

文章编号: CN31-1363(2000)03-0541-05

热压烧结 TiB_2 陶瓷的显微结构和力学性能研究

罗学涛¹, 谢小林¹, 袁润章²

(1. 南昌航空工业学院材料科学与工程系, 南昌 330034; 2. 武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为烧结助剂, 通过热压制备了 TiB_2 陶瓷, 研究了烧结温度、烧结时间和晶化处理对材料的显微结构和力学性能的影响. 实验结果表明, 随着烧结温度的升高, 烧结体失重增加, 其抗弯强度和断裂韧性降低; 烧结时间延长, 其显微结构的均匀性降低, 对力学性能不利. 晶粒直径对 TiB_2 陶瓷的力学性能有重要影响. 晶化处理能够导致晶界析出 YAG 相, 从而提高 TiB_2 陶瓷的高温抗弯强度.

关键词: TiB_2 陶瓷; 显微结构; 力学性能; 晶化处理

中图分类号: TB 301 **文献标识码:** A

1 引言

TiB_2 具有高熔点、高硬度、高导电性和高耐腐蚀性等优异性能, 是超高温结构和防弹装甲用的最佳候选材料之一. 提高和改善 TiB_2 陶瓷的力学性能, 使其具有实际应用价值是研究者们重点研究的课题. Zhang 等^[1] 使用 Ni 粉作为烧结助剂, 通过反应热压烧结 (RHP) 制备 TiB_2/SiC 复合材料, 结果表明, 当 Ni 含量为 2wt% 时, 其断裂韧性和维氏硬度最高, 但抗弯强度达到最低值, 且由于 Ni 的存在影响到材料的高温性能. Kamiya 等^[2,3] 在基体中加入 SiC 晶须制备的 $\text{TiB}_2/\text{SiC}_w$ 复合材料, 其断裂韧性和抗弯强度显著提高, 达到了 $867 \pm 77 \text{ MPa}$ 和 $5.8 \pm 0.12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. 断口分析表明, 基体中的 SiC 晶须在低温时断裂、而在高温时拔出. 但 SiC 晶须存在分散工艺复杂等问题, 且过量晶须易造成团聚现象, 使材料力学性能降低. 近年来, 研究者们利用烧结助剂改善 TiB_2 陶瓷的烧结性能并控制晶粒生长^[4~6], 取得了显著的效果. Chen 等^[4] 以 Y_2O_3 为烧结助剂, 通过液相烧结获得致密的 $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷, 其抗弯强度和断裂韧性分别达到 888 MPa 和 $8.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. 由此可见, 利用烧结助剂通过液相烧结是改善其力学性能的有效途径之一.

本研究选择 Y_2O_3 和 Al_2O_3 作为烧结助剂制备 TiB_2 陶瓷, 并研究烧结温度、烧结时间及晶化处理工艺对材料显微结构和力学性能的影响.

2 实验

实验所用 TiB_2 粉用自蔓延碳热还原法制备, 纯度 $>96\%$, 平均粒度约为 $1 \mu\text{m}$. Y_2O_3 粉为上海跃龙化学公司制造, 纯度为 99.95% , 粒度为 $0.5 \mu\text{m}$; Al_2O_3 粉用 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 在

收稿日期: 1999-05-21, 收到修改稿日期: 1999-07-01

基金项目: 航空自选基金资助项目 (EC98140830)

作者简介: 罗学涛, 男, 1964 年生, 博士, 教授

1100°C 分解制得, 纯度为 99%, 粒度为 1 μm 左右. Y_2O_3 和 Al_2O_3 的加入量为 8wt%, 其比例按 YAG 的理论成分配制, 即摩尔比为 3:5. 将 TiB_2 粉与烧结助剂按一定比例称量, 装入塑料球磨罐中, 用刚玉球作为磨球, 乙醇作为球磨介质球磨 48h. 将混合浆料干燥和过筛, 并将均匀的混合料装入涂有 BN 的石墨模具中, 置于热压炉中进行热压烧结, 其烧结温度为 1550~1850°C, 保温时间为 0.5~2h, 轴向压力为 30MPa. 氢气保护, 压力为 0.1MPa.

