

原位合成高 TiB₂ 含量 TiB₂/SiC 复合材料的显微组织与性能

茹红强, 张鑫, 张衡, 张翠萍

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 以 SiC、TiO₂ 和 B₄C 为主要原料, 采用原位合成法一步烧结制备高 TiB₂ 含量 TiB₂/SiC 复合材料, 利用维氏硬度计、电子万能试验机、伏安电阻计、金相显微镜和扫描电镜, 研究 TiB₂ 含量对 TiB₂/SiC 复合材料力学性能、体积电阻率与显微组织的影响。结果表明: 随着 TiB₂ 含量的增加, 复合材料的开口气孔率先降低后增加、抗折强度和断裂韧性均先增大后减小、维氏硬度逐渐增加、电阻率先快速下降后趋于稳定、TiB₂ 颗粒的平均粒径逐渐增大。1950 °C 烧结后, TiB₂ 含量为 40% (质量分数) 的复合材料性能最佳, 其开口气孔率、抗折强度、断裂韧性和体积电阻率分别为 0.56%、412 MPa、5.77 MPa m^{1/2} 和 2.6×10⁻¹ Ω·cm。

关键词: 原位合成; TiB₂/SiC 复合材料; 显微组织; 力学性能; 体积电阻率

中图分类号: TB332; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-319-04

在 SiC 陶瓷中引入 TiC^[1]、TiB₂^[2] 等颗粒经过热压烧结均能显著提高 SiC 陶瓷的韧性, 与热压烧结相比, 在 SiC 基体中原位合成 TiB₂ 颗粒采用常压烧结方法制备 TiB₂/SiC 复合材料^[3-8], 具有成本低、可制备复杂形状等特点, 受到了研究者的广泛关注。然而以前的研究工作都是研究 TiB₂ 体积含量低于 25% 的复合材料, 对于高 TiB₂ 体积含量的复合材料的研究较少, 而高 TiB₂ 体积含量的复合材料具有较好的导电性, 在导电材料领域具有特殊的用途。在作者研究 TiB₂ 体积含量低于 20% 的 TiB₂/SiC 复合材料基础^[9,10]上, 以 B₄C、TiO₂ 和水溶性酚醛树脂为主要原料, 原位合成高体积分数的 TiB₂ 的 TiB₂/SiC 复合材料, 研究不同 TiB₂ 含量的 TiB₂/SiC 复合材料在不同烧结温度下的力学性能和微观形貌变化。结果对于 SiC 陶瓷复合材料的生产和应用具有一定的理论指导意义。

1 实验

原料: α-SiC 粉, 平均粒度 0.5 μm, 潍坊弘德微粉有限公司; TiO₂ 粉, 粒度 2 μm, 锦州朋大钛白粉制造有限公司; B₄C 粉, 粒度 3.5 μm, B₄C 质量分数>98%, 牡丹江磨料二厂; 残炭率为 32% 的水溶性酚醛树脂 (自配)。按如下化学生成 TiB₂ 的反应方程式:



计算 TiB₂ 的体积生成量分别为 20%, 30%, 40% 和

50% 时各种原料的用量。

采用湿法球磨混料, 球料比为 5:1, 球磨介质为去离子水, 球磨 24 h, 将料浆在 80 °C 干燥后, 用 250 μm 筛子进行手工造粒。使用 WE-10A 型液压机压制试样, 试样尺寸为 37.5 mm×6 mm×6 mm, 压制压强为 150 MPa。试样经过 100 °C 干燥后, 采用真空石墨加热炉在氩气保护下进行原位合成烧结。

采用 450SVD 维氏硬度计测量硬度。采用 CMT5105 电子万能试验机测量材料的三点抗折强度, 采用单边缺口梁法测量材料的断裂韧性。采用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜观察材料的显微组织, 采用伏安法测定复合材料的体积电阻率。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度与 TiB₂ 含量对复合材料开口气孔率和维氏硬度的影响

