

成形压力对 SiC/TiB₂ 复合材料组织与性能的影响

张翠萍, 高向伟, 茹红强, 孙卫康, 朱景辉, 宗 辉

(东北大学 材料科学与工程学院 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要: 基于熔融 Si 浸渗法制备出较致密的 SiC/TiB₂ 复合材料, 并研究了坯体成形压力对 SiC/TiB₂ 复合材料致密度、相组成、显微组织和力学性能的影响。实验结果表明, 复合材料由 TiB₂、SiC 和 Si 相组成。SiC/TiB₂ 复合材料的显微组织特征为: TiB₂ 相和 SiC 相均匀分布, 游离 Si 填充在 TiB₂ 相和 SiC 相的空隙处, 且形成了连续相。随成形压力的增大, 复合材料中游离 Si 含量降低, TiB₂ 颗粒尺寸减小, 复合材料的力学性能先增加后降低。坯体最佳成形压力为 200 MPa, 对应 SiC/TiB₂ 复合材料的体积密度、开口气孔率、抗弯强度、断裂韧性和维氏硬度分别为 3.63 g/cm³、0.90%、(354±16) MPa、(6.8±0.2) MPa·m^{1/2} 和 (21.0±1.1) GPa。

关 键 词: SiC/TiB₂ 复合材料; 渗 Si; 成形压力; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Effect of Forming Pressure on Microstructure and Mechanical Properties of SiC/TiB₂ Composites

ZHANG Cui-Ping, GAO Xiang-Wei, RU Hong-Qiang, SUN Wei-Kang, ZHU Jing-Hui, ZONG Hui

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), School of Material Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: SiC/TiB₂ composites were fabricated by infiltration of molten silicon (Si) into porous preforms containing titanium diboride (TiB₂) and free carbon (C) at 1550°C for 30 min. And the influences of forming pressure on the phase compositions, microstructure, density and mechanical properties of SiC/TiB₂ composites were investigated. It is found that forming pressures have significant influence on the microstructure and mechanical properties of SiC/TiB₂ composites. XRD results show that the composites consist of TiB₂, SiC and Si phases. The microstructure analysis show that the TiB₂ and SiC phases distribute in the composite uniformly, with free Si fills in the continuous gaps between TiB₂ and SiC phases. TiB₂ particle size and volume fraction of free Si both decrease with the increase of forming pressures. The mechanical properties of SiC/TiB₂ composites are improved initially and then deteriorated with the increase of forming pressures. Under the optimal pressure of 200 MPa, Vickers-hardness, flexural strength and fracture toughness of the obtained SiC/TiB₂ composite are (21.0±1.1) GPa, (354±16) MPa and (6.8±0.2) MPa·m^{1/2}, respectively. The open porosity and bulk density of the obtained SiC/TiB₂ composite prepared at 200 MPa forming pressure are 0.90% and 3.63 g/cm³.

Key words: SiC/TiB₂ composite; Si infiltration; forming pressure; microstructures; mechanical properties

收稿日期: 2016-07-18; 收到修改稿日期: 2016-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(51602041, 51272039); 中央高校基本科研业务费(N150203001, L1502043)

National Natural Science Foundation of China (51602041, 51272039); Fundamental Research Funds for the Central Universities (N150203001, L1502043)

作者简介: 张翠萍(1983-), 女, 博士. E-mail: zhangcp@smm.neu.edu.cn

通讯作者: 茹红强, 教授. E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn

硼化钛(TiB₂)陶瓷具有高熔点、高硬度、耐磨、耐腐蚀、抗氧化、良好的导电性和导热性等优点,在冶金、军事、机械、化工和电子等行业具有广泛的用途^[1]。TiB₂具有共价键结构,自扩散系数小,虽然通过热压烧结可以实现致密化,并获得优良的性能,但是制备成本高并且不能制备大尺寸、复杂形状制品,且单一 TiB₂ 陶瓷材料韧性低,限制了其推广应用^[2-5]。在 TiB₂ 陶瓷中添加 SiC 和 TiC 等第二相粒子,可以有效提高 TiB₂ 陶瓷的断裂韧性,但其生产成本仍然很高^[6-10]。近年来,基于熔融 Si 浸渗法开发了一种制备 SiC/TiB₂ 复合材料的新工艺^[11-12]。该新工艺具有烧结时间短、烧结温度低、净尺寸烧结、成本低、易制备大尺寸复杂形状制品和工艺简单等特点^[13-14]。但是,坯体成形压力作为影响熔渗法制备 SiC/TiB₂ 复合材料组织与性能的重要参数,却鲜有报道。

