

原位合成 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷的微观组织与性能研究

孙培秋, 朱德贵, 蒋小松, 孙红亮, 夏兆辉

(西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

摘 要: 利用热压烧结方法原位合成了 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷。通过光学显微镜(OM)、X 射线衍射分析仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对材料物相组成和微观结构进行表征。研究了热压条件下烧结温度对材料物相组成、结构及力学性能的影响。结果表明: 烧结温度在 $1700\sim 1950^\circ\text{C}$ 范围内, 随着温度的升高, 材料的致密度、抗弯强度和断裂韧性都有显著改善。烧结温度为 1900°C 可得到完全致密的原位合成 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷, 材料的晶粒发育比较完善, 条状 TiB_2 和块状 $\text{TiC}_{0.8}$ 晶粒清晰可见。复合材料的维氏硬度、断裂韧性和弯曲强度分别达到 23.6 GPa , $(7.0\pm 1.0)\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 470.9 MPa 。当温度达到 1950°C 时, 由于增强相 TiB_2 晶粒长大, 材料的强度降低。 TiB_2 、 $\text{TiC}_{0.8}$ 与 SiC 颗粒协同, 通过裂纹偏转、晶粒拔出、晶粒细化等机制对复合材料起到颗粒增强增韧的作用。

关 键 词: 原位合成; 热压; 复相陶瓷; $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Research on Microstructures and Properties of *in-situ* Synthesis of $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ Multiphase Ceramics

SUN Pei-Qiu, ZHU De-Gui, JIANG Xiao-Song, SUN Hong-Liang, XIA Zhao-Hui

(Key Laboratory of Advanced Technology of Materials, Ministry of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ multiphase ceramics were prepared by *in-situ* hot-pressing sintering. The phase composition and microstructures of the materials were characterized by optical microscope, X-ray diffraction technology and scanning electron microscope. The effects of sintering temperature on the phases, microstructures and mechanical properties of the ceramics were investigated. The results show that with the increase of sintering temperature, density, bending strength and fracture toughness of the ceramics are increasing significantly in the temperature from 1700°C to 1950°C . Fully densified *in-situ* $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ multiphase ceramics with well-developed and optimized microstructure are obtained after sintered at 1900°C , in which the uniform distribution of lath-shape TiB_2 and bulk $\text{TiC}_{0.8}$ grains is obvious. The present study shows that Vickers hardness, fracture toughness and flexural strength of the $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ multiphase ceramics sintered at 1900°C are 23.6 GPa , $(7.0\pm 1.0)\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and 470.9 MPa , respectively. When sintering temperature was up to 1950°C , TiB_2 and $\text{TiC}_{0.8}$ grains grew up, and therefore the bending strength of multiphase ceramics was reduced. TiB_2 , $\text{TiC}_{0.8}$ and SiC particles were incorporated to improve the particulate strength and toughness of composite material by the synergistic action of the mechanisms such as crack deflection, grain's pull-out and fine-grain toughening.

Key words: *in-situ* synthesis; hot-pressing; multiphase ceramics; $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$

收稿日期: 2012-05-03; 收到修改稿日期: 2012-06-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金(SWJTU09ZT22)

Fundamental Research Funds for the Central Universities (SWJTU09ZT22)

作者简介: 孙培秋(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: cheers20080808@126.com

通讯作者: 朱德贵, 副教授. E-mail: dgzhu@home.swjtu.edu.cn

致密 SiC 陶瓷是一种高性能结构陶瓷, 具有超硬、高耐磨、耐腐蚀、抗热震和抗氧化等优点, 但其断裂韧性较低($3\sim 4\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)^[1-3], 限制了其在结构材料方面的广泛应用。TiB₂ 和 TiC 均是共价性较强的化合物, 具有高熔点、高硬度、高导热、高耐磨性、高温稳定性、低热膨胀性能和高导电性等优点, 适用于高温和腐蚀性环境使用^[4-6]。尤其在特殊电极、切削刀具、耐磨零部件、航天推进系统和热保护材料等方面有广泛的应用前景^[6-8]。常温下, 单相 TiB₂ 陶瓷的断裂韧性和抗弯强度均高于单相的 TiC 和 SiC 陶瓷^[9], 但其高温抗氧化能力不及 SiC 和 TiC 陶瓷。另外高温下(>800℃), TiC 晶粒有较强的塑性变形能力, 其断裂韧性高于单相的 TiB₂ 陶瓷^[10-11]。SiC 的耐磨性和硬度则高于 TiC 和 TiB₂。由此可见, 为了克服三种单相陶瓷的缺点并获得具有优良的耐高温强度、较强的抗氧化能力和较高的断裂韧性的材料^[12], 可以通过多相复合的方式, 获得性能优良的材料, 例如在 TiC 中加入 50vol% SiC, 经过放电等离子烧结后, 断裂韧性达到 $5.6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[5]。此外, 除了添加 TiC 相, TiB₂ 也经常作为增强相来增韧 SiC 陶瓷。