不同 TiB₂ 含量对 TiB₂/SiC 复合材料显微维氏硬度和开孔率的影响如图 1 所示。由图 1 可知: 随着 TiB₂ 含量增加, 复合材料的开口气孔率先降低后增加、维氏硬度逐渐增大。这说明原位合成的 TiB₂ 有利于 SiC 的烧结, 但 TiB₂ 含量高于 40% (质量分数) 时, 大量 TiB₂ 颗粒的存在反而不利于 SiC 的烧结; 由于 TiB₂ 的硬度高于 SiC 的硬度, 因此复合材料的硬度随着 TiB₂ 含量的硬度

收稿日期: 2017-07-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51272039, 51032007, 50872018, 21201030, 21471026); 中央高校基本科研业务费 (N130810003)

作者简介: 茹红强, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83680248, E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn

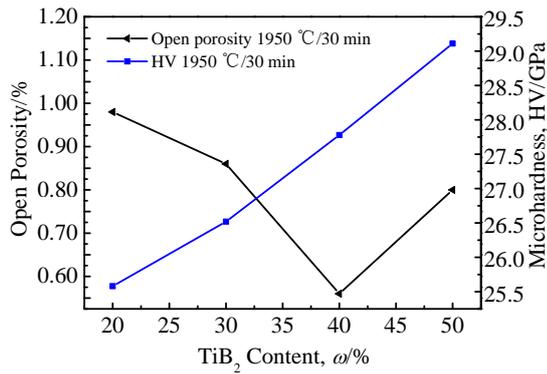


图 1 TiB₂ 含量对复合材料维氏硬度和开孔率的影响

Fig.1 Effect of TiB₂ content on the microhardness and the open porosity of the composites

增加而增加。当 TiB₂ 含量为 40% 时，复合材料的气孔率最低，维氏硬度达到 27.78 GPa。

烧结温度对 TiB₂ 含量为 40% 时复合材料开口气孔率和硬度的影响如图 2 所示。由图可知：随着烧结温度升高，复合材料维氏硬度和开口气孔率的变化规律正好相反，开口气孔率越大材料硬度越小。提高烧结温度可以促进材料的烧结，但过高的烧结温度会导致 TiB₂ 颗粒长大反而阻碍了 SiC 的烧结，因此对于 TiB₂ 含量为 40% 的复合材料的开口气孔率和硬度在 1950 °C 时达到了最佳值。

2.2 TiB₂ 含量对复合材料显微组织的影响

图 3 为 1950 °C 烧结时 TiB₂ 含量对材料显微组织的影响。

由图可知：TiB₂ 颗粒（图中白色颗粒）均匀、弥散分布于 SiC 基体中，随着 TiB₂ 含量的增加，基体内 TiB₂ 颗粒逐渐粗化，说明原位合成的 TiB₂ 颗粒活性较高，颗粒容易长大，并且颗粒之间容易合并，因此出现 TiB₂ 颗

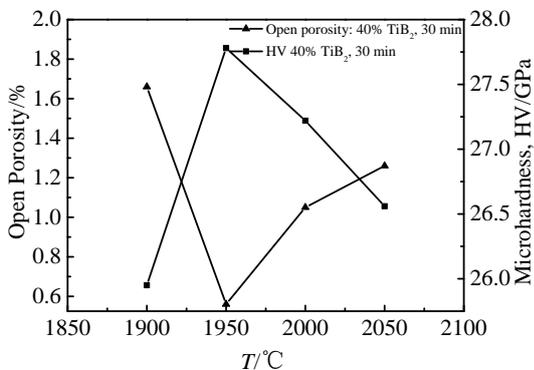


图 2 烧结温度对 40% TiB₂/SiC 复合材料维氏硬度影响

Fig.2 Effect of sintering temperature on the microhardness of 40% TiB₂/SiC composites

