复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第5期 10月 2014年
Vol. 31 No. 5 October 2014

文章编号：1000-3851(2014)05-1258-06

TaC/Ti_3SiC_2 复合材料的制备与性能

尹洪峰*，杨祎诺
（西安建筑科技大学 材料与矿资学院，西安 710055）

摘 要： 采用反应热压烧结法制备了 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料，借助 XRD、SEM、能谱仪以及热重分析等，研究了 TaC 含量对 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料的相组成、显微结构、力学性能和抗氧化性的影响。结果表明：采用反应热压烧结法可以制备出致密的 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料，该复合材料的主晶相为 Ti_3SiC_2 和 $TaTiC_2$，还含有少量的 TiC；随着 TaC 含量的增加，TaC/Ti_3SiC_2 复合材料的弯曲强度和断裂韧性呈现先增大后降低的变化趋势，当 TaC 含量为 30wt%时，二者均达到最大值，此时弯曲强度为 404 MPa，断裂韧性为 4.10 MPa·$m^{1/2}$；TaC 的引入，使 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料抗氧化性能明显优于 Ti_3SiC_2 材料。

关键词： TaC；Ti_3SiC_2；复合材料；相组成；显微结构；力学性能；抗氧化性
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and properties of TaC/Ti_3SiC_2 composites

YIN Hongfeng*, YANG Yinuo
(College of Materials and Mineral Resource, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: TaC/Ti_3SiC_2 composites were prepared by reactive hot-pressed sintering. Effects of TaC content on the phase composition, microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of TaC/Ti_3SiC_2 composites were investigated by means of X-ray diffraction analysis, scanning electronic microscopy, energy disperse spectroscopy and thermogravimetry. The results show that dense TaC/Ti_3SiC_2 composites can be prepared by reactive hot-pressed sintering. The main phases are Ti_3SiC_2 and $TaTiC_2$, minor phase is TiC. The bending strength and fracture toughness of TaC/Ti_3SiC_2 composites increase firstly and then decrease with TaC content increasing, and reach the maximum value when the content of TaC is 30wt%. The bending strength and fracture toughness of the composite are 404 MPa and 4.10 MPa·$m^{1/2}$, respectively. The addition of TaC makes TaC/Ti_3SiC_2 composites possess superior oxidation resistance than Ti_3SiC.

Keywords: TaC; Ti_3SiC_2; composites; phase composition; microstructure; mechanical property; oxidation resistance

由于 Ti_3SiC_2 材料具有良好的导热性、导电性和可加工性，较高的高温强度和损毁容限，优异的抗热震性能、热稳定性、化学稳定性以及自润滑等特点，将其用作结构材料和功能材料已经引起了材料研究人员极大的兴趣[1-4]。然而，在氧化气氛下（>1 000 ℃），该材料会被氧化，且随温度的升高氧化越发严重。近年来，为了提高其综合性能，关于 Ti_3SiC_2 基复合材料的研究逐渐增多，主要的材料体系包括：SiC/Ti_3SiC_2[5-6]、TiC/Ti_3SiC_2[7]、Al_2O_3/Ti_3SiC_2[8]和尖晶石/Ti_3SiC_2[9]等。

TaC 具有优异的物理和化学性能，熔点可高达 3 800～4 000 ℃。许多研究者通过 TaC 改性 C/C 或 C/SiC 复合材料基体，或涂覆 TaC 涂层提高该类复合材料的高温抗氧化性能和高温抗烧蚀性能[10-11]。为了提高 Ti_3SiC_2 基复合材料的高温抗氧化性能，本研究采用反应热压烧结法制备了 TaC/

收稿日期： 2013-09-03；**录用日期：** 2013-12-10；**网络出版时间：** 2014-03-13 08:35
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20140313.0835.001.html
基金项目： 国家自然科学基金青年基金(51302206)
通讯作者： 尹洪峰，博士，教授，研究方向为耐火材料、陶瓷基复合材料和固体废弃物综合利用研究。 E-mail: yinhf01@163.com

引用格式： 尹洪峰，杨祎诺. TaC/Ti_3SiC_2 复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报，2014，31(5)：1258-1263. Yin Hongfeng, Yang Yinuo. Preparation and properties of TaC/Ti_3SiC_2 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1258-1263.