原位合成法具有工艺简单、成本低、组织均匀、材料成分纯净等优点, 是一种很有前景的复相陶瓷制备技术。原位合成 TiB₂ 增强增韧 SiC 是改善 SiC 性能的有效方法之一, 并取得有效进展^[13-14]。王伟等^[15]采用微米级 TiO₂ 粉末为钛源, 在烧结温度定为 2100℃, 当 $\varphi(\text{TiB}_2)=15\%$ 时, 经 2100℃ 烧结的 TiB₂/SiC 复合材料断裂韧性达到 $6.3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。进一步采用二元或多元增强相补强基体材料, 多种补强增韧机制协同作用, 可获得显著的补强增韧效果^[16]。Mestarl 等^[1]直接用超细 SiC, TiC 与 TiB₂ 粉末进行复合, 在 2100℃ 的高温下通过热压工艺获得 TiB₂-TiC-SiC 陶瓷复合材料, 其中 TiB₂-55vol%(mol)TiC-25vol%(mol)SiC 陶瓷复合材料的断裂韧性为 $6.0\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 在 1200℃ 时抗弯强度大于 480 MPa。朱德贵等^[12]以硅、氢化钛与碳化硼粉末为原料, 采用热等静压原位合成工艺, 制备 TiB₂-TiC-SiC 陶瓷复合材料, 其相对密度为 92.67%, 断裂韧性达到 $7.3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。而孙红亮等^[17]采用 TiH₂、B₄C 与 SiC 为原料, 运用热等静压原位合成工艺, 制备 TiB₂-12.5mol%TiC_{0.6}-41.67mol%SiC 的断裂韧性为 $4.1\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。现有研究表明采用热等静压技术制备的复合材料的综合力学性能仍不理想^[12,17]。本工作采用 SiC 粉、TiH₂ 粉与 B₄C 粉为原料, 运用热压原位合成工艺, 制备出 TiB₂-TiC_{0.8}-SiC

复相陶瓷材料, 以求获得完全致密的复相陶瓷材料, 重点研究复相陶瓷的致密化烧结工艺以及工艺和显微组织的关系, 探讨材料的显微组织结构与力学性能的相互关系。

1 实验

1.1 实验方法

实验所用原料为 TiH₂(平均粒径小于 40 μm, 纯度大于 99%)、B₄C(平均粒径约为 15 μm, 纯度大于 93%)和 SiC(平均粒径 60 nm, 纯度 99%, β-SiC), 按摩尔比 13:4:10, 球磨湿混 1 h; -50℃ 冷冻干燥 24 h 获得原料粉末; 然后进行热压烧结, 试验压力为 8 t, 模具直径为 φ60 mm, 制备出 TiB₂-TiC_{0.8}-SiC 复相陶瓷材料。

1.2 表征与性能测试

试样的实际密度采用排水法测量; 在 Zeiss Axio Imager A Im 型材料光学显微镜上进行样品的光学显微组织分析; 材料的硬度和断裂韧性采用维氏硬度和压痕法确定, 载荷为 4.9 N, 保压 15 s。采用 WDW3100 型微机控制电子式万能试验机测其三点弯曲强度, 样品(已经过磨制, 消除线切割痕迹)尺寸 35 mm×3.5 mm×5 mm。跨距为 30 mm, 加载速率为 0.05 mm/min 载荷量程 2000 N。采用 χ' Pert Pro-MP DX-Ray 衍射仪测定试样的相组成。采用 Quanta200ESEM 环境扫描电镜及 JSM-7001F 场发射型扫描电镜对样品的微观组织形貌、断口形貌、晶粒大小及界面结合情况进行观察。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

不同温度烧结获得 TiB₂-TiC_{0.8}-SiC 复相陶瓷的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知, 不同烧结温度下获得的 TiB₂-TiC_{0.8}-SiC 复相陶瓷的主要产物是 TiB₂、TiC_{0.8} 和 SiC。其总的反应式如下:

$13\text{TiH}_2 + 4\text{B}_4\text{C} + 10\text{SiC} \rightarrow 8\text{TiB}_2 + 5\text{TiC}_{0.8} + 13\text{H}_2\uparrow + 10\text{SiC}$ (1)

由图 1 可知, 原材料为 SiC 粉、TiH₂ 粉与 B₄C 粉, 生成相 TiB₂、TiC_{0.8}、SiC 的含量并不随烧结温度的升高而显著变化。在热压样品中有少量的 Ti₃B₄ 存在, 随着烧结温度的升高, 其衍射峰强度逐渐减弱, 至烧结温度为 1950℃ 时 Ti₃B₄ 相没有完全消失。这说明原位合成反应基本符合反应式(1), 但在合成温度范围内 Ti₃B₄ 是一种稳定存在相, 这与蒋军^[18]、Brodikin^[19]和孙红亮^[20]等的研究结果相同, 即在一

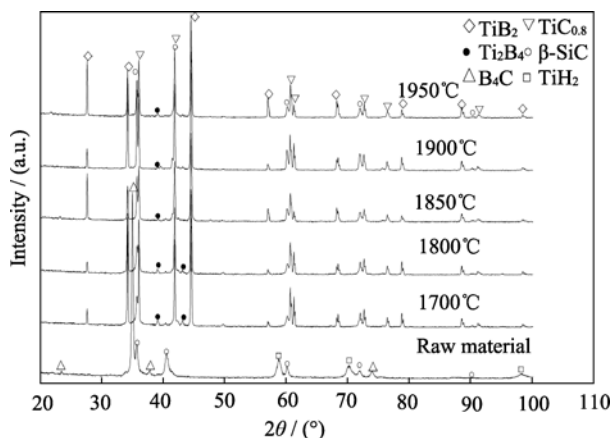
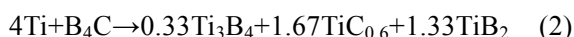


图1 不同温度烧结获得的 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ multiphase ceramics sintered at different temperatures

定温度范围内, Ti_3B_4 不会随着反应的结束而消失, 而会稳定存在于生成物中。

根据 Ti-B 二元相图^[21], 温度低于 2200°C 时 Ti_3B_4 相稳定存在。Brodikin 等^[19]研究结果显示, 三元 Ti-B-C 系统在 1600°C 或更低的温度范围内, Ti_3B_4 是一种平衡相。Barsoum 等^[10]研究结果表明, Ti 与 B_4C 高温反应为:



在较低温度(1600°C)下 Ti_3B_4 是一种稳定存在相。而 Ti 和 B_4C 粉末在 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 极易发生热爆。在升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 热压烧结温度为 1800°C 时, 反应(2)的绝热温度为 4020°C ^[22], 这就意味着能把 Ti_3B_4 转化为 TiB_2 或者液体, (2)式将按照(3)式进行反应:



所以, 在由 Ti 与 B_4C 热压反应烧结形成 TiB_2 和 TiC 的陶瓷样品中, 检测不到 Ti_3B_4 的存在。

而在本研究中, 少量 Ti_3B_4 的存在是由于 SiC 颗粒(体积比为 40.48%)的隔离与稀释作用造成的。虽然加热速度达到 $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$, 仍然可以避免热爆的发生。

通常, Ti 在室温下会吸附大量的空气, 其表面易氧化生成 TiO_x 。烧结过程中, 氧化钛易与 B_4C 发生化学反应, 放出气体而阻碍致密化的进行^[18]。相反, 高温真空条件下 TiH_2 易分解为活性 Ti 和 H_2 , 因此在高温条件下可以用 TiH_2 来替代 Ti , 有利于获得纯净并具有优良性能的材料。 TiC_x 是一种非化学计量化合物, 在任何温度下, 当 x 在 $0.6\sim 1.0$ 范围, TiC_x 结构中的空位呈无序状态, 蒋等^[18]研究表明当 $x=0.6$ 时, $\text{TiC}_{0.6}$ 是稳定相。

