

摘 要

Ti_3SiC_2 是一种新型的结构陶瓷材料, 由于其兼具了金属和陶瓷材料的诸多优异性能而成为材料研究人员的研究的焦点。然而, 在常温下由于其硬度低以及较低的抗蠕变强度仍然是其实用化的主要障碍。而通过添加陶瓷颗粒制备成 Ti_3SiC_2 基复合材料可获得良好的力学性能, 并同时保持其密度低等特点。

TiB_2 是一类具有许多优良性能的陶瓷。如高熔点、高硬度、化学稳定性好、抗腐蚀性好。更为重要的是, TiB_2 与 Ti_3SiC_2 的结构很相似, 都属六方晶系, 而且两者的热膨胀系数很接近, 因此, 在 Ti_3SiC_2 基中引入一小部分的 TiB_2 , 从而制备 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料, 就可能兼具两者的优点。

本文开展了分别采用外掺法 ($TiC/Ti/Si/Al/TiB_2$ 粉) 和原位法 ($TiC/Ti/Si/B_4C/Al$ 粉) 两种不同方法, 结合热压工艺制备 Ti_3SiC_2/TiB_2 块体复合材料的研究。在 $1400^\circ C$ 的烧结温度下成功地制备出 TiB_2 体积分数分别为 5%, 10%, 20% 致密块体 Ti_3SiC_2/TiB_2 材料, 应用 X-射线衍射分析和扫描电镜, 分析研究了外掺法 ($TiC/Ti/Si/Al/TiB_2$ 粉) 和原位法 ($TiC/Ti/Si/B_4C/Al$ 粉) 制备的 $Ti_3SiC_2/10vol\%TiB_2$ 复合材料从 $600^\circ C$ 到 $1400^\circ C$ 范围内整个制备过程的相形成规律。结果表明: 在外掺法中, 试样只有主晶相为 Ti_3SiC_2 与 TiB_2 两相, 衍射图谱中没有其他杂质相的存在, 在 $900^\circ C$ 以前, 主要形成 Ti_5Si_3 中间相, 在 $1000^\circ C$ 时, 开始有少量的 Ti_3SiC_2 生成, 在整个过程中, 没有发现 Ti_3SiC_2 与 TiB_2 之间有反应发生, TiB_2 仅与原始粉体物理混合从而推迟了反应的进行。在原位法中, 当 TiB_2 体积含量低于 10vol% 时, 主晶相为 Ti_3SiC_2 与 TiB_2 两相, 当 TiB_2 体积含量大于 10vol% 时, 有杂质相 TiC 生成; 在 $1000^\circ C$ 以前, 反应和外掺法中相似, 在 $1100^\circ C$ 时, Ti 和 B_4C 开始反应生成 TiB_2 相, 整个过程中 B_4C 不与其他物质反应。 Ti_3SiC_2 单相材料由层、片状颗粒组成, 板长约为 $10\mu m$ 。

随 TiB_2 含量的增加, 颗粒不断的细化, 可以认为 TiB_2 晶粒呈等轴状生长, 平均粒径为 $5\mu\text{m}$, TiB_2 在基体材料中分布比较均匀。当 TiB_2 体积含量高于 10vol% 时, 复合材料中 TiB_2 少量晶粒开始团聚。实验结果表明在 1300°C 至 1450°C 能生成 Ti_3SiC_2 和 TiB_2 两相的复合材料。

论文还研究了外掺法热压制备不同 TiB_2 体积分数的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料的物理性能和腐蚀行为。当 TiB_2 体积分数为 10vol% 时, 复合材料的硬度, 弯曲强度, 断裂韧性都有显著的提高。经热处理后, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/10\text{vol}\%\text{TiB}_2$ 复合材料的弯曲强度由 368MPa 提高至 485MPa, 提高幅度达 32%, 韧性由 $4.93\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高至 $5.59\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 增幅达 13%, 硬度最大为 8.2GPa。同时, Ti_3SiC_2 , $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/5\text{vol}\%\text{TiB}_2$, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/10\text{vol}\%\text{TiB}_2$, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/20\text{vol}\%\text{TiB}_2$ 复合材料在室温下的电导率分别为 $3.86\times 10^6\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, $4.4\times 10^6\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, $3.76\times 10^6\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, $3.79\times 10^6\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, 导电与单相材料相当, 具有典型的金属导体特征。而 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料在稀硝酸中, 有着比 Ti_3SiC_2 单相材料更优异的抗腐蚀性能。

关键词: 碳化硅钛/二硼化碳, 热压, 复合材料, 外掺法, 原位合成, 性能, 腐蚀

ABSTRACT

The laminated ternary carbide Ti_3SiC_2 , which is a new kind of structural ceramics material, becomes the focus of material researchers attributing to its perfect combination of both merits of metals and ceramics. However, some weaknesses, such as low hardness and low creep strength, limit the potential application of Ti_3SiC_2 as a high-temperature structural material.

