

## SPS 烧结制备 $\text{TiB}_2/\text{TiC}$ 复合材料

马志强<sup>1</sup>, 纪引虎<sup>2</sup>, 王连军<sup>1</sup>

(1. 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 中航工业 西安飞行自动控制研究所, 西安 716005)

**摘 要:** 采用金属钛粉和碳化硼为初始粉料, 利用 SPS 放电等离子烧结技术制备了致密的纳米结构  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  复合材料. 并借助 XRD、SEM 考察了复合材料的相组成和显微结构, 利用压痕法和小样品力学性能测试方法(MSP)测定了室温显微硬度、断裂韧性和 MSP 强度. 研究结果表明: 利用一步法直接升温至 1550℃ 并保温 6 min 制备的复合材料, 其晶粒尺寸大于 1  $\mu\text{m}$ , MSP 强度为 833 MPa. 而采用两步法升温至 1550℃, 然后迅速降低保温温度至 1450℃, 并保温 6 min 条件下使金属钛粉和碳化硼同步完成反应、烧结、致密化, 生成晶粒细小的  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  复合材料, 晶粒尺寸大约为 200 nm, 并且所制备的复合材料力学性能更好, MSP 强度达到 1095 MPa.

**关 键 词:** 原位反应烧结; 复合材料; MSP 强度; 两步法烧结

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Fabrication of $\text{TiB}_2/\text{TiC}$ Composites by Spark Plasma Sintering

MA Zhi-Qiang<sup>1</sup>, JI Ying-Hu<sup>2</sup>, WANG Lian-Jun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. AVIC, Xi'an Flight Automatic Control Research Institute, Xi'an 716005, China)

**Abstract:**  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  composites were *in situ* fabricated through spark plasma sintering (SPS) technique using Ti and  $\text{B}_4\text{C}$  powders as starting materials. The phase constituent of the samples was analyzed by X-ray diffraction techniques and microstructures were observed by scanning electron microscope. The Vickers hardness, fracture toughness and MSP strength at room temperature was measured by indentation method and Modified Small Punch (MSP) test. The results showed that the  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  composite fabricated by one-step sintering (sintering at 1550℃ for 6 min) has an average grain size greater than 1  $\mu\text{m}$  with MSP strength of 844 MPa. While the  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  composite with an average grain size of about 200 nm could be fabricated by two-step sintering (at higher sintering temperature of 1550℃ and lower holding temperature of 1450℃) and its MSP strength reached as high as 1095 MPa.

**Key words:** *in situ* reactive sintering; composite; MSP Strength; two-step sintering

二硼化钛具有低密度、高熔点、硬度高、化学稳定性优良、耐高温、耐磨等优点. 通常用来制造精加工刀具、挤压模、喷砂嘴、密封元件等<sup>[1-4]</sup>. 由于 TiC 具有高熔点、高硬度以及高导电性等基本特

性, 通常作为增强相来提高基体材料的强度和韧性.  $\text{TiC}$  与  $\text{TiB}_2$  的热膨胀系数非常相近 ( $\text{TiC}$ :  $7.60 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ;  $\text{TiB}_2$ :  $8.28 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ), 并且高温化学相容, 所以  $\text{TiC}$  是  $\text{TiB}_2$  比较理想的增强相. 与单相陶

收稿日期: 2011-10-27; 收到修改稿日期: 2011-12-12

基金项目: 上海市重点学科建设项目(B603); 惯性技术航空科技重点实验室航空科学基金(201108M2001); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0323); 上海市曙光计划(11SG34); 中央高校基本科研业务专项基金 Shanghai Leading Academic Discipline Project (B603); Aeronautical Science Foundation of Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Inertia (201108M2001); Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-10-0323); “Shu Guang” project supported by Shanghai Municipal Education Commission and Shanghai Education Development Foundation (11SG34); The Fundamental Research Funds for the Central Universities

作者简介: 马志强(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: mazhiqiang0501@126.com

通讯作者: 王连军, 教授. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn

瓷材料相比,  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  复合材料的总体性能有较大的提高, 可以用来制作各种耐高温部件及功能部件, 如高温坩埚、核反应堆的保护材料、航天推进系统和热防护材料等<sup>[5]</sup>.