2.2 显微组织分析

图 2 为在不同温度下热压烧结的

$\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷的显微组织形貌。可以观察到主要有三种相: 黑色相、灰白色块状相和灰色条状相, 其中灰色条状相和灰白色块状相相伴生长。结合 XRD 分析结果以及不同晶型晶体的生长特性判断, 黑色相应是 SiC 、灰白色块状相应是 $\text{TiC}_{0.8}$ 、灰色条状相应是 TiB_2 。在图 2(a、b)中由于热压温度低, 组织疏松、不均匀, 添加的 SiC 陶瓷相与原位反应形成的 TiB_2 和 $\text{TiC}_{0.8}$ 相产生聚集现象, 孔洞较多。随着热压反应温度升高, 组织均匀性增强, 孔隙率降低, 1900°C 以上, 样品已基本致密, 而且各相颗粒细小(图 2(c))。热压温度高于 1900°C , 样品中 TiB_2 相的颗粒发生长大(图 2(d))。

图 3 所示不同烧结温度制备的 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷抛光试样的 SEM 背散射形貌和 EDS 谱。图 3(a)~(c)给出的形貌特征与光学显微组织基本一致, 样品中主要存在三种不同形貌的相, 即黑色相、灰白色块状相和灰色条状相。从 EDS 结果可以看出, 黑色相由碳和硅组成(图 3(a)), 为 SiC ; 灰白色块状相的主要组成元素是 Ti 和 C (图 3(b)), 为 $\text{TiC}_{0.8}$; 灰色条状相的主要组成元素是 Ti 和 B (图 3(c)), 为 TiB_2 。

$1700\sim 1800^\circ\text{C}$ 下热压样品的组织分布不均匀: SiC 形成聚集, TiB_2 和 $\text{TiC}_{0.8}$ 的分布也不均匀, $\text{TiC}_{0.8}$ 颗粒尺寸大, TiB_2 形成聚集生长, 晶粒发育不完全, 呈短条状。 1900°C 热压样品的三种组织分布均匀, 基本呈现交叉分布, TiB_2 晶粒发育完全, 呈现条状特征, 部分与 SiC 形成交叉分布, $\text{TiC}_{0.8}$ 和 TiB_2 相颗

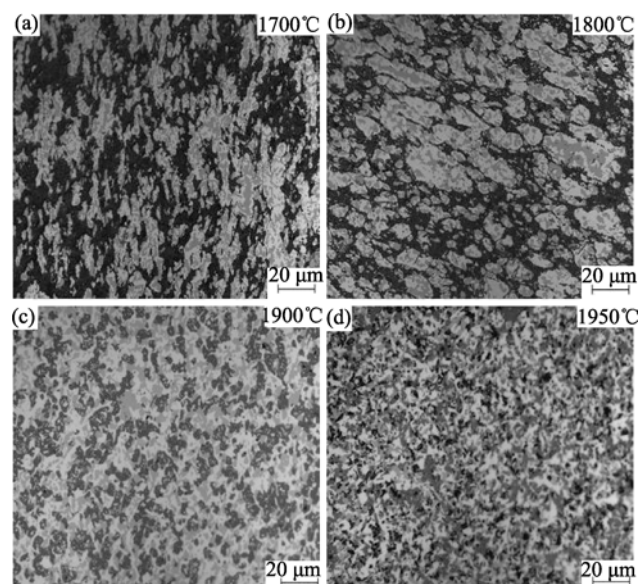


图2 不同温度热压烧结 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷的光学显微组织

Fig. 2 Optical micrographs of $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ multiphase ceramics sintered at different temperatures

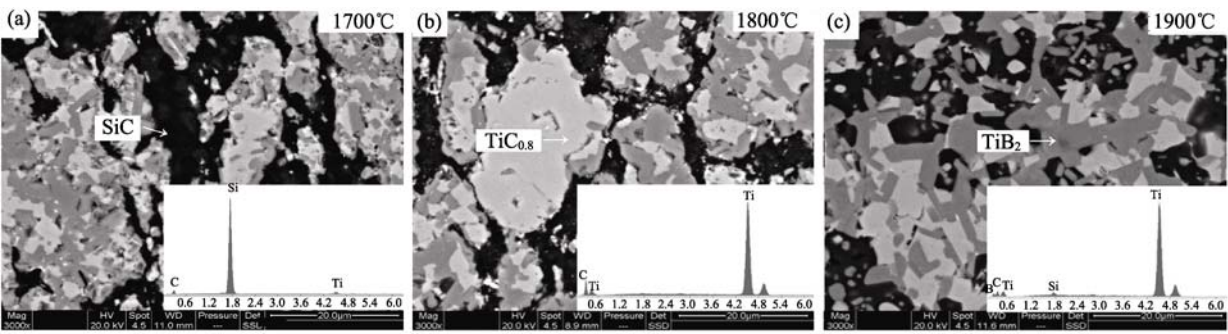


图 3 不同烧结温度制备 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷 SEM 背散射形貌和 EDS 图谱

