

文章编号:1006-2874(2011)03-0353-05

TiC—TiB₂ 复合陶瓷制备及性能研究

罗志海 杨润泽 潘传增

(军械工程学院机械制造教研室 河北 石家庄 050003)

摘 要

TiC-TiB₂ 复合陶瓷因具有高硬度、高断裂韧性及优异的耐磨性,目前已成为工程陶瓷的研究热点。但是 TiC-TiB₂ 复合陶瓷的难以制备与难于致密,又使其应用受到极大限制。本文介绍了国内外 TiC-TiB₂ 复合陶瓷合成与制备方法、显微组织与力学性能等,特别提到了军械工程学院先进材料研究所采用超重力下燃烧合成技术,制备出大尺寸、高致密性的 TiC-TiB₂ 共晶复合陶瓷,从而为以后的更广泛应用提供了支持。

关键词 TiC-TiB₂ 复合陶瓷 材料制备 超重力 燃烧合成

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

0 引 言

TiC—TiB₂ 复合陶瓷具有高硬度、高熔点、高导电率、耐冲击、耐高温和低密度等一系列优点,在航空、航天、军工等国防工业领域中具有重大的应用价值^[1]。目前研究表明,TiC—TiB₂ 复合陶瓷具有比 TiC、TiB₂ 单相陶瓷更高的断裂韧性和耐磨性,同时 TiC-TiB₂ 复合陶瓷虽然在室温硬度上低于 TiC、TiB₂ 单相陶瓷,但在 600℃ 时却因其良好的高温化学稳定性,远远高出后两者的硬度。基于此,目前在世界范围内掀起了对 TiC-TiB₂ 复合陶瓷新的探索和更深入的研究,在近 10 年中材料研究者制备出成本低、可重复性好、可靠性高的高性能 TiC-TiB₂ 复合陶瓷,不断推出新的制备方法,并对材料显微结构与合成机理进行了深入研究,拓宽了该类材料的工程应用领域。

1 TiC—TiB₂ 复合陶瓷的合成与制备

目前国内外制备 TiC-TiB₂ 复合陶瓷的传统方法主要有粉末冶金法、瞬间塑性相加工技术(TPPP)及自蔓延高温合成技术(SHS),另外还有放电等离子烧结(SPS)技术和高能球磨技术等。但是以上技术或因制备成本高,或因性能不足,使得材料工作者一直追求

TiC-TiB₂ 复合陶瓷的低成本、高性能且先进的制备方法工艺。

粉末冶金法是很成熟的、传统的制备材料的工艺技术。直接采用粉末冶金法制备材料的缺点是混料过程中容易混入杂质而造成界面污染,目前粉末冶金法的一个最新发展趋势是将粉末冶金法同原位合成法相结合制备复合材料。颜冲等采用原位合成法,热压制备了致密的 TiC-TiB₂-SiC-C 炭/陶瓷复合材料^[2],该材料中随着炭含量的增加,材料的强度降低,而烧结温度却相应提高。文献[3]采用反应烧结法在 1500℃ 下烧结 1h 制造出 TiC-TiB₂ 陶瓷基复合材料,Zhang 等^[4]也用热压烧结的方法制备了性能较高的 TiB₂-SiC 以及 TiB₂-TiC-SiC 复合材料。

瞬间塑性相加工技术(TPPP)是以金属 Ti 为塑性相,整个过程分 2 步进行,第一步是在中温(800℃)施加压力使反应物(Ti+B₄C)成形,同时金属 Ti 软化,并在实现完全致密化时激活反应,原位生成目标相,随后在 1600℃、40MPa 的中等压力下分别采用 Ti-B₄C 与 TiC_{0.5}-TiB₂ 作为原始粉末,完成 TiC-TiB₂ 与 TiC_{0.6}-TiB₂-Ti₃B₂ 复合陶瓷的完全致密与最终成形。该技术的特点在于制备初期塑性相为 Ti 金属,而制备后期则为 TiC_{0.5}^[5]。

