DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.2299

# Si-Al 固溶对 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷 300 ℃ 干摩擦行为的影响

## 曾庆妍<sup>1,2</sup>, 薛垄琦<sup>1,2,3</sup>, 王传超<sup>1,2</sup>, 王金金<sup>1,2</sup>, 杜乘风<sup>1,2,3</sup>, 余 泓<sup>1,2</sup>

(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:利用元素粉体热压烧结工艺制备了具有不同 Si 固溶含量的系列 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> (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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> 陶瓷的晶粒,并降低其相纯度。随着 Si 加入量的增加,大量 Ti<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 和 TiC 杂相出现,Ti<sub>3</sub>Al<sub>1x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> 陶瓷的硬度逐步提升。而当 Si 加入量为 0.4 时,所得 Ti<sub>3</sub>Al<sub>06</sub>Si<sub>04</sub>C<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> at 300 °C

ZENG Qingyan<sup>1,2</sup>, XUE Longqi<sup>1,2,3</sup>, WANG Chuanchao<sup>1,2</sup>, WANG Jinjin<sup>1,2</sup>, DU Chengfeng<sup>1,2,3</sup>, YU Hong<sup>1,2</sup>

(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  $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2(x=0.2,0.4,0.6)$  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  $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2$ , whereas the purity of the sample decreases as well. The contents of  $Ti_3Si_3$  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,  $Ti_3Al_{0.6}Si_{0.4}C_2$  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<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub> 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<sup>[1]</sup>。自 1996 年 Barsoum 和 El-Raghy<sup>[2]</sup>首次发现 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 以来,以 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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<sup>13</sup>,并在高温防护及自润滑领域获得了广泛的关注<sup>14</sup>。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,薛垄琦,王传超,等. Si-Al 固溶对 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷 300 ℃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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> at 300 ℃[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°C)<sup>[56]</sup>。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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜或者 软质的 SiO<sub>2</sub>物种,因而通常表现出较好的高温使役 性能<sup>[78]</sup>。但是,对于设备启停过程以及长期处于中 温区段(300~600°C)运行的工况条件(如光热电站融 盐管道及阀门等部件)<sup>[9-10]</sup>,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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的A位Al 原子进行部分Si固溶取代<sup>[11]</sup>,可以引入高温下熔化的 SiO<sub>2</sub>相起到更好的黏附效果,使得氧化物润滑层得 以长期保持<sup>[12]</sup>。而在低滑动速度下,Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.4</sub>C<sub>2</sub>MAX 陶瓷的磨损率可以降低至 0.4×10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>·N<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>[<sup>13]</sup>, 这与其表面致密的Al<sub>2</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>15</sub>、SnO<sub>2</sub>以及Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合 氧化物密切相关。近期,也有针对Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的A层原 子进行Al、Ga、In、Sn等多元素固溶的探索<sup>[14-15]</sup>,其中多 种A层原子的引入表现出了固溶强化效应<sup>[16]</sup>,使得 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub>(x=0.2、0.4、0.6)陶瓷材 料。分析了 Si 添加量对 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> 陶瓷晶体结构、 相组成、组织结构及其在 300 ℃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<sup>[17]</sup>。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 ~10 MPa 压力下于1 400 ℃烧结3h,获得致密烧 结的样块。以Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>试样为例,所用原料摩尔比 为Ti:Al:C=3.0:1.1:2.0<sup>[18]</sup>。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Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> (*x*=0.2、0.4、0.6)陶瓷试样,所用原料配比分别为 Ti:Al:Si:C=3.0:0.9:0.2:2.0、Ti:Al:Si:C=3.0:0.7:0.4:2.0 以及Ti:Al:Si: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 mm×5 mm×2 mm),并使用砂纸进行逐级打磨 抛光至粒径为 6.5 μm 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 AD-VANCE 型号 X 射线衍射仪(XRD)进行分析,测试 2θ 角范围为 5°~120°,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<sup>[19]</sup>。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 多功能摩擦试验仪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℃。 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℃稳定 5min。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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> 陶瓷试样的 XRD 谱 图。添加的 Si 原子在 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 碳化物 层。从图 1 的 XRD 谱图中可以看出,初始 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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, Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>C<sub>2</sub> 在 2*θ* 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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>C<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的相形成条件已经



