

文章编号: 1000-324X(2003)04-0872-07

# TiC-TiB<sub>2</sub>/Cu 复合材料的自蔓延高温合成研究

朱春城, 张幸红, 赫晓东

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 采用 SHS/PHIP 工艺制备了 TiC-TiB<sub>2</sub>/Cu 复合材料, 通过实验研究了该系列复合材料的微观结构特征和力学性能。结果表明, TiC-TiB<sub>2</sub>/Cu 复合材料中只有 TiC、TiB<sub>2</sub> 和 Cu 相存在; 随着 Cu 含量的增加, 燃烧温度下降, 材料的颗粒尺寸变小; TiC-TiB<sub>2</sub>/Cu 复合材料的相对密度、抗弯强度和断裂韧性均随 Cu 含量的增加呈先增后减趋势, 当 Cu 含量为 20% 时强度最高为 580MPa, Cu 含量为 40% 时韧性最高为 8.1MPa·m<sup>1/2</sup>。

**关键词:** TiC-TiB<sub>2</sub>/Cu 复合材料; 燃烧合成; 材料性能

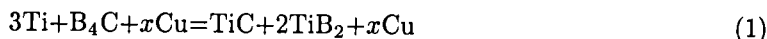
**中图分类号:** TB 332 **文献标识码:** A

## 1 引言

TiC-TiB<sub>2</sub> 复合陶瓷具有高硬度、高熔点、高导电率、耐冲击、高温稳定性好、密度低等一系列优点<sup>[1,2]</sup>, 与单相陶瓷材料相比含有 TiC 和 TiB<sub>2</sub> 两相的复相陶瓷材料的总体性能有较大的提高<sup>[3]</sup>, 可作为耐热元件、刀具材料以及成型模具、防护装甲、气热喷涂材料、电解铝中的 Hall-Heroult 电池阴极等<sup>[4,5]</sup>。传统方法制备的 TiC-TiB<sub>2</sub> 复相陶瓷主要采用无压烧结、热压烧结或放电等离子加压烧结法等<sup>[2,6,7]</sup>, 这些方法耗时长且耗能高。SHS 法具有高效、节能、投资少、产品质量高、生产成本低、设备及工艺简单等优点, 目前用 SHS 方法可以合成 TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC-MgO, TiC-TiB<sub>2</sub>, TiC-TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等多种复相陶瓷。有研究表明, 加入金属 Cu 可以大大提高材料的导电及导热性能, TiC-TiB<sub>2</sub>-Cu 复合材料可以作为硬质合金材料<sup>[8]</sup> 及自动点焊喷嘴使用的高导电率、耐高温材料<sup>[9]</sup>。本文采用自蔓延-准等静压 (SHS/PHIP) 技术成功地制备出了较致密的 TiC/TiB<sub>2</sub>/xCu (简称 TBC<sub>x</sub>, x 为重量百分比) 复合材料, 并研究了其微观组织和力学性能。

## 2 实验原料及方法

实验中所采用的原材料为: B<sub>4</sub>C 粉末 (平均粒径为 10μm, 纯度为 93%), Ti 粉 (平均粒径 <44μm, 纯度 99%)、Cu 粉 (平均粒径 <44μm, 纯度 99%), 按下式进行原料配比:



其中,  $x=0\sim 50\text{wt}\%$ 。将各组成配料 (如表 1 所示) 在不锈钢罐中干混 24h。混合后将粉末放入真空炉中 90℃ 干燥 24h, 分别取各混合料 250g 放入  $\phi 55\text{mm} \times 120\text{mm}$  的钢模中, 在 4MPa 的

收稿日期: 2002-05-20, 收到修改稿日期: 2002-06-12

基金项目: 航天支撑基金

作者简介: 朱春城 (1964-), 男, 博士研究生, 副教授。E-mail: Zhuccshs@yahoo.com.cn

压力下压制成相对密度约为 55% 的预制坯, 将预制坯放入 SHS/PHIP 装置中 (如图 1 所示) 进行燃烧合成反应, 反应结束后立即施加 180MPa 的压力, 并保压一定时间后取出放入砂中缓慢冷却. 反应原料的配比及所选用的工艺条件如表 1 所示.