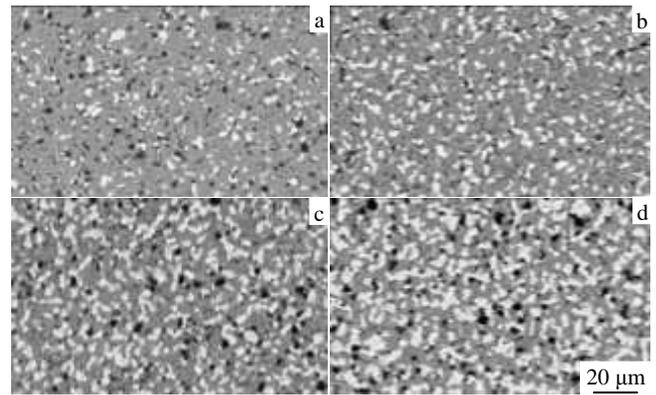


图 3 1950 °C 烧结时 TiB₂ 含量对复合材料显微组织的影响

Fig.3 Effect of TiB₂ content on the microstructure of the composites sintered at 1950 °C: (a) 20%, (b) 30%, (c) 40%, and (d) 50%

粒逐渐粗化的现象。

2.3 TiB₂ 含量对复合材料抗折强度的影响

复合材料的抗折强度随 TiB₂ 含量的变化趋势如图 4 所示。由图可知，随着第二相 TiB₂ 含量的增加，复合材料的抗折强度先增加后降低。TiB₂ 含量较低时，原位合成的 TiB₂ 颗粒较细小，细小的 TiB₂ 颗粒具有促进 SiC 烧结、细化 SiC 晶粒的作用，因此提高了复合材料的抗折强度。但 TiB₂ 含量较高时，粗化的 TiB₂ 颗粒则不利于材料抗折强度的提高，因此当 TiB₂ 含量为 40% 时材料的抗折强度达到最大值 412 MPa。

2.4 TiB₂ 含量对复合材料断裂韧性的影响

图 5 是 1950 °C 烧结时 TiB₂ 含量对复合材料断裂韧性的影响规律。

如图可知，TiB₂ 含量对材料断裂韧性影响与对抗折强度影响（图 4）的规律完全相同，均是先增加后减小的规律，并在 TiB₂ 含量为 40% 时，达到最大值 5.77

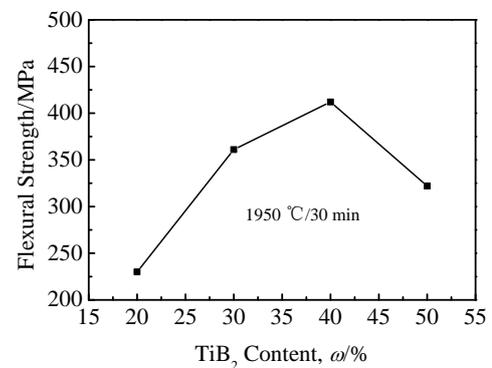
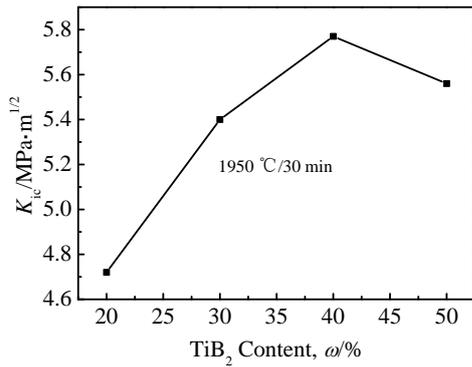


图 4 TiB₂ 含量对 TiB₂/SiC 复合材料抗折强度的影响

Fig.4 Effect of TiB₂ content on the flexural strength of TiB₂/SiC composites

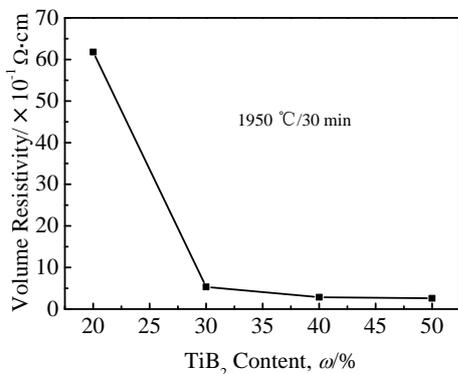
图 5 TiB₂ 含量对 TiB₂/SiC 复合材料断裂韧性的影响Fig.5 Effect of TiB₂ content on fracture toughness of TiB₂/SiC composites

