

三元层状固体润滑 Ti_3SiC_2 复合材料的 制备与摩擦学研究进展

汪阳^{1a,1b}, 刘秀波^{1a,1b,2}, 欧阳春生^{1a,1b}, 罗迎社^{1a,1b}, 陈德强³

(1.中南林业科技大学 a.材料表面科学与技术湖南省重点实验室 b.工程流变学湖南省重点实验室, 长沙 410004; 2.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 3.河南科技大学 高端轴承摩擦学技术与应用国家地方联合工程实验室, 河南 洛阳 471003)

摘要: Ti_3SiC_2 作为一种新型的陶瓷材料, 兼具金属和陶瓷的双重性能, 同时也由于具有良好的导电导热性、低密度、机械可加工性、优异的抗热震性能、高熔点、高热稳定性、耐高温氧化、耐腐蚀性能, 近年来受到了越来越多研究者的关注。首先介绍了 Ti_3SiC_2 内部晶体学结构, 指出其与二元碳化物 TiC 有着紧密的晶体学关系, 接着详细叙述了各种 Ti_3SiC_2 制备工艺及其复合材料的研究现状, 阐述了化学气相沉积 (CVD)、磁控溅射 (MS)、脉冲激光沉积 (PLD)、自蔓延高温合成 (SHS)、热等静压 (HIP)、热压烧结 (HP)、火花等离子烧结 (SPS) 等技术在制备 Ti_3SiC_2 及其复合材料方面的优点和不足。随后重点分析了温度、滑动速度、载荷、添加组分含量、对偶材料种类和润滑环境等因素对 Ti_3SiC_2 及其复合材料摩擦学性能的影响。最后总结了在 Ti_3SiC_2 及其复合材料研究中存在的一些问题, 并指出进一步提高摩擦磨损性能, 添加多元增强相, 改进现有技术以及采取新型制备工艺, 是未来发展的重要方向。

关键词: Ti_3SiC_2 ; 晶体结构; 制备工艺; 影响因素; 摩擦学性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0142-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.017

Preparation and Tribological Research Progress of Ternary Layered Solid Lubricating Material Ti_3SiC_2 and Its Composites

WANG Yang^{1a,1b}, LIU Xiu-bo^{1a,1b,2}, OUYANG Chunsheng^{1a,1b}, LUO Ying-she^{1a,1b}, CHEN De-qiang³

(1.a.Hunan Province Key Laboratory of Materials Surface/Interface Science & Technology, b.Hunan Province Key Laboratory of Engineering Rheology, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. National and Local United Engineering Laboratory for Advanced Bearing Tribology, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471003, China)

收稿日期: 2019-09-01; 修订日期: 2019-12-24

Received: 2019-09-01; Revised: 2019-12-24

基金项目: 国家自然科学基金 (U1737112, U1533101); 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验开放基金 (LSL-1802); 河南科技大学高端轴承摩擦学技术与应用国家地方联合工程实验室开放基金 (201803); 长沙市科技计划项目 (kq1901134)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (U1737112, U1533101), the Open Fund of State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (LSL-1802), the Open Fund of National United Engineering Laboratory for Advanced Bearing Tribology, Henan University of Science & Technology (201803), Changsha Municipal Science & Technology Bureau Project (kq1901134)

作者简介: 汪阳 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为新型材料的力学性能。

Biography: WANG Yang (1997—), Male, Master, Research focus: mechanical properties of new materials.

通讯作者: 刘秀波 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程与摩擦学、激光加工。E-mail: liuxiubosz@163.com

Corresponding author: LIU Xiu-bo (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering and tribology, laser processing. E-mail: liuxiubosz@163.com

ABSTRACT: As a new type of ceramic material, Ti_3SiC_2 has the dual properties of metal and ceramic. In recent years, more and more researchers have paid attention to Ti_3SiC_2 due to its good electrical and thermal conductivity, low density, machinability, excellent thermal shock resistance, high melting point, high thermal stability, high temperature oxidation resistance and corrosion resistance. Firstly, the internal crystallographic structure of Ti_3SiC_2 was introduced and the close crystallographic relationship between it and binary carbide TiC was pointed out. Then, the research status of various preparation processes of Ti_3SiC_2 and its composites was described in detail, and the advantages and disadvantages of chemical vapor deposition (CVD), magnetron sputtering (MS), pulsed laser deposition (PLD), self-propagating high temperature synthesis (SHS), hot isostatic pressing (HIP), hot pressing sintering (HP), spark plasma sintering (SPS) and other technologies in preparing Ti_3SiC_2 and its composites were elaborated. Later, the effects of temperature, sliding speed, load, additive content, types of counterpart materials and lubrication environment on the tribological properties of Ti_3SiC_2 and its composites were analyzed emphatically. Finally, some problems existing in the research of Ti_3SiC_2 and its composites were summarized. It is proposed that further improvement of friction and wear properties, addition of multiple reinforcing phases, improvement of existing technologies and adoption of new preparation technologies are important directions for future development.

KEY WORDS: Ti_3SiC_2 ; crystal structure; preparation technology; influence factors; tribological property

陶瓷材料由于具备高强度、耐高温、耐磨损及高温抗氧化性能等优点而得到广泛的应用,但陶瓷材料也具有脆性大、韧性低以及难以加工等缺陷。对此,许多研究者利用各种途径来改善各类陶瓷材料的性能,如颗粒弥散强化作用等。虽取得了一定的效用,但这些方法也存在着工艺复杂、操作成本高且材料性能提升幅度有限等缺点。几种常见的陶瓷相,如 SiC 、 TiC 、 TiB_2 、 Al_2O_3 、 WC 等,虽提高了陶瓷材料的可加工性,但同时降低了工件材料的力学性能,这极大地限制了材料在工程上的应用。鉴于此,三元层状类型的陶瓷材料应运而生。与其他三元陶瓷材料相比, Ti_3SiC_2 在近年来的研究得到了广泛的重视。本文介绍了三元层状陶瓷 Ti_3SiC_2 的晶体构造,以及各种因素对 Ti_3SiC_2 及其复合材料摩擦磨损性能的影响,并对该类材料在摩擦学领域的未来发展趋势进行了展望。

1 三元层状 Ti_3SiC_2 材料

近年来,一种新型的 MAX 相广为熟知,其总分子式为 $(\text{M}_{n+1}\text{AX}_n)$,表示三元碳化物和氮化物的层状化合物。其中, n 为 1、2、3, M 为过渡金属, A 为 A 族元素(主要是 IIIA 或者 IVA), X 代表 C 或 N 元素。目前,大约有 60 多种 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 被发现,典型的有 M_2AX 相(211)、 M_3AX_2 相(312)、 M_4AX_3 相(413)及其相应的固溶体^[1-6]。这些 MAX 相中, Ti_3SiC_2 是层状三元材料族中典型的代表,自 Jeitschko^[7] 在 1967 年首次发现以来,因其具有独特的结构以及优异的性能,例如高导电导热性、低密度、机械可加工性、优异的抗热震性能、高熔点、高热稳定性、耐高温氧化、耐腐蚀等,人们对这种材料的合成及表征表现出极大的兴趣^[8-9]。

2 Ti_3SiC_2 的晶体结构

Ti_3SiC_2 是一种层状六方结构化合物,晶体为平面层间隔堆垛结构,由 Ti_3SiC_2 层与 Si 原子所构成,属于 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 对称的空间群,相应的晶体结构如图 1 所示^[10]。 Ti_3SiC_2 晶胞中各原子的 Wyckoff 位置如下: Ti 原子位于 2a 和 4f 位置, Si 原子位于 2b 位置, C 原子位于 4f 位置。 Ti_3SiC_2 的结构可以描述为两个边缘共享的 Ti_6C 八面体层,中间由一个二维封闭填充 Si 层连接,这可以赋予 Ti_3SiC_2 材料层状结构和自润滑特性。

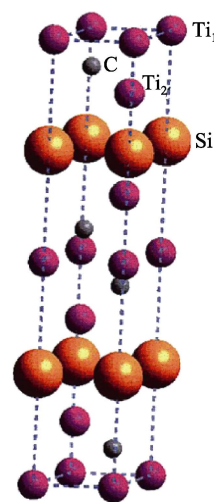


图 1 Ti_3SiC_2 晶体结构^[10]
Fig.1 Crystal structure of Ti_3SiC_2 ^[10]

随后,1998 年 KISI E H 等^[11]测定了 Ti_3SiC_2 晶体的晶格参数($a=0.305\ 75\ \text{nm}$ 、 $c=1.762\ 35\ \text{nm}$)以及各原子间的键长和键角。结果如表 1 所示。

从表中容易得知, Ti_I 或者 Ti_II 原子和 C 原子之间的距离与标准共价键相比相差不大,表明 Ti 原子

表 1 Ti_3SiC_2 各原子之间的键长和键角^[11]
Tab.1 Bond length and angle in Ti_3SiC_2 structure^[11]