Ti_3SiC_2 复合材料，研究了 TaC 含量对 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料相组成、显微结构、力学性能和抗氧化性的影响。

1 试样制备与检测

以 Ti 粉、SiC 粉、石墨和 TaC 粉为原料，采用反应热压烧结法制备 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料，TaC 含量分别为 10wt%、20wt%、30wt%、40wt%和 50wt%。将 Ti 粉、SiC 粉、石墨按 Ti_3SiC_2 分子式的化学计量配比进行配料，TaC 粉按设计含量称量，将粉料在行星式球磨机中以无水乙醇为分散介质湿混 4 h，干燥后置于∅44 mm 的石墨模具内进行热压烧结，烧结温度为 1 550 ℃，升温速率为 10 ℃/min，热压压力为 25 MPa，保温时间为 3 h，烧结气氛为真空。抗氧化试样为 4 mm×4 mm×10 mm块体，表面用 800# 砂纸研磨并在酒精中进行超声波清洗。氧化试验在洛阳利尔仪器有限公司生产的 TGA-16-20P 型热重分析仪中进行，试验以 10 ℃/min 升温至预定温度后保温 20 h，自动记录氧化增重随时间的变化，获得不同温度下氧化增重随氧化时间的变化曲线。采用阿基米德法测试试样的显气孔率和体积密度。试样物相组成采用日本理学 DMAX-2400 型转靶衍射仪测定。利用捷克 Tescan 公司生产的 VEGA3 TESCAN 型扫描电镜观察试样的显微结构。弯曲强度和断裂韧性测试在长春机械科学研究院有限公司生产的 DWD-5 微机控制电子万能试验机上进行，采用三点弯曲法测定试样的弯曲强度，采用单边切口梁法测定试样的断裂韧性。力学性能测试每组有 3 根平行试样。

2 分析与讨论

2.1 TaC 含量对 TaC/Ti_3SiC_2 相组成的影响

图 1 为热压温度为 1 550 ℃时不同 TaC 含量的 TaC/Ti_3SiC_2 试样 XRD 谱图。可以看出，TaC 含量为 10wt%～40wt%时，TaC/Ti_3SiC_2 试样的主晶相为 Ti_3SiC_2 和 $TaTiC_2$，同时含有少量 TiC；纯 Ti_3SiC_2 试样中 Ti_3SiC_2 衍射峰的强度低于 TaC/Ti_3SiC_2 试样，随着 TaC 含量的增加，Ti_3SiC_2 衍射峰的强度逐渐增强，当 TaC 含量超过 30wt%后，Ti_3SiC_2 衍射峰的强度开始减弱，TiC 衍射峰的强度开始增强；TaC 含量为 50wt%时，试样的主晶相为 TiC 和 $TaTiC_2$，而 Ti_3SiC_2 衍射峰的强度骤然减小。由于 TiC 与 TaC 均为面心立方结构，且晶格常数接近（a_{TiC}=0.432 8 nm，a_{TaC}= 0.445 6 nm），TiC 与 TaC 易产生固溶，生成 $TaTiC_2$ 固溶体，因此，随着 TaC 含量的增加，生成的 $TaTiC_2$ 增多，$TaTiC_2$ 的衍射峰强度也逐渐增强。

上述实验结果说明适量引入 TaC 可以促进 Ti_3SiC_2 相的生成，但当其含量过高，达到 50wt%时，TiC 与 TaC 产生大量固溶现象，会阻碍 Ti_3SiC_2 相的生成，并伴有 SiC 生成。

2.2 TaC 含量对 TaC/Ti_3SiC_2 致密化程度的影响

表 1 为不同 TaC 含量的 TaC/Ti_3SiC_2 试样体积密度和显气孔率。可见，随着 TaC 含量的增加，试样体积密度增大，显气孔率逐渐降低。其原因

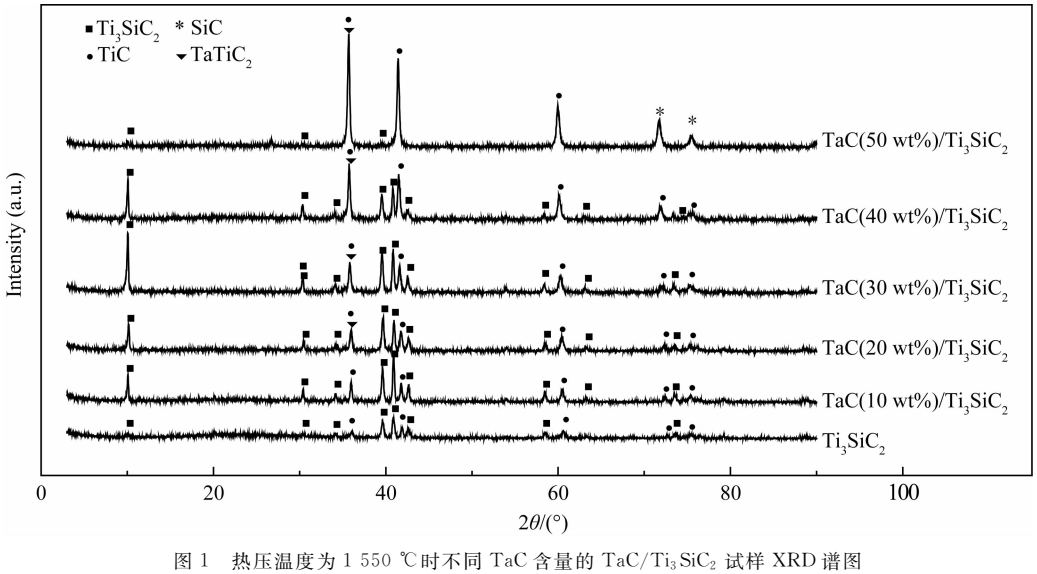


图 1 热压温度为 1 550 ℃时不同 TaC 含量的 TaC/Ti_3SiC_2 试样 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of TaC/Ti_3SiC_2 samples with different TaC contents when hot-pressed sintering temperature is 1 550 ℃

为：一是 TaC 的理论密度为 14.48 g/cm^3，Ti_3SiC_2 的理论密度为 4.53 g/cm^3，因此，添加的 TaC 越多，TaC/Ti_3SiC_2 试样的体积密度必然越大；二是由于 Ti_3SiC_2 晶粒的形貌一般呈板条状，引入 TaC 可以阻碍 Ti_3SiC_2 晶粒的异常长大，从而利于复合材料致密化。

表 1　不同 TaC 含量的 TaC/Ti_3SiC_2 试样体积密度和显气孔率

Table 1　Volume densities and apparent porosities of TaC/Ti_3SiC_2 samples with different TaC contents

Parameter	Mass fraction of TaC/%					
	0	10	20	30	40	50
Volume density/(g·cm^{-3})	4.50	4.79	5.35	5.76	6.63	7.49
Apparent porosity/wt%	2.48	0.85	0.63	0.42	0.42	0.62