MPa m^{1/2}。这是由于随着 TiB₂ 含量的增加，其增韧机制由残余应力场增韧转变微裂纹增韧，当 TiB₂ 含量较低时，材料的开孔率较低、抗折强度较高，残余应力场增韧效果明显，因此材料的断裂韧性随着 TiB₂ 含量的增加而增加，而当 TiB₂ 含量增加到 40% 以后时，由于 TiB₂ 颗粒粗化，TiB₂ 颗粒与 SiC 基体之间的应力失配导致微裂纹尺寸增加，使材料的断裂韧性出现了下降趋势。

2.5 TiB₂ 含量对复合材料电阻率的影响

TiB₂ 含量对复合材料体积电阻率的影响如图 6 所示。由图可知：随着 TiB₂ 含量的升高，复合材料的体积电阻率先快速下降后趋于稳定，当 TiB₂ 含量大于 40% 时其电阻率接近于稳定在 $2.6 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

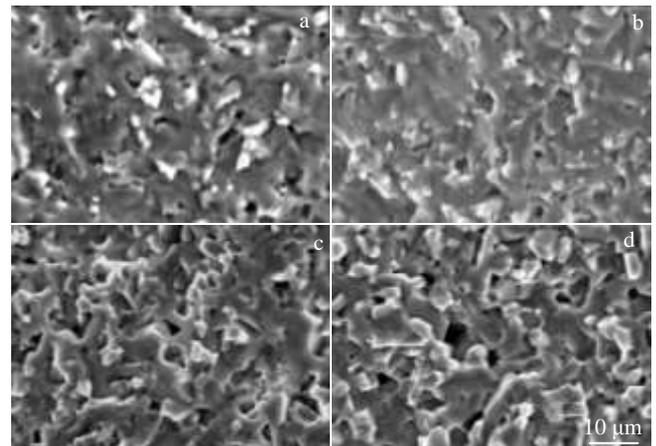
TiB₂ 的电阻率为 $9 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，与纯铁相当，而 SiC 是半导体，所以复合材料中电阻率的大小主要由 TiB₂ 决定。影响材料电阻率的主要因素有两点^[11]：(1) 导电粒子间的接触数目，即导电通路的量；(2) 导电粒

图 6 不同 TiB₂ 含量下的复合材料体积电阻率Fig.6 Effect of different TiB₂ contents on the volume resistivity of the composites

子之间的接触程度。当 TiB₂ 含量较低时，材料的电阻率与 TiB₂ 导电粒子间的接触数目有关，TiB₂ 含量增加即增加了导电粒子的接触数目，因此材料的电阻率随 TiB₂ 含量的增加急速下降；当 TiB₂ 含量高于 30% 时，材料的电阻率与导电粒子之间的接触程度有关，此时 TiB₂ 导电粒子已经开始相互吞并长大，TiB₂ 导电粒子数目已经不再增加了，因此材料的电阻率下降逐步趋于稳定。

2.6 TiB₂/SiC 复合材料断口特征

1950 °C 烧结后不同 TiB₂ 含量下 TiB₂/SiC 复合材料断口特征如图 7。由图可知：当 TiB₂ 含量较低时（图 7a, 7b），断口较为平整，以穿晶断裂为主；在 TiB₂ 含量较高时（图 7c, 7d），断口表现出沿晶断裂与穿晶混合断裂的特点。这说明当 TiB₂ 含量较低时，TiB₂ 颗粒较细小，断裂主要发生在基体 SiC 中，表现出 SiC 的穿晶断裂的特征，而当 TiB₂ 含量较高时，TiB₂ 颗粒已经聚集长大，基体 SiC 细化，表现出 TiB₂ 沿晶断裂与 SiC 穿晶断裂相混合的断裂特征。