Owing to the high hardness, high modulus, excellent chemical stability, and approximate thermal expansion coefficient, TiB_2 herein is chosen to produce Ti_3SiC_2/TiB_2 composites in order to increase the hardness and strength of Ti_3SiC_2 .

In this study, fully dense Ti_3SiC_2/TiB_2 composites were synthesized by the additive mix—method hot pressing ($TiC/Ti/Si/Al/TiB_2$ powders) and in-situ hot pressing ($TiC/Ti/Si/B_4C/Al$ powders) sintered at $1400^\circ C$. In the additive mix—method, it was worth noting that there was no other phases contained in either pure Ti_3SiC_2 or its composites. Investigated by X-ray diffraction (XRD) of samples sintered at different temperatures, the phase's formation mechanism of the composites was studied. When the sintering temperature was below $900^\circ C$, the main phase was Ti_5Si_3 . Sintered at $1000^\circ C$, main peaks of Ti_3SiC_2 were detectable despite their weak intensity. Meanwhile, there was no evidence that showed the reaction between Ti_3SiC_2 and TiB_2 . TiB_2 only diluted the initial powders and delayed Ti_3SiC_2 formation process. In the in-situ synthesis, when the TiB_2 content was less than 10vol%, the main phases were Ti_3SiC_2 and TiB_2 . When the TiB_2 content was more than 10 vol %, TiC impurity was contained in the composites. At $1100^\circ C$, Ti reacts with B_4C to produce TiB_2 . The grains of Ti_3SiC_2 are plate-like and have a size of $10\mu m$ in elongated dimension. In the case of TiB_2 , the microstructure has remained relatively fine-grained, with a grain size of about 5 μm as opposed to the few hundred microns of the coarse-grained, this confirms the assumption that TiB_2 inhibits the grain growth of

Ti₃SiC₂. When the TiB₂ content was more than 10vol %, TiB₂ grains were agglomerated and agglomerates were at most 1-4 μm large. The above results show that. Ti₃SiC₂/TiB₂ composites can be synthesized between 1300°C to 1450°C.

The physical properties and room temperature corrosion resistance of the Ti₃SiC₂/TiB₂ samples by the additive mix-method hot pressing were also studied in the paper. Results revealed that Ti₃SiC₂/TiB₂ possessed excellent mechanical, electrical and thermal properties. When the TiB₂ content was 10vol%, the hardness, compressive strength, flexural strength and fracture toughness were remarkably improved. After heat treatment, the flexural strength of Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂ composite increased from 367.5MPa to 485.1MPa , which was raised by 32%,the hardness increased to 8.2GPa.Meanwhile, Ti₃SiC₂/TiB₂ is a good thermal and electrical conductor. The electrical conductivity of Ti₃SiC₂ , Ti₃SiC₂/5vol%TiB₂ , Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂ and Ti₃SiC₂/20vol%TiB₂ composites at room temperature were $3.86 \times 10^6 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, $4.4 \times 10^6 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, $3.76 \times 10^6 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ and $3.79 \times 10^6 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, respectively, indicating that Ti₃SiC₂/TiB₂ composite is a metallic conductor. The corrosion resistance of Ti₃SiC₂/TiB₂ in dilute HNO₃ was more excellent than Ti₃SiC₂.

Key words: Ti₃SiC₂/TiB₂, hot pressing, composites, additive mix—method; in-situ synthesis, properties, corrosion behavior

第一章 绪 论

1.1 引 言

新型层状陶瓷 Ti_3SiC_2 结合了金属和陶瓷的许多优良性能^[1-10]，熔点达到 $3200^{\circ}C$ ^[1]，理论密度为 $4.52g/cm^3$ ，在常温下有很好的导热性能和导电性能，相对较低的维氏显微硬度和较高的弹性模量，在常温下有延展性，可以像金属一样进行加工，在高温下具有塑性，抗热震；同时，它又具有陶瓷材料的性能：有高的屈服强度，高熔点、高热稳定性和良好的抗氧化性能，在高温下能保持高强度。表 1.1 中列出 Ti_3SiC_2 的各项性能参数。众多的优良性能使得 Ti_3SiC_2 及其复合材料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，近来受到了材料界的重视。