自蔓延高温合成技术(SHS)是利用放热反应合成新材料的方法,它有以下几个特点:燃烧速度快,能

收稿日期:2011-03-23

基金项目:国家自然科学基金项目资助(编号:51072229)

通信联系人:罗志海, E-mail: luozhihai@163.com

©1994-2020 China Academic Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

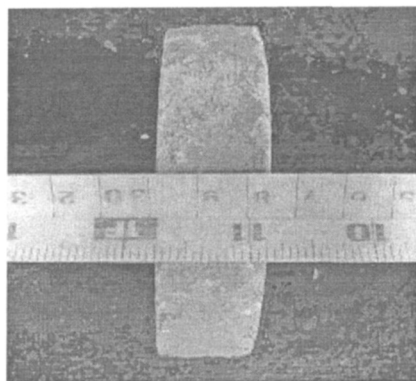
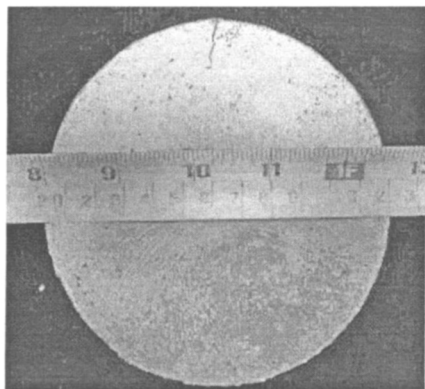


图 1 超重力下燃烧合成制备的 TiC-TiB₂ 复合陶瓷板

Fig.1 TiC-TiB₂ composite ceramic plates prepared by combustion synthesis under high gravity

量消耗低,放热反应提供高能功率。高能反应在较低的能量点火之后变成独立的反应。高的燃烧温度会促使杂质挥发,最后形成高纯度产物。在 TiC-TiB₂ 合成物中,由于这个重要的特色使 SHS 技术合成的材料比普通方法合成的材料有更出色的性能。如果在 SHS 技术中应用压力,有可能同时达到成型和致密的目的。这种工艺就是通常所说的高压自蔓延(HPCS)。Bhaumik^[6]等人以 Ti-B₄C-C 混合粉末作为起始反应物料,采用准等静压工艺技术制备的 TiC-TiB₂ 复合陶瓷相对密度分别达到 96% 和 96.8%。通过实验 Bhaumik 等人得出结论:虽然燃烧合成技术的特点是点火后反应可自行维持,不需要外源加热,但为了使材料进一步致密,应尽可能维持燃烧合成的高温特性。

以上各工艺具有不同的特点,其中 SHS 工艺是最节能高效的,但由于速度快而难以控制反应进程,而 TPPP、SPS 及球磨等工艺比较稳定,但生产周期长,因而应根据所需材料的性能特点及应用范围来选择不同的制备工艺。

超重力下自挤压辅助燃烧合成技术是制备陶瓷的一种既简单又经济的方法,它将燃烧合成过程与持续动态挤压过程有机的结合起来,一次性完成材料的合成与致密化过程。

在 TiC-TiB₂ 复合陶瓷制备设计中,如果要促进陶瓷致密、细化组织并提高组织均匀性,在成分设计上就应首先选取 TiC-TiB₂ 共晶成分,进行(B₄C+Ti+C)化学配比;再通过热力学计算,使 SHS 产物全部为液态,并保证高的熔体温度,这样就可以借助较小的外力(如离心力)对液态氧化物和 Ti-C-B 液相进行有效分离,进而获得单一液相的 Ti-C-B,最后通过 TiC-TiB₂