Atoms	Bond length/nm	
	Observed	Ideal covalent
$\text{Ti}_\text{I}-\text{C}$	0.2176	0.213
$\text{Ti}_\text{II}-\text{C}$	0.2088	0.213
$\text{Ti}-\text{C}$ (mean)	0.2132	0.213
$\text{Ti}_\text{II}-\text{Si}$	0.2681	0.254
$\text{Si}-\text{Si}$	0.3058	0.236
$\text{Si}-\text{C}$	0.3596	0.195

Atoms	Bond angle/(°)	
	Observed	Ideal covalent
$\text{Ti}_\text{I}-\text{C}-\text{Ti}_\text{I}$	89.26	90
$\text{Ti}_\text{I}-\text{C}-\text{Ti}_\text{II}$	88.25	90
$\text{Ti}_\text{II}-\text{C}-\text{Ti}_\text{II}$	94.12	90

与 C 原子之间呈现出共价键结合,且结合力较强,这可以由 Ti_3SiC_2 高熔点、高模量特性直接体现出来。而所测得的 Ti_II 原子和 Si 原子的距离大于 Ti 的金属键和 Si 的共价键半径之和,但 Si 原子与 Si 原子之间、Si 原子与 C 原子之间键长却远远大于能形成强键结合的标准共价键的键长。值得注意的是, Ti_3SiC_2 与其对应的二元碳化物 TiC 有着紧密的晶体学关系,这类材料的许多化学反应均可以由此类关系来解释。图 2 是原子在 Ti_3SiC_2 (上半部分)的 (110) 晶面和 TiC (下半部分)的 (110) 晶面的投影,从投影图中可以看出, Ti_3SiC_2 结构的特点是 $\text{Ti}-\text{C}-\text{Ti}-\text{C}-\text{Ti}$ 链 (Ti_3SiC_2 或 $\text{TiC}_{0.67}$) 的两个相邻共价键共用一个 Si 原子,但结合力相对较弱^[10]。

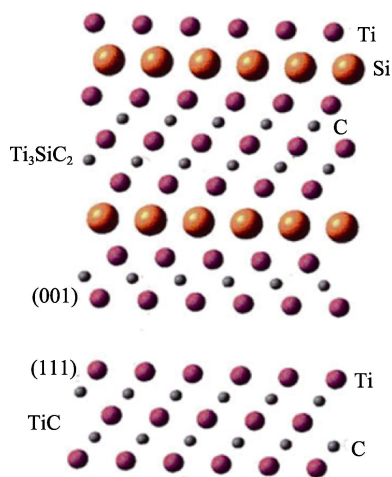


图 2 原子在 Ti_3SiC_2 (110) 晶面及 TiC (110) 晶面的投影^[10]
Fig.2 Projection of atoms on (110) plane of Ti_3SiC_2 and on (110) plane of TiC^[10]

3 Ti_3SiC_2 制备工艺

在制备各种自润滑磨损材料时,有制备复合材料

或者在金属表面制备复合涂层这两种工艺手段。在制备 Ti_3SiC_2 的过程中,通常伴有杂质相的生成,这些杂质相包含 TiC、SiC、 Ti_5Si_3 、 TiSi_2 ,其中 TiC 为主要的杂质相,尽管有各种各样的制备方式,但是由于 TiC 与 Ti_3SiC_2 有着紧密的结构关系,使得 TiC 依然很难被移除出去。最初制备 Ti_3SiC_2 材料采用的混合粉末体系有 Ti/Si/C ^[12]、 Ti/SiC/C ^[13]、 Ti/Si/TiC ^[14]、 Ti/SiC/TiC ^[15]等。从国内外学者的研究状况来看,制备 Ti_3SiC_2 合成方法主要包括:化学气相沉积 (CVD)^[16-18]、磁控溅射 (MS)^[19]、脉冲激光沉积 (PLD)^[20-21]、自蔓延高温合成 (SHS)^[22-23]、热等静压 (HIP)^[24-25]、热压 (HP)^[26-27]、火花等离子烧结 (SPS)^[28-29]、电弧熔化和后退火处理等。这些制备技术用于各种材料的表面改性领域,克服了以往各种材料运动部件因磨损导致的尺寸改变而使整个零件失效的缺点,这不仅提高了运动部件的服役寿命,还大大降低了材料的成本。

3.1 化学气相沉积 (CVD)

化学气相沉积是将有着薄膜元素的化合物放置在具有基材且有单质气体保护的反应室内,通过气相化学反应沉积在基体表面形成薄膜的材料制备工艺。作为近 60 年来发展起来的制备无机材料的技术,化学气相沉积广泛应用于各种物质提纯,沉积各种单晶、多晶或者是其他无机薄膜材料中。杨钢宜等^[30]用 TiCl_4 、 CH_3SiCl_3 、 H_2 作为反应气体,Ar 作为载气及稀释气体,在低压条件下化学气相沉积 Ti-Si-C 三元体系涂层,研究了不同温度下化学气相沉积制备 Ti_3SiC_2 的形成规律。分析所得涂层的物相组成及结构发现,在 1100 °C 时,涂层中不含 Ti_3SiC_2 ;在 1150~1250 °C 时制备出 TiC 和 Ti_3SiC_2 的复合涂层,为多孔状和晶粒堆积结构,特别是在沉积温度为 1200 °C 时, Ti_3SiC_2 晶粒沿晶面指数 (104) 方向优先生长。

化学气相沉积法相对其他制备方法,有着温度较低、涂层化学成分容易控制、涂层致密均匀程度高等优点,且制得的涂层具有很高的纯度,但截至目前,仍然有少量的其他杂质生成,且其原料组成范围相对较窄^[31]。

3.2 磁控溅射 (MS)

磁控溅射是利用电离化的惰性气体在电场和磁场的作用下产生对靶材的攻击力,靶材上的元素在这种攻击作用下以不同的存在形式沉积到基材表面,从而形成薄膜的物理气相沉积技术。Emmerlich 等^[32]利用直流溅射技术在 Ti、Si、C 原子靶上溅射,获得了在 Al_2O_3 基板上外延生长的厚度约为 0.9 μm 的 Ti_3SiC_2 薄膜,并在 0.24 N 法向荷载的球盘摩擦磨损试验机下测试,经过了 50 次的循环滚珠滑动后,磨损轨迹中的薄膜被去除。低荷载下的摩擦系数为 0.1,

当施加较大的法向载荷时,摩擦系数增加到 0.8。使用原子力显微镜、扫描电子显微镜和拉曼光谱对磨损轨迹进行分析,发现碎屑过多,产生三体磨损和快速磨损。而用这种制备方法又有一个很明显的不足,就是在制备过程中,靶材的利用率截至目前只达到 20%~35%^[33],制备所需要的成本较高。如何提高利用率成为现阶段利用这种工艺制备功能薄膜材料时亟需解决的问题^[34]。

3.3 脉冲激光沉积 (PLD)

随着近年来激光技术的高速发展,脉冲激光沉积逐渐被人们认识和接受。它是利用激光脉冲对物体材料进行轰击,然后沉淀在基体表面,得到功能薄膜的技术手段。因其具有沉积效率高、制备薄膜均匀、工艺参数可以任意调节等优点,且能够获得期望化学计量的多组分薄膜,而有着广阔的发展前景。

Hu 等^[35]使用脉冲激光沉积 (PLD) 方法制备了高质量 Ti_3SiC_2 薄膜。制备的 Ti_3SiC_2 涂层薄膜的表面粗糙度为 0.46 nm,在潮湿空气中摩擦系数为 0.2,硬度在 30~40 GPa 之间,用 X 光衍射和透射电镜观察到涂层中 Ti_3SiC_2 和纳米微晶的各向异性层结构,这可以解释它的低摩擦和高硬度特性。特别地,利用该技术可以在 300 °C 的条件下制备 Ti_3SiC_2 涂层,这使得该技术推广应用于各种商业领域成为了可能。但是该方法不利于制备大面积的薄膜,同时在薄膜表面存在着微米级别的污染颗粒物^[36]。因此,解决制备面积狭小的问题和降低污染物的产生是未来脉冲激光沉积技术两个热点研究方向。解决了这两个问题,脉冲激光沉积法制备的 Ti_3SiC_2 薄膜才有可能实现真正意义上的推广。

3.4 自蔓延高温合成 (SHS)

自蔓延高温合成是利用构成薄膜元素的材料之间发生反应时产生的超高化学能及产生热的传导作用,促使反应持续进行而合成所需要功能材料的技术,其特点是反应设备简单、低耗能、反应温度高、过程进展较快,适用于放热量较高的材料体系,常见的有 TiC-TiB_2 、 TiC-SiC 、 $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 等体系。

Lis 等^[37]利用 SHS 技术制备的富含 Ti_3SiC_2 的粉末,可用来制备 Ti_3SiC_2 基多晶的前驱体,获得的大块 Ti_3SiC_2 具有低硬度 ($\text{HV}=2\sim6\text{ GPa}$)、高断裂韧性 ($\text{kicclose-}10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)、室温下的伪韧性、高温下的塑性行为以及较高的耐腐蚀性。他们还发现在高温高压下, Ti_3SiC_2 有向立方 TiC 转变的趋势。Riley 等^[22]研究了高能机械合金化 (MA) 对钛-碳化硅自蔓延高温合成 (SHS) 的影响。总的来说,MA 预处理改善了 SHS 工艺,使合成的 Ti_3SiC_2 纯度更高。他们还得出研磨时间与点火温度之间的关系:1) 增加反应