图 7 不同的 TiB₂ 含量的 TiB₂/SiC 复合材料断口 SEM 照片Fig.7 SEM images of fracture surface for TiB₂/SiC composite materials with different TiB₂ contents: (a) 20%, (b) 30%, (c) 40%, and (d) 50%

3 结 论

1) 随着 TiB₂ 含量增加，复合材料的开口气孔率先降低后增加、维氏硬度逐渐增大、抗折强度和断裂韧性均先增加后降低、电阻率先快速下降后趋于稳定。

2) 1950 °C 烧结后，TiB₂ 含量为 40% 的复合材料性能最佳，其开口气孔率、抗折强度、断裂韧性和体积电阻率分别为 0.56%、412 MPa、5.77 MPa m^{1/2} 和 $2.6 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

3) TiB₂ 颗粒随着其含量的增加，逐渐合并、粗化。

当 TiB_2 含量较低时, 材料的断口特征以穿晶断裂为主, 而含量较高时, 断口特征表现出沿晶、穿晶的混合断裂特征。

参考文献 References

- [1] Endo H, Ueki M, Kubo H J. *J Mater Sci*[J], 1991, 26(34): 3769
- [2] Janney M H. *Am Ceram Soc Bull*[J], 1987, 66(2): 322
- [3] Tani T, Wada S. *J Mater Sci*[J], 1991(26): 3526
- [4] Ohya Y, Hoffmann M J. *J Am Ceram Soc*[J], 1992(75): 2479
- [5] Zhang G J, Yue X M, Jin Z Z *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 1996(16): 409
- [6] Zhu D G, Liu S K, Yin X D *et al.* *J Mater Process Technol*[J], 1999, 89-90: 457
- [7] Blanc C, Thevenot F, Goeuriot D. *J Eur Ceram Soc*[J], 1999(19): 561
- [8] Bucevac D, Boskovic S, Matovic B *et al.* *Ceram Inter*[J], 2010 (36): 2181
- [9] Wang Wei(王伟), Lian Jingbao(连景宝), Ru Hongqiang(茹红强). *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2011(10): 23
- [10] Wang Wei(王伟), Lian Jingbao(连景宝), Yue Xinyan(岳新艳) *et al.* *Journal of Northeastern University, Natural Science*(东北大学学报自然科学版)[J], 2011, 32: 1578
- [11] Jiang Wenzhong(蒋文忠). *Carbon Technology*(炭素工艺学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 450

Microstructure and Properties of In-situ Synthesized High TiB_2 Content TiB_2/SiC Composites

Ru Hongqiang, Zhang Xin, Zhang Heng, Zhang Cuiping

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

Abstract: With one step sintering technique the high content TiB_2/SiC composites were in situ synthesized using SiC , TiO_2 and B_4C as the main raw material. The effect of TiB_2 content on volume resistivity, microstructure and mechanical properties of TiB_2/SiC composites were studied by Vickers hardness tester, electronic universal testing machine, volt ohmmeter, optical microscope and SEM. The results show that with the increase of TiB_2 content, the average particle porosity decreases firstly and then increases, the flexural strength and fracture toughness increase first and then decrease, the microhardness (HV) increases gradually, electrical resistivity decreases rapidly and then tended to be stable and TiB_2 particle size increases. After sintering at 1950 °C, the composites with 40% TiB_2 has the best performance. The open porosity, flexural strength, fracture toughness and volume electrical resistivity are 0.56%, 412 MPa, 5.77 MPa $\text{m}^{1/2}$ and $2.6 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, respectively.

Key words: in-situ synthesis; TiB_2/SiC composites; microstructure; mechanical properties; bulk resistivity

Corresponding author: Ru Hongqiang, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83680248, E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn