

# SiC 晶须对反应合成多孔 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料的影响

张艳凤, 崔洪芝\*, 宋晓杰, 张珊珊, 魏娜, 王珂

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266590)

**摘要:** 以 Ti、B<sub>4</sub>C 和 SiC 晶须(SiC<sub>w</sub>)为原料, 采用自蔓延高温合成法制备了多孔 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料。讨论了 SiC<sub>w</sub> 含量对 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料物相、组织形貌、孔隙率和抗压强度的影响。结果表明:不添加 SiC<sub>w</sub> 时, 复合材料中主要物相为贫硼相 TiB 和 Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> 以及 TiC 和少量 TiB<sub>2</sub>; 在 5Ti+B<sub>4</sub>C 体系中加入 SiC<sub>w</sub> 后, 贫硼相 TiB 和 Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> 逐渐减少直至消失, 而出现富硼相 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 的含量增加。随着 SiC<sub>w</sub> 含量的增加, 复合材料的孔隙率逐渐增加, 由 38.46% 增加至 52.78%。当 SiC<sub>w</sub> 含量小于 1.0 时, 随着 SiC<sub>w</sub> 含量的增加, 多孔 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料的抗压强度明显增加, 当 SiC<sub>w</sub> 含量为 1.0 时, 复合材料的抗压强度达到最大值 56.04 MPa。Ti 与 SiC<sub>w</sub> 反应会生成 TiC、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 和 TiSi<sub>2</sub> 等物相, 消耗一定量的 Ti, 使得与 B<sub>4</sub>C 反应的 Ti 量减少, 从而促进富硼相 TiB<sub>2</sub> 形成和 TiC 的增多。并且在 SiC<sub>w</sub> 表面形成颗粒状 TiC 或者层片状 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, 增加 SiC<sub>w</sub> 与 TiB<sub>2</sub>-TiC 基体之间的结合, 更有利于发挥 SiC<sub>w</sub> 的强化作用。

**关键词:** TiB<sub>2</sub>-TiC; SiC<sub>w</sub>; 多孔复合材料; 反应合成; 自蔓延高温合成法

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)04-0833-08

TiB<sub>2</sub>-TiC 具有低密度、高熔点、高硬度, 良好的热稳定性和化学稳定性, 良好的耐磨性和导电导热性等优点<sup>[1-2]</sup>, 多孔 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料作为高温过滤材料和固体燃料电池的电极材料也有广阔的应用前景<sup>[3]</sup>。已有文献分析了烧结温度和反应物的粒度等多孔 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料孔隙率和结构的影响<sup>[3-4]</sup>。

由于 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料具有一般陶瓷材料的脆性和较低的断裂韧性, 这严重限制了 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料的应用, 如何增强 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料的韧性也成为研究的焦点。目前, 常用的增韧方法主要有:① 添加金属黏结相, 如 Al<sup>[5]</sup>、Ni<sup>[6]</sup>、Cu<sup>[7]</sup> 和 Fe<sup>[8]</sup> 等金属。金属在烧结过程中形成液相, 有助于促进扩散, 促进反应的进行, 但会降低材料高温使用性能<sup>[9]</sup>。② 通过加入颗粒或晶须增韧, 代表性的有 SiC 颗粒<sup>[10]</sup>、SiC 晶须(SiC<sub>w</sub>)<sup>[11]</sup> 和碳纳米管<sup>[12]</sup> 等。其中 SiC<sub>w</sub> 具有高的弹性模量和抗拉强度, 在晶须与基体界面结合较好的情况下可通过载荷传递而达到补强效果<sup>[13-14]</sup>, 例如 SiC<sub>w</sub> 增韧 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

ZrB<sub>2</sub>、TiB<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ti(C, N) 等复合材料<sup>[15-17]</sup>。Peng 等<sup>[17]</sup> 通过等离子燃烧合成了 SiC 纳米晶须增韧 TiCN 陶瓷复合材料, 加入适量的 SiC<sub>w</sub> 能显著提高复合材料的硬度和抗弯强度。另外, Ti 与 SiC 反应会形成 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub><sup>[18]</sup>, 有助于增强 SiC<sub>w</sub> 与 TiC-TiB<sub>2</sub> 基体之间的结合。Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 既具有金属性又具有陶瓷性, 和石墨一样具有良好的机械加工性和热稳定性, 另外, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 具有自润滑性, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 作为增强相能显著改善陶瓷材料的断裂韧性<sup>[19]</sup>。Qin 等<sup>[20]</sup> 以 TiC、Si 和 C 为原料采用放电等离子烧结原位合成了 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 增韧 TiSi<sub>2</sub>-SiC 复合材料, 复合材料的断裂韧性和抗弯强度得到明显提高, 分析了 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 的增韧机理。

自蔓延高温合成(Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS)法是制备先进陶瓷复合材料的便捷方法之一, 具有高效、节能、工艺简单、产品质量高和成本低等优点<sup>[21]</sup>。目前, 利用 SHS 法合成了 TiC、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub> 和 BN 等多种高熔点、难

烧结的复合材料<sup>[22-24]</sup>。

本文以  $\text{Ti}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$  和  $\text{SiC}_w$  为原料, 利用 SHS 法制备了多孔  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  复合材料。研究  $\text{SiC}_w$  含量对复合材料物相、组织形貌、孔隙率和抗压强度的影响。并探讨了  $\text{Ti}$  与  $\text{SiC}_w$  的反应机理以及  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的形成机制。