表1.1 Ti_3SiC_2 材料的性能特点

Table1.1 The properties of Ti_3SiC_2

性能名称	单位	Ti_3SiC_2	(Ref)
晶体结构		六方晶系	(1)
密度	g/cm^3	4.52	(1, 3)
热导率	$W/m \cdot K$	37	(1)
电导率	$S \cdot m^{-1} \times 10^6$	4.5	(4)
泊松比		0.2	(3)
膨胀系数	$K^{-1} \times 10^{-6}$	9.2	(1, 2)
弯曲强度	MPa	376	(2)
断裂韧性	$MPa \cdot m^{1/2}$	4.32	(5)
抗压强度	MPa	1050	(1)
维氏硬度	GPa	4	(1, 7)
杨氏模量	GPa	326	(1)

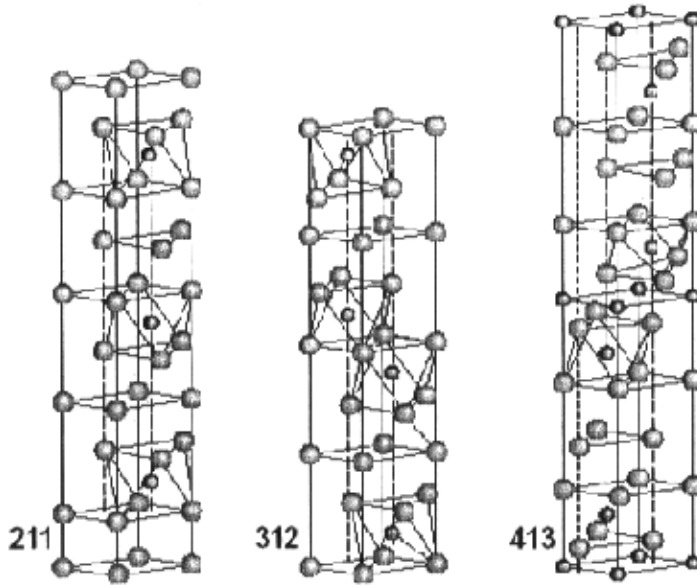


图 1.1 211、312、413 相结构图

Fig. 1.1 The structure of 311, 312, 413

1.2 Ti_3SiC_2 的晶体结构

Ti_3SiC_2 的晶体结构最早由 Jeitschko 和 Nowotny^[1,3]测定, 得出其晶体结构为六方晶系, 空间群为 $P63/mmc$, 晶格参数为 $a=0.307\text{nm}$, $b=1.769\text{nm}$, 其结构图见图 1.1。从图 1.1 可知: 共棱的 Ti_6C 八面体被平行四边形的 Si 原子层所分隔。Kisi 和 Barsoum 等^[4]用电子衍射更准确测定了晶胞中原子的坐标及键长和键角等参数。Ti 原子与 C 原子之间的键长与它们的相应的共价键键长很接近; Ti 原子与 Si 原子之间的距离稍大于 Ti 的金属半径和 Si 的共价半径之和; 而 Si 原子之间以及 Si 原子与 C 原子之间的距离很大, 它们之间显然不存在强键结合。同时, Ti_6C 八面体发生明显的扭曲, 其中的 C 原子偏离 Si 平面层, 并导致 Ti 与 C 之间有不同的键长。Amer 等^[9]通过对比 Ti_3SiC_2 和 $\text{TiC}_{0.67}$ 的拉曼光谱图发现: $\text{TiC}_{0.67}$ 所有的空位振动峰在化合物 Ti_3SiC_2 都有

对应的峰,只是其相应的位置发生了变化; Ti_3SiC_2 多出了2个 $TiC_{0.67}$ 所没有的峰,其一是在 150 cm^{-1} 的尖峰,另一个位于 340 cm^{-1} 的宽峰,前者归因于Si原子层与Ti原子之间的剪滑移,其机理与石墨由于层间的弱结合相同,石墨层间的剪滑移使其在 42 cm^{-1} 位置上有一拉曼峰。正因为 Ti_3SiC_2 与Ti与Si平面层之间的弱键结合使其机械性能有各相异性,在常温条件下平面的滑移使其有易加工等性能。