坯体成形压力在熔渗法制备 SiC/TiB₂ 复合材料过程中起着决定性作用。基于压制理论,通过改变成形压力,可以改变坯体的孔隙结构^[15]。本实验在不同成形压力下制备了 SiC/TiB₂ 复合材料,并研究成形压力对坯体孔隙率以及复合材料显微结构和力学性能的影响。

1 实验方法

实验采用 TiB₂ 粉末(山东鹏程特种陶瓷有限公司, TiB₂ 质量分数大于 99%, $d_{50}=1.79\ \mu\text{m}$)、酚醛树脂粉末(C 质量分数为 41.5%)和金属 Si 颗粒(Si 质量分数大于 99%, 尺寸 5~10 mm)为原料。采用机械搅拌法制备 C 含量为 8%的 TiB₂-酚醛树脂复合粉体。采用液压式万能试验机(WE-10A 型)压制 TiB₂ 基素坯。多孔 TiB₂ 基素坯在 1550 °C×30 min、真空条件下熔渗 Si, 最终制得 SiC/TiB₂ 复合材料。

采用压汞仪测量生坯的孔隙率,采用阿基米德法测量复合材料的体积密度。用 X 射线衍射仪(XRD, χ' Pert Pro MRD)测定材料的物相组成。采用 Vickers 压痕硬度法测定材料的硬度(450SVD 维氏硬度计,压痕载荷为 9.8 N, 带载停留 5 s); 采用三点弯曲法和 SENB 法测量抗弯强度和断裂韧性(WE-10A 型液压式万能试验机, 跨距: 20 mm, 缺口: 0.20 mm×1.5 mm, 加载速度: 0.05 mm/min)。利用扫描电子显微镜(SEM, JEOL 7001F 型)观察材料显微组织和断口形貌,并结合图像分析软件(Image-ProPlus, Media Cybernetics 公司)确定复合材料的晶粒尺寸,每组材料至少分析 500 颗晶粒^[16]。

2 结果与讨论

2.1 成形压力对坯体致密度的影响

成形压力对坯体孔隙率和体积密度的影响曲线如图 1 所示。由图 1 可知,随着成形压力的增加,坯体的孔隙率呈降低趋势,且其降低速度随压力的增大而减小。当压力由 50 MPa 增大为 150 MPa 时,坯体的孔隙率由 40.9%迅速降低至 32.7%;但当成形压力由 150 MPa 继续增加至 250 MPa 时,坯体的孔隙率仅从 32.7%缓慢降低至 31.5%。与此相反,随着成形压力的增加,坯体的体积密度呈增加趋势。

由图 1 可知,整个成形压制过程可分为两个阶段:(1)成形压力小于 150 MPa,随着成形压力的增大,坯体孔隙率迅速降低。这是由于施压前填充于模具内的 TiB₂ 基复合粉体颗粒是松散堆积的,颗粒间呈不规则排列,形成了一定量的孔隙,当外界施加压力时,颗粒发生位移、重新排列,填充原有的孔隙,从而使气孔率迅速下降^[15]。(2)成形压力在 150~250 MPa,压力不断增大,但坯体孔隙率降低的速度减小。这是由于坯体经 150 MPa 压制后,粉体颗粒已通过位移将部分气孔排除,继续增大压力,坯体内的气孔很难通过颗粒位移继续降低,颗粒会发生变形和破碎^[15]。因此,这一阶段坯体气孔率的降低速度减小。

2.2 SiC/TiB₂ 复合材料的相组成

不同成形压力下制备的 SiC/TiB₂ 复合材料的 XRD 图谱如图 2 所示,从图中可知,不同成形压力下所制备的复合材料均由三相组成: TiB₂、SiC 和 Si 相。此外,复合材料中无残 C,说明在渗 Si 过程中,酚醛树脂分解所产生的 C 均充分反应。即在 1550 °C、保温 30 min、真空条件下, Si 会沿着 TiB₂-C 坯体中

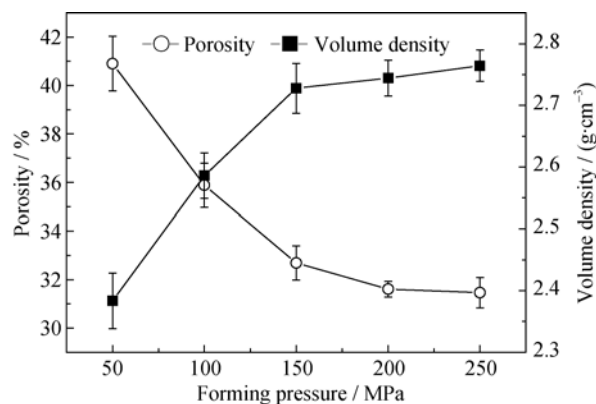


图 1 成形压力对坯体气孔率和体积密度的影响

Fig. 1 Effect of forming pressures on the porosity and volume density of green bodies