目前  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  复合材料一般是采用 Ti 与  $\text{B}_4\text{C}$  原位反应烧结得到. 原位反应烧结可以获得显微结构均匀的复合材料<sup>[6]</sup>, 并且晶界上没有玻璃相, 可以大大提高材料的高温强度. 但是反应烧结多数属于放热反应, 反应过程中伴随着放出大量的热, 容易导致生成相晶粒加速长大<sup>[3, 7-10]</sup>, 使得复合材料的强度下降, 极大限制了材料的工程化应用. 如何实现反应烧结过程中的可控, 从而获得精细结构的陶瓷复合材料具有重要的意义.

放电等离子烧结(简称 SPS)是一种采用脉冲电流通过石墨模具进行烧结的新型烧结技术, 具有烧结速度快、烧结时间短、烧结温度低等特点, 已经被广泛应用于陶瓷材料、生物材料、金属材料的烧结制备. SPS 在烧结过程中, 脉冲电流通过石墨模具发热进行烧结(如果烧结导电材料也可以进行自发热), 而炉腔由于通入冷却水, 使得炉腔内温度远低于模具温度<sup>[11]</sup>, 这与传统热压烧结完全不同. 正是因为 SPS 烧结的独特性, 可以通过调控脉冲电流对烧结温度进行灵活控制, 例如 SPS 可以实现迅速降温, 这是传统热压技术无法实现的.

本工作以商用微米级金属钛粉和碳化硼粉体为原料, 利用 SPS 可以迅速降低温度的特点, 两步原位反应烧结制备了  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  纳米结构复合材料, 并考察了烧结样品的相组成、显微结构、室温维氏硬度和断裂韧性、MSP 强度等.

1 实验

1.1 实验方法

本实验采用 $\phi 48\text{ }\mu\text{m}$  金属钛粉, 纯度 99%, 粒径小于  $48\text{ }\mu\text{m}$ , 商用 W3.5 碳化硼粉, 纯度 94%, 粒径  $5\text{ }\mu\text{m}$  左右. 在粉体球磨混合前先按摩尔比( $\text{Ti}/\text{B}_4\text{C}$ ) 3 : 1 配料, 然后进行球磨湿混 12 h, 混合粉体干燥后, 装入石墨模具( $\phi 10\text{ mm}$ )中, 将模具放入 SPS 系统中加压至 50 MPa 进行烧结, 真空度保持在 8 Pa 以内. 首先加 200 A 脉冲电流除去样品中吸附的少量气体, 然后通过调整脉冲电流控制升温速率为  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ , 升温至目标温度, 然后迅速降温到预定温度保温(或者直接保温, 具体实验方案如表 1 所示). 烧结结束后关闭 SPS 系统, 自然冷却, 得到  $\phi 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$  烧结样品, 然后对烧结样品表面进

表 1 SPS 原位反应烧结方案

Table 1 SPS *in situ* reactive sintering plan

Sample	$T_1/^\circ\text{C}$	Holding time at $T_1/\text{min}$	$T_2/^\circ\text{C}$	Holding time at $T_2/\text{min}$
1	1350	6	—	—
2	1400	6	—	—
3	1450	6	—	—
4	1500	6	—	—
5	1550	6	—	—
6	1550	0	1350	6
7	1550	0	1400	6
8	1550	0	1450	6
9	1550	0	1500	6

行研磨, 并采用金刚石膏抛光.

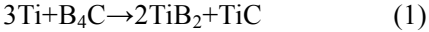
1.2 表征与性能测试

烧结样品经过研磨抛光后采用粉晶 X 光衍射仪(XRD)检测试样的相组成; 采用阿基米德法测定密度; 采用扫描电子显微镜(SEM)观察样品断口晶粒形貌; 采用压痕法测定样品的室温维氏硬度及断裂韧性; 采用 MSP 方法测定其 MSP 强度<sup>[12-13]</sup>, 其中 MSP 试样尺寸为 $\phi 10\text{ mm}\times(0.6\pm 0.2)\text{ mm}$ .

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 是采用 SPS 在  $1350^\circ\text{C}$ , 加压 50 MPa, 直接保温 6 min 反应烧结后制得样品的 XRD 图谱. 从图 1 中可以看到, 经过 SPS 反应烧结制备的样品中只有  $\text{TiC}$  和  $\text{TiB}_2$  相, 没有其他相(没有 Ti、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{TiB}$  等杂相), 这表明在  $1350^\circ\text{C}$  和保温 6 min 的条件下, 金属钛粉与碳化硼粉能够按照反应式(1)完全反应, 生成  $\text{TiB}_2$  和  $\text{TiC}$  材料.