物的均匀性能提高 Ti_3SiC_2 的纯度;2) 由于反应的总焓保持不变,降低点火温度可能会降低燃烧温度,然后通过蒸发减少反应物损失;3) 成核位置密度越大,燃烧反应越均匀,样品中热量和浓度分布越小。

目前该技术制备的涂层中存在着反应难以控制,且制得的涂层气孔率大,致密性不好等缺陷,导致不能达到预期的功能需求^[38-39],对此可以采用自蔓延高温合成 (SHS) 加压烧结的方式来弥补这一缺点。

3.5 热等静压 (HIP)

HIP 法是将成胚后的反应粉末密封在高温高压容器中,后通入惰性气体作为介质,对其中的粉末施加各向均匀的静压力,这是一种典型材料致密的方法,具有致密时所需温度低、时间短,制备完成后材料密度高等特点。

El-Raghy 等^[40]研究了反应热等静压法制备的 Ti_3SiC_2 的晶粒尺寸对磨损性能的影响。在 5 N 下对不锈钢对应物进行了磨损试验,细颗粒和粗颗粒样品的平均摩擦系数分别为 0.83 和 0.82。Jiang 等人^[41]采用真空热压烧结和热等静压结合的方法制备了石墨烯增强的 $\text{Cu/Ti}_3\text{SiC}_2/\text{C}$ /石墨烯-纳米复合材料。系统地研究了不同石墨烯含量的铜/钛硅/碳/石墨烯-纳米复合材料的微观结构和力学性能。结果表明,石墨烯含量存在一个最佳值,对铜/钛硅/碳/石墨烯-纳米复合材料的微观结构和力学性能有影响。

但是该种制备技术也存在许多不足之处:一是设备要求方面比较高,推广至企业生产有一定的难度^[42];二是制备时步骤多、操作困难。所以在制备时需要注意生产成本和实验步骤的简化。解决这两方面的问题,利用热等静压技术制备 Ti_3SiC_2 及其复合材料才能实现批量生产的可能。

3.6 热压烧结法 (HP)

热压烧结 (HP) 是将干燥粉料充填入模型内,再从单轴方向边加压边加热,使成形和烧结同时完成的一种烧结方法。

陈金学等^[43]将 TiC 粉末、 Si 粉末、 Ti 粉末按照摩尔比为 $n(\text{TiC}):n(\text{Si}):n(\text{Ti})=2:1.2:1$ 配料,分别添加质量分数为 10%、20%、30%、40%、50%的 Al_2O_3 ,用热压烧结法成功制备出 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料,分析了热压温度及 Al_2O_3 含量对复合材料力学性能的影响。分析表明,在温度低于 1500 °C 时,随着温度的升高,层状 Ti_3SiC_2 晶粒逐渐增加、尺寸逐渐增大,由于 Ti_3SiC_2 本身就具有缓解应力的作用,导致复合材料的力学性能提升。但烧结温度超过 1500 °C 时,层状 Ti_3SiC_2 晶粒数目减少,缓解应力的能力相对减弱,所以力学性能不升高,反而呈降低的趋势。 Al_2O_3 添加不超过 30% 的时候,在涂层中分布均匀,起到弥散强化的作用,而在添加量为 40%、50% 时,由于

Al_2O_3 偏聚导致局部较多的缺陷以及 Ti_3SiC_2 量的相对减少,影响了复合材料的力学性能。贾换等^[25]将不同质量的 SiC 粉末添加进配料粉末中(Ti 粉:Si 粉:炭黑的质量比为 3:1.2:2),通过真空热压烧结制备 $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 复合材料,研究 SiC 添加量对复合材料组织结构、力学性能的影响,得出添加适量 SiC 颗粒对 Ti_3SiC_2 有着细化晶粒的作用,在复合涂层中均匀分布,弥散强化作用显著。而当 SiC 添加量超过 30%时,过多的 SiC 影响了两者的均匀分布,致密化程度不高,力学性能也相应地下降。

多数研究采用热压烧结法制得的 Ti_3SiC_2 的纯度并不是很高,经常伴有 TiSi_2 、 TiC_x 、 TiSi_3 等杂质生成^[44],且由于热压法用的模具材料大部分是由石墨制成,合成过程中石墨模壁上的碳原子容易掺杂发生反应。为了解决这一方法的缺陷,可以从改变初始粉末材料种类、粉末配比以及烧结温度等方面入手,从而制得高纯度的 Ti_3SiC_2 ^[45]。

3.7 火花等离子烧结 (SPS)

火花等离子烧结 (SPS) 技术是在粉末体系中直接通入直流电脉冲,利用脉冲能产生的瞬时高温场来实现烧结过程,从而制备出功能性材料。它相对热压烧结、热等静压法而言,不仅耗能低,也有着制备速度快、烧结温度低、过程操作简单、设备占地少等优势。

Gao 等人^[46]利用火花等离子烧结技术 (SPS),将 Ti/Si/2TiC 混合粉末快速合成 Ti_3SiC_2 ,在 1250~1300 °C 的烧结温度下,制备了含 2% Ti_xC_2 的 Ti_3SiC_2 ,研究发现了 Ti_3SiC_2 在晶体基面上的优先晶粒生长和各向异性硬度。这是由于这些板状晶粒倾向垂直于加载面排列。TURKI^[47]报道了以 SiC/Ti 粉末为原料,在 1300~1400 °C 温度范围内,采用反应火花等离子体烧结 (R-SPS) 合成 Ti_3SiC_2 。结果表明,在 1400 °C,保温时间从 10 min 增加到 20 min 时, Ti_3SiC_2 的纯度提高到 75%。Bilge 等人^[28]在 1400 °C, 50 MPa、15 min 条件下,用 0.2%Al 和 10%过量 Si (均为摩尔分数) 的辅助下,用火花等离子烧结 1Ti/1Si/2TiC 和 2Si/3TiC/0.2Al 粉末,分别制备了 Ti_3SiC_2 和 SiC 原位增强 Ti_3SiC_2 复合材料。结果显示, SiC 原位增强 Ti_3SiC_2 复合材料比单相 Ti_3SiC_2 具有更高的硬度、断裂韧性和耐磨性。

然而,用该方法制备出来的涂层与基材呈机械结合特征,强度不高,制得的材料表面质量较差,在高温、高压、腐蚀性的环境中难以长久地服役。

4 Ti_3SiC_2 摩擦学性能影响因素

摩擦特性和耐磨性是各种材料作为结构部件候选材料需要表征的两种重要性能,近年来越来越多的

研究工作关注 Ti_3SiC_2 的摩擦学性能测试。 Ti_3SiC_2 作为一种三元层状陶瓷相,其热稳定性差,在与各种对磨件发生摩擦时易产生 Ti 和 Si 的氧化物,这些在摩擦界面生成的氧化物容易受到很多因素的影响,包括环境介质、环境温度、滑动速度、载荷大小、对偶材料等外部因素和晶粒大小等内部因素。因此,研究这些因素对 Ti_3SiC_2 相材料摩擦磨损的影响是很有必要的,这对于优化摩擦环境有着很重要的现实指导意义。

4.1 温度

李慧等^[48]研究对比了 Ti_3SiC_2 /铬镍铁合金 718 从室温到 800 °C 范围内的摩擦磨损性能,图 3 为 Ti_3SiC_2 /铬镍铁合金 718 摩擦副的摩擦系数随温度的变化趋势。

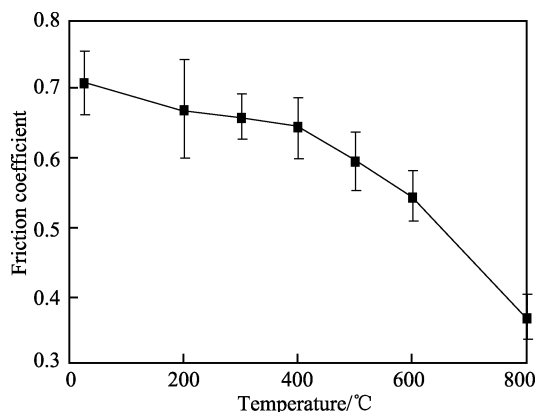


图3 Ti_3SiC_2 /铬镍铁合金 718 摩擦副的摩擦系数-温度曲线^[48]
Fig.3 Friction coefficient-temperature curve of Ti_3SiC_2 /Inconel 718 friction pair^[48]

从图 3 中可以看出,随着温度从室温升高到 800 °C,摩擦系数从 0.71 降至 0.37,摩擦副在高温下表现出良好的摩擦学性能。而从图 4 可以看出, Ti_3SiC_2 的磨损率随温度的变化趋势与摩擦系数随温度变化的趋势相同,即磨损率随着温度升高而降低。特别指出的是,在室温和 200 °C 较低的温度下,两种情况的 Ti_3SiC_2 的磨损率均很高,分别为 4×10^{-3} 、 $6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,表现出严重的磨损。当温度继续