Fig. 3 Backscattered SEM micrographs and energy dispersive spectroscopy (EDS) spectra of $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ multiphase ceramics sintered at different temperatures

粒细小均匀。 TiB_2 晶粒呈现长条状, 并且随着烧结温度的升高长径比越来越大。各温度热压样品中有少量的亮白色小条块依附于灰色条状存在, 为杂质相, 由于其颗粒尺寸太小无法进行 EDS 分析。

在没有 SiC 的情况下, Ti(由 TiH_2 分解)和 B_4C 在 900°C 以上会发生较为剧烈反应, 甚至发生热爆。在烧结的温度范围内, SiC 没有相变, 也没有参与原位反应, 因此 SiC 实际上对 Ti 与 B_4C 的反应起到稀释作用。温度较低时(低于 1800°C), 由于原位反应受阻, 反应不充分, 在热压温度到温时(到温开始加压), 仍有大量 Ti 没有反应, 在压力作用下形成初步致密化, 同时液态 Ti 易发生聚集, 形成不均匀的分布^[23](见图 2(a、b))。而 B_4C 与 Ti 的反应需要通过 C 与 B 的扩散, 由于 C 扩散较快^[19], 因而先在大尺寸 Ti 周围形成 $\text{TiC}_{0.8}$, 然后 B 扩散通过 $\text{TiC}_{0.8}$, 与剩余的 Ti 反应形成 TiB_2 (显微组织显示许多 TiB_2 出现在 $\text{TiC}_{0.8}$ 颗粒内部), 从而形成较为粗大的 $\text{TiC}_{0.8}$ 。当热压温度上升(1900°C 以上), 在加压之前大部分 Ti 已经与 B_4C 发生反应, 形成 $\text{TiC}_{0.8}$ 和 TiB_2 相间的组织(见图 2(c、d))。因此, 当到温后再加压, 则容易形成较为均匀分布的组织。

2.3 机械性能

表 1 给出了不同温度热压获得的复相陶瓷的相对密度、显微硬度和断裂韧性。随着热压温度升高, 样品的相对密度和显微硬度增加, 烧结温度高于 1900°C 时, 样品的密度接近于理论密度。表明烧结温度的升高有利于致密化。样品的密度超过理论密度, 可能是测量误差和 Ti_3B_4 存在对理论密度的影响所致。断裂韧性随着烧结温度的升高而增加, 在 1900°C 烧结, 断裂韧性达 $7.0\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 比 Mestral^[1] 采用陶瓷粉末热压制备的 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_x\text{-SiC}$ 陶瓷复合材料(断裂韧性最高 $6.0\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)以及采用热等静压原位合成工艺制备的 $\text{TiB}_2\text{-TiC-SiC}$ 和 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.6}\text{-}$

表 1 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷的相对密度、显微硬度 HV 和断裂韧性 K_{IC}

Table 1 Properties of $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ multiphase ceramics

| Temperature/ $^\circ\text{C}$ | Relative density /%* | Vickers hardness/GPa | Fracture toughness $K_{\text{IC}}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$ |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 1700 | 85.5 | 11.2 | 5.5 ± 1.0 |
| 1800 | 92.0 | 18.1 | 5.6 ± 1.0 |
| 1850 | 97.2 | 22.4 | 6.9 ± 1.0 |
| 1900 | 100.6 | 23.6 | 7.0 ± 1.0 |
| 1950 | 101.5 | 24.1 | 9.1 ± 1.0 |

*Note: Theory density of the composites is calculated with the value of 4.066 g/cm^3 by the formula $\rho_{\text{T}}=\sum\rho_iV_i$, in which ρ_i is each composition theory density and V_i is the volume percentage for each composition in the composite material

SiC 陶瓷复合材料^[12,17]更优。

图 4 所示不同温度烧结下获得 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷的相对密度、 TiB_2 晶粒尺寸(背散射图中约 100 个晶粒的平均尺寸)与弯曲强度的关系。随着热压烧结温度升高, 复相陶瓷组织均匀性增强, 致密度提高, 弯曲强度达到最高 470.9 MPa 。在 1900°C 之前, 随着热压反应温度提高, SiC、 TiB_2 晶粒尺寸几乎不变, $\text{TiC}_{0.8}$ 略有增大, 但复合材料的致密度不断提高, 因此其强度升高。 1900°C 以上, 样品已经达到完全致密, 致密度对强度的作用已达极致, 但随着温度升高, 造成的晶粒长大倾向增大, 将使材料的强度下降。至 1950°C 时, TiB_2 晶粒开始明显长大, 组织粗化, 强度下降。