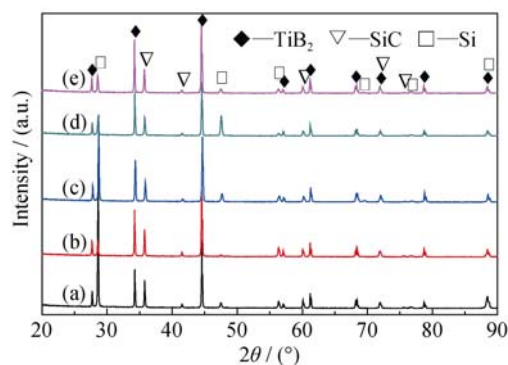


图 2 不同成形压力下制备的 SiC/TiB₂ 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of SiC/TiB₂ composites prepared at different forming pressures

(a) 50 MPa; (b) 100 MPa; (c) 150 MPa; (d) 200 MPa; (e) 250 MPa

的孔隙渗入坯体中,与坯体中的 C 反应生成 SiC;且在本实验选取成形压力范围内(50~250 MPa)制备的生坯均具有相互联通的孔道,为熔融 Si 的渗入提供了贯通的通道,渗入多孔 TiB₂-C 坯体中的 Si 量充足,使 C 能充分反应。

2.3 SiC/TiB₂ 复合材料的显微组织

不同成形压力下制备的复合材料的 SEM 背散射照片如图 3 所示,结合 XRD 和 EDS 成分分析结果知,图中浅灰色区域为 TiB₂ 区,深灰色区域为 SiC 区,灰色区域为以 Si 为主相的 Si 和 SiC 的混合区。由图 3 可知,随着成形压力的增加,复合材料中游离 Si(灰色区域)的含量呈降低趋势,与此相反, TiB₂(浅灰色区域)和 SiC(深灰色区域)的含量呈增加

趋势;并且, TiB₂ 颗粒尺寸呈减小趋势。

复合材料中游离 Si 的含量由以下两方面因素决定: (1) 坯体的孔隙率, 渗 Si 过程中游离 Si 会填充坯体内的剩余孔隙, 因此, 坯体孔隙率会影响渗 Si 后复合材料中游离 Si 的含量; (2) 原料 C 含量, 渗 Si 过程中, 因原料 C 与渗入坯体内的 Si 反应生成 SiC 会伴随有 2.33 倍的体积膨胀, 所以, 生成的 SiC 会占据部分孔隙^[17]。其原料 C 含量均为 8%, 原料 C 与 Si 反应所产生的体积效应也相同, 因此, 复合材料中游离 Si 含量主要由坯体孔隙率决定。随着坯体成形压力的增加, 坯体的孔隙率呈降低趋势(图 1), 填充在坯体剩余孔隙中游离 Si 的含量也随之呈降低趋势; 与此相反, 复合材料中 TiB₂ 和 SiC 的含量呈增加趋势。

为了进一步证实 SiC/TiB₂ 复合材料中 TiB₂ 颗粒尺寸随成形压力的变化规律, 利用图像分析软件分析统计了不同成形压力下材料的 SEM 背散射照片, 其分析统计结果如图 4 所示。从图 4 可知, 随着成形压力的增大, 材料中 TiB₂ 颗粒的平均尺寸减小。成形压力为 50 MPa 时, TiB₂ 颗粒的平均尺寸为 3.87 μm; 当成形压力升高为 250 MPa 时, TiB₂ 颗粒的平均尺寸减小到 2.89 μm。

渗 Si 过程中, TiB₂ 颗粒会在 Si 液中长大, 其长大过程为: (1) TiB₂ 小颗粒在 Si 液中溶解, 其形状趋于球形(图 3(a)箭头所示)。由于 TiB₂ 颗粒大小和表面形状不同, 其曲率半径不同, 故小颗粒先于大颗