将烧结体切割、磨削加工成 3mm \times 4mm \times 36mm 的条形试样和 5mm \times 2.5mm \times 26mm 的单边切口梁 (SENB) 试样 (切口深度为 2.5mm, 宽度 <0.2mm), 用三点弯曲法分别进行抗弯强度和断裂韧性的测定, 跨距分别为 30mm 和 20mm, 加载速率分别为 0.5mm/min 和 0.05mm/min, 每个样品至少测试 5 根试条用于结果分析. 试样的密度用排水法测定, 用 XRD 确定物相的组成, 用 SEM 观察试样断口形貌, 并结合图象分析仪分析统计 TiB_2 陶瓷的晶粒直径.

晶化处理在真空炉中进行, 根据晶界玻璃相液相形成温度和 YAG 相析出温度范围^[7], 选择 1350°C、2h 作为晶化处理工艺. 将处理后的试样进行性能测试和显微结构观察.

3 实验结果和讨论

3.1 烧结工艺对显微结构和力学性能的影响

SEM 观察结果表明, 大多数 TiB_2 晶粒呈颗粒状, 还有不规则的多边形及片状形态存在, 因此可以近似认为 TiB_2 晶粒呈等轴状生长. 但烧结工艺不同, TiB_2 晶粒尺寸明显不同. 图 1 为不同烧结条件下 TiB_2 陶瓷晶粒的 SEM 照片. 图 1(a) 中, 晶粒细小、且比较均匀; 随烧结温度的升高, TiB_2 晶粒尺寸相对较大, 如图 1(b); 图 1(c) 与图 1(a) 相比, 虽然其试样具有相同的烧结温度, 但图 1(c) 中由于其烧结时间的延长出现部分晶粒的异常长大而形成不均匀的显微结构.

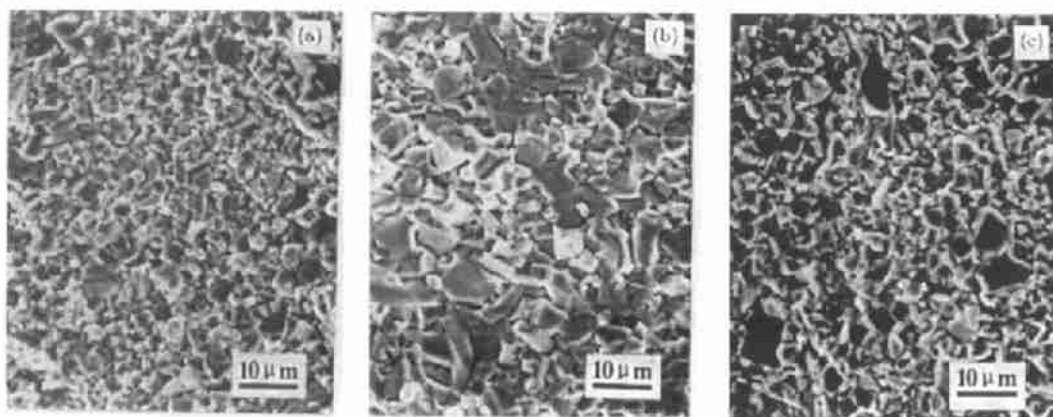


图 1 不同烧结条件下 TiB_2 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of TiB_2 ceramics at different sintering conditions

(a) 1600°C, 1h; (b) 1800°C, 1h; (c) 1600°C, 2h

图 2 为烧结温度对抗弯强度和断裂韧性的影响, 烧结时间为 1h. 从图中看出, 随着烧结温度的升高, TiB_2 陶瓷的抗弯强度在 1600°C 时达到最高值, 温度的进一步升高则呈下降趋势; 断裂韧性值在一定范围内随着温度的升高而上升, 在 1600°C 以前上升较快, 达到一定值后趋于稳定.