Fig.1 XRD patterns of the Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> ceramics

发生了严重偏离,导致所得产物的相纯度迅速降低。此外,Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>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 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>物相中上述晶面间距离在逐步缩小。该晶面 间距对应于 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>结构中的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Al-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 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 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 陶瓷及 Ti<sub>3</sub>Al<sub>04</sub>Si<sub>06</sub>C<sub>2</sub> 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 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 试样具有较高的 纯度,其中 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 主相为六方晶系的 *P*6<sub>3</sub>/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 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 相的含量约 为 99%(质量分数),杂相为少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。而对 Ti<sub>3</sub>Al<sub>04</sub>Si<sub>06</sub>C<sub>2</sub> 试样而言(图 2(b)),其中 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 相的含 量下降至约 54%,杂相除了少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外,还存在约 26%的 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 18%的 TiC 杂相。同时,Ti<sub>3</sub>Al<sub>08</sub>Si<sub>02</sub>C<sub>2</sub>



表1 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>和Ti<sub>3</sub>Al<sub>04</sub>Si<sub>06</sub>C<sub>2</sub>样品中Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>相的晶胞参数 Tab.1 Lattice parameters of the Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> phase in Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>Al<sub>04</sub>Si<sub>06</sub>C<sub>2</sub>

|                   | Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> | $Ti_3Al_{0.4}Si_{0.6}C_2$ |
|-------------------|----------------------------------|---------------------------|
| Space group       | P6 <sub>3</sub> /mmc             | P6 <sub>3</sub> /mmc      |
| a/nm              | 0.308 3                          | 0.307 3                   |
| c/nm              | 1.859 3                          | 1.831 8                   |
| V/nm <sup>3</sup> | 0.153 1                          | 0.149 8                   |
| $R_{ m wp}$       | 7.93%                            | 7.69%                     |
| GOF               | 1.85                             | 1.81                      |

试样中 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>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 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>物相的晶格之中,也部分参与了 金属间化合物杂相 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>的形成。同时,减少 Al 的 加入量不利于该条件下 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>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Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>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 3 样品的抛光表面光学显微镜图像:(a) Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, (b) Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>C<sub>2</sub>, (c) Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.6</sub>Si<sub>0.4</sub>C<sub>2</sub>, (d) Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>C<sub>2</sub> Fig.3 Morphology of polished surfaces: (a) Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, (b) Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>C<sub>2</sub>, (c) Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.6</sub>Si<sub>0.4</sub>C<sub>2</sub>, (d) Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>C<sub>2</sub>