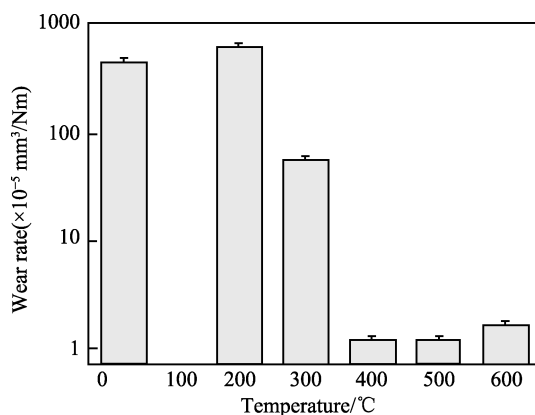


图4 Ti_3SiC_2 的磨损率随温度的变化^[48]
Fig.4 Wear rates of Ti_3SiC_2 as a function of temperature^[48]

升高时,磨损率呈现迅速下降的趋势,400 °C 和 600 °C 下,其磨损率降低到 10^{-5} 的数量级,磨损较轻。在 800 °C 时未列出磨损率值,表明其几乎没有变化,原因是因为该温度下的摩擦过程中, Ti_3SiC_2 表面发生氧化,质量有所增加,而磨损却造成其质量减少,两者量几近相等,用电子秤称量时质量差与天平精度相当。

由此可知, Ti_3SiC_2 摩擦系数和磨损率随着温度升高,呈现出相似的变化趋势。适中的温度可以使该类材料在拥有最低磨损率的同时,也有着相对较低的摩擦系数,从而减少材料的磨损,延长服役寿命。因此,可以从初始制备粉末配比入手,研究不同粉末配比制得的复合材料在常用工作环境温度下的损耗,这对于材料制备厂商制备高性能复合材料,从而在使役温度条件下长久服役有着很重要的商用意义。

4.2 滑动速度

滑动速度是影响材料摩擦学性能的一个重要因素,在对磨过程中,滑动速度的大小直接影响着摩擦热的产量,热量的多少又会直接影响接触界面的物理化学反应,从而影响了摩擦系数和磨损率。

Huang 等^[49]在块盘式球磨机,研究了 Ti_3SiC_2 /

低碳钢摩擦副在正应力 0.1 ~ 0.8 MPa、滑动速度范围为 5~60 m/s 的试验条件下的摩擦学行为。结果显示,在 0.8 MPa 压力下,当滑动速度为 5 m/s 时,摩擦表面几乎没有氧化膜覆盖,之后随着滑动速度逐渐增大,氧化膜覆盖率增加,摩擦系数从 0.53 减少到 0.16,磨损率从 $0.91 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 增加到 $3.75 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。这表明试验过程中的摩擦氧化作用使摩擦系数减小,磨损率增大。

肖琪聃等^[50]采用无压熔渗烧结措施制备了 $\text{TiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 复合材料,通过在 HST-100 型载流摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损试验,对比研究了在 60~90 m/s 的不同滑动速度范围内,复合材料的摩擦磨损特性。结果表明,当与 HSLA80 配副时, $\text{TiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 的摩擦磨损性能与摩擦速度呈现出一定的相关性:当滑动速度小于 80 m/s 时,因为摩擦热的作用,摩擦副之间出现了熔融状态的 FeTiO_3 和 $\text{Fe}_{2.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_4$ 等氧化膜成分,磨损表面呈现犁沟状形貌,磨损机制主要以磨粒磨损、氧化磨损和粘着磨损为主;而当滑动速度超过 80 m/s 时,摩擦表面氧化膜分布不均匀,呈现峰状,如图 5 所示,这时主要的磨损机制为氧化磨损和电弧烧蚀磨损。

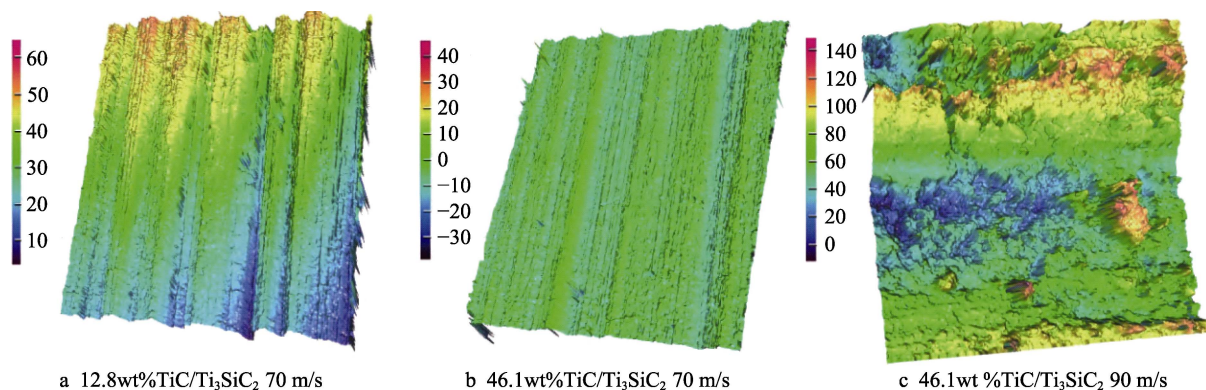


图 5 不同滑动速度和 TiC 含量下 $\text{TiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 摩擦表面 SEM 图像^[50]

Fig.5 SEM image of $\text{TiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ friction surface at different sliding velocities and TiC contents^[50]

在各摩擦过程所引起的物理化学反应中,生成的氧化产物对摩擦磨损产生较大的影响,常温下较高的滑动速度,使得接触面氧化反应更容易发生,形成光滑致密的氧化物薄膜,这使得摩擦系数和磨损率保持一个相对较低的稳定值,起到了理想的减摩抗磨作用。

4.3 载荷

载荷的大小对于 Ti_3SiC_2 摩擦学性能的影响不如滑动速度的影响大,但仍然不能忽视。Sarkar^[51]研究了 Ti_3SiC_2 /钢摩擦副的无润滑摩擦磨损性能,用不同荷载对 Ti_3SiC_2 进行了微动磨损试验,结果如图 6 所示。

从所得的实验结果来看,摩擦行为与法向载荷有很大的关系。试验数据表明,在选定的试验参数下, Ti_3SiC_2 /钢对磨的稳态摩擦系数随着荷载从 1 N 时的 0.55 增加到 6 N 时的 0.62,当荷载持续增加到 8 N 时,

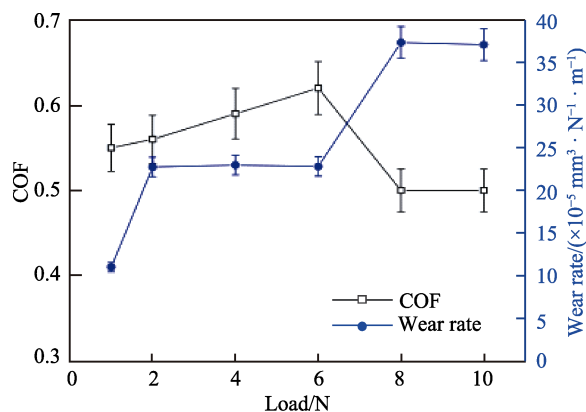


图 6 Ti_3SiC_2 在不同载荷下对钢的摩擦系数和磨损率 (微动条件: 100 000 次循环、8 Hz 频率、100 mm 行程长度)^[51]

Fig.6 Coefficient of friction and wear rate of Ti_3SiC_2 against steel at different loads (fretting conditions: 100,000 cycles, 8 Hz frequency, and 100 mm stroke length)^[51]

摩擦系数对应地降低到了 0.5, 而磨损率呈现增加的趋势。这种现象可解释为: 摩擦系数的降低是由于磨损由二体磨损向三体磨损过渡所致, 磨损率升高是由于接触面的摩擦化学磨损和塑性变形所引起的损伤所致。

为了更进一步确认分析的结果, 用拉曼光谱仪分析了接触面的化学成分, 如图 7 所示。

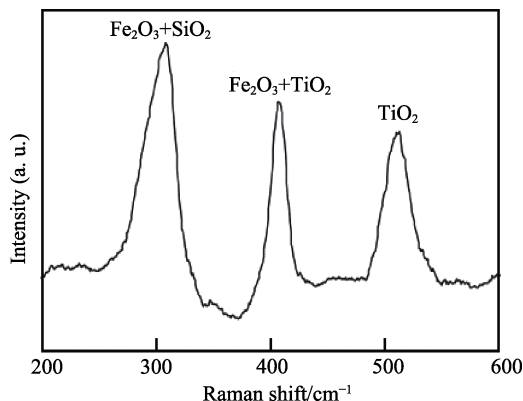


图 7 Ti_3SiC_2 的磨损表面获得的拉曼光谱^[51]
Fig.7 Raman spectra obtained from the fretted surface on Ti_3SiC_2 ^[51]