随着烧结温度的升高, 坯体失重增加, 结果如图 3 所示 (烧结时间为 1h). 从图中可以看出, 烧结温度越高, 失重率越大. 实验观察表明, 反应产物从石墨模具缝隙中流出. 用 XRD 对流出物质进行物相鉴定, 发现其衍射峰主要由 B 组成, 另外还存在 TiC 衍射峰. 对烧结体表面进行 XRD 分析, 发现大量的 TiC 存在. 因此在烧结过程中发生如下还原反应: $\text{TiB}_2 + \text{C} = \text{TiC} + 2\text{B} + \text{Q}$. 此反应为强放热反应, 放出的热量迅速将反应产物 B 熔化, 在压力作用下, B 被挤出模具缝隙, 并携带部分 TiC 颗粒. C 主要来自石墨模具本身和保温材料. 烧结过程中的粘模现象就是由于 TiB₂ 分解所致.

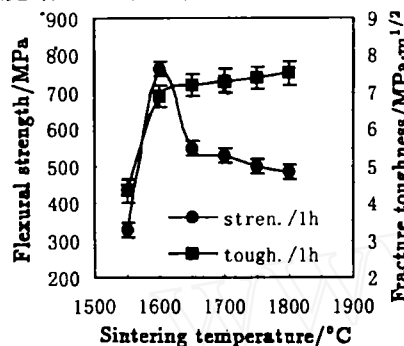


图 2 烧结温度与抗弯强度和断裂韧性的关系曲线

Fig. 2 Plots of σ_b and K_{IC} vs sintering temperature

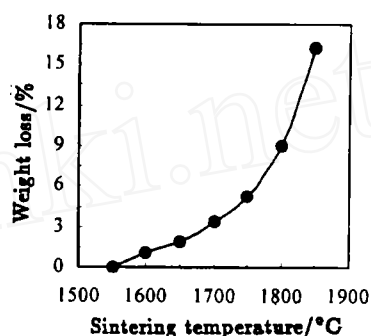


图 3 失重率与烧结温度的关系曲线

Fig. 3 Weight loss as a function of sintering temperature

对 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 烧结助剂, 当温度上升到 1350°C 左右, 开始出现大量的液相 [7], 试样开始收缩, 烧结过程实验也证实了这一点. 温度越高, Ti、B 原子在液相中的扩散速度越快, TiB₂ 晶粒的生长速度越快, 所形成的晶粒尺寸越大. 图 2 中低于 1600°C 时, 随温度升高抗弯强度和断裂韧性迅速上升. 这主要是由在此温度范围内, 液相收缩和原子扩散使烧结体致密度迅速上升的缘故. 随着烧结时间的延长, TiB₂ 晶粒也逐渐长大, 部分较大晶粒吞并小晶粒出现异常长大, 使显微结构不均匀, 从而使强度降低. 陶瓷材料的力学性能与晶粒的尺寸密切相关. 研究表明, 抗弯强度值与晶粒直径呈反比 [8]. 在致密烧结体中晶粒越细, 单位体积中的晶粒数目也就越多, 每个晶粒上承受的压力越小, 故其强度值越高. 当温度 >1600°C (尤其是 >1800°C) 时抗弯强度随烧结温度升高而降低, 是因为晶粒尺寸随烧结温度的上升而增加, 更主要是烧结体的失重随温度升高而增大, 密度降低, 从而其力学性能大幅度降低.

图 4 为不同烧结温度下烧结时间对抗弯强度和断裂韧性的影响. 结果表明, 在 1800°C 温度以下, 抗弯强度随着烧结时间的延长呈下降趋势 (曲线 b), 在 1600°C 温度下, 其强度 1h 达到最高值 (曲线 a). 烧结温度越高, 抗弯强度随时间的延长降低幅度越大; 断裂韧性随着烧结时间的延长呈上升趋势 (曲线 c 和 d), 但变化不大.

