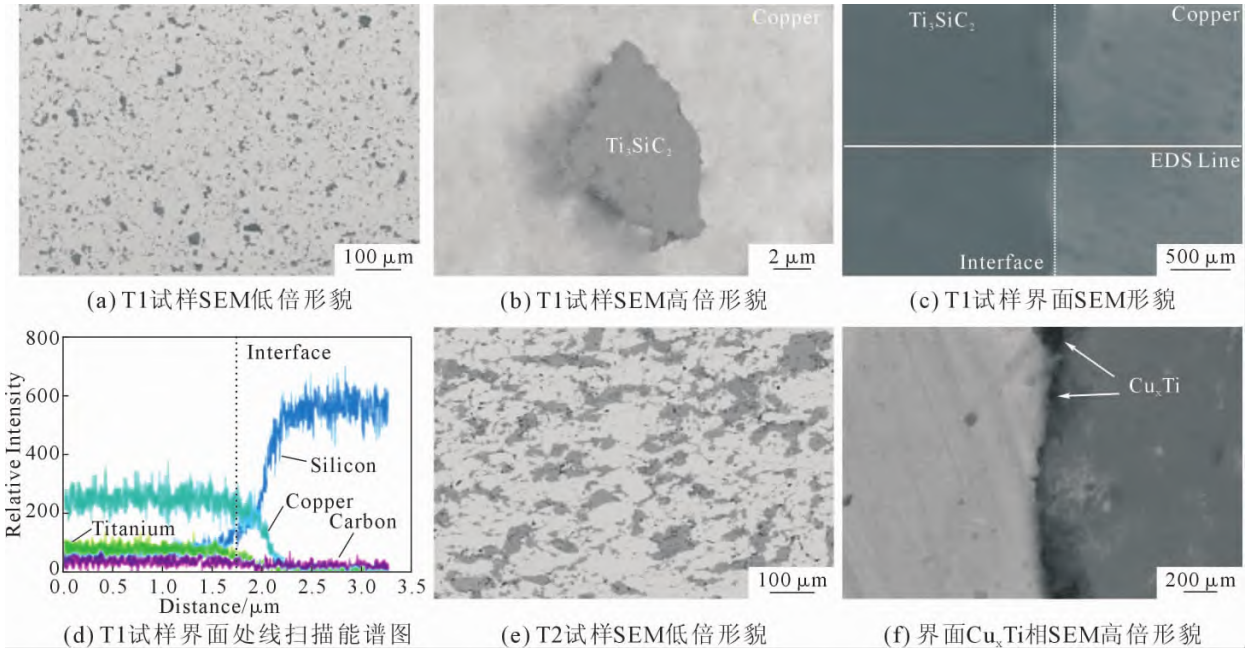


(a) Ti镀覆Ti_3SiC_2颗粒SEM形貌　(b) Ti镀覆Ti_3SiC_2颗粒XRD谱图　(c) Ti镀覆Ti_3SiC_2面扫描(Ti元素)

(d) Ti镀覆Ti_3SiC_2面扫描(Si元素)　(e) Ti镀层界面SEM形貌　(f) Ti镀层界面处线扫描能谱图

图 7　Ti 镀覆 Ti_3SiC_2 颗粒 SEM 形貌及能谱

Fig.7　SEM images and EDS spectrum of Ti_3SiC_2 particles coated by Ti



(a) T1试样SEM低倍形貌　(b) T1试样SEM高倍形貌　(c) T1试样界面SEM形貌

(d) T1试样界面处线扫描能谱图　(e) T2试样SEM低倍形貌　(f) 界面Cu_xTi相SEM高倍形貌

图 8　Ti 元素改性的 10 Vol.%、30Vol.%复合材料 SEM 形貌和界面能谱图

Fig.8　SEM images and interfacial energy spectra of 10% and 30% composites modified by Ti element

粒，提高了复合材料的性能。

3　结论

通过对典型的三元 MAX 相陶瓷 Ti_3SiC_2 进行表面多弧离子镀 Ti 改性，并通过粉末冶金工艺制备出界面性能优良、未发生分解的 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料。本文重点研究了 Ti_3SiC_2 在复合材料的分解现象与 Ti 元素对 Ti_3SiC_2 分解的抑制机理，分析不同含量的 Ti_3SiC_2/Cu 复合材料组织演化特征。研究结果表明：

(1)Ti_3SiC_2/Cu 复合材料在 Ti_3SiC_2 颗粒含量较少时，分解首先由相界处开始，之后 Si 元素通过晶界向基体内扩散，最终 Ti_3SiC_2 颗粒分解为 TiC。当 Ti_3SiC_2 颗粒含量较多时，Si 元素直接通过晶界向基体中扩散。

