复合材料学报 第18卷 第2期 5月 2001年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 18 No. 2 May 2001

文章编号: 1000-3851(2001)02-0070-05

SHS/PHIP 制备 $TiC-Al_2O_3/Fe$ 复合材料的性能

张卫方[1], 韩杰才[2], 杜善义[2], 习年生[1], 陶春虎[1]
(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: 对 SHS/PHIP 技术制备出的 $TiC-Al_2O_3/Fe$ 复合材料的性能进行了测试和分析。结果表明, $TiC-Al_2O_3/Fe$ 复合材料具有良好的综合力学性能。材料具有很高的比刚度。金属 Fe 相的加入, 较大地提高了材料的抗弯强度和断裂韧性。$TiC-Al_2O_3$ 复相陶瓷为典型的脆性断裂; 随着 Fe 含量的增加, 材料具有明显韧性断裂的特征。

关键词: SHS/PHIP; $TiC-Al_2O_3/Fe$ 复合材料; 性能
中图分类号: TB332; TG148; TB39 **文献标识码:** A

PROPERTIES OF $TiC-Al_2O_3/Fe$ COMPOSITES PREPARED BY SHS/PHIP

ZHANG Wei-fang[1], HAN Jie-cai[2], DU Shan-yi[2], XI Nian-sheng[1], TAO Chun-hu[1]
(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;
2. Center for Composite Materials of Harbin Institute of technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The influence of Fe content on the properties of $TiC-Al_2O_3/Fe$ composites prepared by SHS/PHIP was studied. The results show that the $TiC-Al_2O_3/Fe$ cermets prepared by SHS/PHIP possess high mechanical properties such as well-improved flexural strength and fracture toughness owing to the addition of Fe, and highly special stiffness. The $TiC-Al_2O_3$ ceramic exhibits the typical brittle fracture behavior. However, the $TiC-Al_2O_3/Fe$ cermets exhibit obvious characteristic of tough fracture with Fe content increasing.

Key words: SHS/PHIP; $TiC-Al_2O_3/Fe$ composites; properties

$TiC-Al_2O_3$ 复相陶瓷具有很高的硬度、良好的耐磨性、抗氧化性及化学稳定性, 可广泛用作刀具材料及高温结构材料[1~4]。传统方法制备的 $TiC-Al_2O_3$ 复相陶瓷主要由无压烧结和热压而成, 耗时长且耗能多[2]。采用自蔓延高温合成(SHS)技术可以制备出均匀弥散的 $TiC-Al_2O_3$ 复相陶瓷, 且生成的 Al_2O_3 颗粒是自生长的, 有效地避免了界面污染[3]。但直接合成的材料往往是多孔的, 疏松状的, 不能作为结构件用[4]。另外, 目前的研究工作主要集中在 $TiC-Al_2O_3/Ni$、Co 等复合材料上, 而有关 Fe 作为粘结相的研究却很少。最近采用应用面广、成本低廉的 Fe 代替昂贵而稀缺的 Ni、Co 等战略物资制备金属陶瓷复合材料正逐渐引起材料工作者的兴趣[5, 6]。作者以 Fe 作为粘结相, 将自蔓延高温合成和准热等静压(PHIP)结合起来(简称 SHS/PHIP), 成功地制备出了致密的 $TiC-Al_2O_3/xFe$(简称 TAFx, x 为重量百分比)复合材料[7, 8], 通过对 $TiC-Al_2O_3/Fe$ 复合材料性能的测试和分析, 着重研究金属 Fe 相的加入对复合材料性能的影响。

1 实验方法

原材料采用 Ti 粉(纯度≥99.5 %, 粒度≤50 μm)、碳黑(纯度≥98.5 %, 粒度≤1 μm)、TiO_2(纯度≥98 %, 粒度≤2 μm)、铝粉(纯度≥99 %, 粒度≤29 μm)按下式配比:

$$5Ti + 3TiO_2 + 4Al + 8C \rightarrow 8TiC + 2Al_2O_3$$

还原 Fe 粉(纯度≥98.5 %, 粒度≤45 μm)按重量百分比加入。将各组成配料在不锈钢罐中干混 24 小时。混合后将粉末放入水循环干燥箱中干燥 12 小时。均匀混合的粉末在 16 MPa 压力下制成 70 mm×70 mm×20 mm 的预制块。将预制块埋入石英砂(粒度为 0.2~0.8 mm)中, 通过电阻丝引燃点火剂

收稿日期: 1999-07-27; 收修改稿日期: 1999-12-13
作者介绍: 张卫方(1971), 男, 博士, 主要从事快速凝固、自蔓延高温合成、梯度功能材料和钛合金缺陷敏感性等方面的研究。

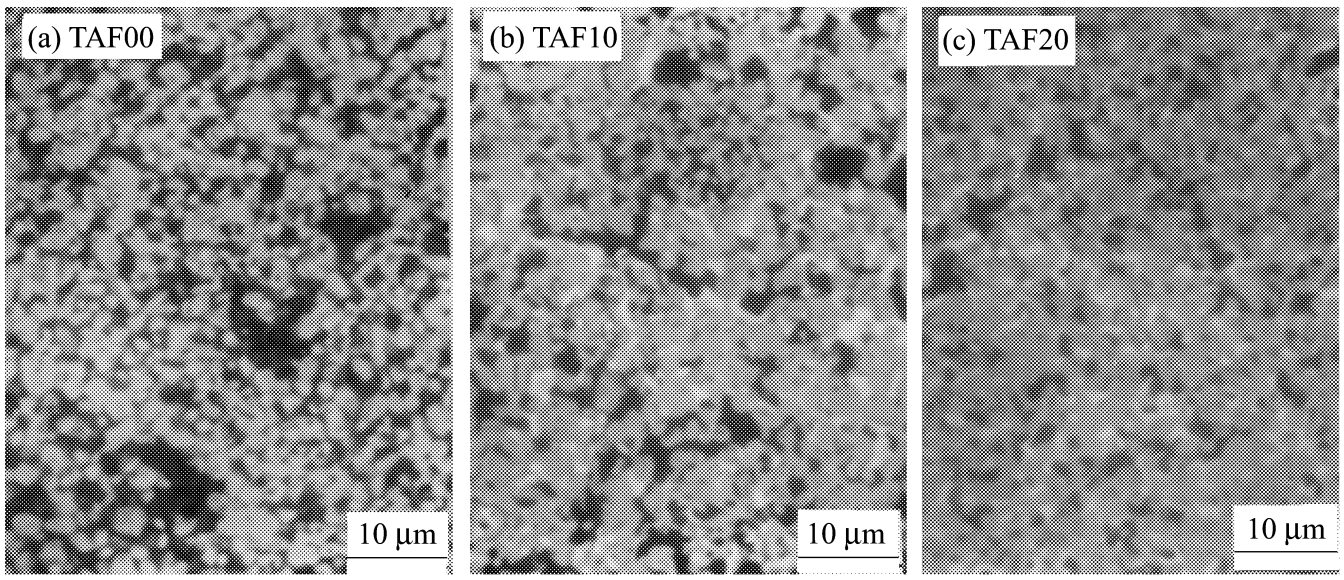

图 1　合成产物的微观组织(EPMA)

Fig. 1　Microstructure of products

，从而使整个预制块自蔓延燃烧。过 10 秒左右后迅速通过压头对石英砂(石英砂作为传递压力介质，加压时在反应物上产生一个准等静压状态)施加压力，压力为 240 MPa，并保压 20 秒。反应产物取出后迅速埋入石英砂中缓慢冷却。采用电子探针(EPMA)进行组织观察，采用三点弯曲试验测抗弯强度(e_b)、弹性模量(E)和断裂韧性(K_{IC})，用于测抗弯强度和弹性模量的试样尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm，跨距为 30 mm，用于测断裂韧性的试样尺寸为 2 mm×4 mm × 20 mm，跨距为 16 mm。采用 Archimedes 法测密度(d)，HV 硬度的测量在维氏硬度仪上进行，载荷为 10 kN。断口形貌在带有能谱仪(EDS)的扫描电镜(SEM)上观察和分析。

2　实验结果与分析

2.1　微观组织

图 1 是采用 SHS/PHIP 技术制备出的 TiC-Al_2O_3/Fe 复合材料的 EPMA 照片，图中白亮网状为 Fe，灰色颗粒状为 TiC，其余黑色部分为 Al_2O_3 和少量孔洞。可以看出，对于 TiC-Al_2O_3 复相陶瓷，不规则的 Al_2O_3 相分布于 TiC 颗粒之间，但分布不均匀，局部有异常长大。材料在合成过程中燃烧温度较高(T_c= 2290 K)，接近 Al_2O_3 熔点，部分 Al_2O_3 熔化，但由于 Al_2O_3 和 TiC 润湿性较差，Al_2O_3 颗粒表面能较高，易于聚集成团。尽管由于 Al_2O_3 的这种形态影响复相陶瓷的组织均匀性，但和采用热爆加压(TE-P)方法制备的 TiC-Al_2O_3 复相陶瓷中“漩涡状”花样组织相比，其组织均匀性还是有所改善的。这是因为 SHP/PHIP 制备材料的快速加压使产物中的颗粒和熔化相重新排列，使产物中各组成相的分布趋于均匀。比较 TAF00 复相陶瓷和两种 TAF 系列的金属陶瓷可以发现，随着 Fe 含量的增加，Al_2O_3 局部异常长大的程度减弱，颗粒在基体中的分布逐渐均匀，颗粒尺寸分布也趋于一致。这是因为随着 Fe 含量的增加，一方面燃烧温度降低，元素之间的扩散速度较慢，从而使 Al_2O_3 形核后的长大和聚集阻力增大，另一方面由于金属含量的增加，使合成材料导热系数增大，冷却加快，产物在高温下停留时间较短，使 Al_2O_3 颗粒形成后来不及大量聚集就凝固了。

2.2　性　能

采用 SHS/PHIP 制备 TiC-Al_2O_3/Fe 复合材料的性能如表 1 所示。

可以看出，材料的弹性模量随 Fe 含量的增加而降低，TAF00 复相陶瓷的弹性模量为 420 GPa，而 TAF30 的仅有 315 GPa。但总体来看，四种材料的弹性模量均较高，都大于 300 GPa。又由于四种材料的密度较低，因此，表 1 中 TiC-Al_2O_3/Fe 复合材料具有很高的比刚度，其值在 62～94 GPa/(g·cm^{-3})范围内。

弹性模量本质上反映了晶体中原子结合力(能量)的大小。故对于单晶材料而言，其值仅与晶体结构有关而对晶粒大小等组织因素不敏感。但对于多相材料，构成材料的相的种类和分布比例以及气孔率对弹性模量的影响则较明显。这是因为多相材料的弹性模量实际上是将其视为均质材料时的等效或“表观”性能，是互相约束的组成相协调弹性变形的综合表现。对于 TAF00 复相陶瓷，由于其组成相为 TiC 和 Al_2O_3，前者弹性模量为 450 GPa，后者弹性

表 1　SHS/PHIP 制备 $TiC-Al_2O_3/Fe$ 复合材料的性能

Table 1　Properties of $TiC-Al_2O_3/Fe$ composites prepared by SHS/PHIP

	d / (g · cm^{-3})	d/d$_0$ / %	E / GPa	E/d / GPa · (g · cm^{-3})$^{-1}$	e_b / MPa	K_{IC} / MPa · m$^{1/2}$	H_v / GPa
TAF00	4.47	97.2	420	94.0	510	5.47	17.8
TAF10	4.75	99.4	405	85.3	740	6.82	14.6
TAF20	4.89	97.6	379	77.5	890	8.01	11.0
TAF30	5.07	96.1	315	62.1	850	8.93	10.6

模量为 390 GPa, 且采用 SHS 合成的材料中, 没有界面污染, 因此具有较高的弹性模量。由于 Fe 的弹性模量较低, 随着 Fe 相的加入, 复合材料的弹性模量不断降低。另外, 与 $TiC-Al_2O_3$ 复相陶瓷相比, TAF30 的弹性模量比 TAF20 的下降幅度大, 这可能是因为 TAF30 金属陶瓷致密度较低的缘故。

随着 Fe 含量的增加, 复合材料的抗弯强度大幅度提高, TAF00 复相陶瓷的抗弯强度为 510 MPa, 而 TAF10 和 TAF20 金属陶瓷的抗弯强度分别为 740 MPa 和 890 MPa, 比 TAF00 复相陶瓷的抗弯强度分别提高了 45.1 % 和 74.5 %。而随 Fe 含量的进一步增加, TAF30 金属陶瓷的抗弯强度反而有所下降。

造成 $TiC-Al_2O_3/Fe$ 复合材料抗弯强度不同的原因是组成相分布形态的变化。对 TAF00 复相陶瓷, 由于 Al_2O_3 相尺寸较大, 且其抗弯强度较低, 而 TiC 与 Al_2O_3 的润湿性较差, 界面接合强度低, 因此 TAF00 复相陶瓷的抗弯强度较低。少量金属 Fe 相的加入, 一方面 Al_2O_3 体积分数相应减小, 且缓和了 Al_2O_3 相的异常长大。另一方面由于 Fe 和 TiC 的润湿性较好, 改善了界面按合状态, 因此抗弯强度逐渐增加。

另外抗弯强度还具有对材料缺陷因素敏感的特性, 与材料破坏机理密切相关。在成分一定的情况下, 主要与气孔缺陷有关。气孔明显降低了载荷作用的横截面积并且导致应力集中, 使材料强度随气孔率以近似于指数的规律下降, 可用 Ryskewitsch 经验公式表达[9]

$$e = e_0 \exp(- np) \qquad (1)$$

式中 n 的范围为 4～7; P 为气孔率; e_0 为无气孔时材料的强度。

按式(1) 估计, 气孔率约为 10 % 时, 强度就下降到无孔隙材料的一半。从表中可以看出, TAF30 致密度较低, 因此其抗弯强度和 TAF20 的相比, 不仅没有增加, 反而略有降低。

$TiC-Al_2O_3/Fe$ 复合材料的断裂韧性呈梯度式分布。对于 TAF00 复相陶瓷, 断裂韧性 K_{IC} 值较低, 仅为 5.47 MPa · m$^{1/2}$; 随着 Fe 含量的增加, 断裂韧性 K_{IC} 值逐渐增加, 当 Fe 含量为 30 wt% 时, 复合材料的 K_{IC} 值为 8.93 MPa · m$^{1/2}$。复合材料的断裂韧性随 Fe 含量的这种变化与抗弯强度随 Fe 含量的变化有所不同, 表明 $TiC-Al_2O_3/Fe$ 复合材料的显微组织及其分布对抗弯强度和断裂韧性的影响机制是不同的。

另外从表 1 还可以看出, 可能对弹性模量和弯曲强度有影响的气孔的存在对 K_{IC} 影响并不大, 对于 TAF30 金属陶瓷, 尽管其致密度较低, 但其断裂韧性仍然比 TAF20 的有所增加, 这可能是由于少量气孔的存在可吸收或消耗裂纹扩展的能量。

硬度在某种程度上反映了材料的强度。可以看出, 采用 SHS/PHIP 制备 $TiC-Al_2O_3/Fe$ 复合材料的硬度值较高, 随组成的不同维氏硬度值在 17.8～10.6 GPa 之间变化。

2.3　断口形貌分析

为了进一步分析 $TiC-Al_2O_3/Fe$ 复合材料的变形断裂行为及其随组成的变化, 对断裂韧性试样的断口形貌进行考察和分析, 如图 2 和图 3 所示。可以看出, 不同的材料的断裂机制明显不同。对于 TAF00 复相陶瓷, 由于没有金属粘结相, 燃烧温度又较高, 熔融的 Al_2O_3 基本将 TiC 颗粒包裹, TiC 颗粒部分镶嵌 Al_2O_3 中, 而 TiC 与 Al_2O_3 的润湿性较差, 界面接合强度低, 因此断裂时基本上从 TiC 和 Al_2O_3 的界面处脱开, 只有少数粗大的 Al_2O_3 晶粒穿

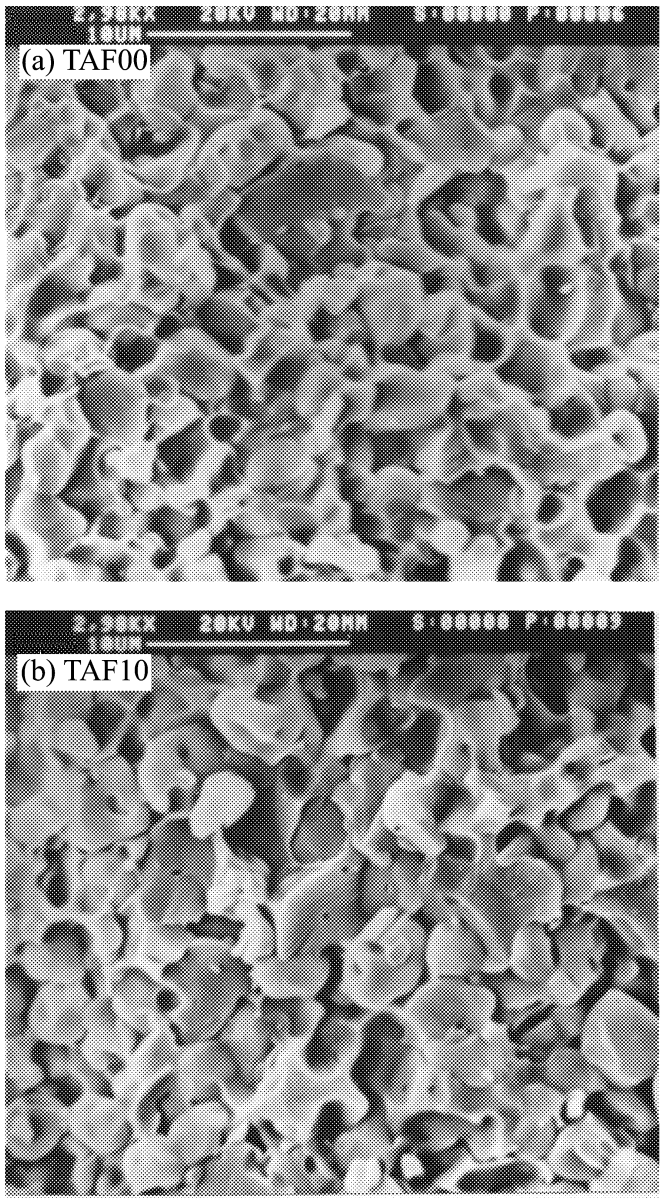

图 2 TiC-Al_2O_3/Fe 复合材料断口形貌

Fig. 2 SEM fracture surface of TiC-Al_2O_3/Fe composites

晶解理，断口呈现明显的脆性断裂特征，如图 2(a)所示。少量金属 Fe 相的加入，如 TAF10 金属陶瓷，由于 Fe 和 TiC 之间润湿性较好，改善了陶瓷和金属界面接合状态，界面接合强度较高，但在 TAF10 金属陶瓷中 Al_2O_3 的晶粒仍较粗大，相比较而言，Al_2O_3 的穿晶解理断裂比从陶瓷与金属的界面处脱开更容易，如图 2(b)所示，图中可发现解理台阶及“河流”花样，说明是明显的脆性断裂。

随着 Fe 含量的进一步增加，Al_2O_3 晶粒尺寸变小，尺寸分布也趋于均匀，且 Al_2O_3 的体积分数也相应减少，Al_2O_3 基本上以颗粒的形式分布 TiC 和 Fe 之间。此时，尺寸较小的 Al_2O_3 颗粒不易穿晶解理，由于 Fe 粘结相和陶瓷颗粒界面接合较好，试样承载时从粘结相和陶瓷颗粒之间的界面处撕开，此时材料具有较高的抗弯强度和断裂韧性。从图 3 中可以明显看到陶瓷颗粒从粘结相中拨出和粘结相被撕裂的痕迹，断口形貌具有韧性断裂的特点，且 Fe 含量越高，韧性断裂的特征也越明显。

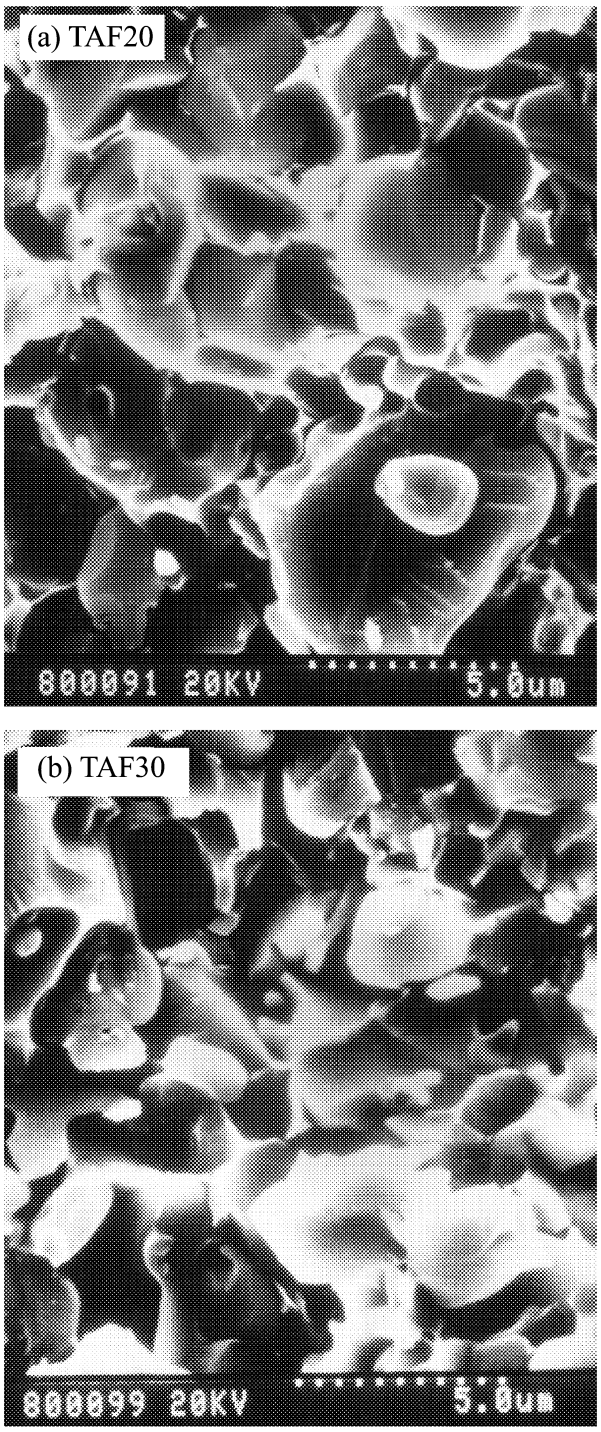

图 3 TiC-Al_2O_3/Fe 金属陶瓷的断口形貌

Fig. 3 SEM fracture surface of TiC-Al_2O_3/Fe cermets

3 结 论

(1) 随着 Fe 含量的增加，TiC-Al_2O_3/Fe 复合材料中 Al_2O_3 相的分布趋于均匀。

(2) TiC-Al_2O_3/Fe 复合材料的硬度值较高，随组成的不同维氏硬度值在 17.8～10.6 GPa 之间变化。

(3) TiC-Al_2O_3/Fe 复合材料具有较好的综合力学性能，随着 Fe 含量的增加，材料的抗弯强度和断裂韧性分别从 510 MPa 和 5.47 MPa·$m^{1/2}$ 增加到 890 MPa 和 8.93 MPa·$m^{1/2}$，但和传统方法制备的成分相近的 Ni、Co 基复合材料相比，还有一定的差距。

(4) 随着 Fe 含量的增加，TiC-Al_2O_3/Fe 系复合材料的断裂行为从典型的脆性断裂逐渐过渡到有一定的韧性断裂特征。对于 TAF00 复相陶瓷主要以

TiC 颗粒从 Al_2O_3 相中脱粘为主, TAF10 以 Al_2O_3 的穿晶解理为主, 而对于 Fe 含量较高的 TAF20 和 TAF30 复合材料, 则逐渐以 Fe 粘结相的撕裂为主, 具有明显韧性断裂的特征。

参考文献:

[1] Choi Y, Woorhee S. Reaction of TiO_2-Al-C in the Combustion Synthesis of TiC-Al_2O_3 Composite[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(4): 986- 994.

[2] Burden S J, Hong J, Rue T W, et al. Comparison of Hot-Isostatically Pressed and Uniaxially Hot-Pressed Alumina-Titanium Carbide Cutting Tools[J]. Am Ceram Soc Bull, 1988, 67(6): 1003- 1005.

[3] Rabin B H, Korth G E, Williamson R L. Fabrication of Titanium Carbide-Alumina Composites by Combustion Synthesis and Subsequent Dynamic Consolidation[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(7): 2156- 2157.

[4] Cutter R A, Rigtrup K M. Synthesis, sintering, microstructure, and mechanical properties of ceramics made by exothemic reaction[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(1): 36- 43.

[5] Saidi A, Chrysanthou A. Wood J V, Kellie J L F. Characteristics of the combustion synthesis of TiC and Fe-TiC composites [J]. J Mater Sci, 1994, 29(19): 4993- 4998.

[6] Jiang W H, Pan W D, Song G H. In-situ synthesis of a TiC-Fe composite in liquid iron[J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16(23): 1830- 1832.

[7] 张卫方, 韩杰才, 陈贵清, 等. Fe 含量对自蔓延高温合成 TiC-Al_2O_3-Fe 复合材料的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9 (Suppl. 1): 178- 183.

[8] 张卫方, 韩杰才, 陈贵清, 赫晓东, 杜善义. 致密 TiC-Al_2O_3-Fe 金属陶瓷的自蔓延高温合成[J]. 复合材料学报, 2000, 17 (2): 50- 54.

[9] Kingery W D, Bowen H K, Uhlman D R. 陶瓷导论. 清华大学无机非金属材料教研组译[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982. 610- 814.