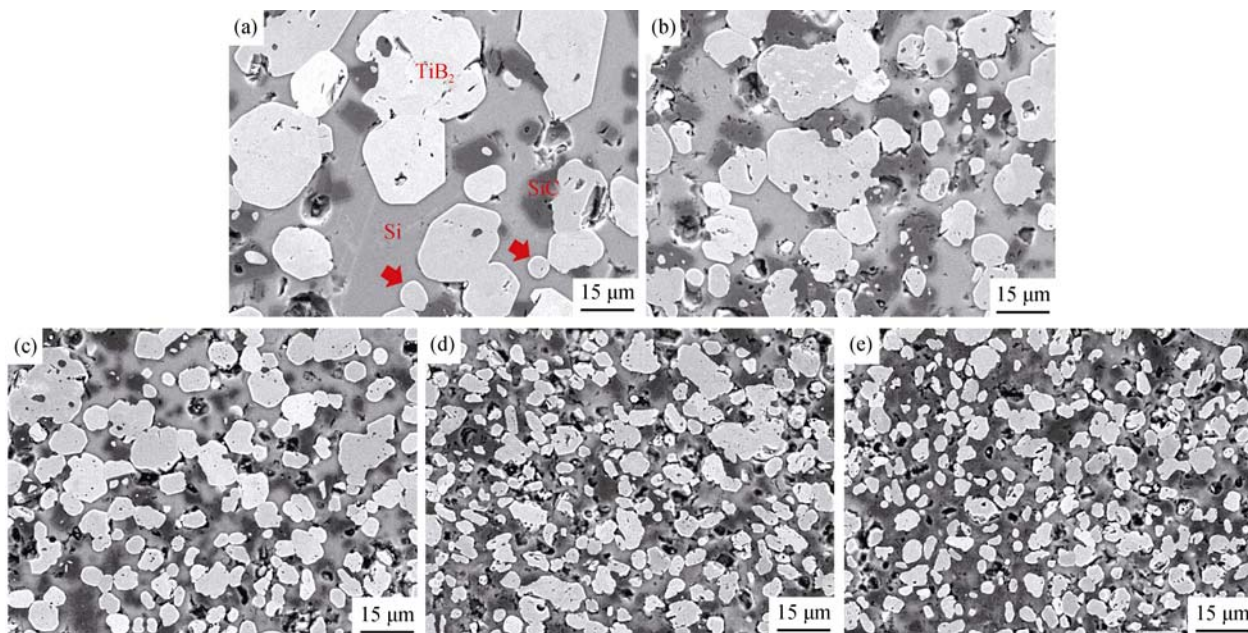


图 3 不同成形压力下制备的 SiC/TiB₂ 复合材料的 SEM 背散射照片

Fig. 3 Backscattered SEM micrographs of SiC/TiB₂ composites prepared at various forming pressures

(a) 50 MPa; (b) 100 MPa; (c) 150 MPa; (d) 200 MPa; (e) 250 MPa

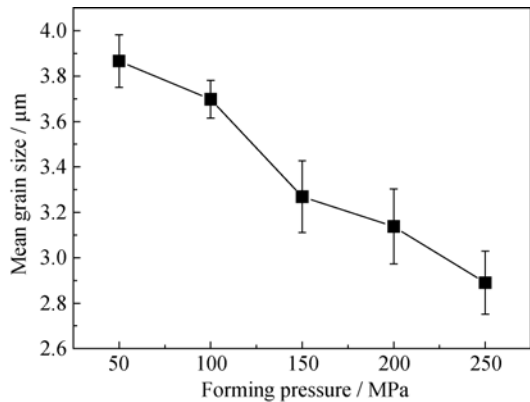


图 4 成形压力对 SiC/TiB₂ 复合材料中 TiB₂ 晶粒平均尺寸的影响

Fig. 4 Effect of forming pressures on the average sizes of TiB₂ grains in SiC/TiB₂ composites

粒溶解^[18]; (2) 当 Si 液中 B 原子与 Ti 原子的溶解度达到饱和时, 会在 TiB₂ 大颗粒表面或颗粒凹陷处 (具有负曲率) 析出, 最终导致 TiB₂ 颗粒通过溶解—再析出长大。首先, Si 液为 B 原子与 Ti 原子的物质传递提供了通道, 一定量 Si 液的存在有利于 TiB₂ 颗粒的长大。因此, 随着成形压力的增加, 复合材料中游离 Si 含量的减少导致 TiB₂ 颗粒长大速度降低。其次, 随着成形压力的增加, 复合材料中 SiC 与 TiB₂ 颗粒相接触的几率增加, SiC 会抑制 TiB₂ 颗粒的长大^[4], 从而导致 TiB₂ 颗粒长大速度降低。

2.4 SiC/TiB₂ 复合材料的致密度

为了研究坯体成形压力对 SiC/TiB₂ 复合材料致密度的影响, 对复合材料的相对密度进行了理论计算。其具体计算步骤如下: (1) 利用压汞法所测得生坯气孔率计算复合材料中各相的体积百分数^[19]; (2) 通过复合材料混合定律^[20]计算材料的理论密度; (3) 结合实验所测得材料体积密度获得其相对密度, 结果如表 1 所示。具体计算公式如下:

$$v_{\text{TiB}_2} = 0.7924(1 - \varepsilon_p) \times 100\% \tag{1}$$

$$v_{\text{SiC}} = 0.3234(1 - \varepsilon_p) \times 100\% \tag{2}$$

$$v_{\text{Si}} = 1 - 1.1158(1 - \varepsilon_p) \times 100\% \tag{3}$$

$$\rho_t = v_{\text{TiB}_2} \times \rho_{\text{TiB}_2} + v_{\text{SiC}} \times \rho_{\text{SiC}} + v_{\text{Si}} \times \rho_{\text{Si}} \tag{4}$$