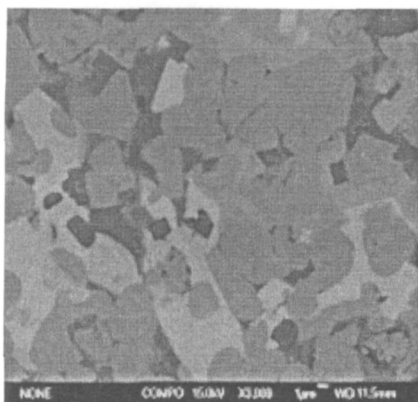
共晶反应与耦合生长,获得高致密性、高组织均匀性的细晶 TiC-TiB₂ 复合陶瓷^[5]。其基本原理是:把自制的带空压块放在物料上,利用高速旋转的离心机,获得相应的加速度,进而得到相应的挤压力,随后利用通电钨丝引燃物料,在燃烧反应过程中进行持续挤压,进而完成材料的成形制备。目前军械工程学院先进材料研究所依据上述材料设计思想和原理,借助超重力燃烧合成钛化物/氧化物共晶复合陶瓷的成功经验^[7],采用(B₄C+Ti+C)为主燃烧体系,并根据国外文献所报道的 TiC-TiB₂ 共晶成分合理进行 B₄C、Ti、C 的化学配比,同时为保证 SHS 产物均为液态,添加了一定量的 CrO₃+Fe₂O₃+Al+ZrO₂+Y₂O₃,并设定燃烧体系总体的绝热温度为 3500℃,采用超重力下燃烧合成技术,已成功制备出直径为 120mm、厚度为 15~20mm 且具有细密共晶凝固组织特征的大体积 TiC-TiB₂ 复合陶瓷板材,如图 1。

2 TiC-TiB₂ 复合陶瓷性能研究

2.1 物相组成和显微组织

XRD 图谱表明,陶瓷基体主要存在着 TiC、TiB₂、α-Al₂O₃ 及 t-ZrO₂ 相。SEM 分析表明,所得材料组织致密,未发现气孔、缩松等燃烧合成技术制备材料时常见的缺陷,组织分布具有规律性。通过对 SEM 照片中不同的组织区域进行 EDS 点分析,结果表明,陶瓷主要由 TiC 球晶和 TiB₂ 片晶构成,其中灰色区域为 TiC 基体,而 TiB₂ 片晶大量分布在灰色 TiC 基体以及少量分布在白色基体上^[8],见图 2。

经研究 SHS 产物的合成机理,进一步得出其合

图 2 TiC-TiB₂ 基复合陶瓷显微组织 SEM 照片Fig.2 SEM photograph of TiC-TiB₂ composite ceramic microstructure

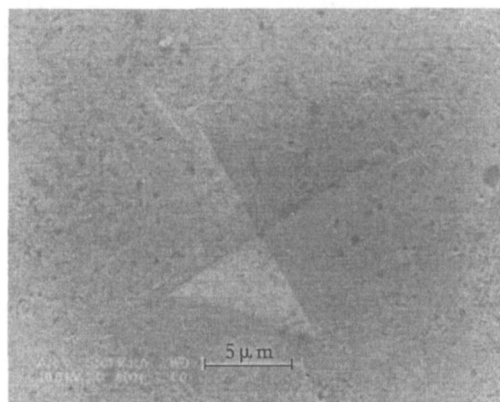
成过程分为 3 步,铝热剂燃烧导致液态氧化物与液态 Ti-Cr-C-B 的生成反应的初期阶段,因两者不混溶及在密度上的差异,在引入超重力后,形成分层熔体,最后液态 Ti-Cr-C-B 发生共晶凝固,以耦合生长方式形成高组织均匀性的细晶 TiC-TiB₂ 复合陶瓷。所以,实验表明,用于保证 SHS 产物全部为液态的高温设计是获得高致密性、细晶 TiC-TiB₂ 复合陶瓷的先决条件,超重力的引入是保证材料高致密性与高组织均匀性的关键,而 TiC-TiB₂ 的共晶凝固与耦合生长则是获得结构稳定、符合化学计量比且具有高组织均匀性的 TiC-TiB₂ 细晶复合陶瓷的必要条件。

2.2 力学性能

经陶瓷性能测试, TiC-TiB₂ 基复合陶瓷的相对密度、Vickers 硬度、弯曲强度及断裂韧性分别为 99.3%, 28.6 GPa, 615 MPa 和 8.5 MPa·m^{1/2}。