(2)通过多弧离子镀工艺获得表面镀 Ti 的Ti_3SiC_2颗粒，采用粉末冶金工艺与铜基体制备的复合材料由 Cu 基体与 Ti_3SiC_2 增强相组成。通过对 Ti_3SiC_2 进行表面镀 Ti 处理，在铜基体与 Ti_3SiC_2 颗粒之间生成 Cu_xTi，可以有效的抑制 Ti_3SiC_2 在制备过程中的分解。

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

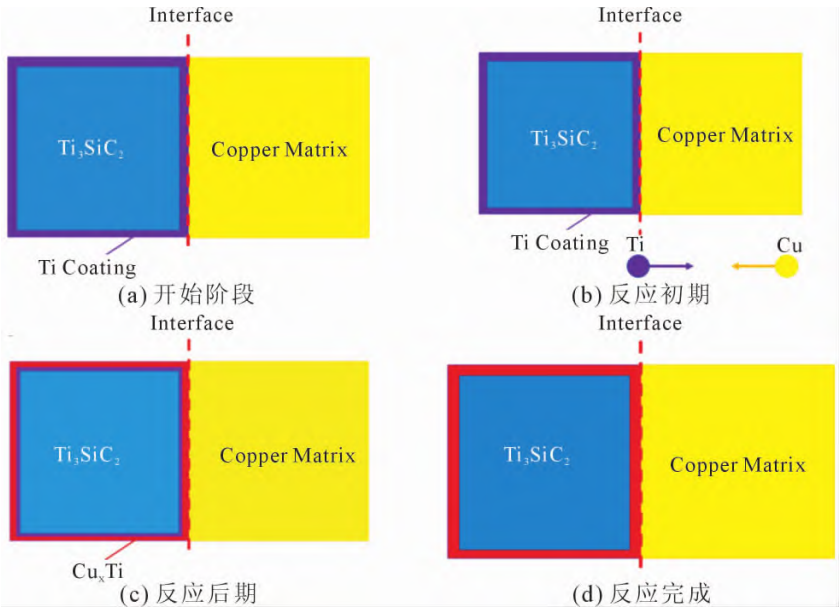


图 9 Ti 元素对 Ti_3SiC_2 颗粒在复合材料中分解的抑制机理示意图

Fig.9 Schematic diagram of inhibition mechanism of Ti element on decomposition of Ti_3SiC_2 particles in composites

参考文献：

[1] WANG W J, GAUTHIER-BRUNET V, BEI G P, et al. Powder metallurgy processing and compressive properties of Ti_3AlC_2/Al composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 530: 168-173.

[2] 路金蓉，周洋，李海燕，等. Cu/Ti_3SiC_2 体系润湿性及润湿过程的研究[J]. 无机材料学报，2014, 29(12): 1313-1319.

[3] KISI E H, CROSSLEY J A A, MYHRA S, et al. Structure and crystal chemistry of Ti_3SiC_2[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1998, 59(9):1437-1443.

[4] MEDVEDEVA N I, NOVIKOV D L, IVANOVSKY A L, et al. Electronic properties of Ti_3SiC_2-based solid solutions[J]. Physical Review B, 1998, 58(24): 90178-10050.

[5] 邓明丽，吴广宁，张雪原，等. 电力机车受电弓发展综述[J]. 电气化铁道，2008(1): 43-47.

[6] 郭斌，金永平，于斌，等. 粉末冶金受电弓滑板材料的设计及其性能研究[J]. 机械工程材料，2004, 28(3): 31-33.

[7] 翟洪祥，汪长安. Ti_3SiC_2 材料在受电弓滑板中的应用研究[J]. 机车电传动，2003(s1): 43-45.

[8] HUANG Z, BONNEVILLE J, ZHAI H, et al. Microstructural characterization and compression properties of TiC0.61/Cu (Al) composite synthesized from Cu and Ti_3AlC_2 powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 602(4): 53-57.

[9] ZHANG J, WANG J Y, ZHOU Y C, Structure stability of Ti_3AlC_2 in Cu and microstructure evolution of Cu-Ti_3AlC_2 composites[J], Acta Materialia, 2007, 55: 4381-4390.

[10] ZHANG J, ZHOU Y C. Microstructure, mechanical, and electrical properties of Cu-Ti_3AlC_2 and in situ Cu-TiC_x composites[J]. Journal of Materials Research, 2008, 23(4): 924-932.

[11] WANG W, ZHAI H, CHEN L, et al. Preparation and mechanical properties of TiCx-$(NiCu)_3Al$-$CuNi_2Ti$-Ni hybrid composites by reactive pressureless sintering pre-alloyed Cu/Ti_3AlC_2, and Ni as precursor[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 670 (351): 351-356.

[12] HUANG Z, BONNEVILLE J, ZHAI H, et al. Microstructural characterization and compression properties of $TiC_{0.61}$/Cu(Al) composite synthesized from Cu and Ti_3AlC_2 powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 602(4): 53-57.

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