从得到的拉曼光谱可知, 形成了 Fe_2O_3 、 SiO_2 和 TiO_2 等氧化物, 这印证了之前所说的摩擦表面发生化学氧化反应的猜测。在微动磨损测试中, 其化学反应可表示为:



可见, 在摩擦过程中施加的接触面载荷较高时, 对材料的磨损性能影响程度较大, 可以通过使用合金化等方式提高 Ti_3SiC_2 材料表面的硬度, 增强抵抗塑性变形的能力, 有效降低材料在高载荷下因严重塑性变形而引起的剧烈磨损, 从而改善材料耐磨性能。

4.4 添加组分的含量

由于硬度低、延展性好, 多晶 Ti_3SiC_2 材料在工作时磨损质量损失严重, 一些文献报道了在 Ti_3SiC_2 材料中加入硬质二次相 (如 Al_2O_3 ^[43]、 TiB_2 ^[52]、 TiC ^[53]、 SiC ^[54]、 Si ^[55]、 Al ^[56]、金属酸盐^[57-58]等) 后, TiB_2 和 TiC 具有高硬度、高弹性模量、良好的化学稳定性和导电导热性, 且与 Ti_3SiC_2 有着非常相似的热膨胀系数, 因此通常作为 Ti_3SiC_2 基体增强相的理想候选材料。

C. Ghosh 等^[8]报道了在 1250 °C 条件下, 采用火花等离子烧结 (SPS) 工艺制备 Ti_3SiC_2 和 Ti_3SiC_2 -TiC 复合材料。优化了起始粉末混合物中的 TiC 含量, 使所得 Ti_3SiC_2 -TiC 复合材料保留高达 30% 的过量 TiC 作为增强材料。通过 X 射线衍射分析计算了复合材料中 TiC 增强体的相含量, 研究了 Ti_3SiC_2 和 Ti_3SiC_2 -TiC 复合材料中 TiC 含量对相对密度、相发展、显微组织、硬度和摩擦磨损性能的影响。测验结果表明, 在相同的 SPS 工艺参数下, 随着 TiC 增强量的增加,

烧结复合材料的相对密度降低。当 TiC 含量较低 (10%) 时, TiC 在复合材料中的分布较为均匀, 但在含 20% 和 30% TiC 增强的复合材料中, TiC 相出现团聚现象。与 Ti_3SiC_2 相比, 所有 Ti_3SiC_2 -TiC 复合材料 (含 10%~30% TiC) 显示出更高的硬度和更好的耐磨性, 10% TiC 增强的复合材料在所研究的组分中表现出最佳的耐磨性。

刘文杨等^[55]采用铝粉、硅粉、 Ti_3SiC_2 粉为原料, 用冷压成形无压燃烧制备了 Ti_3SiC_2 增强铝硅基复合材料。结果表明, 随着 Si 粉的加入, 复合材料的摩擦系数和磨损率均出现了先降低后升高的趋势。当 Si 含量为 12.5% 时, 其摩擦系数达到了最低的水平。通过对不同 Si 添加量的 Ti_3SiC_2 /Al 复合材料磨损表面进行 SEM 分析可知, 其磨损机制主要为磨粒磨损、疲劳剥落、氧化磨损并存。

Zhang 等^[59]研究了不同 PbO 含量的 Ti_3SiC_2 /Pb 复合涂层体系 (TSC(0%PbO)、TSC-5P(5%PbO)、TSC-10P(10%PbO) 和 TSC-15P(15%PbO)) 的摩擦磨损性能, 这几种复合涂层体系的摩擦实验结果如图 8、图 9 所示。

可以清楚地看出, 在高温 (600、800 °C) 下, 随着 PbO 含量的增高, Ti_3SiC_2 /Pb 的摩擦系数减小。

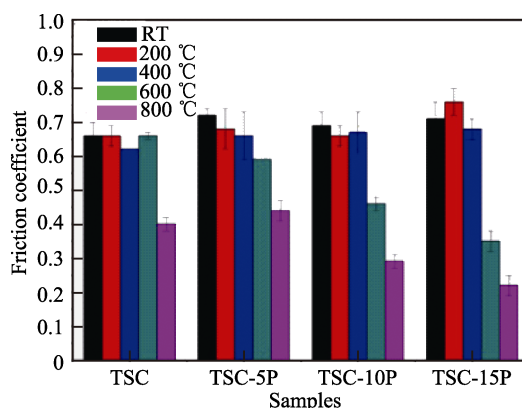


图 8 平均摩擦系数随 PbO 含量在不同温度下的变化^[59]
Fig.8 Variation in average friction coefficients as a function of the contents of PbO at different temperature^[59]

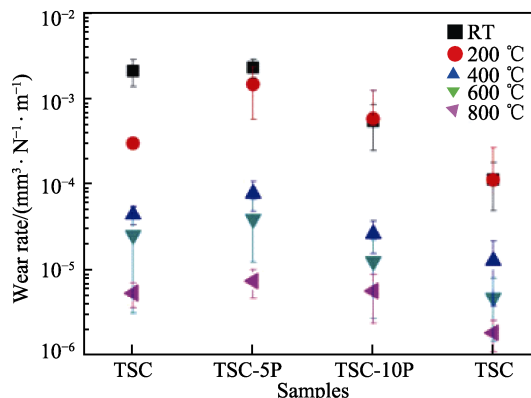


图 9 复合材料的磨损率与 PbO 含量的关系^[59]
Fig.9 Wear rates of the composites versus the contents of PbO^[59]

这可以解释为氧化产物 (PbO 或 Pb_3O_4) 的自润滑效应降低了 Pb 在滑动表面的摩擦系数, 这些摩擦氧化物同时也阻止了晶粒的析出, 降低了材料的磨损, 提高了复合材料的耐磨性。

综合以上的研究结果来看, 初始添加粉末含量对于复合材料的摩擦磨损有着举足轻重的作用: 引入添加组分的含量较低时, 由于晶粒的弥散强化作用提高了 Ti_3SiC_2 及其复合材料的摩擦磨损性能, 且在摩擦试验过程中, 摩擦表面各种摩擦氧化物的形成更能起到减摩耐磨效果; 而过多地引入添加组分, 容易导致物相出现团聚现象, 硬度降低, 减摩耐磨性能反而呈现出下降的趋势。

4.5 对偶材料

由于高温气冷反应堆 (HRTs) 处于高温、长期高辐照的恶劣环境下, 很少有材料能够满足这种工程要求。 Ti_3SiC_2 具有优异的抗高温氧化性能和抗辐照性能, 是能够应用到高温气冷反应堆 (HTRs) 轴承部件的潜在功能材料^[60]。反应堆轴承经常在低速、短距离、长时间下往复摩擦石墨球, 为了证实 Ti_3SiC_2 能够在这种条件下应用, Zhu 等人^[61]在模拟反应器轴承条件下, 测试了五种不同表面材料 (SiC 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、GCR15 轴承钢和 Ti_3SiC_2) 作为对磨副材料时 Ti_3SiC_2 的摩擦学性能。得到的五种试验情况下的摩擦系数、磨损率随时间变化曲线以及磨损轮廓图 (图 10、图 11、图 12)。

从图 10 可以得知, Ti_3SiC_2 所体现出来的摩擦系数与对磨材料有着密切的关系, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 摩擦副在磨合期 (250 s) 表现出最低的摩擦系数 (0.43), 而 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 、 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 和 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩擦副分别显示出 1.08、1.17 和 1.30 的高摩擦系数。

综合图 11、图 12, 当 Ti_3SiC_2 材料与自身同种材料配副时, 其磨损率最高, 达到 $1.87 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; 与 Al_2O_3 、 Si_3N_4 材料配副时, 其磨损率分别降低到了 1.41×10^{-3} 、 $1.02 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; 与 SiC 、碳钢对磨滑动时, 磨损率更低, 分别为 2.09×10^{-4} 、 $3.67 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。这样的磨损结果与图 12 的磨损轨迹相对应。这种现象可以解释为: 1) 当 Ti_3SiC_2 自配副时, 摩擦表面很少有氧化物产生, 导致了高的摩擦系数和高的磨损率。2) 与 Al_2O_3 配副时, 磨损面上有凹坑, 增加了滑动阻力, 所以摩擦系数较高, 而与 Si_3N_4 对磨时, 观察到的磨损表面相对光滑, 探测到的凹坑较少, 摩擦系数和磨损率就会减小。3) 配副材料是合金钢时, 表面产生的 Ti 、 Si 、 Fe 的氧化物以及在摩擦过程中由于剪切应力导致微裂纹的形成, 产生了相对适中的摩擦系数和磨损率。4) 与 SiC 配副时, 硬度高的 SiC 颗粒易使得垂直于基面的晶粒发生断裂, 并进一步滑移, 在磨合期过后, Ti_3SiC_2 材料基面平行于摩擦滑动方向, 且磨损表面氧化物含量