图 5 为 TiB₂ 晶粒直径与抗弯强度和断裂韧性的关系. 从图中可看出, 随着平均晶粒直径的增加, 其抗弯强度呈下降趋势. 当平均晶粒直径 0.5 μm 时, 其抗弯强度为 760 MPa, 而平均晶粒直径为 5 μm 时, 抗弯强度则下降到 380 MPa. 晶粒直径对 K_{IC} 也有显著影响. 断裂韧性随 TiB₂ 的晶粒直径增加而上升, 当平均直径为 1.5 μm 时其 K_{IC} 达到最高值, 并趋于稳定. 研究表明, 晶粒尺寸对提高陶瓷的断裂阻力 (即 R-曲线行为) 有重要贡献 [9]. 在一

定范围内, 随晶粒直径增加, 其断裂阻力上升, 其断裂韧性值也上升. 在本实验中, Y_2O_3 和 Al_2O_3 形成晶界玻璃相与 TiB_2 基体之间的热膨胀差导致产生大量微裂纹, 这些微裂纹对外界能量具有吸收作用^[10], 从而使 K_{IC} 值上升. 随烧结时间的延长, TiB_2 晶粒直径增加, 但少数异常大的晶粒易引起应力集中, 使 K_{IC} 值降低. 因此, 晶粒直径的进一步增加 ($>1.5\mu m$) 并不能使 K_{IC} 值继续上升 (图 5 中断裂韧性曲线).

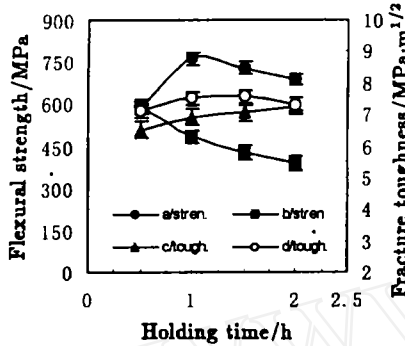


图 4 烧结时间对抗弯强度和断裂韧性的关系曲线

Fig. 4 Plots of σ_b and K_{IC} vs holding time

3.2 晶化处理对 TiB_2 陶瓷力学性能的影响

在本实验条件下, 烧结体的相对密度均达到 97% 以上. XRD 分析结果表明, 未经晶化处理的试样中只有 TiB_2 晶相的衍射峰存在, 说明所加入的 Y_2O_3 和 Al_2O_3 全部形成液相, 冷却后以玻璃相残留于晶界. $Y_2O_3-Al_2O_3$ 烧结助剂在晶界处形成玻璃相将使 TiB_2 陶瓷的高温强度降低. 大量研究表明, 进行晶化处理使晶界析晶可提高陶瓷高温强度^[10]. 将晶化处理后的试样进行 XRD 分析, 结果表明, 经 $1350^\circ C$ 、2h 处理后, 从晶界玻璃相中析出大量的 YAG 相. 表 1 为 TiB_2 陶瓷试样在晶化处理前后的性能变化, 试样烧结工艺条件为 $1600^\circ C$ 、1h, 助剂含量为 8wt%. 从表中可以看出, 热处理后其抗弯强度和断裂韧性变化不大, 但其 $1350^\circ C$ 的强度却几乎不降低. 由于晶界析出的晶相 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (即 YAG 相) 具有较高的熔点 ($1960^\circ C$), 能够阻止晶界的滑动, 对提高高温性能有利.

表 1 TiB_2 陶瓷试样在晶化处理前后的性能变化
Table 1 Variations of mechanical properties of TiB_2 ceramics after crystallization annealing

Mechanical property	Before annealing	After annealing	Variation/%
Strength at RT/MPa	760	751	-1
Toughness at RT/ $MPa \cdot m^{1/2}$	6.91	6.77	-2
Strength at $1350^\circ C$ /MPa	410	675	+34.8

RT stands for room temperature; “-” and “+” indicate decreasing and increasing, respectively.