用 X 射线衍射法 (XRD) 进行物相分析, 试样经腐蚀 (腐蚀剂为 2HNO<sub>3</sub>:1CH<sub>3</sub>COOH:1HF 体积比) 后利用扫描电镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察组织形貌, 用排水法测密度, 三点弯曲法测弯曲强度, 试样尺寸为 5mm×5mm×35mm, 跨距为 30mm, 采用单边切口梁试样在三点弯曲加载条件下测定断裂韧性, 试样尺寸为 2mm×4mm×22mm, 跨距为 16mm, 在 HRD-150 型电动洛氏硬度计上测试材料的 HRA 硬度, 载荷为 60kN.

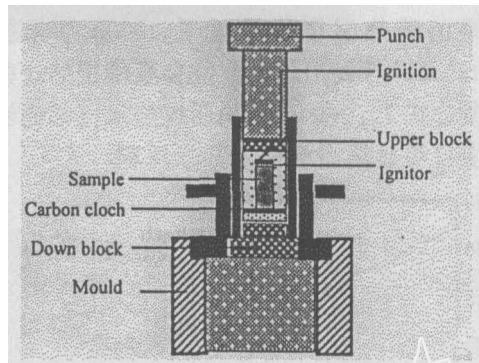


图 1 燃烧合成 TiC-TiB<sub>2</sub> 的实验装置

Fig. 1 Set-up for combustion synthesis TiC-TiB<sub>2</sub> experiments

表 1 原料配比及工艺条件

Table 1 Composition of starting powders and experimental conditions

Compacts	Composition/wt%			Process parameters		
	Ti	B <sub>4</sub> C	Cu	Delay time/s	Keeping time/s	Pressure/MPa
TBC	72.2	27.8	0	5	5	180
TBC10	64.9	25.1	10	6	5	180
TBC20	57.8	22.2	20	7	8	180
TBC30	50.5	19.5	30	9	8	180
TBC40	43.3	16.7	40	10	8	180
TBC50	36.1	13.9	50	10	8	180

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 燃烧合成的热力学计算

体系在燃烧合成过程中发生的反应如 (1) 式所示, 其中  $x$  为加入 Cu 的摩尔数, 根据热力学定律, 反应过程的焓变为:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{ad}} C_p dT \quad (2)$$

假设上述反应为高放热反应, 体系可以认为是绝热系统, 则上式为:

$$-\Delta H_{298} = \int_{298}^{T_{ad}} C_p dT \quad (3)$$

根据有关热力学数据<sup>[10]</sup> 并采用试算法可以计算出加入不同 Cu 量的 TiC-TiB<sub>2</sub>/Cu 复合材料的绝热温度  $T_{ad}$  值, 计算结果如图 2 所示. 由图可知, 随着 Cu 量的增加, 体系的绝热

温度  $T_{ad}$  逐渐降低, 这是由于 Cu 在体系中不参加反应, 只相当于稀释剂的作用, Cu 量增加, Ti 和  $B_4C$  减少, 反应放热量降低, 另外, 图中显示出, 当加入的 Cu 量低于 70% 时, 体系的绝热温度均超过了 1800K, 根据 Merzhanov<sup>[8]</sup> 提出的反应能自发维持的经验判据公式  $T_{ad} > 1800K$ , 说明这些反应都能够发生自蔓延高温合成 (SHS) 反应.

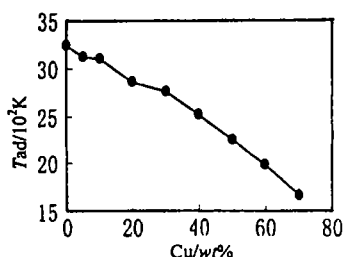


图 2 绝热温度  $T_{ad}$  随 Cu 含量的变化

Fig. 2 Changes of  $T_{ad}$  with Cu content

### 3.2 物相分析

图 3 示出了  $3Ti-B_4C-xCu$  体系反应产物的 X 射线衍射分析 (XRD) 结果. 可以看出, 不添加 Cu 时, 反应产物只存在 TiC 和  $TiB_2$  两相, 当 Cu 含量从 10wt% 增加到 40wt% 时, 反应产物均由 TiC、 $TiB_2$  和 Cu 三相组成, 没有 Ti-Cu 或 Ti-B 形成的中间相存在, 说明 Cu 含量的增加没有影响到产物的最后相组成, 这也体现了 SHS 反应合成的产物纯的优点. 侨本濂彦<sup>[9]</sup> 等人采用不同的工艺制备了以 Cu 为基体, TiC 和  $TiB_2$  为增强相的 Cu-TiC- $TiB_2$  复合材料, 该材料的最终组成也只有三个组成相, 这与本文的结果是一致的. 从图中还可知, 随着体系中 Cu 含量的增加, TiC 和  $TiB_2$  的衍射峰逐渐减弱, Cu 的衍射峰逐渐增强, 而且  $TiB_2$  的衍射峰明显强于 TiC 的衍射峰, 表明合成产物中  $TiB_2$  比 TiC 多, 这与化学反应方程式 (1) 是相对应的.

### 3.3 显微结构分析

图 4 给出了 TBC, TBC20 和 TBC40 三组试样的扫描电镜 (SEM) 照片, 可以看出, 在 TBC 中  $TiB_2$  晶粒呈长条状或棒状 (暗黑色组织), 其长径比大约为 3/1, 而 TiC 晶粒 (白亮色组织) 呈不规则形状, 这是由于体系中  $TiB_2$  的摩尔数为 TiC 的 2 倍, 使得大量的  $TiB_2$  颗粒有更多的机会聚集长大, 并有利于长成为  $TiB_2$  本身的密排六方晶格结构, 同时大量  $TiB_2$  的这种聚集长大也限制或阻碍了处于少数地位的 TiC 晶粒的长大, 因而 TiC 颗粒形貌不规则且分散. 加入 Cu 后 (见图 4 中 TBC20 和 TBC40)  $TiB_2$  和 TiC 晶粒的形貌、尺寸均发生了变化,  $TiB_2$  由长条状变成短棒状, 其长径比明显逐渐减小, TiC 晶粒逐渐变得规则并逐渐接近准球形或球形, 两种粒子的尺寸由  $5\sim 8\mu m$  减小为  $1\sim 3\mu m$ , 发生以上这些变化的原因主要是由于 Cu 的加入引起了体系燃烧温度和燃烧波速度的降低, 体系反应程度或元素的扩散速度减慢, 从而使  $TiB_2$  形核后的长大和聚集阻力增大, 另一方面由于金属 Cu 量的增加, 使合成材料的导热系数增大, 冷却加快, 产物在高温下停留时间缩短, TiC 或  $TiB_2$  颗粒形成后来不及大量聚集便凝固了, 因而粒子尺寸明显减小.

图 5 给出了 TBC20, TBC40, TBC50 的 EPMA 照片, 图中深黑色不规则形状为孔洞,

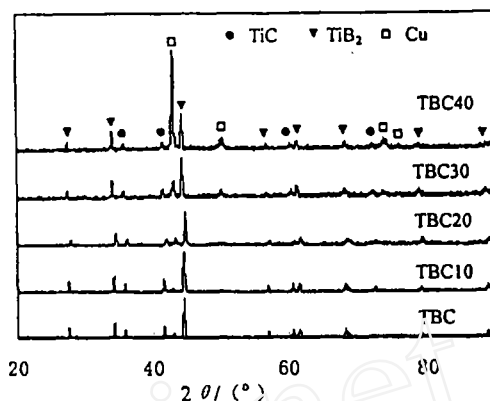


图 3 不同配比产物的 XRD

Fig. 3 XRD patterns of the products with different molar ratios

白亮分散或形成网状的为 Cu, 呈灰色或黑色与白色混合的为 TiC-TiB<sub>2</sub> 基体. 图中可知, TBC20 中 Cu 含量较少, 产物中 Cu 弥散分布于 TiC-TiB<sub>2</sub> 基体中, 没有形成连通的网络结构, 随着 Cu 含量的增加, Cu 的分布逐渐呈网络状, 并且由于反应温度的下降, TiC 和 TiB<sub>2</sub> 的颗粒尺寸变小. 另外, 随着 Cu 含量的增加, 合成产物的导热系数明显提高, 产物的冷却速度加快, 合成产物温度分布不均, 从而导致 SHS/PHIP 过程中材料致密化的困难, 在 TBC50 中有明显的孔洞出现, 材料密度下降.

