

SiC 含量对 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料性能的影响

尹洪峰, 范强, 任耘, 张军战

(西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘要: 采用反应热压烧结法制备了 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料, 针对 SiC 含量对该复合材料致密化程度、力学性能以及应力-应变行为的影响进行了研究。结果表明: (1) 随着 SiC 含量的增加, 试样难于致密, 试样需要在更高的温度才能达到较高的致密度; (2) 随 SiC 含量的增加, Ti_3SiC_2/SiC 复合材料弯曲强度和断裂韧性提高, 但 SiC 含量达到 50% 时, 由于复合材料含有较多的孔洞, 使强度和断裂韧性降低; (3) Ti_3SiC_2/SiC 复合材料在常温下表现为非脆性断裂。

关键词: Ti_3SiC_2/SiC 复合材料; 力学性能; 应力-应变行为

中图分类号: TB33

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2008)06-0078-04

新型层状陶瓷 Ti_3SiC_2 结合了金属和陶瓷的许多优良性能, 熔点达到 3200°C , 理论密度为 $4.52\text{g}/\text{cm}^3$, 相对较轻; 它具有比金属钛更高的热导率和电导率; 具有高温延展性, 高的杨氏模量, 低硬度, 易加工; 同时具有较高的高温强度, 良好的抗热震性、抗氧化性、高温化学稳定性和耐酸碱性。众多的优良性能使得 Ti_3SiC_2 可望在高温结构陶瓷、电极材料、可加工陶瓷材料、自润滑材料等领域得到应用, 因此而受到材料界的重视。人们针对该材料的合成方法、基本性能进行了较为充分的研究^[1~9], 但对 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料的研究相对较少, 本文采用反应热压烧结法制备了 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料, 并就 SiC 含量对 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料的致密化程度及力学性能的影响进行了研究。

1 试样制备与检测

以 TiH_2 , SiC, 炭黑为原料, 采用反应热压烧结法制备 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料。 TiH_2 纯度大于 99%, 平均粒径 $10\mu\text{m}$, 杂质成分 Al, Mg, Fe 。SiC 平均粒径 $9.3\mu\text{m}$, 纯度 99.5%。炭黑为 -200 目, 纯度大于 99%。按配比将三种原料在行星式球磨机中共磨混合 4 小时, 置于石墨磨具中在热压炉中反应热压烧结, 由于在 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 之间 TiH_2 存在分解反

应, 为保证充分分解, 在 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 之间升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 其它温度范围均为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

采用阿基米德法测试试样体积密度和气孔率。弯曲强度和断裂韧性在 Instron-8871 型万能试验机上进行, 弯曲强度试样尺寸为 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 40\text{mm}$, 跨距 30mm, 十字头移动速率为 $0.5\text{mm}/\text{min}$, 使用单边切口梁法 (SENB) 测定试样的断裂韧性。试样尺寸 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 40\text{mm}$, 切口深度 2mm, 跨距 30mm, 十字头移动速度为 $0.05\text{mm}/\text{min}$ 。

试样的显微结构和断面形貌分别在 DEF-3 型金相显微镜和 S-2700 型扫描电镜下观察。

2 结果分析与讨论

试验过程发现随着试样中碳化硅含量的增加, 试样难于致密, 当 SiC 含量为 50% 时, 需要 1650°C , 15MPa 保温 2h 试样才能得到较高的致密度, 对于碳化硅含量低于 30% 的试样在 1500°C 、15MPa 保温 1 小时即可得到较高的致密度。测试结果见表 1。

2.1 SiC 含量对试样致密化程度的影响

由表 1 可见随着试样中 SiC 含量的增加试样体积密度降低, 一方面由于 SiC 密度较低 ($3.27\text{g}/\text{cm}^3$), Ti_3SiC_2 密度较高 ($4.52\text{g}/\text{cm}^3$); 同时随着试样中碳化硅含量的增加, 试样配料中 Ti 含量相对降低, 在反应热压过程中借助于金属 Ti 塑性变形的填充作用对致密化的贡献降低, 试样难于致密化, 试样光学显微结构照片见图 1。照片中浅白色区域为 Ti_3SiC_2 相, 黑色粒状为 SiC 相, 可见在 SiC 周围常伴随有孔洞, 特别是 SiC 含量最高的试样, 如图 1a。另

收稿日期: 2007-07-17; 修订日期: 2008-01-11

基金项目: 陕西省教育厅专项基金 (01JK174)