TiC-TiB₂ 基陶瓷相对密度大于 99%, 其密度接近理论密度原因在于, 虽然超重力下燃烧合成 TiC-TiB₂ 基复合陶瓷的凝固特征为形核控制型的体积凝固, 且 TiC 结晶温度又较高, 但是因在材料制备过程中引入自挤压工艺, 消除了 TiC 在封闭空间内发生体积凝固的倾向, 且因 TiC 在晶体学上的各向同性, 使其极易发育为球晶, 并在凝固后期, 受超重力的强制补缩效应, 低熔点氧化物将充填于缩松、缩孔间, 故材料的致密性较高。由于 TiC、WC 室温硬度较高, 故实验制备的 TiC-TiB₂ 基陶瓷在高致密性的影响下也具有高的维氏硬度。

至于复合陶瓷的弯曲强度, 当 B₄C+Ti+C 含量较少时, 分布于复合陶瓷基体上的粗大 Al₂O₃ 颗粒与

图 3 TiC-TiB₂ 基复合陶瓷压痕 SEM 照片Fig.3 SEM photograph of the indentation on TiC-TiB₂ composite ceramic

TiC-TiB₂ 基体界面相容性差, 故在外加载荷作用下易剥落而形成裂纹源, 故复合陶瓷的弯曲强度较低; 但是随着 B₄C+Ti+C 含量的增加, 陶瓷中氧化物含量降低, 复合陶瓷显微组织均匀、细化, 故弯曲强度也逐渐升高。受超重力强对流冲刷效应, 陶瓷各组织难以长大, 使得材料致密化的同时又能获得细晶组织, 故陶瓷基体得以强化; 同时, 由于高强硬的 (Ti, W)C 块状晶及塑性相 Fe₆W₇ 的存在, 在裂纹扩展中将诱发强烈的裂纹偏转增韧机制, 使得裂纹扩展阻力显著增高, 裂纹难以进一步扩展, 如图 3 中压痕四角处的短裂纹, 从而使材料断裂韧性得以增加^[9]。

2.3 TiC-TiB₂ 共晶复合陶瓷的力学性能随燃烧体系 B₄C+Ti+C 含量的变化关系

性能测试表明, 随着 B₄C+Ti+C 含量增加, TiC-TiB₂ 共晶复合陶瓷相对密度与断裂韧性变化不明显, 这是因 TiC-TiB₂ 共晶凝固所致; 复合陶瓷断裂韧性主要通过 TiC 晶粒的裂纹桥接与细小 TiB₂ 硬质粒子的裂纹钉扎两种增韧机制的耦合作用得以实现, 但因这两种机制均未有进一步阻碍裂纹扩展的能量累积效应, 故相比于 Al₂O₃/t-ZrO₂ 复合陶瓷, 其断裂韧性较低^[10]。而维氏硬度和弯曲强度逐渐升高, 且当 B₄C+Ti+C 含量为 80% 时达到最高值, 分别为 28.6 GPa 与 615 MPa。由于本实验具备外力场作用下液态成形的特征, 故所得 TiC-TiB₂ 共晶复合陶瓷的相对密度较高。同时, 相比于国外不同工艺制备的 TiC-TiB₂ 复合陶瓷的硬度 (20~25 GPa)^[11], 本实验所制备的 TiC-TiB₂ 共晶复合陶瓷硬度较高 (最高值为 28.6 GPa), 这说明通过超重力下燃烧合成生成