$$\rho_r = \frac{\rho_v}{\rho_t} \times 100\% \tag{5}$$

式中, ε_p 为压汞法所测得生坯开口气孔率(%); v_{TiB_2} 、 v_{SiC} 、 v_{Si} 分别为复合材料中 TiB₂、SiC、Si 体积百分数(%); ρ_{TiB_2} 、 ρ_{SiC} 、 ρ_{Si} 分别为 TiB₂、SiC、Si 密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); ρ_t 为复合材料理论密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); ρ_v 为复合材料体积密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); ρ_r 为复合材料相对密度(%)。

由表 1 可知, 复合材料的开口气孔率较低, 保持在 0.9% 以下, 且材料相对密度均达 97% 左右, 说明材料较致密。Namini 等^[4]采用 TiB₂ 和 SiC 为原料, 在烧结温度 1850 ℃、压力 20 MPa 的热压条件下制备了 SiC/TiB₂ 复合材料, 复合材料的相对密度为 98.02%。此外, Chen 等^[6]也采用热压烧结制备了 SiC/TiB₂ 复合材料, 在 1900 ℃、30 MPa 的热压条件下相对密度为 98.5%。这说明本实验所采用的熔融 Si 浸渗法制备工艺, 在较低温度(1550 ℃)、无需施压的条件下即可获得较致密的 SiC/TiB₂ 复合材料, 与热压烧结工艺相比, 它不仅适合制备大尺寸、形状复杂的制品, 而且降低了成本。

此外, 随着成形压力的增大, 材料的体积密度增加。由于随成形压力的增大, 材料中 Si 的相对含量减少, TiB₂ 和 SiC 的相对含量增加(图 3), 而 TiB₂ 和 SiC 的密度($\rho_{\text{TiB}_2}=4.52 \text{ g/cm}^3$ 、 $\rho_{\text{SiC}}=3.21 \text{ g/cm}^3$) 大于 Si 的密度($\rho_{\text{Si}}=2.33 \text{ g/cm}^3$), 所以复合材料的体积密度增加。

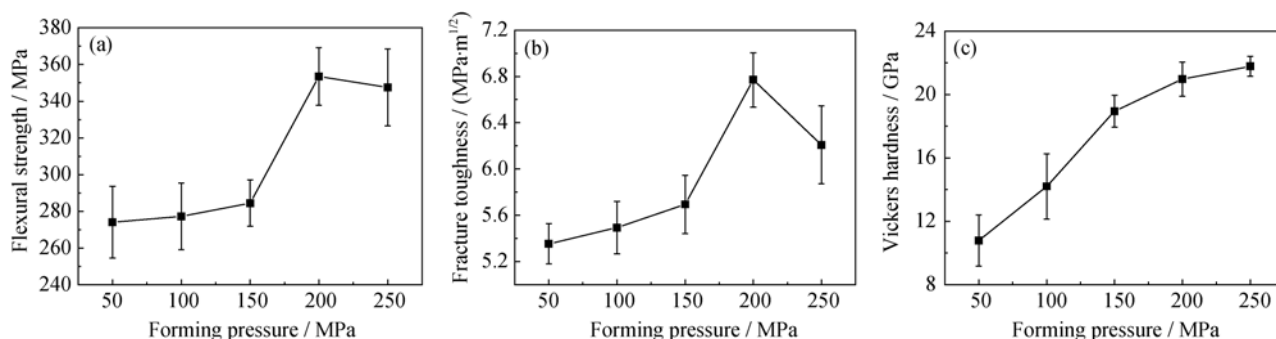
2.5 SiC/TiB₂ 复合材料的力学性能

图 5(a)~(c) 分别为 SiC/TiB₂ 复合材料抗弯强度、断裂韧性和维氏硬度随成形压力的变化曲线, 由图可见, 随成形压力的增大, 材料的抗弯强度和断裂韧性均先增大后减小, 其维氏硬度始终呈增加趋势。当成形压力为 200 MPa 时, 材料综合力学性能最佳, 其抗弯强度、断裂韧性和维氏硬度分别达(354±16) MPa、(6.8±0.2) MPa·m^{1/2} 和(21.0±1.1) GPa。