1.3 Ti_3SiC_2 基复合材料的研究现状

图1-2 是 Ti-Si-C三元系统在 1200°C 时的等温截面相图^[10]。 Ti_3SiC_2 分别与 $TiSi_2+SiC$ 或 $TiSi_2+Ti_3Si_3C_x$ 或 TiC_x+SiC 处于三元相区。而单一的 Ti_3SiC_2 相区非常窄,这也是制备 Ti_3SiC_2 时,最终物相中总会存在这些杂质的原因。

早在1967年Jeitschko和Nowomy^[3-5]以气态 TiH_2 、Si和石墨为原料,在 2000°C 的温度下进行化学反应合成了 Ti_3SiC_2 并测定其结构。从此,材料科技工作者分别采用不同的原料组成及不同的制

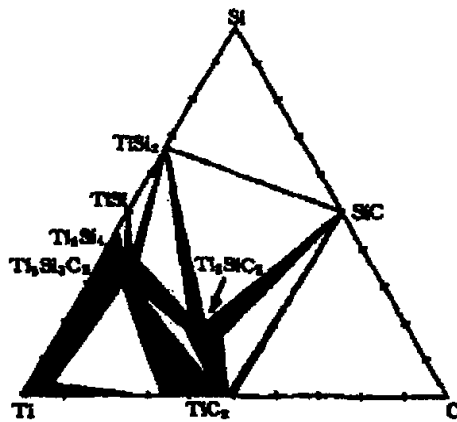


图 1-2 Ti-C-Si 材料在 1200°C 的等温截面相图

Fig. 1-2 isothermal section at 1200°C of the Ti-C-Si system

备工艺来制备 Ti_3SiC_2 及其复合材料。现阶段制备 Ti_3SiC_2 及其复合材料的方法有化学气相沉积(CVD)、自蔓延高温合成(Self-propagating high temperature synthesis, SHS)、固液相反应、机械合金化辅助合成(MA)、热

压(Hot pressing, HP)、热等静压(Hot isostatic pressing, HIP)以及放电等离子烧结工艺(SPS)等。

1.3.1 复合材料的制备技术

结构陶瓷材料的发展已由单相材料发展到复合材料或多相复合材料,材料的性能得到了大幅度的提高使用领域也在不断扩大。制备陶瓷基复合材料的通常工艺是在陶瓷基体中直接加入第二相,即在基体粉末中加入第二相的纤维、晶须或颗粒混合后进行烧结,其特点是烧结过程较简单,但需预先合成第二相增韧增强剂。制备复相陶瓷也可以采取一步制备复合粉末,然后进行原位分解烧结或在基体中引入原位化学反应在烧结过程中生成第二相,或直接反应烧结的工艺路线。

原位合成技术已成为制备复合材料的主要技术,根据设计原位反应,将反应物混合或与某种基体原料混合后通过热压工艺制备,组成物相在热压过程中原位生成。通过调整工艺参数,也可采取常压烧结的工艺。原位反应可以是化学反应,也可以是物理化学变化过程,其基本原理是通过化学反应来生成颗粒细小、热力学稳定的增强体(陶瓷)颗粒。原位合成具有如下优点:烧结过程中伴随有物相的分解或生成反应的发生,烧结过程比较复杂,但避免了物相的预先合成步骤,简化了复相陶瓷的制造工艺;降低原材料成本;可以实现特殊显微结构设计和获得特殊的材料性能。目前报道的原位合成技术主要有:原位热压技术、XD™技术、CVD(气相沉积)技术、反应结合技术及 SHS 技术等。原位合成制取含 Ti_3SiC_2 复合材料, Ti_3SiC_2 是在烧结过程中原位生成的,其特点如下:简化了制备工艺,避免了在混料过程中 Ti_3SiC_2 相与其它相之间的界面污染; Ti_3SiC_2 在高温生成,界面自由能高,物相间结合牢固;多相的生成有利于抑制晶粒的异常长大等,这些都有利于材料性能的提高。

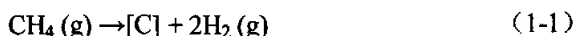
1.3.1.1 XD™ 技术

XD™(Exothermic Dispersion)技术^[11]是美国 Martin Marietta 实验室开发的一项利用放热反应在金属或金属间化合物基体中原位生成分散的金

属间化合物或陶瓷颗粒(或晶须)的复合技术。其原理是将生成增强体的两种粉末及基体粉末混合,在高于基体熔点而低于增强体的熔点的温度下,使两种粉末发生放热反应,从而在基体中形成亚显微增强体。由于增强体的原位合成,避免了增强体和基体之间界面上生成氧化物等杂质,对改善复合材料性能有利。通过 XD 法已经成功地制备了 TiC/Al、TiB₂/Al 复合材料,它们具有优异的力学性能。