4 结论

1. 利用 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 烧结助剂通过热压烧结制备 TiB_2 陶瓷, 在最佳的工艺条件下, 其

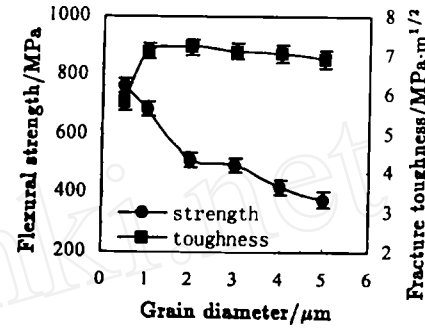


图 5 TiB_2 晶粒直径与抗弯强度和断裂韧性的关系

Fig. 5 Plots of σ_b and K_{IC} vs diameter of TiB_2 grains

抗弯强度达到 760MPa, 断裂韧性为 6.5~7.5MPa·m^{1/2}.

2. 烧结温度和烧结时间是影响显微结构和力学性能的关键因素. 随着烧结温度升高, 烧结体失重增加, 其抗弯强度和断裂韧性下降; 在一定时间范围内, 随着烧结时间延长, 显微结构均匀性降低, 抗弯强度降低, 但断裂韧性变化不大; 晶粒直径对 TiB₂ 陶瓷的力学性能有重要影响.

3. 晶化处理能够导致晶界析出 YAG 相, 从而提高 TiB₂ 的高温抗弯强度.

参考文献:

- [1] Zhang G J, Jin Z Z, Yue X M. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32** (8): 2093-2097.
- [2] Kamiya A, Nakano K. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1993, **101**: 611-614.
- [3] 邓建新, 艾兴. 材料研究学报, 1996, **10** (3): 319-323.
- [4] Chen Z M, Tan S H, Jiang D L. *5th Int. Symp. Ceram. Mater. Compon Engines*. Edited by Yan D S, Fu X R, World Scientific: Singapore, 1994(Pub.1995):268-271.
- [5] Cho K S, Kim Y W, Choi H J, et al. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31** (23): 6223-6229.
- [6] 潘振苏, 江东亮, 黄玉珍等. 见: 无机非金属材料的强化与增韧论文集. 上海硅酸盐研究所, 1991. 63-70
- [7] Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F. *Phase Diagrams for Ceramists*. The Am.Ceram.Soc.Inc., 1969 supplement.Fig.2586.
- [8] Heinrich J, Backer E, Bohmer M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **71** (1): C-23-C-28
- [9] Becher P F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (2): 255-269.
- [10] 郭景坤 (GUO Jun-Kun). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (2): 193-202.
- [11] Lumby R J, Butler E. In: *Ed. Progress in Nitrogen Ceramics*. Riley F L, boston: Martinus Nijhoff Publishers, boston, 1983. 687

Microstructure and Mechanical Properties of Hot-pressed TiB₂ Ceramics

LUO Xue-Tao¹, XIE Xiao-Lin¹, YUAN Run-Zhang²

(1. Dept. of Materials Science, Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract TiB₂ ceramics with Y₂O₃-Al₂O₃ as sintering aids were fabricated by hot-pressing. The effects of sintering temperature, holding time, and crystallization annealing on microstructure and mechanical properties were investigated. The experimental results show that the flexural strength and fracture toughness of TiB₂ ceramics decrease and the weight loss increases with sintering temperature rising up; with holding time prolonged, the uniformity of microstructure decreases and this is disadvantageous to the mechanical properties. The grain diameter has a significant influence on the mechanical properties of TiB₂ ceramics. The crystallization annealing can result in YAG phase from grain boundaries and enhance the flexural strength at high temperature of TiB₂ ceramics.

Key words TiB₂ ceramics; microstructure; mechanical properties; crystallization annealing