2.3　TaC 含量对 TaC/Ti_3SiC_2 力学性能的影响

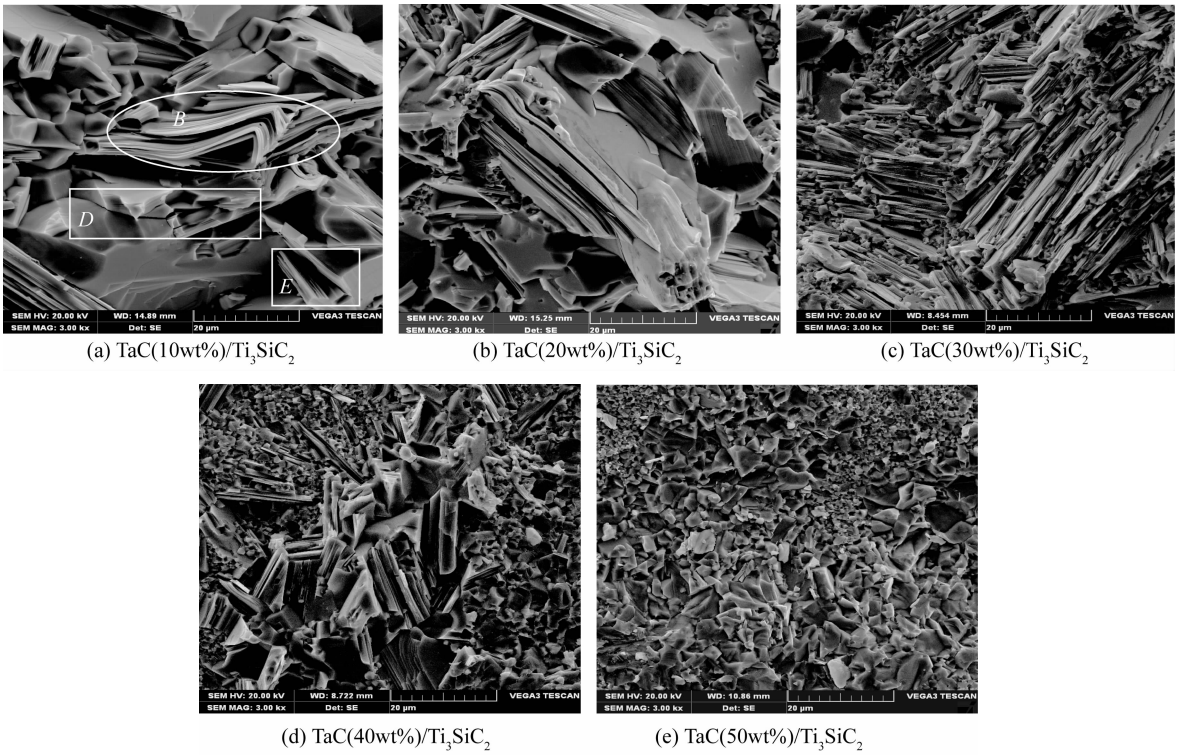
表 2 为不同 TaC 含量的 TaC/Ti_3SiC_2 试样弯曲强度和断裂韧性。可见，随着材料中 TaC 含量的增加，弯曲强度和断裂韧性都表现为先增后减。TaC 含量为 30wt%时，弯曲强度和断裂韧性呈现最大值。图 2 为不同 TaC 含量的 TaC/Ti_3SiC_2 试样断口形貌。可见，随 TaC 含量增加，层状 Ti_3SiC_2 颗粒增多但晶粒尺寸逐渐减小，TaC 含量为 40wt%时，层状 Ti_3SiC_2 颗粒减少，TaC 含量为 50wt%时，几乎没有层状 Ti_3SiC_2 颗粒，以小颗粒为主。

TaC 的引入对 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料力学性能的影响可以归纳如下：首先，TaC 的引入可以抑制 Ti_3SiC_2 晶粒长大，使晶粒细化，另外 TaC 还可以起弥散增强作用，上述因素均使复合材料弯曲强度和断裂韧性提高，表现为 TaC 含量低于 30wt%时，随其含量增加，复合材料弯曲强度和断裂韧性升高。其次，Ti_3SiC_2 晶粒可以借助晶片弯折、晶片拔出以及裂纹偏转等耗能机制缓解应力集中，使复合材料具有良好抵抗外加载荷破坏的能力，表现

表 2　不同 TaC 含量的 TaC/Ti_3SiC_2 试样弯曲强度和断裂韧性

Table 2　Bending strength and fracture toughness of TaC/Ti_3SiC_2 samples with different TaC contents

Parameter	Mass fraction of TaC/%					
	0	10	20	30	40	50
Flexural strength/MPa	295±27	298±26	304±29	404±34	174±23	99±16
Fracture toughness/(MPa·m$^{1/2}$)	2.40±0.32	2.32±0.27	3.75±0.41	4.10±0.40	3.42±0.32	2.27±0.27



(a) TaC(10wt%)/Ti_3SiC_2　(b) TaC(20wt%)/Ti_3SiC_2　(c) TaC(30wt%)/Ti_3SiC_2

(d) TaC(40wt%)/Ti_3SiC_2　(e) TaC(50wt%)/Ti_3SiC_2

图 2　不同 TaC 含量的 TaC/Ti_3SiC_2 试样断口形貌

Fig. 2　Fracture morphologies of TaC/Ti_3SiC_2 samples with different TaC contents

为具有较高的弯曲强度和断裂韧性。图 2 中 TaC(10wt%)/Ti_3SiC_2 试样的断口照片中晶片弯折(图 2(a)中 *B* 处)、裂纹偏转(图 2(a)中 *D* 处)和晶粒拔出(图 2(a)中 *E* 处)均对提高力学性能有贡献。由于在热压过程中 TaC 会和 TiC 发生固溶，用以合成 Ti_3SiC_2 的 Ti 和 C 组分被 TaC 消耗，当 TaC 含量超 30wt%时，Ti_3SiC_2 含量降低，粒状 $TaTiC_2$、TiC 和板条状 Ti_3SiC_2 相间分布结构被打破，出现粒状 $TaTiC_2$、TiC 和板条状 Ti_3SiC_2 的各自聚集分布，第二相弥散强化作用减弱，对应材料的弯曲强度和断裂韧性降低。