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, Ti<sub>3</sub>Al<sub>08</sub>Si<sub>02</sub>C<sub>2</sub> 的 表面与 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>相比未见明显差异(图 3(b))。随着 Si 加入量的增加,Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.6</sub>Si<sub>0.4</sub>C<sub>2</sub>和Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>C<sub>2</sub>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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>06</sub>Si<sub>04</sub>C, 和 Ti<sub>3</sub>Al<sub>04</sub>Si<sub>06</sub>C<sub>2</sub>样品表面,亮部区域呈现团块化分 布。尤其是是在Ti<sub>3</sub>Al<sub>04</sub>Si<sub>06</sub>C<sub>2</sub>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:  $Ti_{3}AlC_{2}$ , (209.1±20.5) HV;  $Ti_{3}Al_{0.8}Si_{0.2}C_{2}$ , (350.5±32.4) HV;  $Ti_3Al_{0.6}Si_{0.4}C_2$ , (596.4 ±70.7) HV;  $Ti_3Al_{0.4}Si_{0.6}C_2$ , (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<sub>s</sub>Si<sub>3</sub>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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> 陶瓷的 SEM 图像。从图 4(a)观察得知,原始的 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 晶粒 尺寸较大,其纵向尺寸为 30~50 μm,宽度在 10 μm 左右,呈现典型的板条状形貌。而当有 Si 加入时, Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>C<sub>2</sub>样品中观察到的晶粒尺寸急剧减小,晶 粒长度仅 2  $\mu$ m 左右,宽度小于 1  $\mu$ 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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.6</sub>Si<sub>0.4</sub>C<sub>2</sub>和 Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>C<sub>2</sub>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,Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>C<sub>2</sub>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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> 陶瓷在 300 ℃下的 典型摩擦系数 (coefficient of friction, COF)-时间曲 线。从图中可知, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>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, Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>C<sub>2</sub>(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, Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.6</sub>Si<sub>0.4</sub>C<sub>2</sub>(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。Ti<sub>3</sub>Al<sub>04</sub>Si<sub>06</sub>C<sub>2</sub>(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 5 4 种 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> 陶瓷样品在 300 ℃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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> samples at 300 ℃: (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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> 陶瓷的 COF 系数逐渐降低,在 Ti<sub>3</sub>Al<sub>06</sub>Si<sub>04</sub>C<sub>2</sub> 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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1×</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> 陶瓷在 300 ℃下的磨斑形貌。如图 6(a)所示,在Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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<sup>[5]</sup>。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<sup>[20]</sup>。而对 Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>C<sub>2</sub> 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 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>类似,Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.8</sub>Si<sub>0.2</sub>C<sub>2</sub> 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,Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.6</sub>Si<sub>0.4</sub>C<sub>2</sub> 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 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、TiC) 形成的硬质磨屑则加剧第三体磨损。在 Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.4</sub>Si<sub>0.6</sub>C<sub>2</sub> (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 °C下的磨斑形貌:(a)  $Ti_3AlC_2$ , (b)  $Ti_3Al_{08}Si_{02}C_2$ , (c)  $Ti_3Al_{06}Si_{04}C_2$ , (d)  $Ti_3Al_{04}Si_{06}C_2$ Fig.6 Morphology of wear scar at 300 °C: (a)  $Ti_3AlC_2$ , (b)  $Ti_3Al_{08}Si_{02}C_2$ , (c)  $Ti_3Al_{06}Si_{04}C_2$ , (d)  $Ti_3Al_{04}Si_{06}C_2$ 

# 3 结论

(1)通过热压烧结制备了具有不同 Si-Al 比例的 Ti<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>C<sub>2</sub> 陶瓷材料,通过 XRD 证实 Si 的引入可 以导致 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 晶格收缩,并促进 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>和 TiC 杂相 形成。

(2)原料中 Si 的加入使得 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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,Ti<sub>3</sub>Al<sub>04</sub>Si<sub>06</sub>C<sub>2</sub>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,Ti<sub>3</sub>Al<sub>06</sub>Si<sub>04</sub>C<sub>2</sub>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:

- 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: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> [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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>AlC 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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> [J]. Ceramics International, 2021, 47(5): 6352-6361.
- [12] 王怡然,高义民. Ti 元素对 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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  $Ti_3Al_{0.8}Sn_{0.4}C_2$  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 Ti<sub>n+1</sub>(Al, A)C<sub>n</sub>(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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>08</sub>Si<sub>02</sub>Sn<sub>02</sub>C<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 的研究[J].
  中国陶瓷, 2013, 49(6): 1-4, 8.
  YAO T T. Research of ternary carbide Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 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 Ti<sub>3</sub>Al<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>C<sub>2</sub> 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.
- $\label{eq:second} \begin{array}{l} \mbox{[20] HAI W X, REN S F, MENG J H, et al. Tribo-oxidation of self-mat- ed Ti_3SiC_2 at elevated temperatures and low speed [J]. Tribology Letters, 2012, 48(3): 425-432. \end{array}$