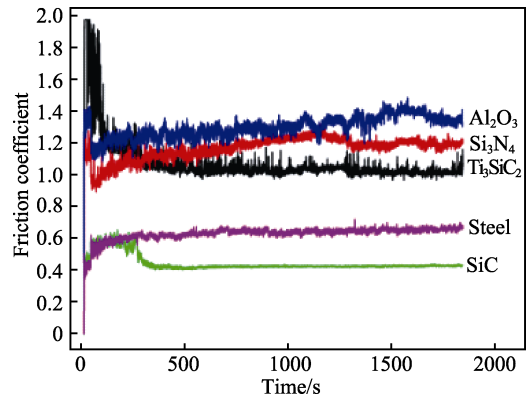


图 10 Ti_3SiC_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 和 GCR15 轴承钢的摩擦系数曲线^[61]

Fig.10 Friction coefficient curves of Ti_3SiC_2 , SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 , and GCR15-bearing-steel^[61]

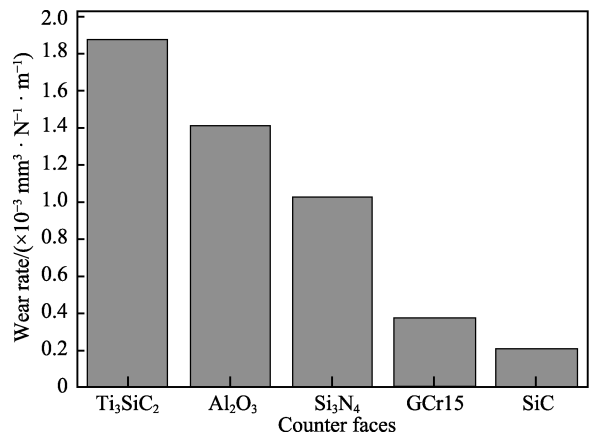


图 11 Ti_3SiC_2 在不同工作面上滑动的磨损率^[61]

Fig.11 Wear rates of Ti_3SiC_2 sliding on different counterfaces^[61]

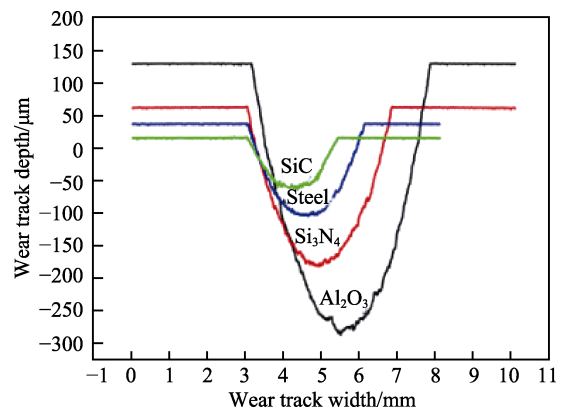


图 12 Ti_3SiC_2 在不同工作面上滑动时的磨损轨迹^[61]

Fig.12 Wear track profiles of Ti_3SiC_2 sliding on different counterfaces^[61]

最高, 生成的氧化膜可以防止摩擦副的直接接触, 因此导致了最低的摩擦系数和磨损率。

根据以上的分析发现, 对偶材料种类也是影响 Ti_3SiC_2 润滑摩擦学行为的重要因素之一, 不同的配副材料本身的硬度和接触表面粗糙度不同, 根据机械嵌合特点, 表面粗糙度的差异导致摩擦试验过程中, 磨损机理存在较大的差别, 从而导致不同的磨损结果。

4.6 润滑环境

Hibi 等^[62]为了评估 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料在不同的润滑环境下的摩擦磨损性能,分别在干燥环境、水、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)等不同润滑条件下,测试了其摩擦系数和磨损率,两者随滑动距离变化的曲线如图 13、图 14 所示。

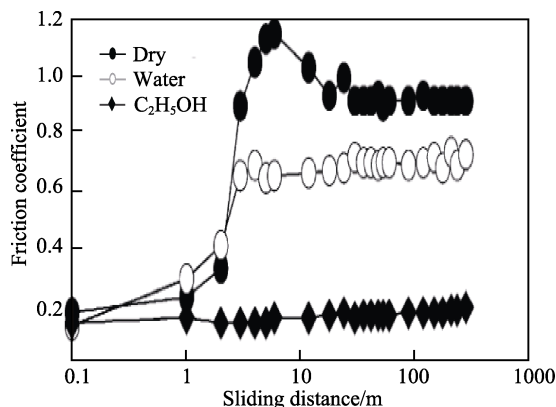


图 13 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料在干燥、水和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中的摩擦系数与滑动距离的函数关系^[62]

Fig.13 Friction coefficient of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ composite under dry condition, water, and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ as a function of sliding distance^[62]

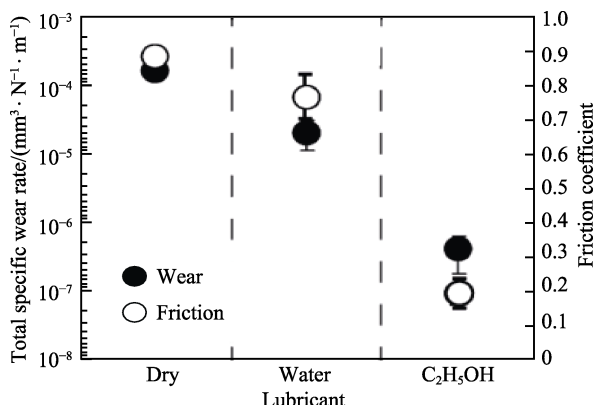


图 14 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料在干燥、水中和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中的摩擦系数稳态值和总比磨损率^[62]

Fig.14 Steady-state value of friction coefficient and total specific wear rate of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ composite under dry condition, in water, and in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[62]

由图可知,在干燥条件下,摩擦系数达到最大值,然后降至稳定值。在水中,摩擦系数在急剧增加后几乎保持不变。在整个滑动试验中, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的摩擦力很小,而从磨损率的曲线图上可以看到, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料在润滑条件下(即在流体中)的磨损率低于未润滑条件下的磨损率。 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料在水中的磨损量为干态磨损量的 $1/8$,而在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中磨损量更小,约为干燥条件下磨损量的 $1/410$ 。可以解释为:在干燥环境下发生了摩擦氧化,形成了 Ti 和 Si 的氧化物,这些氧化物形成和去除导致氧化磨损。氧化物优先磨损了复合材料中较软的基体,造成基体的

晶粒断裂,由此产生的基质磨屑也起到了磨粒磨损的作用。而在水的润滑下,削弱了造成基体晶粒断裂的破坏性磨损。因此,水环境中的摩擦磨损比干摩擦磨损小。相应地,在乙醇中所发生的晶粒断裂和氧化磨损就轻得多,其摩擦系数和磨损率相对更小。

另一方面, Ren 等^[63]也报道了 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 摩擦副在硫酸溶液中的摩擦学行为,并同时比较了在同样条件下的干滑动和蒸馏水中摩擦学行为,硫酸溶液通过消除 Ti_3SiC_2 颗粒的退相干作用,在 Ti_3SiC_2 上产生相对光滑的磨损表面,浓度越大,其相应的减摩效果也越显著。

总的看来,虽然不同研究者测得的 Ti_3SiC_2 及其复合材料在不同环境下的摩擦磨损性能可能存在着具体数值上的差异,然而所表现出来的摩擦学性能规律基本保持一致。在常见干燥或潮湿环境下, Ti_3SiC_2 相的磨损机理主要是机械磨损(晶粒断裂和磨粒磨损等),体现出来的摩擦系数和磨损率相对较高;而在特殊环境下(乙醇或硫酸)的摩擦系数和磨损率却呈现明显下降的趋势,晶粒断裂和表面氧化程度减轻很多,表现出优异的摩擦学性能。

5 结语与展望

综上,本文归纳了 Ti_3SiC_2 材料在不同温度、滑动速度、载荷、添加组分含量、对偶材料、润滑环境条件下的摩擦学行为。在温度、速度、载荷较低的情况下,主要表现为晶粒断裂、磨粒磨损等特征,而在温度、速度、载荷较高的情况下,摩擦界面容易形成具有润滑功能的氧化膜,这些氧化膜对于材料起着至关重要的保护作用,有利于降低材料的摩擦系数,但这导致相应接触面的摩擦化学磨损严重,其磨损率却升高。三元层状材料 Ti_3SiC_2 在摩擦学领域取得一定的研究成果,然而根据目前的发展状况, Ti_3SiC_2 陶瓷材料仍然存在着一些急需解决的问题:

1) Ti_3SiC_2 的层状特性以及其较低的硬度使得其耐磨性相对于其他材料较弱,如何进一步提高该类型材料的耐磨性能是现阶段研究的重点。

2) 多数研究者关注在 Ti_3SiC_2 中添加单元增强相的研究,而在添加二元或多元相增强 Ti_3SiC_2 复合材料性能研究方面的工作相对较少,所以研究 Ti_3SiC_2 与其他多种润滑相的协同作用,从而使得该材料在更宽温域范围以及其他各种严峻工况条件下,具有更优异的摩擦学性能,有着重要的工程意义。