TiC- TiB₂ 共晶成分陶瓷熔体,并经凝固形成大量细小 TiB₂ 片晶弥散分布于 TiC 基体上的共晶组织,可显著提升材料的整体硬度。

3 结束语

TiC- TiB₂ 复合陶瓷具有比 TiC、TiB₂ 单相陶瓷更高的强度、断裂韧性与耐磨性,可作为金属压模、刀具、发动机与热换热器的高温部件等,因而具有广泛的应用前景。由于燃烧合成技术及其衍生出的加压致密化技术可以获得高密度的复合陶瓷材料,且在降低成本和显微组织控制上具有其他制备技术所难以具备的优势,目前已成为制备 TiC- TiB₂ 复合陶瓷的研究热点,同时,共晶系复合陶瓷因显微组织细密、强度高,现已成为 TiC- TiB₂ 复合陶瓷的主要发展方向。采用超重力下燃烧合成技术,现已制备出具有近共晶成分的大尺寸 TiC- TiB₂ 基复合陶瓷,材料致密度达到 95% 以上,复合陶瓷硬度达到 28.6GPa,超过国外同成分 TiC- TiB₂ 复合陶瓷最高硬度且陶瓷断裂韧性维持在 6.5~7.5MPa·m^{1/2} 范围内^[10],因此超重力下燃烧合成制备 TiC- TiB₂ 复合陶瓷技术将会成为一种很有发展前途的新工艺。

参考文献

- 1 黄勇,汪长安等.高性能多相复合陶瓷.北京:清华大学出版社,2008
- 2 颜冲,肖汉宁等.炭相含量对 C- SiC- TiC- TiB₂ 复合材料结构和力学性能的影响.材料下程,1998,(12):18
- 3 ZHAO Hong, CHENG Yibing. Formation of TiC- TiB₂ composites by reactive sintering. Ceramics International, 1999, 25: 353
- 4 ZHANG G J, YUE X M, JIN Z Z. Preparation and microstructure of TiC- TiB₂- SiC platelet-reinforced ceramics by reactive hot- pressing. J. Eur. Ceram. Soc., 1996, 16: 1145
- 5 曲振生,赵忠民,张龙等.TiC- TiB₂ 复合陶瓷制备的研究进展.材料导报,2009,9:46~51
- 6 BHAUMIK S K, DIVAKAR C, SINGH A K, et al. Synthesis and sintering of TiB₂ and TiB₂- TiC composite under high pressure. Mater. Sci. Eng. A, 2000, 279: 275~285
- 7 潘传增,赵忠民,张龙等.超重力下合成 Al₂O₃- YSZ 复合陶瓷的组织与性能.特种铸造与有色金属,2008,28(1):47
- 8 黄雪刚,赵忠民,张龙等.超重力下燃烧合成 TiB₂- (Ti,W)C 共晶复合陶瓷结构.特种铸造与有色金属,2010,30(7):664~667
- 9 潘传增,张龙,赵忠民等.超重力下燃烧合成高硬(Ti,W)C 基复合陶瓷.硅酸盐学报,2010,38(8):1463~1467
- 10 曲振生,赵忠民,张龙等.TiC- TiB₂ 复合陶瓷制备与性能.新技术新工艺,2009,(7):92~97
- 11 VALLAURI D, ATIAS I C, ADRIAN A. TiC- TiB₂ composites a review of phase relationships, processing and properties. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, 28(8): 1697~1713

Preparation and Properties of TiC–TiB₂ Composite Ceramic

LUO Zhihai YANG Runze PAN Chuanzeng

(Teaching and Research Section of Mechanical Manufacturing, Ordnance Engineering College,
Shijiazhuang Hebei 050003, China)

Abstract

TiC–TiB₂ composite ceramic with its high hardness, high fracture toughness and excellent wear resistance has become a research hotspot of engineering ceramics. However, because the TiC–TiB₂ composite ceramic is difficult to prepare and compact, its application has been extremely limited. This paper introduced the synthesis and preparation methods of TiC–TiB₂ composite ceramics, their microstructure and mechanical properties, especially those of the large size, high density eutectic TiC–TiB₂ composite ceramic prepared at the Research Institute for Advanced Materials of Ordnance Engineering College by combustion synthesis under high gravity, with the view to provide theoretical support for its wider applications.

Key words TiC–TiB₂ composite ceramic; materials; gravity; combustion synthesis