作者简介: 尹洪峰 (1965—), 男, 博士, 教授, (E-mail) yinhf01@163.com

外随着 SiC 含量的增加, SiC 相互接触的几率逐渐增大, 由 15% 时在复合材料中的分散相, 30% 时个别 SiC 颗粒接触, 到 50% 时 SiC 颗粒有相当一部分发生接触, 特别是在 SiC 颗粒团聚体中内部包含较多的孔洞, 即使在高温热压条件下, 当热压温度和压力较低时, 尚不足以使 SiC 颗粒接触部位发生碎裂或破坏这种刚性支撑, 不能发生颗粒的重排和在充填过程; 由于 SiC 为共价键结合化合物, 扩散系数较低, 使得 SiC 颗粒团聚体在较低温度下难以烧结致

密, 即使提高热压温度使试样完全致密也很难实现, 从而导致在 SiC 含量为 50% 时复合材料中在碳化硅团聚体内残留较多的孔洞, 复合材料的致密化程度较低。表 1 中给出的为复合材料的显气孔率, SiC 含量为 50% 的 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料具有较高的显气孔率为 4.0%, 实际试样中尚包含较高的封闭气孔, 图 1a 中可清晰看到 SiC 颗粒团聚体内包含的封闭气孔。

表 1 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料物理性能
Table 1 Physical properties of Ti_3SiC_2/SiC composites

	Ti_3SiC_2	Ti_3SiC_2 -15% SiC	Ti_3SiC_2 -30% SiC	Ti_3SiC_2 -50% SiC
Volume density / ($g \cdot cm^{-3}$)	4.35	4.20	4.04	3.69
Apparent porosity / %	2.3	1.0	1.4	4.0
Flexural strength / MPa	228	345	371	270
Fracture toughness / $MPa \cdot m^{1/2}$	5.5	5.9	6.9	5.1

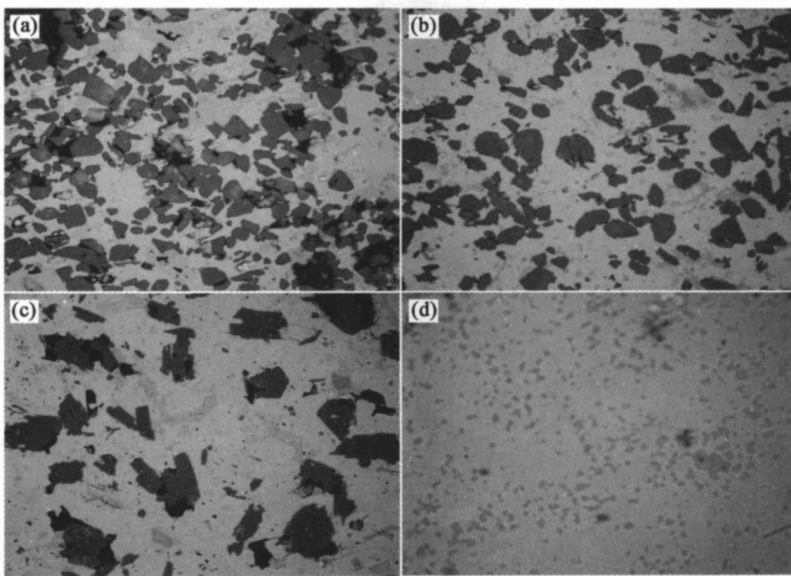


图 1 试样的显微结构照片 (a) SiC 含量为 50% 试样;
(b) SiC 含量为 30% 试样; (c) SiC 含量为 15% 试样; (d) Ti_3SiC_2 试样

Fig 1 Microstructure photos of samples (a) sample with 50% SiC;
(b) sample with 30% SiC; (c) sample with 15% SiC; (d) Ti_3SiC_2

2.2 SiC 含量对试样力学性能的影响

由表 1 可见随着试样中 SiC 含量增加试样的弯曲强度和断裂韧性提高, 但当 SiC 含量达到 50% 时, 弯曲强度和断裂韧性降低。是由于第二相的引入可以起到弥散增强的作用, 使复合材料的力学性能提高, 表现为引入 SiC 后试样强度提高。另一方面当 SiC 含量较高时, 不利于试样的致密化, 使试样中含有较高的孔洞, 使试样强度降低, 断裂韧性降低。为此为了改善 Ti_3SiC_2 材料的力学性能 SiC 引

