

ZrC/Cr₂AlC 复合材料的微观结构及力学性能研究

徐维民, 李世波, 胡树郡, 姜吉鹏, 于文波, 周 洋

(北京交通大学 机械与电子控制工程学院, 材料科学与工程中心, 北京 100044)

摘要: Cr₂AlC 是 MAX 相家族中具有代表性的三元层状碳化物, 它兼具金属和陶瓷的特性, 有导电、耐腐蚀、抗氧化等优异性能。为进一步提高 Cr₂AlC 的综合性能, 本研究以 ZrC 为增强相, 利用热压烧结技术制备了 ZrC/Cr₂AlC 复合材料, 探讨了增强相含量(10vol%~20vol%)对材料力学性能的影响。结果表明: 10vol% ZrC/Cr₂AlC 复合材料的弯曲强度和硬度分别为 715 MPa 和 7 GPa。相比 Cr₂AlC 材料的强度(398 MPa)和硬度(3.4 GPa), 复合材料的强度和硬度提高幅度分别为 80%和 106%。采用扫描电子显微镜对材料的微观结构进行了分析, 阐明了复合材料具有较高性能的原因。本研究为拓宽 Cr₂AlC 材料的应用领域奠定了基础。

关键词: ZrC/Cr₂AlC; 复合材料; 力学性能; 微观结构

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Fabrication and Mechanical Property of ZrC/Cr₂AlC Composites

XU Wei-Min, LI Shi-Bo, HU Shu-Jun, JIANG Ji-Peng, YU Wen-Bo, ZHOU Yang

(Center of Materials Science and Engineering, School of Mechanical and Electronic Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: Cr₂AlC is a representative material in MAX phase family due to its combination of metallic and ceramic properties such as high electrical conductivity, high thermal conductivity, resistance to corrosion, good oxidation resistance. To further improve performance of Cr₂AlC, ZrC as a reinforcement was selected to reinforce Cr₂AlC matrix composites by hot pressing technique. Influence of ZrC content on the mechanical property of ZrC/Cr₂AlC composites has been investigated. The results showed that 10vol% ZrC/Cr₂AlC composite improved flexural strength (715 MPa) and Vickers hardness (7 GPa) by 80% and 106%, respectively, as compared with those of pure Cr₂AlC material. Date from this study indicate that Cr₂AlC MAX possesses broaden application potential.

Key words: ZrC/Cr₂AlC; composite; mechanical property; microstructure

纳米层状三元化合物 MAX 材料(M 为过渡金属, A 主要为 IIIA 和 IVA 族元素, X 为碳或氮)属于六方晶结构, 具有金属和陶瓷的特性, 如高电导率和热导率、易加工、耐腐蚀、抗氧化等^[1-3]。MAX 材料已被成功应用于高温电极、发热件、受电弓滑板等

关键部件。此外, 这类材料在冶金、航天、核电、化工等领域有广泛的应用前景。

Cr₂AlC 是 MAX 材料家族中最具吸引力的代表性材料之一。它不仅具有上述的优异性能, 而且还展示出优异的抗热震性能、较好的损伤容限以及自

收稿日期: 2019-04-07; 收到修改稿日期: 2019-04-24

基金项目: 国家自然科学基金(51772020); 北京市自然科学基金(2182058)

National Natural Science Foundation of China (51772020); Beijing Natural Science Foundation (2182058)

作者简介: 徐维民(1996-), 男, 博士研究生. E-mail: 18121371@bjtu.edu.cn

XU Wei-Min(1996-), male, PhD candidate. E-mail: 18121371@bjtu.edu.cn

通讯作者: 李世波, 教授. E-mail: shbli1@bjtu.edu.cn

LI Shi-Bo, professor. E-mail: shbli1@bjtu.edu.cn

愈合等性能^[4-8]。如 Cr_2AlC 粗晶材料表面的硬度压痕对角线无放射性裂纹出现。这主要是由于颗粒层裂、变形、弯折等多重耗能机制赋予材料具有损伤容限性能^[4,6]。 Cr_2AlC 材料表现出异常热震行为,即随着热震温度提高,材料强度下降;但是当温度达到 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 后,强度不再下降反而升高。其优异的热震性能归因于材料的自愈合能力^[6-7]。 Cr_2AlC 材料可愈合长达毫米级的裂纹,其愈合机制是高温形成与基体结合良好的 Al_2O_3 填充裂纹^[8]。其优异的室温和高温性能,使 Cr_2AlC 成为高温关键部件的优选材料。

针对其高温应用背景,需要进一步提高 Cr_2AlC 材料的综合性能。采用第二相颗粒(如 SiC 、 TiC 、 ZrC 、 ZrB_2 等)来增强陶瓷基和金属基复合材料是一种有效的方法。鉴于 ZrC 所具有的高硬度、高熔点、低氧扩散系数以及常作为高温材料应用的特点^[9-10],本研究采用 ZrC 作为增强相,制备 $\text{ZrC}/\text{Cr}_2\text{AlC}$ 复合材料,探讨第二相颗粒含量对材料性能的影响,以期获得性能优异的新型 MAX 相复合材料。

1 实验方法

1.1 复合材料制备

ZrC 粉(粒度 $\sim 4\text{ }\mu\text{m}$,纯度 $>98\%$,北京有色金属研究院)按照体积比 $10\text{vol}\%$ 、 $15\text{vol}\%$ 和 $20\text{vol}\%$ 与 Cr_2AlC (粒度 $75\text{ }\mu\text{m}$ (200 目),纯度 $>98\%$,实验室自制)在混料机中混料 10 h 后,将粉料装入涂有 BN 的石墨模具中,然后置于热压炉中,在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 20 MPa 压力、Ar 保护条件下、保温 1 h 制备复合材料。

1.2 性能测试

将制备的样品线切割成 $3\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 36\text{ mm}$ 的样条。样条表面经砂纸研磨和金刚石研磨膏抛光后,分别进行硬度和弯曲强度测试。维氏硬度在硬度计上测定,载荷为 10 kg ,加载时间 15 s 。材料强度在万能试验机上用三点弯曲法测定。十字头移动速度

为 $0.5\text{ mm}/\text{min}$,跨距 30 mm 。每组测试至少采用三个试样,以取平均值。

1.3 材料表征

采用 ZEISS EVO 18 扫描电子显微镜对试样抛光表面和断口进行微观结构分析。利用能谱仪对材料中的化学组成和元素分布进行分析,进一步确定相组成。

2 结果与分析

2.1 微观结构

前期工作证实,制备 $\text{ZrC}/\text{Cr}_2\text{AlC}$ 复合材料时,若热压温度较低,则材料致密度低;但温度较高(如 $1400\text{ }^\circ\text{C}$), ZrC 与 Cr_2AlC 反应会形成较多杂质相。经系统探讨,在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ - 20 MPa - 1 h 的条件下能成功制备纯度较高的 $15\text{vol}\%$ $\text{ZrC}/\text{Cr}_2\text{AlC}$ 致密复合材料^[11]。本研究所制备的复合材料皆采用如上条件。

图 1 是材料抛光表面的背散射 SEM 照片。由图可见, ZrC 颗粒(白色)主要分布于 Cr_2AlC (灰色)颗粒边界处,形成一种网络结构。对比图 1(a, c)可见,随着 ZrC 含量增加,形成的网络结构更加明显。分布于 Cr_2AlC 颗粒边界处的 ZrC 颗粒对裂纹扩展可引起钉扎和偏转作用,有利于提高材料的力学性能。由图 1(b)SEM 照片可见,材料内存在细小黑色颗粒,且大多分布于 Cr_2AlC 晶粒内部。EDS 结果证实,黑色颗粒是 Al_2O_3 ,其晶粒尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。 Al_2O_3 的来源主要是合成 Cr_2AlC 时,原料粉表面吸附的 O 与 Al 在高温反应形成的。在合成含 Al 的 MAX 相(Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC , Ti_2AlN)时, Al_2O_3 总是作为新生相而存在^[4-5, 12-14]。在本研究中,合成的复合材料内存在少量的 Al_2O_3 并不会降低材料性能,可能有利于力学性能的提高。如当裂纹在 Cr_2AlC 晶粒内扩展时, Al_2O_3 颗粒可引起“钉扎”裂纹或使裂纹偏转的效果,消耗裂纹扩展能。

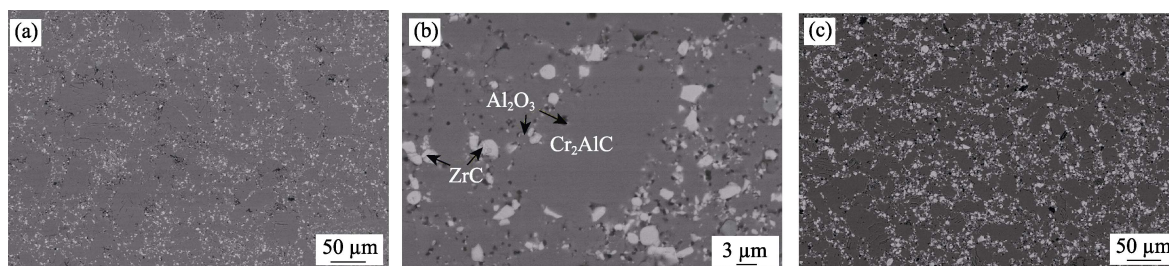


图 1 复合材料抛光表面背散射 SEM 照片

Fig. 1 Back-scattered SEM images of polished surfaces of composites (a-b) $10\text{vol}\%$ $\text{ZrC}/\text{Cr}_2\text{AlC}$; (c) $15\text{vol}\%$ $\text{ZrC}/\text{Cr}_2\text{AlC}$; (b) Enlarged micrograph taken from (a)

2.2 力学性能

ZrC/Cr₂AlC 复合材料的强度和硬度与 ZrC 含量的关系见图 2。Cr₂AlC 单一相材料的弯曲强度和维氏硬度分别为 398 MPa 和 3.4 GPa。而本研究制备的复合材料, 其硬度值随 ZrC 含量增加而逐渐提高。这主要来自于 ZrC 颗粒本身拥有较高的维氏硬度(~17 GPa^[15])。但复合材料的强度随增强相含量先提高后降低。主要原因是 ZrC 含量增加, 在基体内不易分散均匀, 致使材料致密度降低, 从而影响复合材料的强度。当 ZrC 含量为 10vol% 时, 复合材料的强度和硬度分别达到 715 MPa 和 7 GPa。相比单一材料, 复合材料的强度和硬度提高幅度分别为 80% 和 106%。目前合成的 Cr₂AlC 基复合材料主要为 SiC_f/Cr₂AlC、Cr₇C₃/Cr₂AlC 和 Al₂O₃/Cr₂AlC^[16-18]。其中 11vol%Al₂O₃/Cr₂AlC 复合材料弯曲强度为 516 MPa^[16], 17.3wt% Cr₇C₃/Cr₂AlC 复合材料弯曲强度为 502 MPa。上述对比结果表明, ZrC 第二相的增强效果明显, 有效提高了复合材料的力学性能。

图 3 是 10vol% ZrC/Cr₂AlC 复合材料的断口 SEM 照片。由断口可见, 大颗粒 Cr₂AlC 发生穿晶断裂, 呈现出台阶状(图 3(a))。说明裂纹在纳米层状结构的 Cr₂AlC 颗粒内不断被偏转, 消耗掉大量扩展能。放大的 SEM 照片(图 3(b))显示, 应力致使

Cr₂AlC 颗粒层裂, 层裂后的片层结构发生微区塑性变形, 形成弯折带。该特征可有效消耗裂纹尖端应力, 提高材料的韧性。

图 4 是 10vol%ZrC/Cr₂AlC 复合材料抛光表面压痕 SEM 照片。沿着压痕对角线方向并没有出现脆性陶瓷特有的放射性扩展裂纹。但在压痕周围可观察到大量的微裂纹(图 4(a))。图 4(b)是压痕周围区域的放大背散射 SEM 照片, 可发现 Cr₂AlC 大颗粒的层裂、变形、弯折等现象。这也是 MAX 相材料所特有的特征, 有利于耗散材料所受的应变能。另外, ZrC 颗粒对裂纹扩展起到钉扎作用。上述现象表明,

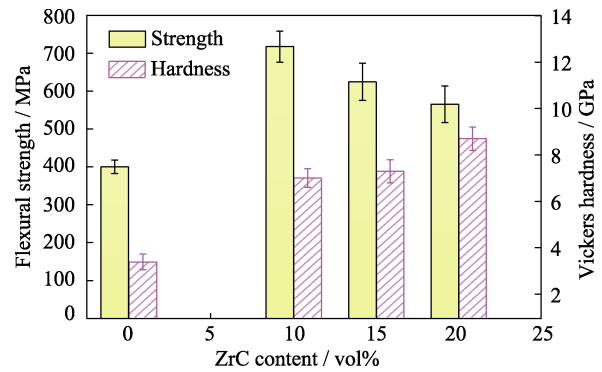


图 2 复合材料强度和硬度与 ZrC 含量关系图
Fig. 2 Flexural strength and Vickers hardness as a function of ZrC content

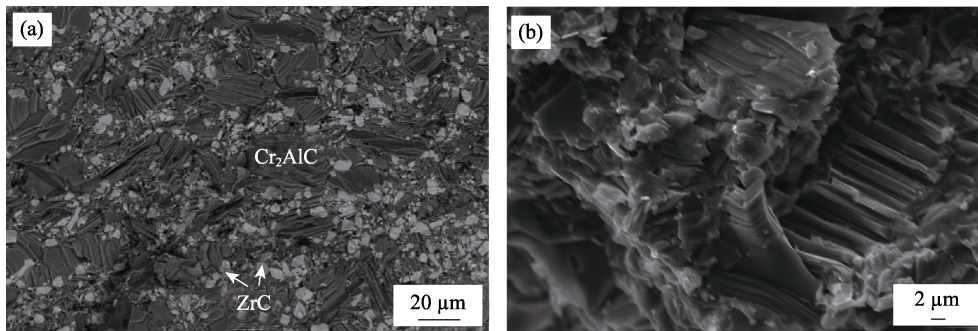


图 3 10vol% ZrC/Cr₂AlC 复合材料的断口 SEM 照片
Fig. 3 Fracture surfaces of 10vol% ZrC/Cr₂AlC composite
(a) Back-scattered SEM image; (b) Enlarged second electron image

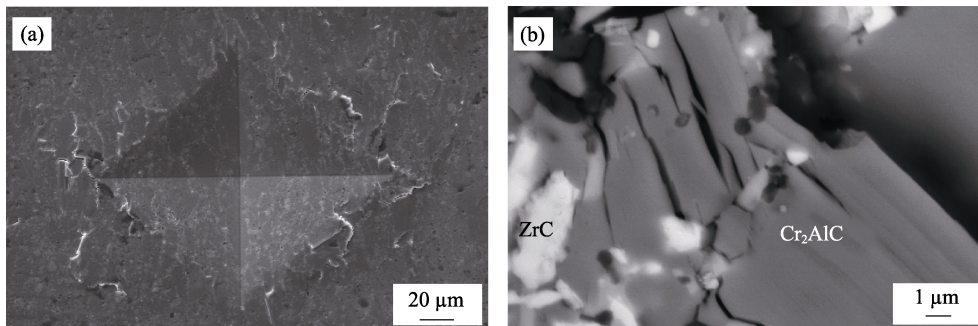


图 4 10vol% ZrC/Cr₂AlC 复合材料抛光表面压痕 SEM 照片
Fig. 4 SEM micrographs of an indentation made by 10 kg on the polished surfaces of 10vol% ZrC/Cr₂AlC composite
(a) Second electron image; (b) Enlarged back-scattered SEM image