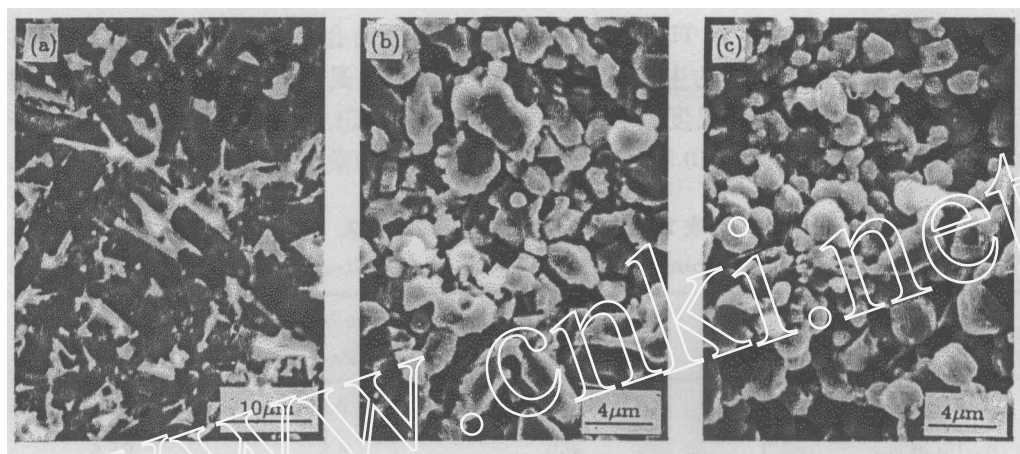


图 4 不同配比产物的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of the products with different molar ratios

(a) TBC; (b) TBC20; (c) TBC40

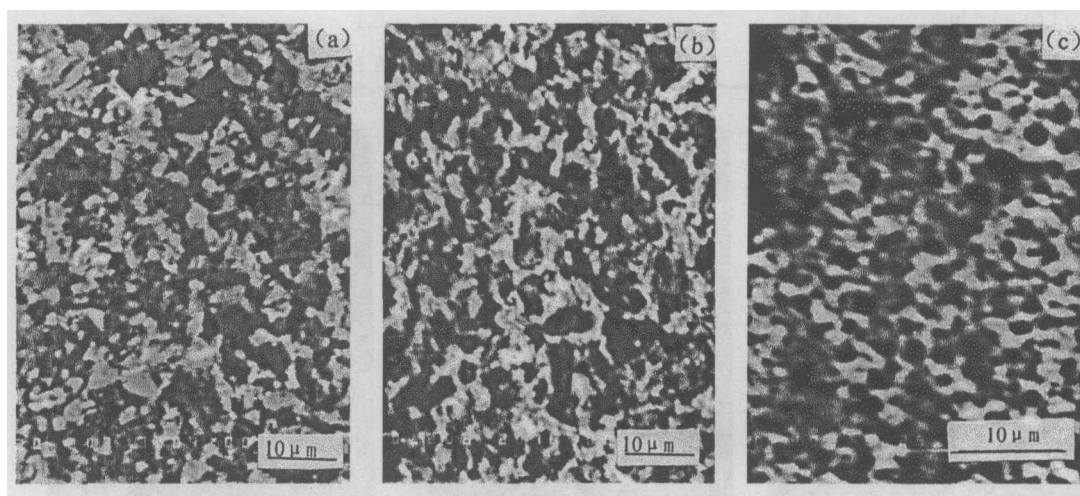


图 5 合成产物的微观组织 (EPMA)

Fig. 5 Microstructures of products

(a) TBC20; (b) TBC40; (c) TBC50

### 3.4 合成产物的性能

不同 Cu 含量的 TBC/*x*Cu 复合材料的性能如表 2 所示. 随着 Cu 含量的增加, 产物的相对密度、弯曲强度和断裂韧性均呈现先升高后下降的趋势, 加入 Cu 后其最高弯曲强度可达到 580MPa, 而断裂韧性达到 8.1MPa·m<sup>1/2</sup>. 图 6 给出了不同含 Cu 量材料的三点弯曲断口形貌. 从图中可以看出复相陶瓷 TBC 主要以沿晶方式断裂, 随着金属 Cu 相的加入, 金属陶