2.4 引入 TaC 对 TaC/Ti_3SiC_2 抗氧化性能的影响

图 3 为经 1 100～1 500 ℃氧化 20 h 后的 TaC/Ti_3SiC_2 试样增重与氧化温度的关系，可见随氧化温度升高，氧化试样的增重量逐渐增大，氧化愈加严重；纯 Ti_3SiC_2 试样在 1 200 ℃下氧化以后的增重百分比远远大于 TaC/Ti_3SiC_2 试样的增重百分比，温度越高，这种现象就越明显，说明 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料的抗氧化性能优于 Ti_3SiC_2 试样。由图 3 可知，TaC(10wt%)/Ti_3SiC_2 试样的增重百分比较其他配比试样的增重百分比要大。TaC/Ti_3SiC_2 复合材料中TaC含量超过20wt%时，复合材料氧化

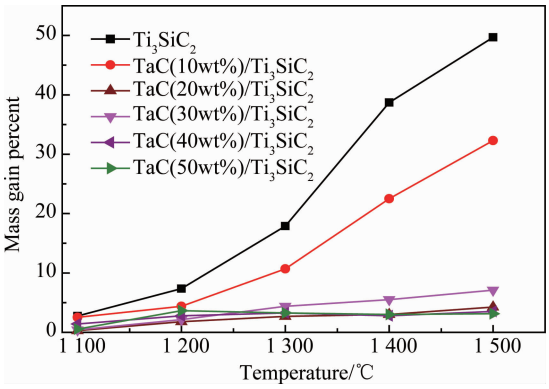


图 3 经 1 100～1 500 ℃氧化 20 h 后的 TaC/Ti_3SiC_2 试样增重与氧化温度的关系

Fig. 3 The relationship between mass gain and oxidization temperature of TaC/Ti_3SiC_2 samples after oxidization under 1 100～1 500 ℃ for 20 h

增重量较低，抗氧化性能提高，这是由于 TaC 的含量越大，试样表面的氧化层越致密。图 4 为经 1 400 ℃氧化 20 h 后的 TaC/Ti_3SiC_2 试样及 Ti_3SiC_2 试样表面形貌，可见 TaC(10wt%)/Ti_3SiC_2 试样氧化后表面有较大气孔，表面不致密；TaC(20wt%)/Ti_3SiC_2 试样氧化后表面气孔较小，当复合材料中 TaC 含量在 30wt%～50wt%时，表面致密，使得氧化性气体不易侵入复合材料内部，从而使TaC/