10vol% ZrC/Cr₂AlC 复合材料亦具有良好的损伤容限性能。

3 结论

本研究以 ZrC 为增强相, 在 1300 °C、20 MPa 压力下、保温 1 h 制备了 ZrC/Cr₂AlC 复合材料。ZrC 颗粒分散于 Cr₂AlC 颗粒周围形成网络结构。所制备的 ZrC/Cr₂AlC 复合材料, 其强度和硬度比单一相 Cr₂AlC 具有显著的提高。尤其是 10vol% ZrC/Cr₂AlC 复合材料的弯曲强度和硬度高达 715 MPa 和 7 GPa。在复合材料中, ZrC 颗粒对裂纹的钉扎和偏转以及 Cr₂AlC 颗粒的层裂、变形等多重机制, 赋予复合材料较高的强度。所制备的新型 ZrC/Cr₂AlC 复合材料有望成为轴承、托辊、高温关键部件的优选材料。为促进 ZrC/Cr₂AlC 复合材料在高温环境的应用, 本工作将继续研究材料的高温力学性能、抗热震以及裂纹自愈合行为。

参考文献:

- [1] BARSOUM M W. The M_{n+1}AX_n phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.*, 2000, **28**: 201–281.
- [2] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *Int. Mater. Rev.*, 2011, **56**(3): 143–166.
- [3] WANG J Y, ZHOU Y C. Recent progress in theoretical prediction, preparation, and characterization of layered ternary transition-metal carbides. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2009, **39**(1): 415–443.
- [4] LI S B, YU W B, ZHAI H X, *et al.* Mechanical properties of low temperature synthesized dense and fine grained Cr₂AlC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**(1/2): 217–224.
- [5] YU W B, LI S B, SLOOF W G. Microstructure and mechanical properties of a Cr₂Al(Si)C solid solution. *Mater. Sci. Eng. A*, 2010, **527**(21/22): 5997–6001.
- [6] LI S B, LI H L, ZHOU Y, *et al.* Mechanism for abnormal thermal shock behavior of Cr₂AlC. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**(5): 1083–1088.
- [7] LI H L, LI S B, ZHOU Y. Cyclic thermal shock and crack healing behavior of a Cr₂AlC ceramic. *Mater. Sci. Eng. A*, 2014, **607**: 525–529.
- [8] LI S B, XIAO L O, SONG G M, *et al.* Oxidation and self-healing behavior of a fine-grained Cr₂AlC ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**(3): 892–899.
- [9] WANG Y G, ZHU X J, ZHANG L T, *et al.* Reaction kinetics and ablation properties of C/C-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration. *Ceram. Int.*, 2011, **37**(4): 1277–1283.
- [10] ZHAO D, ZHANG C, HU H, *et al.* Ablation behavior and mechanism of 3D C/ZrC composite in oxyacetylene torch environment. *Comp. Sci. Tech.*, 2011, **71**(11): 1392–1396.
- [11] LI H L, LI S B, ZHANG L Q, *et al.* Synthesis and ultra-high temperature ablation behavior of a ZrC/Cr₂AlC composite. *Ceram. Int.*, 2016, **42**(5): 5686–5692.
- [12] XIAO L O, LI S B, SONG G M, *et al.* Synthesis and thermal stability of Cr₂AlC. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2011, **31**(8): 1497–1502.
- [13] AI M X, ZHAI H X, ZHOU Y, *et al.* Synthesis of Ti₃AlC₂ powders using Sn as an additive. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(3): 1114–1117.
- [14] BARSOUM M W, ALI M, EL-RAGHY T. Processing and characterization of Ti₂AlC, Ti₂AlN and Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}. *Met. Mater. Trans. A*, 2000, **31**(7): 1857–1865.
- [15] NINO A, TANAKA A, SUGIYAMA S, *et al.* Indentation size effect for the hardness of refractory carbides. *Mater. Trans.*, 2010, **51**(9): 1621–1626.
- [16] ZHU J, JIANG H, WANG F, *et al.* Synthesis, microstructure and mechanical properties of Cr₂AlC/Al₂O₃ *in situ* composites by reactive hot pressing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**(16): 4137–4144.
- [17] YING G, HE X, LI M, *et al.* Effect of Cr₇C₃ on the mechanical, thermal, and electrical properties of Cr₂AlC. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(31): 8022–8027.
- [18] GONZALEZ-JULIANA J, LLORENTE J, BRAM M, *et al.* Novel Cr₂AlC MAX-phase/SiC fiber composites: synthesis, processing and tribological response. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2017, **37**(2): 467–475.