入量不宜过高, 以免使材料力学性能降低。

试样断面形貌见图 2。图中粒状物质主要为 SiC 相, 同时含有一部分与 Ti_3SiC_2 相伴生的 TiC 颗粒, TiC 颗粒多镶嵌在 Ti_3SiC_2 相颗粒内部, 如图 2 (d); Ti_3SiC_2 相为具有层状结构的颗粒。可见 SiC 相与 Ti_3SiC_2 相相间分布, SiC 引入可以抑制 Ti_3SiC_2 相晶粒的长大, 使 Ti_3SiC_2 相晶粒细化, 对于提高复合材料的强度和断裂韧性有利, 为此随 SiC 引入量的增加, 复合材料强度和断裂韧性有所升高, 当 SiC

引入量达到 50% 时强度降低主要是由于复合材料致密度的降低。

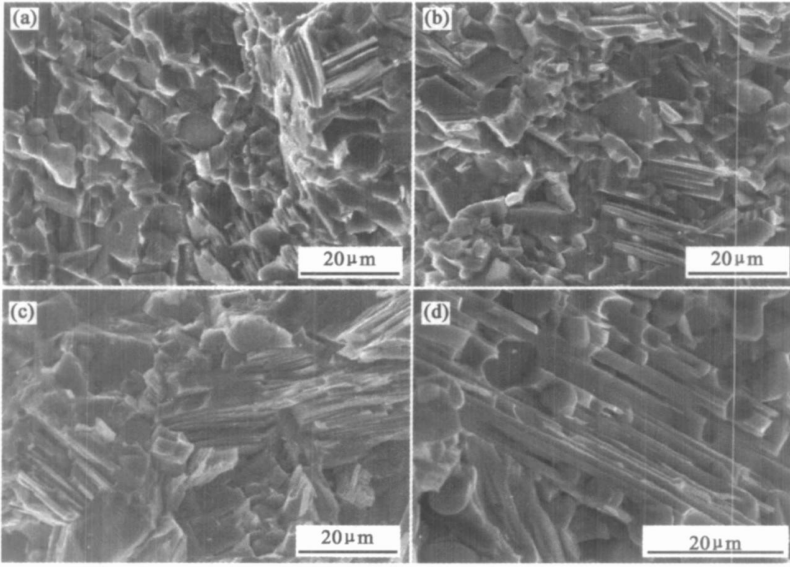


图 2 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料的断口形貌 (a) SiC 含量为 50% 试样;
(b) SiC 含量为 30% 试样; (c) SiC 含量为 15% 试样; (d) Ti_3SiC_2 试样

Fig 2 Fracture micrographs of Ti_3SiC_2/SiC composites (a) sample with 50% SiC;
(b) sample with 30% SiC; (c) sample with 15% SiC; (d) Ti_3SiC_2

2.3 复合材料的应力-应变行为

图 3 为四种复合材料在断裂韧性测试时的应

力-应变曲线。可见在加载速率较低 (十字头移动速度为 0.05mm/min) 的情况下, 常温下四种复合材料

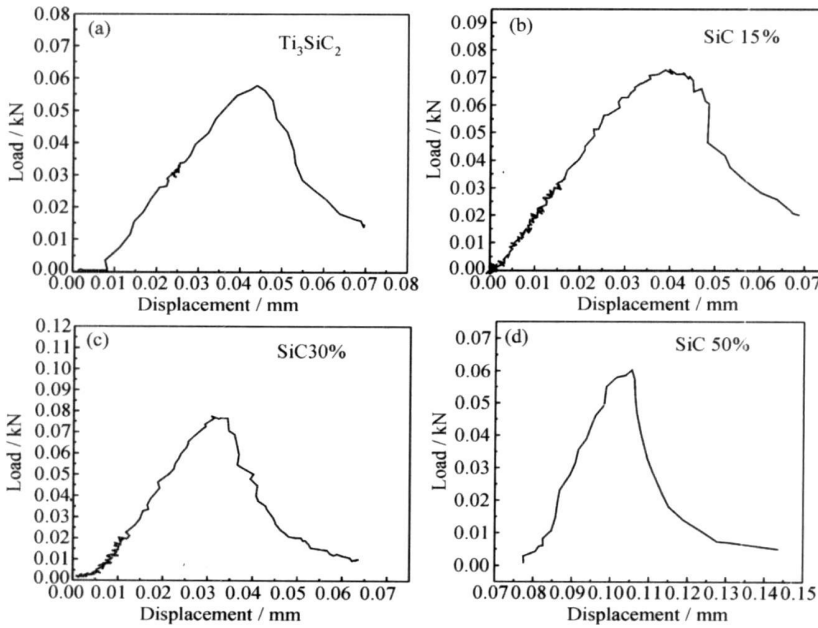


图 3 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料的应力-应变曲线 (a) Ti_3SiC_2 试样;

(b) SiC 含量为 15% 试样; (c) SiC 含量为 30% 试样; (d) SiC 含量为 50% 试样

Fig 3 The curves of stress-strain of Ti_3SiC_2/SiC composites (a) sample with 50% SiC;

(b) sample with 30% SiC; (c) sample with 15% SiC; (d) Ti_3SiC_2

均表现为非脆性断裂,完全不同于块体陶瓷材料的脆性断裂。四种复合材料中 SiC 含量不同,应力-应变行为有一定差异,对于 Ti_3SiC_2 材料和碳化硅含量 15% 时,应力-应变曲线中经历最大载荷后,载荷下降较为缓慢,当 SiC 含量为 50% 时,载荷下降较陡,表现在断裂韧性较低。之所以出现非脆性断裂与 Ti_3SiC_2 材料具有一定的金属特性有关,而碳化硅的引入能抑制 Ti_3SiC_2 的塑性变形,所以当 SiC 含量较高时应力-应变曲线下阶段较陡。

3 结论

利用反应热压烧结法制备了 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料,研究了 SiC 含量对该复合材料体系致密化程度、力学性能以及应力-应变行为的影响。得到如下结论:

(1) 随着 SiC 含量的增加,试样难于致密,试样需要更高的温度才能达到较高的致密度。

(2) 随 SiC 含量的增加, Ti_3SiC_2/SiC 复合材料弯曲强度和断裂韧性提高,但 SiC 达到 50% 时,由于含有较高的孔洞,强度和断裂韧性降低。

(3) Ti_3SiC_2/SiC 复合材料在常温下表现为非脆性断裂。

参考文献:

[1] RACAULT C, LANGLAIS F, NASLAIN R, *et al* On the

chemical vapor deposition of Ti_3SiC_2 from gas mixtures[J]. *J Mater Sci* 1994, 29: 3341-3348

[2] RADHAKRISHNAN R, WILLIAMS J J, AKINC M. Synthesis and high-temperature stability of Ti_3SiC_2 [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 1999, 285: 85-88

[3] GAO N F, MIYAMOTO Y, ZHANG D. Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive HIP [J]. *J Mater Sci* 1999, 34: 4385-4392

[4] ZHOU Yan-chun, SUN Zhirui. Temperature fluctuation/hot pressing synthesis of Ti_3SiC_2 [J]. *J Mater Sci* 2000, 35: 4343-4346

[5] 刘永合. 自蔓延高温合成碳化物陶瓷 [J]. *粉末冶金技术*, 1999, 17(2): 130-37

[6] TAMBER E R, RAGHY Z, ZAVALIANGOS ANTONIOS, BARSOU M W, MICHEL W. Damage mechanisms around hardness indentations in Ti_3SiC_2 [J]. *J Am Ceram Soc* 1997, 80(2): 513-16

[7] BARSOU M W, TAMBER E R, RAGHY. Room-temperature Ductile Carbides [J]. *Metall And Mater Trans(A)*, 1999, 30(2): 363-367

[8] TAMBER E R, RAGHY, BARSOU M W, MICHEL W, ZAVALIANGOS ANTONIOS. Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : II effect of grain size and deformation temperature [J]. *J Am Ceram Soc* 1999, 82(10): 2855-60

[9] TONG Xiaohua, OKANO Takashi, ISEKI Takayoshi, *et al*. Synthesis and high temperature mechanical properties of Ti_3SiC_2 composite [J]. *J Mater Sci* 1995, 30: 3087-3090

Effect of Content of SiC on Properties of Ti_3SiC_2/SiC Composites

YIN Hong-feng FAN Qiang REN Yun ZHANG Jun-zhan

(School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract Ti_3SiC_2/SiC composites were fabricated by reactive hot pressing method. Effect of the content of SiC on the densification, mechanical properties and the behavior of stress-strain of the composites were investigated. The results showed that (1) It became more difficult for the composites to densify when the content of SiC in composites was increased. It need be sintered at higher temperature to get denser composite. (2) The flexural strength and fracture toughness of composites increases when the content of SiC added in composites was increased. However, when the content of SiC reached 50% the flexural strength and fracture toughness of composites decreased due to high content of pore in composites. (3) Ti_3SiC_2/SiC composites were non-brittle at room temperature.

Key words Ti_3SiC_2/SiC composite; mechanical property; the behavior of stress-strain