2.4 强化增韧机理分析

图 5 所示在不同烧结温度下 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷断口 SEM 形貌, 从图 5(a)可以看出, 1700°C 热压样品的微观组织不均匀, 不同区域晶粒尺寸差别大。图 5(b)显示 1900°C 热压样品, 微观组织均匀, 晶粒尺寸较小, 晶界干净。条状 TiB_2 、SiC 和块状

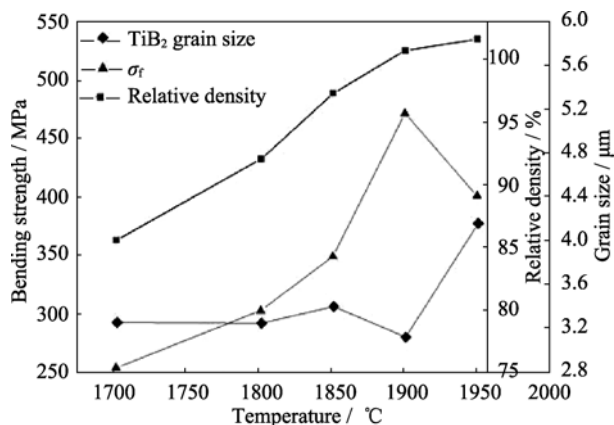


图4 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷的相对密度、 TiB_2 晶粒尺寸和抗弯强度与烧结温度的关系

Fig. 4 Relationship between relative density, TiB_2 grain sizes, bending strength and sintering temperature in the $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ multiphase ceramics

$\text{TiC}_{0.8}$ 相互交织。图 5(c) 显示 1950℃ 热压样品, 存在局部区域晶粒长大现象。从图 5 可以看出复相陶瓷的断口特征主要为沿晶脆性断裂, 断口高低不平; 晶粒尺寸大的晶粒发生穿晶断裂。在图 5(b) 和 5(c) 中, 存在晶粒拔出后形成的孔洞。图 5(c) 中穿晶断裂的晶粒多于图 5(b), 这是由于反应温度提高, 晶粒长大所致。因此, 在裂纹扩展过程中, 在晶粒较为细小情况下, 以沿结合较为薄弱的晶界(或相界)扩展; 当晶粒尺寸较大时, 将发生穿晶断裂, 遇到强度较大的 TiB_2 条状晶, 还有可能发生晶粒拔出现象。

图 6 所示是 1900℃ 烧结所得材料采用压痕法测量硬度时产生的裂纹扩张路径, 从图 6(a) 中可以看出裂纹发生了明显沿晶偏转, 裂纹止于 $\text{TiC}_{0.8}$ 晶内, 晶粒未完全断裂, 表现出良好的断裂韧性。图 6(b) 所示多裂纹扩展形貌, 在压痕前沿形成多条裂纹, 裂纹有偏转、分叉, 有沿晶扩展和穿晶扩展。多裂纹同时扩展, 以及弯折的扩展路径, 使产生裂纹扩展的能量不断消耗, 裂纹变窄而终止。

因此, 随着热压烧结温度的提高, 材料的致密

度提高, 在晶粒较小时, 强度与断裂韧性提高, 依靠裂纹偏转、提高裂纹扩展消耗能量, 提高材料的强度与韧性。但当温度过高, 造成晶粒粗大, 从而减少沿晶断裂比例, 增大穿晶断裂比例, 虽然裂纹扩展抗力增大, 但是扩展路径变短, 因此, 其强度下降。

研究表明, 第二相或第三相粒子与基体之间弹性模量 E 和热膨胀系数 α 存在差异, 造成基体与第二相粒子的界面形成应力区^[15]。 TiC 和 TiB_2 弹性模量(分别约 460 和 550 GPa)比 SiC 基体的弹性模量(约 414 GPa)大, 少数异常长大的晶粒变粗, 易于引起应力集中, 应力集中常促使解理断裂的发生, 也使材料的强度降低。另外, 由于 TiC 、 TiB_2 与 SiC 热膨胀系数存在差异, 导致增强相颗粒以及基体周围存在残余应力场, 而这种应力场与外加应力发生作用时, 裂纹扩展受阻, 裂纹面增加, 使裂纹扩展消耗的能量增加, 从而导致断裂韧性增加。可见, $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷材料中含有的 TiB_2 、 $\text{TiC}_{0.8}$ 和 SiC 相互交织, 耦合效应对复合材料起到颗粒增强增韧的作用。

3 结论

1) 采用碳化硅、氢化钛与碳化硼粉末为原料, 热压原位合成的 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷在烧结温度 1900℃ 以上, 可以完全致密化, 显微组织为黑色 SiC , 灰白色块状 $\text{TiC}_{0.8}$, 灰色条状 TiB_2 。

2) 热压原位合成的 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷, 在合成温度范围内(1700~1950℃), Ti_3B_4 是稳定相, 随着烧结温度升高, Ti_3B_4 逐渐减少。

3) 在 1900℃ 烧结得到的致密 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷表现出优异的维氏硬度、断裂韧性和弯曲强度, 分别达到 23.6 GPa, $(7.0 \pm 1.0) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 470.9 MPa。当温度达到 1950℃ 时, 由于增强相 TiB_2 晶粒尺寸长大, 材料的强度降低。

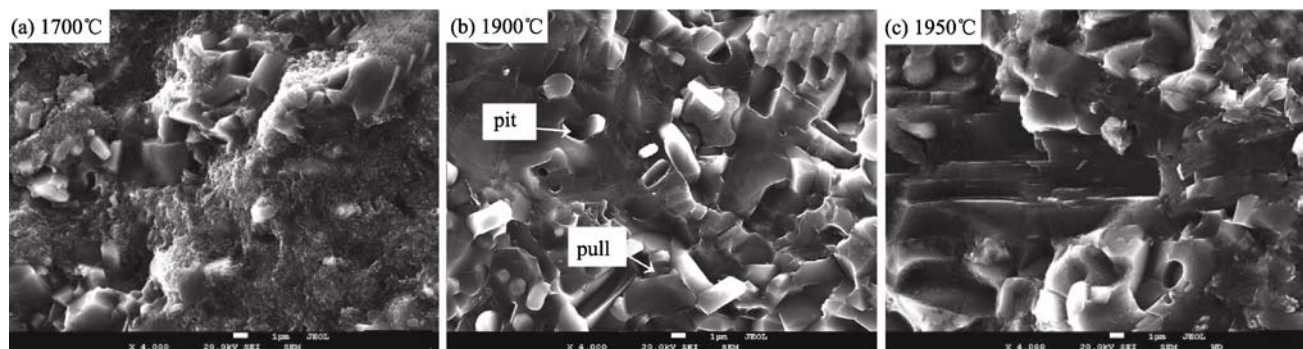


图5 不同烧结温度下 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷的断口 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of fracture surface of $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ multiphase ceramics sintered at different temperatures

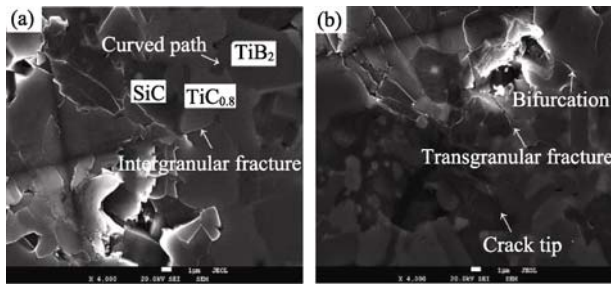


图 6 1900℃烧结温度下所得 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ 复相陶瓷裂纹扩展路径

Fig. 6 Crack propagation paths of $\text{TiB}_2\text{-TiC}_{0.8}\text{-SiC}$ multiphase ceramics sintered at 1900℃

4) TiB_2 、 $\text{TiC}_{0.8}$ 与 SiC 颗粒协同, 通过裂纹偏转、晶粒拔出、晶粒细化等机制对复合材料起到颗粒增强增韧的作用。

参考文献:

- [1] Mestral F D, Thevenot F. Ceramic composites: $\text{TiB}_2\text{-TiC-SiC}$ Part I: properties and microstructures in the ternary system. *J. Mater. Sci.*, 1991, **26**(20): 5547–5560.
- [2] Vallauri D, Atlas I C, Chrysanthou A. TiC-TiB_2 composites: a review of phase relationships, processing and properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**(8): 1697–1713.
- [3] Min X M, Wang T. Chemical bond and property of TiC-TiB_2 composites. *Mater. Sci. Forum*, 2011, **689**(64): 64–68.
- [4] Zhao Z M, Zhang L, Liu W Y, et al. Bulk ultrahard composites in the eutectic $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ system by SHS under high gravity. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 2009, **18**(3): 186–193.
- [5] Cabrero J, Cabrero J, Audubert F, et al. Fabrication and characterization of sintered TiC-SiC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**(3): 313–320.
- [6] Ghosh J, Mazumdar S, Das M, et al. Microstructural characterization of amorphous and nanocrystalline boron nitride prepared by high-energy ball milling. *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**(4): 1023–1031.
- [7] Dudina D V, Hulbert D M, Jiang D, et al. *In situ* boron carbide titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent sparking plasma sintering. *J. Mater. Sci.*, 2008, **43**(10): 3569–3576.
- [8] Wang H, Wu W, Sun S, et al. Characterization of the structure of TiB_2/TiC nanocomposite powders fabricated by high-energy ball milling. *Ceram. Int.*, 2011, **37**(7): 2689–2693.
- [9] Qiu L X, Yao B, Ding Z H, et al. Characterization of structure and properties of TiN-TiB_2 nanocomposite prepared by ball milling and high pressure heat treatment. *J. Alloys Compd.*, 2008, **456**(1): 436–440.
- [10] Barsoum M W, Houg B. Transient plastic phase processing of titanium-boron-carbon composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**(6): 1445–1451.
- [11] Luo Z H, Yang R Z, Pan C Z. Preparation and properties of TiC-TiB_2 composite ceramic. *J. Ceram.*, 2011, **32**(3): 353–355.
- [12] Zhu D G, Yin X D, Xiao C. *In situ* synthesized $\text{TiB}_2\text{-TiC-SiC}$ ceramic composite. *Xinan Jiaotong Daxue Xuebao*, 1999, **34**(1): 71–74.
- [13] Bucevac D, Boskovic S, Matovic B, et al. Toughening of SiC matrix with *in-situ* created TiB_2 particles. *Ceram. Int.*, 2010, **36**(7): 2181–2188.
- [14] Wang W, Lian J B, Ru H Q. Study on synthetic conditions of TiB_2/SiC ceramic composite. *J. Mater. Metall.*, 2011, **10**(1): 23–29.
- [15] Wang W, Lian J B, Yue X Y, et al. *In-situ* synthesized TiB_2 toughened SiC microstructure and fracture toughness. *Dongbei Daxue Xuebao*, 2011, **32**(11): 1579–1581.
- [16] Gu W, Yang J, Qiu T, et al. *In situ* synthesized and mechanical properties of $(\text{TiB}_2+\text{TiC})/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ composites. *J. Inorg. Biochem.*, 2010, **25**(10): 224–227.
- [17] 孙红亮. 原位合成 $\text{TiB}_2\text{-TiC}_x$ 陶瓷及其氧化性能研究. 成都: 西南交通大学, 2005.
- [18] Jiang J, Zhu D G, Wang L H. *In situ* synthesis of $\text{TiB}_2\text{-TiC}_x$ ceramic matrix composite by hot isostatic pressing. *Xinan Jiaotong Daxue Xuebao*, 2004, **39**(1): 132–139.
- [19] Brodtkin D, Kalidindi S R, Barsoum M W, et al. Microstructural evolution during transient plastic phase processing of titanium carbide-titanium boride composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(7): 1945–1952.
- [20] Sun H L, Zhu D G. Microstructures of *in-situ* $\text{TiB}_2\text{-TiC}_x$ multiphase ceramics. *J. Ceram.*, 2005, **26**(3): 159–162.
- [21] Murray J L, Liao P K, Spear K E. The B-Ti(boron-titanium) system. *BULLAPD*, 1986, **7**(6): 550–553.
- [22] Wen G, Li S B, Zhang B S, et al. Reaction synthesis of TiB_2/TiC composites with enhanced toughness. *Acta Mater.*, 2001, **49**(8): 1463–1470.
- [23] Wang G S, Geng L, Zheng Z Z, et al. Effect of compression deformation at temperature the solid-liquid two-phase region on the microstructure and properties of $\text{SiC}_w/6061\text{Al}$ composites. *Acta Mater. Compos. Sin.*, 2000, **17**(4): 58–61.