1 实验过程

$\text{Ti}$  与  $\text{B}_4\text{C}$  可以发生自蔓延高温合成反应, 其绝热温度  $T_{ad}$  约为  $3\,230\text{ K}$ <sup>[22]</sup>。本研究设计反应体系的物质的量配比为  $5\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} + x\text{SiC}_w$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ), 简称为  $\text{TS}_x$  (其中  $\text{T}$  代表  $\text{Ti}$ ,  $\text{S}$  代表  $\text{SiC}_w$ ,  $x$  代表  $\text{SiC}_w$  的物质的量), 如表 1 原料的物质的量之比和质量分数所示。实验原料为  $\text{Ti}$  粉(粒径  $50\sim74\text{ }\mu\text{m}$ , 纯度  $99.5\%$ )、 $\text{B}_4\text{C}$  粉(粒径  $7\sim10\text{ }\mu\text{m}$ , 纯度  $90\%$ )和  $\text{SiC}_w$  (直径  $D<2.5\text{ }\mu\text{m}$ , 长径比  $L/D>20$ , 纯度  $99\%$ )。先将  $\text{SiC}_w$  以乙醇为介质采用超声波分散  $2\text{ h}$ , 烘干。将称量好的原料放在不锈钢球磨罐中, 以乙醇为介质, 加入氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )研磨球, 球料质量比为  $5:1$ , 采用行星磨球磨  $3\text{ h}$ , 然后放在干燥箱内烘干。将混合粉末装入  $\varnothing 20\text{ mm}$  的钢制模具内, 压制尺寸为  $\varnothing 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$  的坯体, 压力为  $120\text{ MPa}$ , 保压时间为  $5\text{ min}$ ; 将试样放在保温炉中在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下预热  $30\text{ min}$ , 然后用钨丝引发自蔓延高温合成反应, 获得多孔  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  复合材料。

利用阿基米德排水法, 计算了复合材料的孔隙率。采用微机控制电子万能试验机(WDW3100)测试了复合材料的抗压强度。采用转靶 X 射线衍射仪(D/MAX-YB 型,  $\text{Cu}$  靶), 扫描速度为  $8\text{ }^\circ/\text{min}$ , 分析材料的物相组成, 并用场发射扫描显微镜(FESEM, FEI Nova Nanosem 450)观测了复合材料的组织结构, 利用能谱(EDS)分析了微区成分。

表 1 原料的物质的量之比和质量分数  
Table 1 Amounts of substance ratio and mass fractions of raw materials

| No.   | Amount of substance ratio |                      | Mass fraction/% |                  |                  |
|-------|---------------------------|----------------------|-----------------|------------------|------------------|
|       | Ti : B <sub>4</sub> C     | x(SiC <sub>w</sub> ) | Ti              | B <sub>4</sub> C | SiC <sub>w</sub> |
| TS0   | 5 : 1                     | 0                    | 81.0            | 19.0             | 0                |
| TS0.5 |                           | 0.5                  | 75.9            | 17.8             | 6.3              |
| TS1.0 |                           | 1.0                  | 71.4            | 16.7             | 11.9             |
| TS1.5 |                           | 1.5                  | 67.4            | 15.7             | 16.9             |
| TS2.0 |                           | 2.0                  | 63.8            | 14.9             | 21.3             |

2 结果分析

2.1  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  复合材料的物相

图 1 为添加不同含量  $\text{SiC}_w$  的  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  复合材料的 XRD 谱图。可知: 当不添加  $\text{SiC}_w$  时, 反应产物的主要物相组成为  $\text{TiC}$ 、 $\text{TiB}$ 、 $\text{Ti}_3\text{B}_4$  和少量的  $\text{TiB}_2$ 。加入  $\text{SiC}_w$  后, 随着  $\text{SiC}_w$  含量的增多,  $\text{TiC}$  和  $\text{TiB}_2$  两相增多, 而  $\text{TiB}$  和  $\text{Ti}_3\text{B}_4$  两相减少, 并会生成少量的  $\text{TiSi}_2$  和  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 。说明  $\text{Ti}$  不仅与  $\text{B}_4\text{C}$  反应形成  $\text{TiC}$  和  $\text{TiB}_2$ , 还与  $\text{SiC}_w$  反应生成  $\text{TiSi}_2$  和  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 。当  $\text{SiC}_w$  含量增加至  $1.5$  时, 会出现剩余的  $\text{SiC}_w$ 。

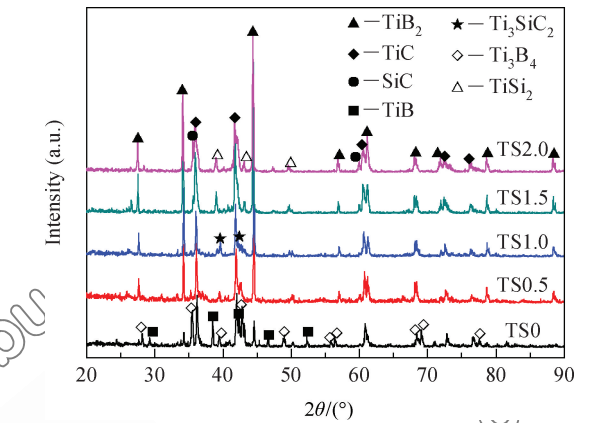


图 1 添加不同含量  $\text{SiC}_w$  的  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  复合材料的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  composites with different  $\text{SiC}_w$  contents

2.2  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  复合材料的显微结构

图 2 为添加不同含量  $\text{SiC}_w$  的  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  复合材料断口形貌 FESEM 照片。可以明显看出, 随着  $\text{SiC}_w$  含量的增加, 孔径减小, 孔分布逐渐均匀。由图 2(a) 和图 2(d) 可以看出, 当不添加  $\text{SiC}_w$  时, 材料的断口比较平直, 壁面比较光滑和致密, 断口处有层片状的区域和少量球状颗粒, 这说明此时复合材料断裂模式主要为穿晶断裂。随着  $\text{SiC}_w$  含量的增加, 复合材料的断口变得粗糙, 颗粒尺寸减小, 断裂方式表现为沿晶断裂与穿晶断裂的混合模式, 如图 2(e) 所示; 但在  $\text{TS2.0}$  试样中, 随着  $\text{SiC}_w$  含量进一步增加, 复合材料的颗粒变大, 颗粒间结合变弱, 如图 2(f) 所示。

