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<sup>1</sup>,周叶晨<sup>1</sup>,李烨飞<sup>1</sup>,郑巧玲<sup>1</sup>,何小林<sup>2</sup>,郑常勇<sup>2</sup>,陈雨时<sup>1</sup>,杨一帆<sup>1</sup>,张智浩<sup>1</sup>,包一兰<sup>1</sup> (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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>;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<sup>1</sup>, ZHOU Yechen<sup>1</sup>, LI Yefei<sup>1</sup>, ZHENG Qiaoling<sup>1</sup>, HE Xiaolin<sup>2</sup>, ZHENG Changyong<sup>2</sup>, CHEN Yushi<sup>1</sup>, YANG Yifan<sup>1</sup>, ZHANG Zhihao<sup>1</sup>, BAO Yilan<sup>1</sup>

(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 °C, 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 °C, 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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>; 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8000亿元以上,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 146300km,其中,高铁营运里程达到38000km<sup>[1]</sup>,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,

- 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 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<sup>[2]</sup>。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<sup>[4]</sup>。MAX 相结合了陶瓷和金 属的性能<sup>[5]</sup>,相较应用于受电弓的其他铜基复合材 料<sup>[6]</sup>,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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 属于 典型的 312 结构的 MAX 相陶瓷<sup>[7-11]</sup>,目前已经实现 规模化工业生产<sup>[12]</sup>。本文以 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 为主要原料,探

收稿日期: 2022-04-12

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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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,主要过程为混粉一压坯—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。

$$Hv = 1.854.4 \frac{P}{D_2}$$
 (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1000 ℃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



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1000、1100、1200℃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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>、TiC<sub>x</sub>、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 AI 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1100 ℃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。

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



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<sup>[5]</sup>,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 ℃



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



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<sup>114</sup>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1000℃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1000℃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1100℃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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> [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-

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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>, and the H-phases, M<sub>2</sub>BX[J]. Journal of Materials Synthesis and Processing, 1997, 5(3): 197-216.
- BARSOUM M W, FARBER L, LEVIN I, et al. High-resolution transmission electron microscopy of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>, or Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub> revisited
  J. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 82 (9): 2545-2547.
- [12] 王占永. Ti<sub>s</sub>SiC<sub>2</sub>-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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>/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.