瓷逐渐向穿晶和沿晶两种断裂方式过渡,断口出现类韧窝形状,凹坑边缘开始有明显撕裂的痕迹,逐渐具有延性断裂的特征,Cu 含量越高延性断裂特征越明显.这主要是由于发生 SHS 反应的温度均远高于 Cu 的熔点,因而反应中 Cu 处于熔化状态,这些熔融状态的 Cu 作为粘结相恰好填充于基体 TiC 和 TiB<sub>2</sub> 的骨架间隙,避免了脆硬陶瓷相的直接接触,改善了相间结合强度,材料的相对密度也随之升高,同时 Cu 又起到稀释剂的作用,降低了燃烧温度,使晶粒尺寸细化,这是致使材料强度升高的主要原因.图 7 为 TBC40 复合材料的 TEM 照片,图中可知,Cu 与 TiC 和 TiB<sub>2</sub> 之间的界面清洁而且结合比较紧密,Cu 与陶瓷基体无化学反应发生,也没有新物质的生成,这对材料性能的提高是有利的.另外,从理论计算得知,TBC10 和 TBC20 的绝热温度值高于 Cu 的沸点(2562℃),但实际的燃烧温度远低于 Cu 的沸点温度,实验证明,TBC10 和 TBC20 燃烧合成前后的质量损失仅有 1%~2% 左右,这

表 2 TBC/*x*Cu 复合材料的性能  
Table 2 Properties of TBC/*x*Cu composites materials

Compacts	Relative density /%	Bending strength /MPa	Rapture toughness /MPa·m <sup>1/2</sup>	Hardness value /HRA
TBC	96	440	5.8	93
TBC-10Cu	96.5	460	6.8	91.5
TBC-20Cu	93	580	7.2	90
TBC-30Cu	93.5	478	7.8	84
TBC-40Cu	89.5	480	8.1	80.5
TBC-50Cu	80	330	6.1	77

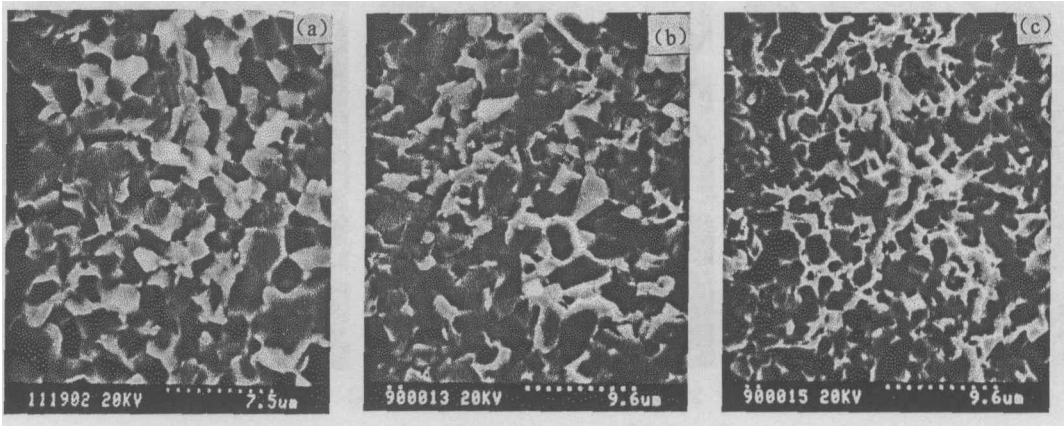


图 6 TBC/*x*Cu 试样三点弯曲断口形貌  
Fig. 6 Fractographs of TBC/*x*Cu composites materials  
(a) TBC; (b) TBC20; (c) TBC40

部分质量损失即是 Cu 在高温时挥发及一些杂质气化造成的,极少量 Cu 的挥发对材料的性能不会产生明显的影响.随着 Cu 含量的继续升高,由于相对密度的降低,材料性能开始下降.与 TiC 和 TiB<sub>2</sub> 陶瓷相相比,金属 Cu 属于软相,因而随着 Cu 量的增加材料的硬度逐渐下降.

## 4 结论

以 Ti、B<sub>4</sub>C 和 Cu 粉末为原料, 采用 SHS/PHIP 工艺制备出了系列 TBC/*x*Cu 复合材料, 通过实验比较了不同原料配比得到的 TBC/*x*Cu 复合材料的力学性能和组织形貌, 研究表明.