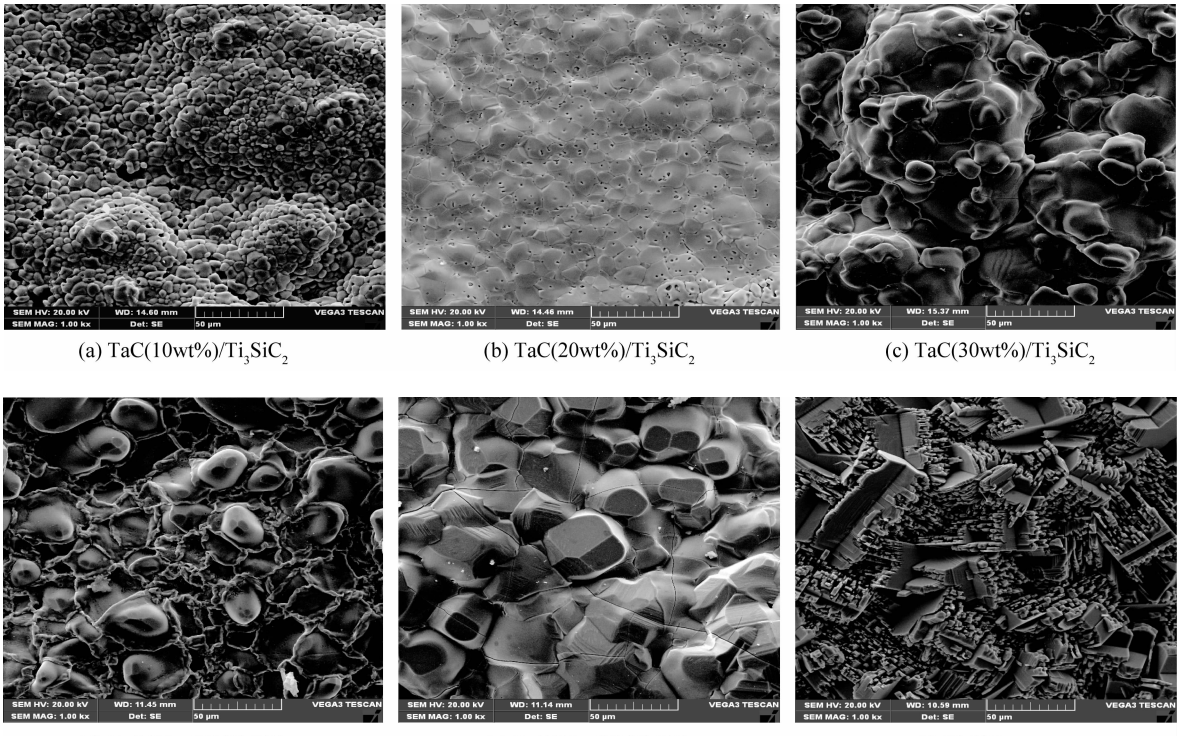


图 4 经 1 400 ℃氧化 20 h 后的 TaC/Ti_3SiC_2 试样及 Ti_3SiC_2 试样表面形貌

Fig. 4 Surface mopholgies of TaC/Ti_3SiC_2 samples and Ti_3SiC_2 sample after oxidization at 1 400 ℃ for 20 h

Ti_3SiC_2 复合材料的抗氧化性提高。Ti_3SiC_2 材料在 1 400 ℃空气中连续氧化 20 h 后试样的氧化层表面形貌与 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料的相比有较大差异，氧化后试样的表面极其粗糙且存在很多空隙，使氧化面积增大，氧化严重。TaC 的引入使 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料氧化产物相为三元系统 TiO_2 – SiO_2 – Ta_2O_5；而 Ti_3SiC_2 氧化产物为二元系统 TiO_2 – SiO_2。在相同氧化温度和氧化时间下，三元系统生成液相量更多，高温液相封补氧化放出气体留下的孔洞，并借助液相烧结使氧化层致密。致密氧化产物层使氧化气体不易向试样内部扩散，不利于进一步氧化，因此提高了抗氧化性。由于 TaC 氧化增重较大，TaC 含量的增大会使试样氧化增重提高。另一方面，当 TaC 的含量较高时，高温下生成较多的液相，使氧化层致密，抗氧化性提高，氧化层较薄，氧化增重较小。上述两方面因素使 TaC 含量为 20wt%时 TaC/Ti_3SiC_2 试样具有较低的氧化增重，TaC 含量为 30wt%时，氧化增重较高，而 TaC 含量更高时，氧化增重也较低。

图 5 为经 1 100～1 500 ℃氧化 20 h 后的 TaC(20wt%)/Ti_3SiC_2 试样 XRD 谱图，T 为氧化温度。可见随氧化温度升高，氧化后试样中 Ti_3SiC_2 含量逐渐降低，氧化产物主要为 TiO_2，只有 1 500 ℃氧化试样的谱图中出现石英衍射峰，所有试样没有发现与 TaC 氧化产物相关的衍射峰。这是由于在较低温度下氧化时，氧化层厚度较薄，在试样中氧化产物含量较低；随着氧化温度升高，氧化层厚度增加，氧化产物所占比例提高，原来由于含量较低不能在衍射谱图中显现出的衍射峰能够显示，由于 TaC 含量较低，氧化产物层中 Ta 含量较低，加之产物层较薄，为此在衍射谱图中未发现与 TaC 氧化产物相关的射峰。为了说明 TaC 引入对抗氧化性的贡献，图 6 为经1 400 ℃氧化 20 h 后的 TaC(20wt%)/Ti_3SiC_2 试样氧化层显微结构，图 6 中位于边缘的颜色略深的区域(即 F 处、G 处和 H 处所在区域)为氧化层。图 7 为对应点的能谱分析，由图 7 分析可知，氧化层由两部分组成，外层主要是 TiO_2，内层主要是 TiO_2、SiO_2 和 Ta_2O_5 的共熔物。因为高温下存在部分液相，能够填堵孔隙，使氧化层的致密度增大，阻碍氧元素向试样内部继续扩散，使抗氧化性提高。

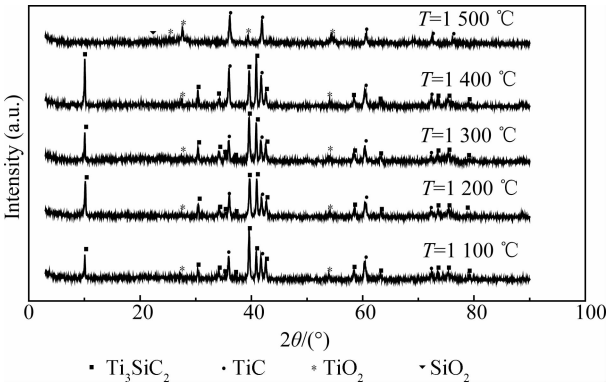


图 5　经 1 100～1 500 ℃氧化 20 h 后的 TaC(20wt%)/Ti_3SiC_2 试样 XRD 谱图

Fig. 5　XRD patterns of TaC(20wt%)/Ti_3SiC_2 samples after oxidation at 1 100 – 1 500 ℃ for 20 h

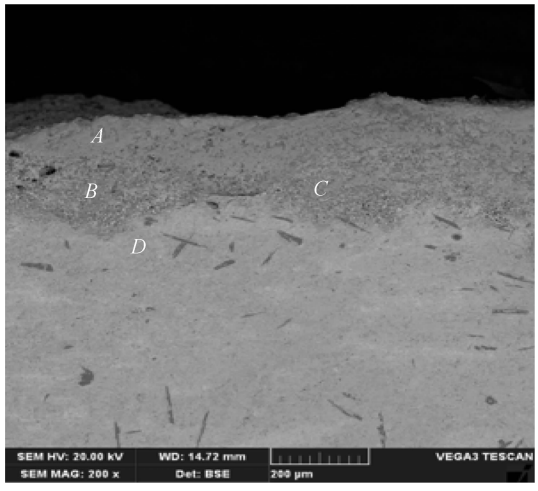


图 6　经 1 400 ℃氧化 20 h 后的 TaC(20 wt%)/Ti_3SiC_2 试样氧化层显微结构

Fig. 6　Microstructure of the oxide layer of TaC(20wt%)/Ti_3SiC_2 sample after oxidization at 1 400 ℃ for 20 h

3　结　论

(1) 采用热压烧结法制备出了高致密度的 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料，复合材料的主晶相为 Ti_3SiC_2 和 $TaTiC_2$，另外含有少量 TiC。

(2) 随 TaC 含量的增大，TaC/Ti_3SiC_2 复合材料弯曲强度和断裂韧性呈现先增大后降低的变化趋势，TaC 含量为 30 wt%时，达到最大值。此时弯曲强度为 403.9 MPa，断裂韧性为 4.10 MPa·$m^{1/2}$。

(3) TaC 的引入使 TaC/Ti_3SiC_2 复合材料抗氧化性能明显优于 Ti_3SiC_2 材料。

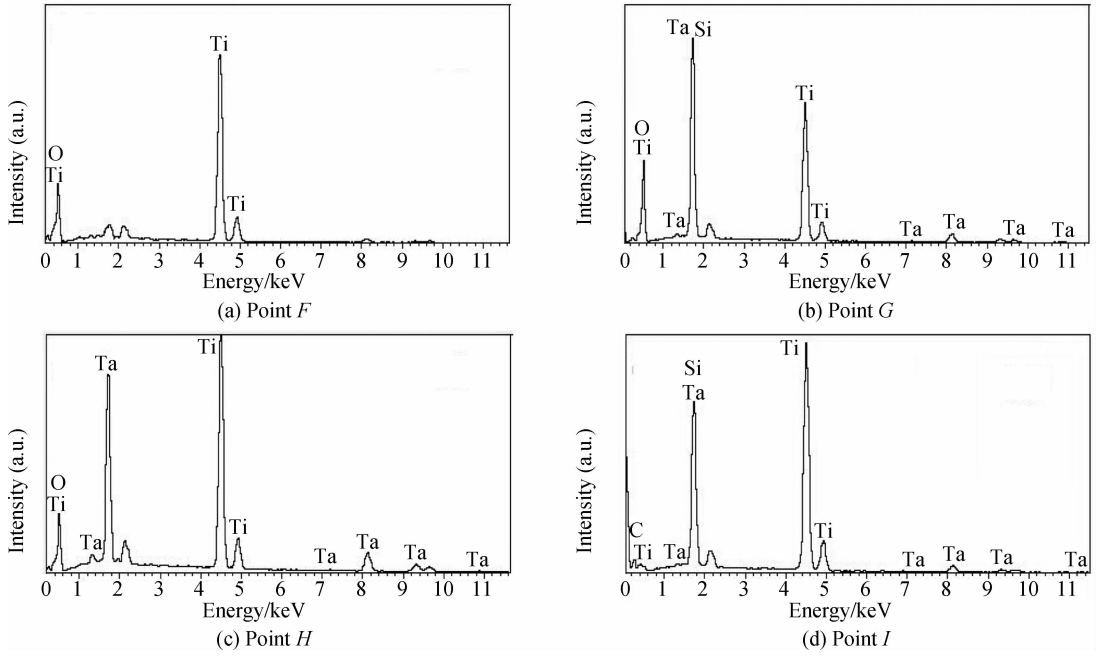


图 7　经 1 400 ℃氧化 20 h 后的 TaC(20wt%)/Ti_3SiC_2 试样氧化层能谱分析

Fig. 7　EDS analysis of the oxide layer of TaC(20wt%)/Ti_3SiC_2 sample after oxidization at 1 400 ℃ for 20 h

参考文献：

[1] Ngai T L, Kuang Y H, Li Y Y. Impurity control in pressureless reactive synthesis of Ti_3SiC_2 pure bulk from elemental powders [J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 463-469.

[2] Radoivc M, Barsoum M W, Ganguly A, et al. On the elastic properties and mechanical damping of Ti_3SiC_2, Ti_3GeC_2, $Ti_3Si_{0.5}Al_{0.5}C_2$ and Ti_2AlC in the 300 - 1573 K [J]. Acta Materialia, 2006, 54(10): 2757-2767.

[3] Zhang Z F, Sun Z M, Hashimoto H. Deformation and fracture behavior of ternary compound Ti_3SiC_2 at 25 - 1300 ℃ [J]. Materials Letters, 2003, 57(7): 1295-1299.

[4] Li S B, Xie J X, Zhao J Q, et al. Mechanical properties and mechanism of damage tolerance for Ti_3SiC_2 [J]. Materials Letters, 2002, 57(1): 119-123.

[5] Zhang J F, Wu T, Wang L J, et al. Microstructure and properties of Ti_3SiC_2/SiC nanocomposites fabricated by spark plasma sintering [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(2): 499-505.

[6] 尹洪峰，任　耘，范　强，等. 反应热压烧结法制备 SiC/Ti_3SiC_2 复合材料及其性能 [J]. 复合材料学报，2011，28(3)：69-73.

Yin Hongfeng, Ren Yun, Fan Qiang, et al, Fabrication and properties of SiC/Ti_3SiC_2 composites by reactive hot pressing sintering [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 69-73.

[7] Wu B T, Sun Z M, Hashimoto H, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of Ti_3SiC_2 - TiC composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 502(1): 49-53.

[8] Zhu J F, Ye L, He L H. Effect of Al_2O_3 on the microstructure and mechanical properties of Ti_3SiC_2/Al_2O_3 in situ composites synthesized by reactive hot pressing [J]. Ceramics International, 2012, 38(7): 5475-5479.

[9] 陈盼军，尹洪峰，潘丽青，等. 热压制备 $Ti_3SiC_2/MgAl_2O_4$ 复合材料及其性能研究 [J]. 兵器材料科学与工程，2011，34(5)：53-56.

Chen Panjun, Yin Hongfeng, Pan Liqing, et al, Properties of $Ti_3SiC_2/MgAl_2O_4$ composites prepared by hot pressing [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2011, 34(5): 53-56.

[10] Wang Y, Xu Y D, Wang Y G, et al. Effects of TaC addition on the ablation resistance of C/SiC [J]. Materials Letters, 2010, 64(19): 2068-2071.

[11] Chen Z K, Xiong X, Li G D, et al. Ablation behaviors of carbon/carbon composites with C - SiC - TaC multi-interlayers [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(22): 9217-9219.