2.2 烧结性能

图 2 为不同烧结方案下样品密度随烧结温度的

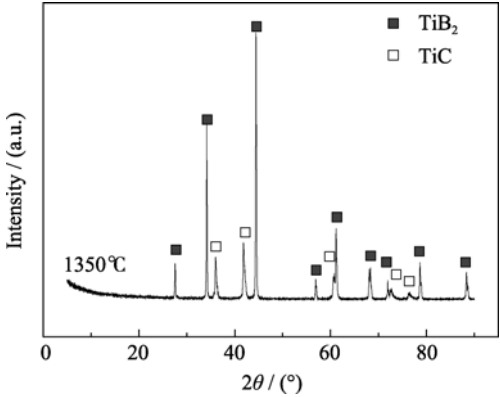
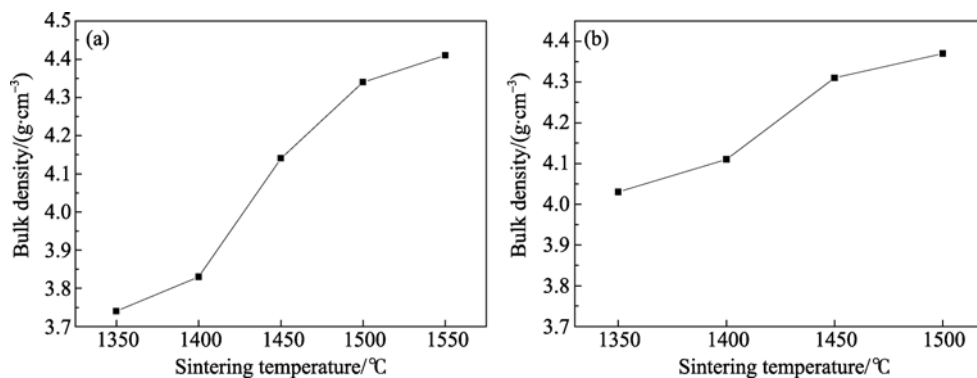


图 1 1 号样品( $1350^\circ\text{C}$  保温 6 min)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of sample 1 sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 6 min

图2 不同温度烧结所得  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  复合材料的密度Fig. 2 Bulk density of the  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  composites sintered at different temperatures  
(a) One-step sintering; (b) Two-step sintering

变化情况, 其中图 2(a)是采用升温至目标温度直接保温的一步烧结实验方案, 图 2(b)是采用升温至目标温度, 然后迅速降温至预定保温温度的两步烧结实验方案. 由于  $\text{B}_4\text{C}$  纯度在 94%左右, 无法得到复合材料的精确理论密度, 所以本文采用实测密度进行讨论. 从图 2(a)中可以看出, 随着烧结温度升高, 材料的致密度显著提高, 此后继续提高烧结温度, 样品的致密化变缓. 由图 2(b)可以看出, 采用两步原位反应烧结升温至 1550°C 并迅速降至 1450°C 保温同样可以获得较为致密的  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  复合材料. 相对于一步原位反应烧结, 两步法在第二阶段采用低温保温, 可以抑制晶粒生长, 这有利于制备出具有精细显微结构的  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  复合材料.

### 2.3 显微结构特征

图 3 是通过 SPS 原位反应烧结, 不同烧结方案烧结所得致密  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  复合材料 5 号样品与 8 号样品的断口 SEM 照片. 从图 3 中可以看出, 采用两种烧结方案所制备的样品晶粒发育完全, 等轴状  $\text{TiC}$  晶粒清晰可见, 界面干净, 气孔很少, 这进一步证明所制备的  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  复合材料致密度很高. 从图 3(a)中可以发现, 5 号样品中多数晶粒尺寸大于 1  $\mu\text{m}$ , 而利用 SPS 迅速降低保温的 8 号样品(如图 b), 晶粒

尺寸大约为 200 nm. 图 3(c)中的 9 号样品由于降温幅度比较小, 其晶粒尺寸大约为 1  $\mu\text{m}$ . 从图 2 与图 3 可以看出, 8 号样品通过适当降低保温温度, 在较低的温度进行烧结, 显著抑制了晶粒的生长, 并保证了样品的致密性, 获得了具有精细显微结构的复合材料.