1. SHS/PHIP 工艺制备的 TBC/*x*Cu 复合材料中只有 TiC、TiB<sub>2</sub> 和 Cu 相而无中间相的存在, 产物纯净.

2. Cu 的加入降低了体系的反应温度, 改变了陶瓷基体的组织形貌, 粒子的尺寸得到细化, 颗粒形貌逐渐变得规则, TBC/*x*Cu 复合材料的相对密度、弯曲强度和断裂韧性呈先增加后降低的趋势.

3. 比较发现, TBC20 复合材料的整体性能要好于同系列其它材料, 这有待于进一步的研究和开发.

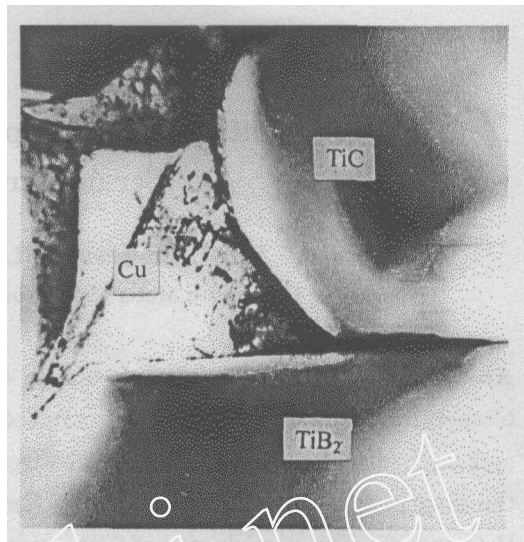


图 7 TBC40 的微观组织 (TEM)

Fig. 7 TEM morphology of TBC40

## 参考文献

- [1] Hong Zhao, Yi-Bing Cheng. *Ceramics International*, 1999, **25**: 353-358.
- [2] Song I, Wang L, Wixom M. *Journal of Materials Science*, 2000, (**35**): 2611-2617.
- [3] 唐建新, 左开芬, 胡晓清, 等. 清华大学学报 (自然科学版), 1998, **38** (12): 73-75.
- [4] Barsoum M W, Houg B. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (6): 1445-1451.
- [5] Klinger L, Gotman I, Horvitz D. *Materials Science and Engineering A* 2001, (**30**): 292-299.
- [6] Ор дан ь я н С. С., У н р о д В. И., А. И. П о р о ш к о в а я М е т а л л у р г и я, 1975, (**153**): 9-12.
- [7] Sugiyama Shigeaki, Kimura Mitsuhiko, *et al.* 粉体および粉末冶金, 1998, **45** (11): 1065-1070.
- [8] Б о р о в и н с к а я И. П., Р а т н и к о в В. И. И н ж е р н о - ф и з и ч е с к и й Ж у р н а л, 1992, **63** (5): 517-524.
- [9] Yasuhiko Hashimoto, Koichiro Koyama, *et al.* 粉体および粉末冶金, 1989, **36** (2): 21-23.
- [10] 叶大伦. 实用无机物热力学手册, 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 26-30.

## Self-propagating High-temperature Synthesis of TiC-TiB<sub>2</sub>/Cu Ceramic-matrix Composite

ZHU Chun-Cheng, ZHANG Xing-Hong, HE Xiao-Dong

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** TiC-TiB<sub>2</sub>/Cu ceramic-matrix composites were produced by self-propagating high-temperature combustion synthesis combined with pseudo hot isostatic pressing. Microstructure and mechanical properties of the synthesized compacts were investigated. The results show that the final product consists of TiC, TiB<sub>2</sub> and Cu three phases, which is pure without unreacted B<sub>4</sub>C and Ti. The particle size of TiB<sub>2</sub> and TiC decreases with Cu content increasing due to the reduction of the combustion temperature.

The introduction of Cu into TiB<sub>2</sub>-TiC/Cu composites results in a drastic increase in the relative densities, transverse rupture strength and fracture toughness. The maximum bend strength obtained with the addition of 20wt% Cu is 580MPa, while the maximum fracture toughness obtained with the addition of 40wt% Cu is 8.1MPa·m<sup>1/2</sup>.

**Key words** combustion synthesis; TiB<sub>2</sub>-TiC/Cu composites; mechanical properties