3) 目前 Ti_3SiC_2 及其复合材料涂层主要是以传统涂层制备方法为主,具有很大的局限性,采用多种工艺结合(如机械合金化+热压反应烧结等)以及新型涂层制备技术(例如激光熔覆、激光合金化、等离子喷涂)制备 Ti_3SiC_2 及其复合材料,也是重要的发展方向。

参考文献:

- [1] SONG X, CUI H, HAN Y, et al. $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}, \text{N})$ solid solution reinforcing TiAl based composites: Evolution of a core-shell structure, interfaces, and mechanical properties[J]. ACS applied materials & interfaces[J]. 2018, 10(19): 8b02023.
- [2] NG W, GNANAKUMAR E, ROTHENBERG G. Ti_3AlC_2 max-phase as an efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of n-butane[J]. Angewandte chemie, 2018, 57(6): 1485-1490.
- [3] NELSON M, AGNE M T, ANASORI B, et al. Synthesis and characterization of the mechanical properties of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Mg}$ and $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Mg}$ alloy composites[J]. Materials science & engineering A, 2017, 705: S0921509317310857.
- [4] 梁宝岩, 张旺玺, 王艳芝, 等. 微波诱发自蔓延高温反应合成 Ti_2SnC 材料[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2016, 21(5): 685-689.
LIANG Bao-yan, ZHANG Wang-xi, WANG Yan-zhi, et al. Fabrication of Ti_2SnC materials by microwave induced self-propagation high temperature synthesis[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2016, 21(5): 685-689.
- [5] LI Y, ZHAO G, QIAN Y, et al. Deposition of phase-pure Cr_2AlC coating by DC magnetron sputtering and post annealing using Cr-Al-C targets with controlled elemental composition but different phase compositions[J]. Journal of materials science & technology, 2018(3): S1005030217300403.
- [6] GORSHKOV V A, MILOSERDOV P A, SACHKOVA N V, et al. SHS metallurgy of Cr_2AlC max phase-based cast materials[J]. 2018, 59(5): 570-575.
- [7] JEITSCHKO W, NOWOTNY H. Die kristallstruktur von Ti_3SiC_2 —ein neuer komplexcarbidgebiet[J]. Monatshefte für chemie-chemical monthly, 1967, 98(2): 329-337.
- [8] GHOSH N C, HARIMKAR S P. Microstructure and wear behavior of spark plasma sintered Ti_3SiC_2 and $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiC}$ composites[J]. Ceramics international, 2013, 39(4): 4597-4607.
- [9] EL S M A, DEORSOLA F A, RASHAD R M. Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties of sintered Ti_3SiC_2 powders[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2013, 41: 48-53.
- [10] ZHOU Y C, SUN Z M. Electronic structure and bonding properties in layered ternary carbide Ti_3SiC_2 [J]. Journal of physics-condensed matter, 2000, 28(12): L457.
- [11] KISI E H, CROSSLEY J A A, MYHRA S, et al. Structure and crystal chemistry of Ti_3SiC_2 [J]. Journal of the physics and chemistry of solids, 1998, 59(9): 1437-1443.
- [12] ZHANG Z F, SUN Z M, HASHIMOTO H, et al. Application of pulse discharge sintering(PDS) technique to rapid synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/Si/C powders[J]. Journal of the European ceramic society, 2002, 22(16): 2957-2961.
- [13] RILEY D, KISI E, WU E, et al. Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3SiC_2 from $3\text{Ti}+\text{SiC}+\text{C}$ reactants[J]. Journal of materials science letters, 2003, 22(15): 1101-1104.
- [14] ZHANG Z F, SUN Z M, HASHIMOTO H. Rapid synthesis of ternary carbide Ti_3SiC_2 through pulse-discharge sintering technique from Ti/Si/TiC powders[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2002, 33(11): 3321-3328.
- [15] ZHANG Z F, SUN Z M, HASHIMOTO H, et al. A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 through pulse discharge sintering Ti/SiC/TiC powder[J]. Scripta materialia, 2001, 45(12): 1461-1467.
- [16] PICKERING E, LACKEY W J, CRAIN S. CVD of Ti_3SiC_2 [J]. Chemical vapor deposition, 2000, 6: 289-295.
- [17] JACQUES S, DIMURRO H, BERTHET M, et al. Pulsed reactive chemical vapor deposition in the C-Ti-Si system from H/TiCl/SiCl[J]. Thin solid films, 2005, 478(1/2): 13-20.
- [18] LIN T C, HON M H. Synthesis and microstructure of the Ti_3SiC_2 in SiC matrix grown by chemical vapor deposition[J]. Ceramics international, 2008, 34(3): 631-638.
- [19] 莫川. Ti_3SiC_2 MAX 相薄膜制备初步研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2015.
MO Chuan. A preliminary study on preparation of Ti_3SiC_2 MAX phase thin film[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2015.
- [20] EKLUND P, PALMQUIST J P, WILHELMSSON O, et al. Comment on "pulsed laser deposition and properties of $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phase formulated Ti_3SiC_2 thin films"[J]. Tribology letters, 2004, 17(4): 977-978.
- [21] LANGE C, BARSOUM M W, SCHAAF P. Towards the synthesis of max-phase functional coatings by pulsed laser deposition[J]. Applied surface science, 2007, 254(4): 1232-1235.
- [22] RILEY D P, KISI E H, PHELAN D. SHS of Ti_3SiC_2 : Ignition temperature depression by mechanical activation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(6): 1051-1058.
- [23] 李建伟, 曹钦存, 刘卫红. 自蔓延高温合成层状 Ti_3SiC_2 陶瓷的相形成过程[J]. 洛阳理工学院学报(自然科学版), 2008(1): 20-22.
LI Jian-wei, CAO Qin-cun, LIU Wei-hong. Phase formation process of Ti_3SiC_2 ceramics in self-propagating high-temperature synthesis[J]. Journal of Luoyang Institute of Science and Technology (Social science edition), 2008(1): 20-22.
- [24] SHU R, JIANG X, LIU W, et al. Synergetic effect of nano-carbon and HBN on microstructure and mechanical properties of Cu/ Ti_3SiC_2 /C nanocomposites[J]. Materials science and engineering: A, 2019, 755: 128-137.
- [25] 王志钢, 朱德贵. $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复相陶瓷的抗氧化性研究[J]. 硅酸盐通报, 2006(4): 6-10.
WANG Zhi-gang, ZHU De-gui. Oxidation behavior of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ multiphase ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2006(4): 6-10.