对  $\text{TS1.0}$  试样进一步放大观察, 图 3 为添加  $x(\text{SiC}_w)=1.0$  的  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  复合材料显微结构 FESEM 照片及 EDS。发现在复合材料的断口和孔内, 会有一些直径  $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$  左右的长条状或者纤维

状物, 在其表面上包裹着许多不规则的多面体小颗粒, 如图 3(a)和图 3(b)所示, 而且部分纤维状物内部是空心的, 如图 3(a)所示。对图 3(a)断面中靠近孔隙的 A 点和图 3(b)中长条状物壁面上的小颗粒 B 点进行成分分析可知, A 点处的成分主要为 Ti 和 C, 还有少量的 Si; B 点成分主要为 Ti 和 C。结合 XRD 结果可以推断出, 长条或者中空的纤维表面的小颗粒主要是 TiC, 而内部应该是 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>。这可能是反应过程中 Ti 熔化包围在 SiC<sub>w</sub> 表面, Ti

与 SiC<sub>w</sub> 反应, 在 SiC<sub>w</sub> 外表面处形成 TiC 颗粒, 而内表面含有一定量的 Si, 形成 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>。由于自蔓延反应冷却速度非常快, 多数 TiC 晶粒不能充分长大, 在 SiC<sub>w</sub> 周围以多面体小晶粒形态存在, 并逐渐形成一个完整的壳层, 如图 3(b)所示。并且在部分纤维表面还存在层片状结构, 如图 3(c)所示。EDS 分析表明, 这些层片状结构处的主要成分为 Ti、Si 和 C。因为 Si 含量低, 初步判断是一定量的 Si 扩散到 TiC 晶体中, 使 TiC 晶体结构由

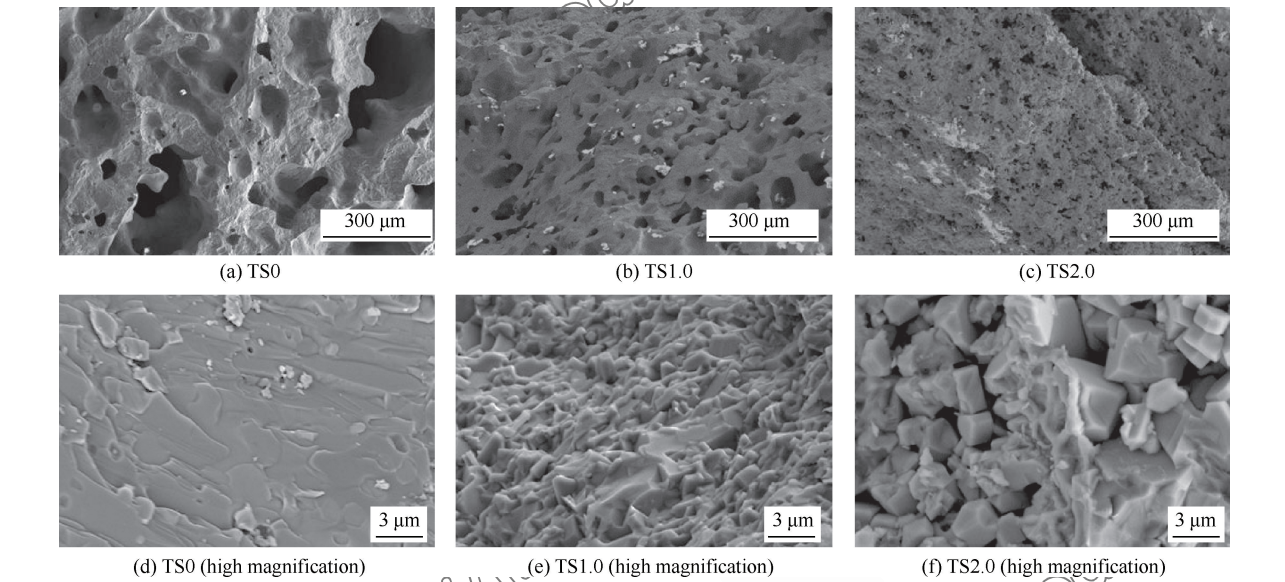


图 2 添加不同含量 SiC<sub>w</sub> 的 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料断口形貌 FESEM 照片  
Fig. 2 FESEM photographs of fracture morphologies for TiB<sub>2</sub>-TiC composites with different SiC<sub>w</sub> contents

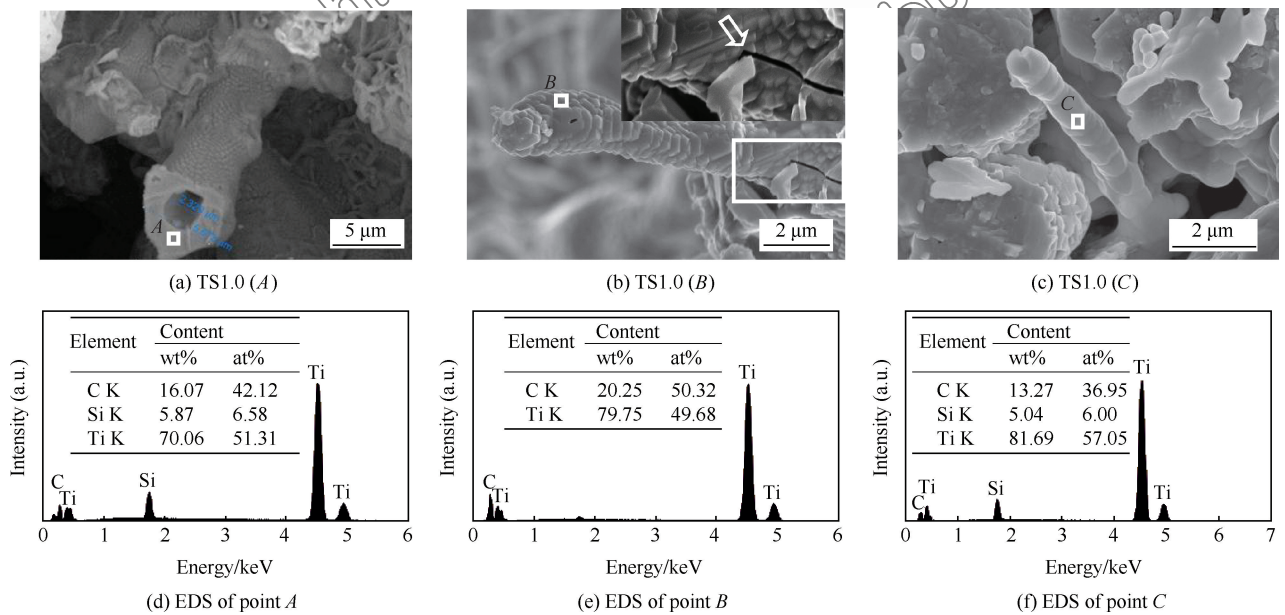


图 3 添加  $x(\text{SiC}_w)=1.0$  的 TiB<sub>2</sub>-TiC 复合材料显微结构 FESEM 照片及 EDS  
Fig. 3 FESEM photographs of microstructures for TiB<sub>2</sub>-TiC composites with addition of  $x(\text{SiC}_w)=1.0$  and EDS

面心立方方向六方结构转变,形成 TiC 片晶,如图 3(c)所示,当 Si 含量达到一定值后,TiC 晶体会转变成  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  晶体,而形态也成为层片状。当  $\text{SiC}_w$  含量增加至 $x(\text{SiC}_w)=1.0$  时,在  $\text{TiB}_2$  和 TiC 颗粒间也会出现一些层片状结构,在其顶端有六方形或类三角形片状晶体,如图 4(a)和图 4(b)所示,对图 4(b)中 A'点进行能谱分析结合 XRD 物相分析可知,层状结构主要为  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 。这可能是

在自蔓延高温合成过程中 Ti 与  $\text{SiC}_w$  发生反应生成的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  晶体;也可能是 Ti 与  $\text{SiC}_w$  反应形成的 Ti-Si 熔体与 TiC 反应形成的  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  晶体。 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  属于六方晶系,  $\text{P}6_3/\text{mmc}$  空间群,在每 3 个 Ti-C 层插入一弱键结合的 Si 原子层<sup>[25]</sup>。 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  晶体会先以六方片状晶核析出,然后按顶角对齐的模式生长,形成梯田形结构层片状  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  晶体,如图 4(b)所示。

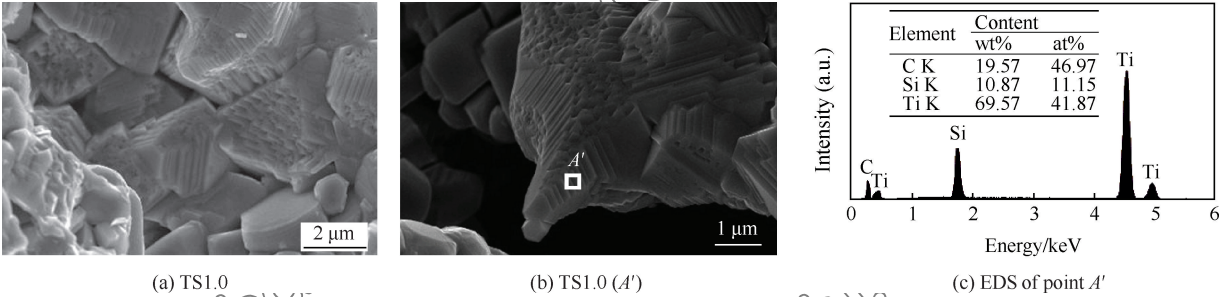


图 4 添加  $x(\text{SiC}_w)=1.0$  的  $\text{TiB}_2$ -TiC 复合材料层状结构 FESEM 照片及 EDS  
Fig. 4 FESEM photographs of layered structure in  $\text{TiB}_2$ -TiC composites with addition of  $x(\text{SiC}_w)=1.0$  and EDS

2.3  $\text{TiB}_2$ -TiC 复合材料的孔隙率和抗压强度

图 5 为添加不同含量  $\text{SiC}_w$  的  $\text{TiB}_2$ -TiC 复合材料孔隙率。可以看出,当  $\text{SiC}_w$  含量由 0 增至 2.0 时,复合材料的孔隙率逐渐增加,由 38.46% 增加至 52.78%。说明加入  $\text{SiC}_w$  有助于提高  $\text{TiB}_2$ -TiC 复合材料的孔隙率。图 6 为添加不同含量  $\text{SiC}_w$  的  $\text{TiB}_2$ -TiC 复合材料抗压强度。可以看出,随着  $\text{SiC}_w$  含量的增加,复合材料的抗压强度逐渐增加,当  $\text{SiC}_w$  含量为 1.0 时,复合材料的抗压强度达到 56.04 MPa;但当  $\text{SiC}_w$  含量超过 1.0 时,随着  $\text{SiC}_w$  含量的增加,复合材料的抗压强度明显降低。

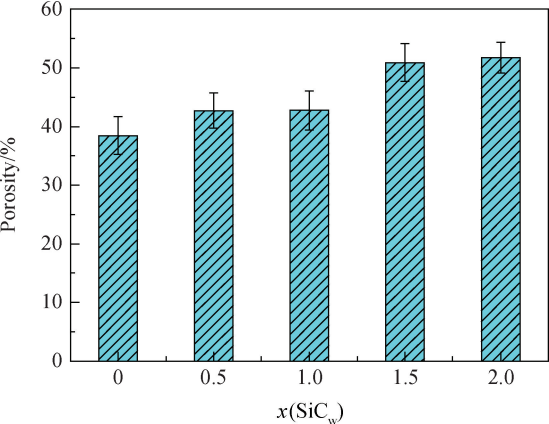


图 5 添加不同含量  $\text{SiC}_w$  的  $\text{TiB}_2$ -TiC 复合材料孔隙率  
Fig. 5 Porosities of  $\text{TiB}_2$ -TiC composites with different  $\text{SiC}_w$  contents

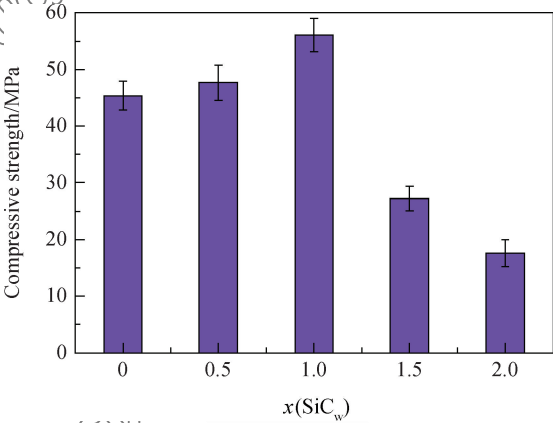
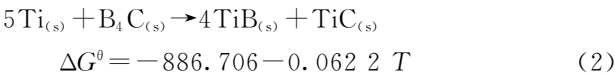
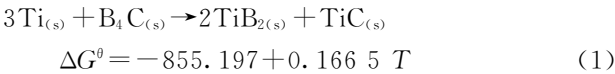


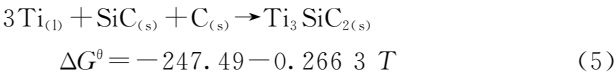
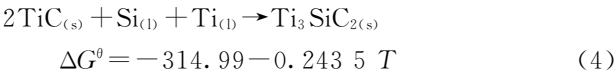
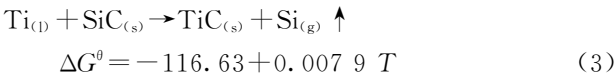
图 6 添加不同含量  $\text{SiC}_w$  的  $\text{TiB}_2$ -TiC 复合材料抗压强度  
Fig. 6 Compressive strength of  $\text{TiB}_2$ -TiC composites with different  $\text{SiC}_w$  contents

3 分析与讨论

3.1  $\text{SiC}_w$  对  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  形成机制的影响

在  $5\text{Ti}+\text{B}_4\text{C}+x\text{SiC}_w$  反应体系中,可能存在以下反应,根据热力学数据<sup>[26-27]</sup> 计算了下列反应在 973~1 737 K 温度范围内的吉布斯自由能( $\Delta G^\theta$ ,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )与温度( $T$ , K)的关系:





因为反应温度及时间局限, 反应没有完全达到平衡状态, Ti 与 B<sub>4</sub>C 反应既形成了 TiB<sub>2</sub> 和 TiB, 又形成了一定量的 Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, 如图 1 的 XRD 分析结果所示。关于 Ti 与 B<sub>4</sub>C 的反应(1)和反应(2)的反应机制以及 TiC、TiB<sub>2</sub> 和 TiB 形成及长大机制已有文献分析<sup>[28-30]</sup>。本文着重分析 Ti 与 SiC<sub>w</sub> 的反应机制。

因为 Ti 与 B<sub>4</sub>C 反应的自由能 ΔG<sup>0</sup> 远小于 Ti 与 SiC 反应的自由能 ΔG<sup>0</sup>, 因此, 在自蔓延高温合成反应过程中, Ti 首先与 B<sub>4</sub>C 发生反应, 释放出大量的热, 使 Ti 首先熔化, 熔融的 Ti 包裹在 SiC<sub>w</sub> 周围, 如图 7(a)所示, 促进 Ti 与 SiC<sub>w</sub> 反应生成 TiC, 由于 Si 在 1350℃ 以上易蒸发<sup>[31]</sup>, 有部分 Si 熔化

并释放出 Si 蒸气, 也有部分 Si 与 Ti 形成 Ti-Si 熔体。在冷却过程中, TiC 因为熔点高, 将以 SiC<sub>w</sub> 表面作为形核基体而优先形成细小颗粒, 如图 7(b)所示, 与此同时部分 Ti 与 B<sub>4</sub>C 反应形成的 TiC 也会同步形核、长大。然后, 随着温度的降低, TiC 颗粒增多并长大, 而在 SiC<sub>w</sub> 表面形成 TiC 颗粒组成的管状壳层, 如图 3(b)所示。随着 TiC 壳层内 SiC<sub>w</sub> 的进一步分解, 产生的 C 与 Ti 反应继续形成 TiC, 促进 TiC 颗粒生长, 形态更加完整, SiC<sub>w</sub> 表面的壳层也变得更加厚实, 使分解出的 Si 蒸气不易向外扩散, 而在壳层内部聚集, 最终掺杂在 TiC 晶粒中形成 TiC 片晶; 另外, 一部分 Si 与 Ti 形成 Ti-Si 熔体, 与 SiC<sub>w</sub> 反应直接形成层状 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 晶体, 如图 3(c)和图 7(c)所示。当 Ti 含量较多时, Ti 与 SiC<sub>w</sub> 反应充分, 其在 TiC 管状壳层内完全分解, 最终形成空心管状结构, 管壁外侧为 TiC 晶粒, 内部为含有一定量 Si 掺杂的 TiC 晶粒, 如图 3(a)所示。当 SiC<sub>w</sub> 含量增加, TiC 充分长大时, 会沿着 SiC<sub>w</sub> 形成定向排列的 Si 掺杂的 TiC 或层状

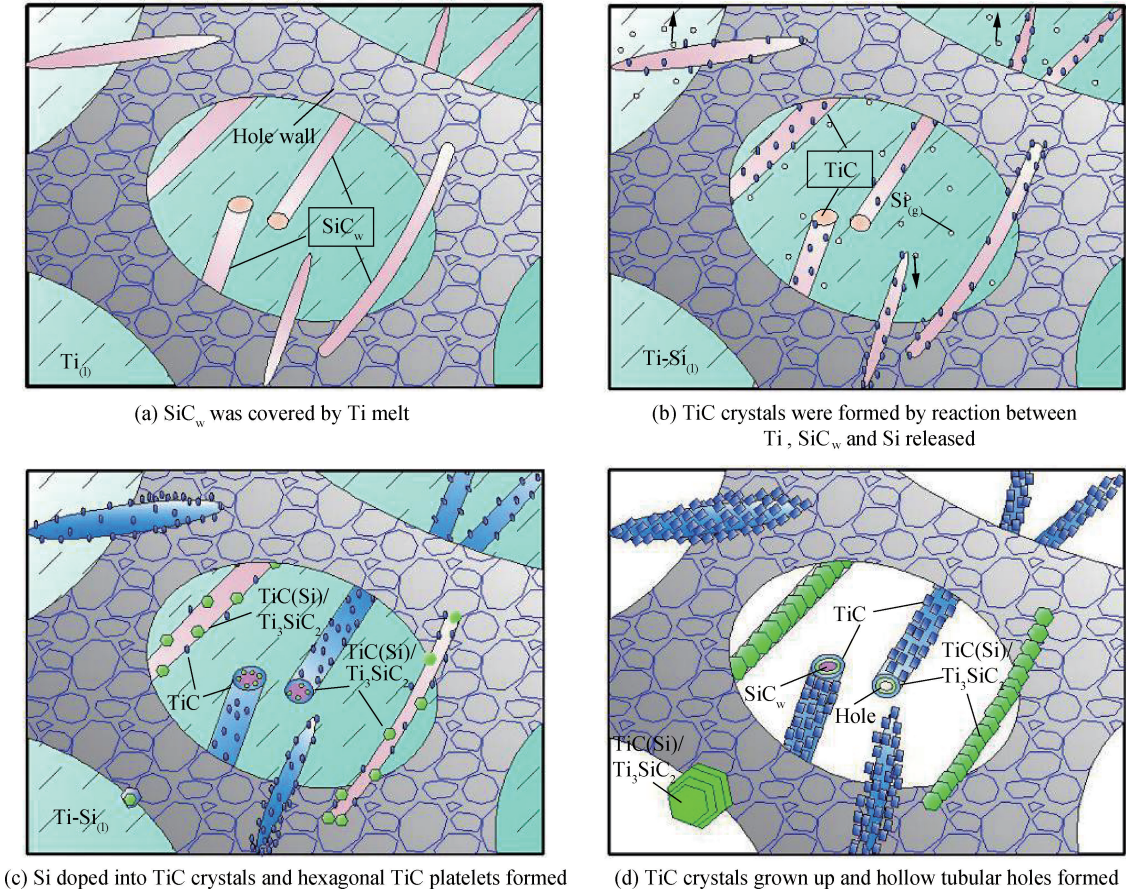


图7 Ti 与 SiC<sub>w</sub> 的反应机制示意图

Fig. 7 Schematic of reaction mechanism between Ti and SiC<sub>w</sub>

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  颗粒,也可在  $\text{TiC}$ 、 $\text{TiB}_2$  颗粒之间,  $\text{Ti-Si}$  熔体在毛细管力作用下,直接依附在  $\text{TiC}$  颗粒上形成层状  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  颗粒,如图 4(b)和图 7(d)所示。

带有  $\text{TiC}$  颗粒或者层状  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  的  $\text{SiC}_w$  分布于  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  基体中,增加了  $\text{SiC}_w$  与  $\text{TiC}$  和  $\text{TiB}_2$  颗粒之间的结合,有利于提高其强度。

### 3.2 $\text{SiC}_w$ 对 $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$ 复合材料孔隙率和抗压强度的影响

不添加  $\text{SiC}_w$  时,由于  $\text{Ti}$  与  $\text{B}_4\text{C}$  反应剧烈,在反应过程中会有大量的  $\text{Ti}$  熔融形成液相填充到反应物颗粒间隙中,使壁面更加致密,从而减少反应产物中多孔材料中孔的体积,降低复合材料的孔隙率。随着  $\text{SiC}_w$  含量的增加,一方面  $\text{SiC}_w$  参与反应,  $\text{Ti}$  与  $\text{SiC}_w$  反应的绝热温度低于  $\text{Ti}$  与  $\text{B}_4\text{C}$  反应的绝热温度,使得熔化的  $\text{Ti}$  量减少,另一方面因为大量的  $\text{SiC}_w$  对反应物粉末的隔离和支撑作用,增加了原始坯体的孔隙率,使得最终反应产物的孔隙率增加。

当加入适量的  $\text{SiC}_w$  时,由于  $\text{Ti}$  与  $\text{SiC}_w$  反应放出的热量远低于  $\text{Ti}$  与  $\text{B}_4\text{C}$  反应产生的热量,使反应体系的温度降低,从而会显著降低复合材料中颗粒的粒度,此时复合材料主要发生沿晶断裂,在断裂过程中,晶粒细化会增加裂纹扩展路径,吸收大量的裂纹扩展能,有助于复合材料强度的提高,如图 2(e)所示。另外,当裂纹扩展遇到  $\text{SiC}_w$  时,裂纹会发生偏转,如图 3(b)中箭头所示,裂纹偏转会增加裂纹扩展路径,吸收大量裂纹扩展能,从而提高  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  复合材料的强度。但当  $\text{SiC}_w$  含量进一步增加时,由于一部分  $\text{SiC}_w$  出现团聚,使其在压坯中的分散性变差,并且因为原始颗粒之间接触不充分,而使得最终反应产物中颗粒间的结合变弱,颗粒尺寸明显增大,从而导致复合材料的抗压强度明显降低。

## 4 结 论

(1) 以  $\text{Ti}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$  和  $\text{SiC}_w$  为原料,利用自蔓延高温合成法制备了多孔  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  复合材料。不添加  $\text{SiC}_w$  时,产物中主要物相为  $\text{TiC}$ 、 $\text{TiB}$ 、 $\text{Ti}_3\text{B}_4$  和少量的  $\text{TiB}_2$ ,随着  $\text{SiC}_w$  的加入及含量的增加,  $\text{TiB}$  和  $\text{Ti}_3\text{B}_4$  等物相先减少后消失,但出现  $\text{TiSi}_2$  和  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  相。

(2)  $\text{Ti}$  与  $\text{SiC}_w$  反应在  $\text{SiC}_w$  表面形成一层规则的  $\text{TiC}$  颗粒组成的壳层,但在壳层靠近  $\text{SiC}_w$  处会

有一定的  $\text{Si}$  掺杂在  $\text{TiC}$  晶体中,当  $\text{Si}$  的含量达到一定值时,面心立方  $\text{TiC}$  晶体会转变成六方层状  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 。

(3) 随着  $\text{SiC}_w$  含量的增加,多孔  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  复合材料的孔隙率增大,孔径变小,孔洞分布均匀。加入适量的  $\text{SiC}_w$ ,  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  复合材料晶粒明显得以细化,有助于提高多孔  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  复合材料的强度。

### 参考文献:

- [1] BHAUMIK S K, DIVAKAR C, SINGH A K, et al. Synthesis and sintering of  $\text{TiB}_2$  and  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  composite under high pressure[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 279(1-2): 275-281.
- [2] 潘传增, 张龙, 赵忠民, 等. 超重力下燃烧合成  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  共晶复合陶瓷[J]. 复合材料学报, 2010, 27(1): 109-117.  
PAN C Z, ZHANG L, ZHAO Z M, et al.  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  eutectic composite ceramics prepared by combustion synthesis under high gravity[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(1): 109-117 (in Chinese).
- [3] AKHTAR F, HASAN F. Reactive sintering and properties of  $\text{TiB}_2$  and  $\text{TiC}$  porous cermets[J]. Materials Letters, 2008, 62(8-9): 1242-1245.
- [4] 谢继峰, 曹顺华, 张秀芳, 等. 反应烧结制备多孔  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  复相陶瓷[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1468-1472.  
XIE J F, CAO S H, ZHANG X F, et al. Preparation of porous  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  multiphase ceramics by reactive sintering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1468-1472 (in Chinese).
- [5] SHEN P, ZOU B, JIN S, et al. Reaction mechanism in self-propagating high temperature synthesis of  $\text{TiC}$ - $\text{TiB}_2$ /Al composites from an Al-Ti- $\text{B}_4\text{C}$  system[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 454-455(16): 300-309.
- [6] 蒋军, 朱德贵, 王良辉, 等. 添加剂镍对原位合成  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  复相陶瓷材料性能的影响[J]. 稀有金属, 2003, 27(4): 421-425.  
JIANG J, ZHU D G, WANG L H, et al. Effects of nickel addition on properties of  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  composites prepared by in-situ synthesis[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(4): 421-425 (in Chinese).
- [7] LIANG Y H, WANG H Y, YANG Y F, et al. Effect of Cu content on the reaction behaviors of self-propagating high-temperature synthesis in Cu-Ti- $\text{B}_4\text{C}$  system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 462(2): 113-118.
- [8] WANG X, PAN X, DU B, et al. Production of in situ  $\text{TiB}_2$  +  $\text{TiC}$ /Fe composite coating from precursor containing  $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiO}_2$ -Al powders by laser cladding[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2013, 23(6): 1689-1693.

- [9] CABRERO J, AUDUBERT F, PAILLER R. Fabrication and characterization of sintered TiC-SiC composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(3): 313-320.
- [10] OHYA Y, HOFFMANN M J, PETZOW G. Mechanical properties of hot-pressed SiC-TiB<sub>2</sub>/TiC composites synthesized in situ[J]. Journal of Materials Science Letters, 1993, 12(3): 149-152.
- [11] KAMIYA A, NAKANO K, KONDOH A. Fabrication and properties of hot-pressed SiC whisker-reinforced TiB<sub>2</sub> and TiC composites[J]. Journal of Materials Science Letters, 1989, 8(5): 566-568.
- [12] DEORSOLA F A, ADRIAN I C A, VILLALBA G O, et al. Nanostructured TiC-TiB<sub>2</sub> composites obtained by adding carbon nanotubes into the self-propagating high-temperature synthesis process[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(7): 995-999.
- [13] LIN J, ZHANG X, HAN W C, et al. The hybrid effect of SiC whisker coupled with ZrO<sub>2</sub> fiber on microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-based ceramics[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 551(8): 187-191.
- [14] 李书海, 崔洪芝, 郑文龙, 等. SiC<sub>w</sub>对反应烧结多孔Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-SiC<sub>w</sub>复合材料的影响[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1270-1276.
- LI S H, CUI H Z, ZHENG W L, et al. Effects of SiC<sub>w</sub> on porous Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-SiC<sub>w</sub> composites by reaction sintering[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1270-1276 (in Chinese).
- [15] SMIRNOV B I, NIKOLAEV V I, ORLOVA J S, et al. Mechanical properties and microstructure of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-TiC composite[J]. Materials Science and Engineering: A, 1998, 242(1): 292-295.
- [16] DU S, XU L, ZHANG X, et al. Effect of sintering temperature and holding time on the microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC<sub>w</sub> composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 116(1): 76-80.
- [17] PENG Y, PENG Z, REN X, et al. Effect of SiC nano-whisker addition on TiCN-based cermets prepared by spark plasma sintering[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 34(9): 36-40.
- [18] LIANG B Y. Combustion synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> induced by spark plasma sintering[J]. Materials Research Innovations, 2013, 17(7): 448-452.
- [19] TAIMATSU H, SUGIYAMA S, KOSEKI S. Synthesis of TiB<sub>2</sub>-TiC-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites by reactive hot pressing of B<sub>4</sub>C-SiC-Ti powder mixtures[J]. Materials Transactions, 2008, 49(10): 2335-2340.
- [20] QIN C, WANG L, JIANG W, et al. Microstructure characterization and mechanical properties of TiSi<sub>2</sub>-SiC-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> composites prepared by spark plasma sintering[J]. Materials Transactions, 2006, 47(3): 845-848.
- [21] 王业亮, 傅正义, 王皓, 等. TiB<sub>2</sub>-TiC复合粉的自蔓延高温还原合成[J]. 复合材料学报, 2003, 20(1): 16-21.
- WANG Y L, FU Z Y, WANG H, et al. Synthesis of TiB<sub>2</sub>-TiC composite powders by SHS reduction process[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(1): 16-21 (in Chinese).
- [22] AMINIKIA B. Investigation of the pre-milling effect on synthesis of nanocrystalline TiB<sub>2</sub>-TiC composite prepared by SHS method[J]. Powder Technology, 2012, 232(4): 78-86.
- [23] JAMAL A B, ZAKERI M, TAYEBIFARD S A. High frequency induction heated sintering of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrB<sub>2</sub> composite produced by MASHS technique[J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 9217-9224.
- [24] WANG J, ZHANG L, GU Y, et al. A self-propagation high-temperature synthesis and annealing route to synthesis of wave-like boron nitride nanotubes[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(3): 943-947.
- [25] MISHRA M, SAKKA Y, HU C, et al. Electrophoretic deposition of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and texture development in a strong magnetic field[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(9): 2857-2862.
- [26] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 23-205.
- YE D L, HU J H. Practical inorganic thermodynamic data manual[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 23-205 (in Chinese).
- [27] 王苹. Ti-Al-C体系热力学分析及动力学机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- WANG P. Study on thermodynamics analysis and kinetics mechanism for Ti-Al-C system[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008 (in Chinese).
- [28] VALLAURI D, ATIAS I C, ADRIAN A C. TiC-TiB<sub>2</sub> composites: A review of phase relationship, processing and properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(8): 1697-1713.
- [29] JIN S, SHEN P, ZOU B, et al. Morphology evolution of TiC<sub>x</sub> grains during SHS in an Al-Ti-C system[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(2): 646-649.
- [30] 吕维洁, 张小农, 张获, 等. 原位合成TiB/Ti基复合材料增强体的生长机制[J]. 金属学报, 2000, 36(1): 104-108.
- LV W J, ZHANG X N, ZHANG D, et al. Growth mechanism of reinforcement in in-situ processed TiB/Ti composites[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(1): 104-108 (in Chinese).
- [31] IVANOVA I, DEMIDIK A. Synthesis of titanium silicon carbide Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> under isothermal sintering[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2012, 51(7): 437-446.

## Effects of SiC whiskers on TiB<sub>2</sub>-TiC porous composites by reaction synthesis

ZHANG Yanfeng, CUI Hongzhi<sup>\*</sup>, SONG Xiaojie, ZHANG Shanshan, WEI Na, WANG Ke  
(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**Abstract:** Porous TiB<sub>2</sub>-TiC composites were produced by self-propagating high-temperature synthesis method, with Ti, B<sub>4</sub>C and SiC whiskers (SiC<sub>w</sub>) as raw materials. The effects of SiC<sub>w</sub> content on phases, microstructures, porosity and compressive strength of TiB<sub>2</sub>-TiC composites were studied. The results show that the composites are mainly composed of poor boron phases TiB and Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, TiC and a little TiB<sub>2</sub> when there is no SiC<sub>w</sub> added. After adding SiC<sub>w</sub> into 5Ti+B<sub>4</sub>C system, the poor boron phases TiB and Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub> decrease and even disappear, while the content of rich boron phase TiB<sub>2</sub> and TiC increase. With the increasing of SiC<sub>w</sub> content, the porosity of composites gradually increases from 38.46% to 52.78%. When the content of SiC<sub>w</sub> is less than 1.0, the compressive strength of porous TiB<sub>2</sub>-TiC composites improves significantly with the increasing of SiC<sub>w</sub> content and reaches to the maximum value of 56.04 MPa when the content of SiC<sub>w</sub> is 1.0. A part of Ti is consumed by reacting with SiC<sub>w</sub> to form TiC, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and TiSi<sub>2</sub> phases, so less Ti is remaining to react with B<sub>4</sub>C. This promotes the formation of rich boron phase TiB<sub>2</sub> and TiC. Moreover some of the granular TiC or lamellar Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> grow around the surface of SiC<sub>w</sub>, which is beneficial to improve the bonding strength of SiC<sub>w</sub> and TiB<sub>2</sub>-TiC matrix, and the effect of SiC<sub>w</sub> reinforcement.

**Keywords:** TiB<sub>2</sub>-TiC; SiC<sub>w</sub>; porous composites; reaction synthesis; self-propagating high-temperature synthesis method