表 1 SiC/TiB₂ 复合材料成分及密度

Table 1 Compositions and densities of SiC/TiB₂ composites

Number	Forming pressures/ MPa	Compositions and densities of SiC/TiB ₂ composites									
		$v_{\text{TiB}_2}/\%$	$v_{\text{SiC}}/\%$	$v_{\text{Si}}/\%$	$w_{\text{TiB}_2}/\%$	$w_{\text{SiC}}/\%$	$w_{\text{Si}}/\%$	$\rho_t/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_v/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho_r/\%$	$\varepsilon/\%$
1#	50	46.83	19.11	34.06	60.07	17.41	22.52	3.52	3.45	98.01	0.48
2#	100	50.81	20.74	28.45	63.35	18.36	18.29	3.62	3.54	97.79	0.69
3#	150	53.33	21.77	24.90	65.34	18.94	15.72	3.69	3.56	96.48	0.62
4#	200	54.19	22.12	23.69	66.00	19.13	14.87	3.71	3.63	97.84	0.89
5#	250	54.31	22.17	23.52	66.09	19.15	14.76	3.71	3.61	97.30	0.71

图 5 成形压力对 SiC/TiB₂ 复合材料力学性能的影响Fig. 5 Effect of forming pressures on the mechanical properties of SiC/TiB₂ composites

首先, 材料的抗弯强度受其微观组织的影响。抗弯强度与材料中缺陷尺寸间存在如下关系式^[21-22]:

$$\sigma = \frac{1}{Y} \frac{K_{IC}}{\sqrt{a}} \quad (6)$$

式中: K_{IC} : 材料的断裂韧性(MPa·m^{1/2}); Y : K -校准系数; a : 材料的裂纹缺陷尺寸(m)。可见, 材料的抗弯强度会随缺陷尺寸的增大而减小。在渗 Si 法制备 SiC/TiB₂ 复合材料的冷却过程中, TiB₂(CTE: 8.7×10⁻⁶ /°C)^[23]与 SiC(CTE: 4.02×10⁻⁶/°C)^[5]热膨胀失配, 会在材料中弱结合界面处产生裂纹, 一般裂纹的尺寸与晶粒直径相当^[24-25]。所以, 随着成形压力的增加, SiC/TiB₂ 复合材料中 TiB₂ 颗粒尺寸的减小, 导致材料中缺陷尺寸减小, 从而使材料的抗弯强度增大。

其次, 材料中游离 Si 含量的减少, 也将提高材料的抗弯强度。游离 Si 含量对抗弯强度的影响主要表现在以下两方面: (1) 游离 Si 含量的减少使材料中纳米 SiC 颗粒分布于 TiB₂ 颗粒与 Si 界面处的几率增加, 分布于界面处的纳米 SiC 颗粒使界面结合强度增加。(2) 游离 Si 含量的减少使材料中大尺寸“Si 池”的量减少, 从而提高了材料的强度。图 6 为不同成形压力下 SiC/TiB₂ 复合材料的断口形貌, 由图可知, 当成形压力为 50 MPa 时(图 6(a)和(b)), 因 TiB₂ 颗粒与 Si 界面的结合强度较低, TiB₂ 颗粒发生沿晶断裂, 而且大尺寸的“Si 池”出现平整的解理断口, 是典型的脆性材料断口形貌。但当成形压力增加为 200 MPa 时(图 6(c)和(d)), 因 TiB₂ 颗粒与 Si 界面的结合强度增加, TiB₂ 颗粒发生穿晶断裂, 而且大尺寸的“Si 池”消失, 纳米 SiC 颗粒均匀地分布于 Si 中, 断口凹凸不平。该断口形貌也进一步证实, 材料中游离 Si 含量的降低, 会使材料的抗弯强度增加。

材料的抗弯强度与其气孔率也有着非常密切的关系。材料中的孔隙对抗弯强度的影响主要为: (1) 孔隙减少了外加载荷作用的有效横截面积, 降低了材

料所能够承受的应力; (2) 孔隙处应力容易集中, 裂纹易在孔隙处产生, 导致材料在较低应力下断裂。材料抗弯强度与气孔率间存在如下关系式^[26-27]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP) \quad (7)$$

式中: σ_0 为完全致密材料的理论抗弯强度(MPa); P 为材料气孔率(%); n 为经验常数。可见, 抗弯强度会随着气孔率的增大而减小。当成形压力超过 200 MPa 继续增大至 250 MPa 时, 材料的相对密度由 97.84 %降低至 97.30 % (表 1)。材料致密度降低, 说明材料中气孔率增加。而材料气孔率的增加, 又导致其抗弯强度降低。所以, 当成形压力超过 200 MPa 继续增大至 250 MPa 时, 材料的抗弯强度略有降低。