- [26] 贾换, 尹洪峰, 袁蝴蝶. SiC 对热压制备 SiC/Ti₃SiC₂ 复合材料的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2017, 40(4): 96-100.
JIA Huan, YIN Hong-feng, YUAN Hu-die. Effect of SiC on SiC/Ti₃SiC₂ composites prepared by hot pressing[J]. Ordnance material science and engineering, 2017, 40(4): 96-100.
- [27] 顾巍, 杨建, 丘泰, 等. 原位合成 (TiB₂+TiC)/Ti₃SiC₂ 复相材料及其性能研究[J]. 无机材料学报, 2010, 25(10): 1081-1086.
GU Wei, YANG Jian, QIU Tai, et al. In-situ synthesis and mechanical properties of (TiB₂+TiC)/Ti₃SiC₂ composites[J]. Journal of inorganic materials, 2010, 25(10): 1081-1086.
- [28] ISLAK B Y, AYAS E. Evaluation of properties of spark plasma sintered Ti₃SiC₂ and Ti₃SiC₂/SiC composites[J]. Ceramics international, 2019, 45(9): 12297-12306.
- [29] TURKI F, ABDERRAZAK H, SCHOENSTEIN F, et al. SPS parameters influence on Ti₃SiC₂ formation from Si/TiC: Mechanical properties of the bulk materials[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 708: 123-133.
- [30] 杨钢宜, 李国栋, 熊翔, 等. 温度对 CVD 制备 Ti-Si-C 涂层中 Ti₃SiC₂ 形成规律的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(5): 797-804.
YANG Gang-yi, LI Guo-dong, XIONG Xiang, et al. Effect of temperature on formation law of Ti₃SiC₂ in CVD prepared Ti-Si-C codeposited coating[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2014, 19(5): 797-804.
- [31] 相炳坤, 朱其豹, 王信智, 等. 一种减少化学气相沉积过程中杂质沉积的装置及方法: 中国, CN102787305A[P]. 2012-11-21.
XIANG Bing-kun, ZHU Qi-bao, WANG Xin-zhi, et al. A device and method for reducing impurity deposition in chemical vapor deposition: China, CN102787305A[P]. 2012-11-21.
- [32] EMMERLICH J, GASSNER G, EKLUND P, et al. Micro and macroscale tribological behavior of epitaxial Ti₃SiC₂ thin films[J]. Wear, 2008, 264(11/12): 914-919.
- [33] 弥谦, 杭凌侠, 郭忠达, 等. 磁约束磁控溅射方法及利用该方法制备的磁控溅射装置: 中国, CN101348897[P]. 2009-01-21.
MI Qian, HANG Ling-xia, GUO Zhong-da, et al. Magnetic confinement magnetron sputtering method and magnetron sputtering device prepared by the method: China, CN101348897[P]. 2009-01-21.
- [34] 何金江, 万小勇, 周辰, 等. 半导体用高利用率长寿命溅射靶材的研制[J]. 半导体技术, 2014, 39(1): 71-77.
HE Jin-jiang, WAN Xiao-yong, ZHOU Chen, et al. Research and preparation of high utilization ratio and long-life sputtering target used in semiconductor[J]. Semiconductor technology, 2014, 39(1): 71-77.
- [35] HU J J, BULTMAN J E, PATTON S, et al. Pulsed laser deposition and properties of M_{n+1}AX_n phase formulated Ti₃SiC₂ thin films[J]. Tribology letters, 2004, 16(1/2): 113-122.
- [36] 王卫, 李承祥, 盛六四, 等. 脉冲激光沉积有机薄膜[J]. 材料导报, 2007(1): 46-52.
WANG Wei, LI Cheng-xiang, SHENG Liu-si, et al. Pulsed laser deposition of organic thin films[J]. Materials reports, 2007(1): 46-52.
- [37] LIS J, PAMPUCH R, RUDNIK T, et al. Reaction sintering phenomena of self-propagating high-temperature synthesis-derived ceramic powders in the Ti-Si-C system[J]. Solid state Ionics, 1997, 101-103(11): 59-64.
- [38] 方双全, 乔英杰, 姜鹏. 自蔓延高温合成 TiB₂/Al₂O₃ 复合材料的力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2007(S1): 98-101.
FANG Shuang-quan, QIAO Ying-jie, JIANG Peng, et al. Properties of TiB₂/Al₂O₃ composites synthesized by SHS method[J]. Rare metal materials and engineering, 2007(S1): 98-101.
- [39] 吕振林, 张超, 谢辉, 等. 自蔓延高温合成 Ti₃AlC₂ 材料及其摩擦磨损性能[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36(3): 14-17.
LV Zhen lin, ZHANG Chao, XIE Hui, et al. Fabricating of Ti₃AlC₂ by self-propagating high-temperature synthesis and its friction and wear behavior[J]. Ordnance material science and engineering, 2013, 36(3): 14-17.
- [40] ELRAGHY T, BLAU P, BARSOUM M W. Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti₃SiC₂[J]. Wear, 2000, 238(2): 125-130.
- [41] JIANG X, LIU W, LI Y, et al. Microstructures and mechanical properties of Cu/Ti₃SiC₂/C/graphene nanocomposites prepared by vacuum hot-pressing sintering and hot isostatic pressing[J]. Composites part B: Engineering, 2018, 141: 203-213.
- [42] 韩丹. 镁铝尖晶石透明陶瓷的制备与性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
HAN Dan. Preparation and properties of magnesia-alumina spinel transparent ceramics[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [43] 陈金学, 尹洪峰, 帅航, 等. 添加 Al₂O₃ 对 Ti₃SiC₂ 复合材料性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(4): 997-1004.
CHEN Jin-xue, YIN Hong-feng, SHUAI Hang, et al. Effect of Al₂O₃ addition on properties of Ti₃SiC₂ composites[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(4): 997-1004.
- [44] WDOWIK U D, TWARDOWSKA A, MEDALA-WASIK M. Lattice dynamics of binary and ternary phases in Ti-Si-C system: A combined Raman spectroscopy and density functional theory study[J]. Materials chemistry & physics, 2015, 168: 58-65.
- [45] 贾换, 尹洪峰, 袁蝴蝶, 等. 原料体系对热压烧结制备 Ti₃SiC₂ 材料的影响[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(2): 34-38.
JIA Huan, YIN Hong-feng, YUAN Hu-die, et al. Effect of raw material system on preparation of Ti₃SiC₂ material by hot pressing sintering[J]. China ceramics, 2019, 55(2): 34-38.

- [46] GAO N F, LI J T, ZHANG D, et al. Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(13): 2365-2370.
- [47] TURKI F, ABDERRAZAK H, SCHOENSTEIN F, et al. Physico-chemical and mechanical properties of Ti_3SiC_2 -based materials elaborated from SiC/Ti by reactive spark plasma sintering[J]. Journal of advanced ceramics, 2019, 8(1): 47-61.
- [48] 李慧, 任书芳, 商剑, 等. $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Inconel 718}$ 摩擦副的高温摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2013, 33(2): 129-134.
- [49] LI Hui, REN Shu-fang, SHANG Jian, et al. Tribological properties of Ti_3SiC_2 -inconel 718 couple at elevated temperature[J]. Tribology, 2013, 33(2): 129-134.
- [50] HUANG Z, ZHAI H, GUAN M, et al. Oxide-film-dependent tribological behaviors of Ti_3SiC_2 [J]. Wear, 2007, 262(9/10): 1079-1085.
- [51] 肖琪琳, 周峰, 吴珊. 无压熔渗制备 TiC/ Ti_3SiC_2 复合材料高速载流摩擦磨损性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(10): 238-246.
- [52] XIAO Qi-dan, ZHOU Feng, WU Shan. Current-carrying friction and wear characteristics of TiC/ Ti_3SiC_2 composites under high speed by infiltration sintering[J]. Acta materiae compositae sinica, 2018, 35(10): 238-246.
- [53] SARKAR D, BASU B, CHO S J, et al. Tribological properties of Ti_3SiC_2 [J]. Journal of the American ceramic society, 2005, 88(11): 3245-3248.
- [54] ZOU W, LI F, ZHANG H, et al. Microstructure and mechanical properties of in-situ hot pressed(TiB_2 + SiC)/ Ti_3SiC_2 composites with tunable TiB_2 content[J]. Advances in applied ceramics, 2016, 115(5): 282-287.
- [55] ZHANG J, WANG L, JIANG W, et al. Effect of TiC content on the microstructure and properties of Ti_3SiC_2 -TiC composites in situ fabricated by spark plasma sintering[J]. Materials science and engineering: A, 2008, 487(1/2): 137-143.
- [56] CAI Y, YIN X, YIN H. Effects of SiC amount on phase compositions and properties of Ti_3SiC_2 -based composites[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(1): 14-22.
- [57] 刘文扬, 张建波, 邬善江, 等. Si 对 Ti_3SiC_2 /Al 复合材料的摩擦性能影响[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(5): 89-94.
- [58] LIU Wen-yang, ZHANG Jian-bo, WU Shan-jiang, et al. Effect of Si on friction properties of Ti_3SiC_2 /Al composites[J]. Nonferrous metals science and engineering, 2017, 8(5): 89-94.
- [59] 李智敏, 张茂林, 闫养希, 等. Al 掺杂对 Ti_3SiC_2 陶瓷制备和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(2): 468-472.
- [60] LI Zhi-min, ZHANG Mao-lin, YAN Yang-xi, et al. Influence of Al doping on preparation and properties of Ti_3SiC_2 ceramics[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(2): 468-472.
- [61] 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.
- [62] CHEN Pan-jun, YIN Hong-feng, PAN Li-qing, et al. Properties of Ti_3SiC_2 / MgAl_2O_4 composites by hot pressing[J]. Ordnance materials science and engineering, 2011, 34(5): 53-56.
- [63] 陈金学, 尹洪峰, 田养利, 等. 引入 MgAl_2O_4 对 Ti_3SiC_2 基复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(4): 1053-1060.
- [64] CHEN Jin-xue, YIN Hong-feng, TIAN Yang-li, et al. Effect of addition of MgAl_2O_4 on properties of Ti_3SiC_2 matrix composites[J]. Acta materiae compositae sinica, 2015, 32(4): 1053-1060.
- [65] ZHANG R, FENG K, MENG J, et al. Tribological behavior of Ti_3SiC_2 and $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Pb}$ composites sliding against Ni-based alloys at elevated temperatures[J]. Ceramics international, 2016, 42(6): 7107-7117.
- [66] HOFFMAN E N, VINSON D W, SINDELAR R L, et al. Max phase carbides and nitrides: Properties for future nuclear power plant in-core applications and neutron transmutation analysis[J]. Nuclear engineering and design, 2012, 244: 17-24.
- [67] ZHU Y, ZHOU A, JI Y, et al. Tribological properties of Ti_3SiC_2 coupled with different counterfaces[J]. Ceramics international, 2015, 41(5): 6950-6955.
- [68] HIBI Y, MIYAKE K, MURAKAMI T, et al. Tribological behavior of SiC-reinforced Ti_3SiC_2 -based composites under dry condition and under lubricated condition with water and ethanol[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(9): 2983-2985.
- [69] REN S, MENG J, WANG J, et al. Tribocorrosion behavior of Ti_3SiC_2 in the dilute and concentrated sulfuric acid solutions[J]. Wear, 2010, 269(1/2): 50-59.