### 2.4 室温硬度和断裂韧性

所制备样品的室温维氏硬度和断裂韧性采用压痕法测定, 维氏硬度及断裂韧性测试结果如表 2 所示. 由表 2 可见, 通过两种方法所制备的  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  复合材料硬度和断裂韧性变化不大, 即不同烧结方案对其硬度与断裂韧性影响并不大, 分别约为 18.3 GPa 和 4.9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . 对比两种实验方案, 发现相对于 5 号, 采用两步法反应烧结制备的 8 号和 9 号, 其密度几乎差不多(略有降低), 考虑到测试误差, 断裂韧性和硬度可以认为没有变化. 这两种烧结方法所制备的复合材料, 其密度相差不大, 尽管显微结构不同, 但是对硬度与断裂韧性的影响并不明显, 通常晶粒尺寸对材料的强度影响更大.

### 2.5 MSP 强度

MSP 试验法是一种采用小样品测试陶瓷等脆性材料的力学性能评价方法. 该方法采用圆形

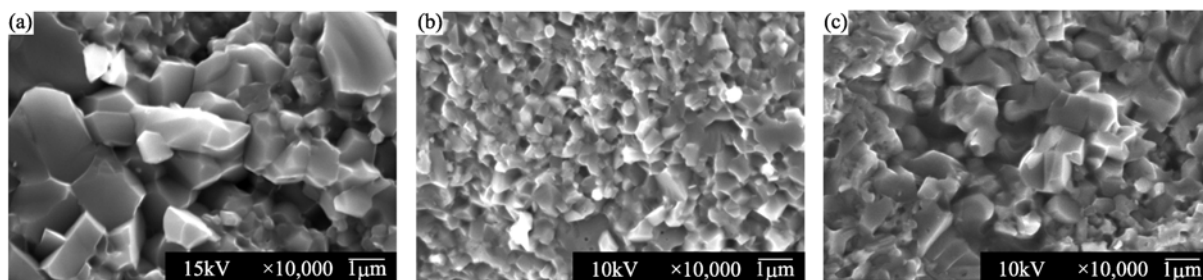
图3 不同烧结方案制备  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  复合材料断面的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of fracture surface of  $\text{TiB}_2/\text{TiC}$  sintered by different mechanisms  
(a) Sample 5; (b) Sample 8; (c) Sample 9

表 2 不同烧结温度下所得 TiB<sub>2</sub>/TiC 复合材料的硬度及断裂韧性

Sample	Vickers hardness/GPa	Fracture toughness/(MPa·m <sup>1/2</sup> )
5	18.33±0.20	4.93±0.12
8	18.38±0.21	4.94±0.20
9	18.35±0.14	4.93±0.17

( $\phi 10\text{ mm} \times (0.3 \sim 0.8)\text{ mm}$ ) 或者方形片状小样品 ( $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times (0.3 \sim 0.8)\text{ mm}$ ), 样品制备简单、测试简便, 而且具有样品固定方便等突出优势, 因此在室温材料评价中得到广泛应用. MSP 强度可由公式(1)得到<sup>[12]</sup>,

$$\sigma_{\max} = \frac{3P_{\max}}{2\pi t^2} \cdot \left[ 1 - \frac{1-\nu^2}{4} \cdot \frac{b^2}{a^2} + (1+\nu) \ln \frac{a}{b} \right] \quad (1)$$

其中  $2a$  为下模承载孔的直径,  $2b$  为圆柱形压头的直径,  $t$  为试样的厚度,  $P$  为负载,  $\nu$  为样品材料的泊松比.

图 4 为两种不同烧结方案制备样品的 MSP 强度随着烧结温度的变化情况. 气孔率和晶粒尺寸是影响材料强度的两个主要因素. 采用一步反应烧结制备 TiB<sub>2</sub>/TiC 复合材料, 随着烧结温度的升高, 致密度逐渐增加, 气孔率降低, 样品 MSP 强度逐渐增大, 其中 5 号样品的 MSP 强度最大, 达到了 833 MPa. 采用两步法反应烧结制备样品的密度变化趋势与一步法相同, 也是随着保温温度的升高, 气孔率降低, 密度逐渐增加. 由图 2(b) 可知烧结温度升到 1450℃ 以上密度变化变缓, 并且随着烧结温度的升高, 晶粒生长速度急剧加快, 所以 8 号样品具有最大的 MSP 强度, 高达 1095 MPa, 而 9 号样品由于晶粒尺寸的增大, MSP 强度下降. 由此可见采用两步法反