另外, 复合材料的硬度值也随着成形压力的增加而增大, 这主要是由于: 第一, TiB₂ 相(33 GPa)^[28]和 SiC 相(27 GPa)的硬度^[4]比游离 Si(7 GPa)^[29]的硬度要高, 根据复合材料的加合特性^[20], 随着成形压力的增加, 材料中 TiB₂、SiC 含量的增加和游离 Si 含量的降低, 必然会使材料的硬度升高; 第二, 晶粒尺寸对材料的硬度值也有一定的影响。通常, 当材料的晶粒尺寸大于临界晶粒尺寸(约为 10~50 nm)时, 材料硬度值与晶粒尺寸间遵循 Hall-Petch 关系式, 硬度随晶粒尺寸的减小而增大^[30]。因此, 随着成形压力的增加, 材料中 TiB₂ 颗粒尺寸的减小也会使材料的硬度升高。

3 结论

1) 采用 TiB₂、酚醛树脂和金属 Si 为原料, 在真空环境下 1550 °C×30 min 熔渗 Si, 可以制备出较致密的 SiC/TiB₂ 复合材料。复合材料由 TiB₂、SiC 和 Si 相组成。

2) SiC/TiB₂ 复合材料的显微组织特征为: TiB₂ 相和 SiC 相均匀分布, 游离 Si 填充在 TiB₂ 相和 SiC 相的空隙处, 且形成了连续相。随坯体成形压力的

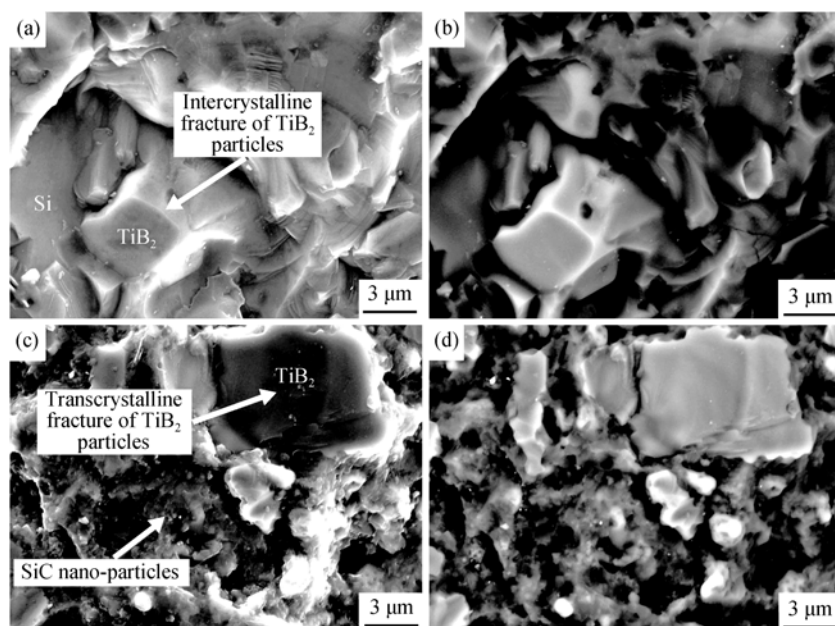


图6 不同成形压力下 SiC/TiB₂ 复合材料断口形貌的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of fracture surfaces of SiC/TiB₂ composites prepared at various forming pressures 50 Mpa; (a) Secondary electron micrograph; (b) Backscattered electron micrograph. 250 Mpa; (c) Secondary electron micrograph; (d) Backscattered electron micrograph

增加, 复合材料中 TiB₂ 和 SiC 的含量均呈增加趋势, 游离 Si 的含量呈减少趋势, TiB₂ 颗粒尺寸呈减小趋势。

3) 随坯体成形压力的增大, 复合材料的力学性能先增大后减小。成形压力为 200 MPa 时, 材料的力学性能最佳, 其抗弯强度、断裂韧性和维氏硬度分别为 (354 ± 16) MPa、 (6.8 ± 0.2) MPa·m^{1/2} 和 (21.0 ± 1.1) GPa, 其体积密度和开口气孔率为 3.63 g/cm³ 和 0.90%。

参考文献:

- [1] MUNRO R G. Material properties of titanium diboride. *J. Res. Natl. Inst. Stan.*, 2000, **105**(5): 709–720.
- [2] MURTHY T S R CH, SONBER J K, VISHWANADH B, *et al.* Densification, characterization and oxidation studies of novel TiB₂+EuB₆ compounds. *J. Alloys Compd.*, 2016, **670**(4): 85–95.
- [3] LUO X T, XIE X L, YUAN R Z. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed TiB₂ ceramics. *J. Inorg. Mater.*, 2000, **15**(3): 541–545.
- [4] NAMINI A S, GOGANI S N S, ASL M S, *et al.* Microstructural development and mechanical properties of hot pressed SiC reinforced TiB₂ based composite. *Int. J. Refract. Met. H.*, 2015, **51**: 169–179.
- [5] ZHAO G L, HUANG C Z, LIU H L, *et al.* Microstructure and mechanical properties of hot pressed TiB₂-SiC composite ceramic tool materials at room and elevated temperatures. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 2014, **606**: 108–116.
- [6] CHEN H B, WANG Z, WU Z J. Investigation and characterization of densification, processing and mechanical properties of TiB₂-SiC ceramics. *Mater. Design*, 2014, **64**(9): 9–14.
- [7] LIN J, YANG Y H, ZHANG H A, *et al.* Microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics enhanced by SiC particles and carbon nanotubes. *Ceram. Int.*, 2016, **42**(3): 4627–4631.
- [8] WEN G, LI S B, ZHANG B S, *et al.* Reaction synthesis of TiB₂-TiC composites with enhanced toughness. *Acta Mater.*, 2001, **49**(8): 1463–1470.
- [9] WANG H, WANG W M, GU P, *et al.* Mechanical properties and structure of TiB₂-NbB₂ composite prepared by hot pressing. *J. Inorg. Mater.*, 2002, **17**(3): 703–707.
- [10] WYZGA P, JAWORSKA L, BUCKO M M, *et al.* TiB₂-TiN composites prepared by various sintering techniques. *Int. J. Refract. Met. H.*, 2013, **41**(3): 571–576.
- [11] TIAN W B, KITA H, HYUGA H, *et al.* Synthesis, microstructure and mechanical properties of reaction-infiltrated TiB₂-SiC-Si composites. *J. Alloy. Compd.*, 2011, **5**(9): 1819–1823.
- [12] ZHANG C P, RU H Q, HE R P, *et al.* Preparation and properties of TiB₂-SiC-Si composites fabricated by reaction bonding. *Key Eng. Mater.*, 2016, **697**: 539–546.
- [13] VOYTOVYCH R, BOUGIOURI V, CALDERON N R, *et al.* Reactive infiltration of porous graphite by NiSi alloys. *Acta Mater.*, 2008, **56**(10): 2237–2246.
- [14] WANG Y X, TAN S H, JIANG D L. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reac-

- tion-formed SiC. *Carbon*, 2004, **42(8-9)**: 1833–1839.
- [15] 黄培云. 粉末冶金原理, 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1997, 173–195.
- [16] HUMPHREYS F J. Quantitative metallography by electron back-scattered diffraction. *J. Microsc-oxford*, 1999, **195(3)**: 170–185.
- [17] YURKOV A L, STARCHENKO A M, SKIDAN B S. Reaction sintering of boron carbide. *Refract. Ind. Ceram.*, 1989, **30(11/12)**: 731–736.
- [18] MOON H, KIM B, KANG S J L. Growth mechanism of round-edged NbC grains in Co liquid. *Acta Mater.*, 2001, **49(7)**: 1293–1299.
- [19] MALLICK D, KAYAL T K, GHOSH J, *et al.* Development of multi-phase B-Si-C ceramic composite by reaction sintering. *Ceram. Int.*, 2009, **35(4)**: 1667–1669.
- [20] 赵祖德. 复合材料固-液成形理论与工艺. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 5–6.
- [21] ENGEL U, HUBNER H. Strength improvement of cemented carbides by hot isostatic pressing (HIP). *J. Mater. Sci.*, 1978, **13(9)**: 2003–2012.
- [22] KRIZIC J J, SATET R L, HOFFMANN M J, *et al.* The utility of R-curves for understanding fracture toughness-strength. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91(6)**: 1986–1994.
- [23] SKOROKHOD V, KRSTIC V D. High strength-high toughness B₄C-TiB₂ composites. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, **19(3)**: 237–239.
- [24] CHANTIKUL P, BENNISON S J, LAWN B R. Role of grain size in the strength and R-curve properties of alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73(8)**: 2419–2427.
- [25] 龚江宏. 陶瓷材料断裂力学. 北京: 清华大学出版社, 2001: 138–141.
- [26] CHOI S R, SANDERS W A, SALEM J A, *et al.* Young's modulus, strength and fracture toughness as a function of density of *in situ* toughened silicon nitride with 4wt% scandia. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, **14(4)**: 276–278.
- [27] HUTCHINSON J W, SUO Z. Mixed mode cracking in layered materials. *Adv. Appl. Mech.*, 1991, **29(08)**: 63–191.
- [28] KING D S, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Silicon carbide-titanium diboride ceramic composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33(s15-16)**: 2943–2951.
- [29] HAYUN S, DILMAN H, DARIEL M P, *et al.* The effect of aluminum on the microstructure and phase composition of boron carbide infiltrated with silicon. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **118(2)**: 490–495.
- [30] RICE R W, WU C C, BOICHELT F. Hardness-grain-size relations in ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77(10)**: 2539–2553.