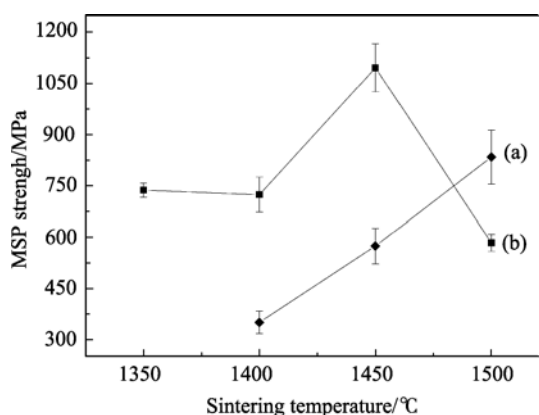


图 4 不同温度烧结所得 TiB<sub>2</sub>/TiC 复合材料的 MSP 强度  
Fig. 4 MSP strength of the TiB<sub>2</sub>/TiC composites sintered at different temperatures  
(a) One-step sintering; (b) Two-step sintering

应烧结, 并选择合适的低温烧结温度制备的样品具有高的致密度, 晶粒尺寸更加细小, MSP 强度更高.

### 3 结论

以金属钛粉和 5  $\mu\text{m}$  的商用碳化硼为初始原料, 采用两步 SPS 原位反应烧结方法, 成功制备了显微结构精细的 TiB<sub>2</sub>/TiC 纳米复合材料, 其晶粒大约为 200 nm 左右. 制备的 TiB<sub>2</sub>/TiC 复合材料的显微硬度为 18.3 GPa, 室温断裂韧性为 4.9 MPa·m<sup>1/2</sup>, MSP 强度为 1095 MPa. 这表明在 SPS 烧结过程中, 通过有效控制, 适当降低保温温度有利于抑制晶粒生长, 在保证致密度的基础上, 可以获得晶粒细小、强度更高的复合材料.

### 参考文献:

- [1] 王业亮, 傅正义, 王 皓, 等. TiB<sub>2</sub>-TiC 复相陶瓷的结构与性能研究. 复合材料学报, 2003, **20**(1): 22–26.
- [2] 朱春城, 张幸红, 徐 强, 等. 自蔓延高温合成法制备 TiB<sub>2</sub>/TiC 复合陶瓷. 材料工程, 2002(2): 13–15.
- [3] Bhaumik S K, Divakar C, Singh A K, *et al.* Synthesis and sintering of TiB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub>-TiC composite under high pressure. *Materials Science and Engineering A*, 2000, **279**(1/2): 275–281.
- [4] Locci A M, Orru R, Cao G. Simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC-TiB<sub>2</sub> composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(3): 848–855.
- [5] 潘传增, 张 龙, 赵忠民, 等. 超重力下燃烧合成 TiB<sub>2</sub>-TiC 共晶复合陶瓷. 复合材料学报, 2010, **27**(1): 109–117.
- [6] Klinger L, Gotman I, Horvitz D. *In situ* processing of TiB<sub>2</sub>/TiC ceramic composites by thermal explosion under pressure: experimental study and modeling. *Materials Science and Engineering A*, 2001, **302**(1): 92–99.
- [7] Locci A M, Orru R, Cao G, *et al.* Effect of ball milling on simultaneous spark plasma synthesis and densification of TiC-TiB<sub>2</sub> composites. *Materials Science and Engineering A*, 2006, **434**(1/2): 23–29.
- [8] Wen G, Li S B, Zhang B S, *et al.* Reaction synthesis of TiB<sub>2</sub>-TiC composites with enhanced toughness. *Acta Materialia*, 2001, **49**(8): 1463–1470.
- [9] Zhang Xinghong, Zhu Chuncheng, Qu Wei, *et al.* Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiC/TiB<sub>2</sub> ceramic-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 2002, **62**(15): 2037–2041.
- [10] Musa C, Locci A M, Licheri R, *et al.* Spark plasma sintering of self-propagating high-temperature synthesized TiC<sub>0.7</sub>/TiB<sub>2</sub> powders and detailed characterization of dense product. *Ceramics International*, 2009, **35**(7): 2587–2599.
- [11] Omori M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science and Engineering A*, 2000, **287**(2): 183–188.
- [12] XIONG Zhi, PENG Qing-Song, BAI Guang-Zhao, *et al.* Modified small punch tests to evaluate ultimate strength of PLZT ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20**(6): 1379–1384.
- [13] JIANG Wan, WANG Gang, WU Li-Bin, *et al.* High temperature strength of Mo/PSZ composites as evaluated by MSP test (I). *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(4): 827–832.