1.3.1.2 VLS 法

该技术是由Koczak等人发明的颗粒增强MMC_s制备方法^[12],其原理是将含碳(或含氮)气体通入高温金属(或合金)熔体中,利用气体分解出的碳(或氮)与熔体中的增强相元素如Ti发生快速化学反应,生成热力学稳定的增强体颗粒TiC、TiN等。其反应原理可表示为(以原位TiC颗粒为例,其中M指金属基体元素如Al等):



为保证上述两个过程的顺利进行,一般要求有较高的熔体温度和尽可能大的气-液两相接触面积。目前这种方法一般用于制造Al(合金)基复合材料。

1.3.1.2 过渡塑性相工艺制备技术

过渡塑性相制造工艺(Transient Plastic Phase Processing,TPPP)是由Barsoun等^[13]提出来的一种新的原位热压技术。其化学反应在较低的温度下进行,生成一种过渡相,这种过渡相具有一定的塑性(Transient Plastic Phase,TPP),可以采用塑性体成形工艺进行成形,然后在较高温度下,过渡相(TPP)与反应相(Reactant Phase,RP)反应生成更硬和更耐高温的陶瓷基体和增强相,即: $\text{RP} + \text{TPP} \rightarrow \text{陶瓷基体} + \text{增强体}$ 。此方法具有可低温烧结、无烧结助剂污染、可以制备不同组成结构的产品等优点。Barsoun^[14]用Ti和B₄C为原料,利用低温(750~800℃)下生成的低化学计量的TiC_x的塑性体进行成形,然后在1600℃处理,成功地制备了TiC-TiB₂复合材料。

1.3.1.3 SHS 技术

SHS 法制备复合材料具有生产过程简单、反应迅速、反应温度高等特点,但也有反应难以控制,产品孔隙率高,材料的尺寸和形貌很难控制等不利因素。近年来,将 SHS 技术与其它致密化技术结合起来,一步完成材料的合成与结构致密化而获取构件成为研究的热点。一种方法是在燃烧合成的同时按照一定的方向施加压力使之致密化,称为燃烧合成动态压实法(Combustion Synthesis DC 或 SHS DC),加压方式可以是机械加压,也可以是水压,Shingu^[14]等设计了 SHS-PHIP 法,即将 SHS 与 PHIP 结合起来,完成材料的致密化,张卫方等^[14,15]用 SHS-PHIP 法制备了致密的 TiC-Al₂O₃, TiC-Al₂O₃-Fe 金属陶瓷复合材料,傅正义等^[16]设计了 SHS/QP 法,并用此法制备了 TiC-Ni 金属陶瓷复合材料。

SHS 熔铸法是由武汉工业大学国家重点实验室提出的制备复合材料的新方法^[16],该方法结合了 SHS 法和熔铸法的优点,通过工艺参数的调整控制金属的相组成及陶瓷相的形貌。同时由于第二相增强颗粒系原位合成,因而,界面没有污染,第二相分布均匀。梅炳初等^[17]采用该法制备了 TiC/Ni₃Al 基复合材料。

1989 年 Pampuch 等^[18-21]以 Ti、Si 和碳黑作为反应剂,反应方程式为:



以固态的 Ti、Si、C 粉末在 Ar 气中、于 1050~1200°C 燃烧合成出 Ti₃SiC₂ 陶瓷试块。粉未经球磨、混合、干燥、冷压成形,然后置于石英反应管内加热,点火几秒钟后温度趋于定值。试验结果表明:成分中的 Ti: Si: C 的摩尔比、点火温度对 Ti₃SiC₂ 的合成有决定性的影响。由于这种方法的合成温度难以控制,反应的程度亦难以控制,制得的陶瓷试块的主晶相为 Ti₃SiC₂,同时也有少量的 TiC、或 SiC、或 Ti-Si-C 系统中其他一些亚化学计量化合物如 TiC_x、TiSi_x 存在,材料的相对密度不超过理论密度的 95%,HVM 在 600~760kg/mm²,仍属于柔性陶瓷,可进行切削加工。

1.3.2 Ti₃SiC₂ 基复合材料

1.3.2.1 Ti₃SiC₂/TiC 复合材料

最早, Pampuch 等^[22]人测定了第二相 TiC 占 10~20%的 Ti_3SiC_2 陶瓷的力学性能, 相应的弹性模量和剪切模量分别为 326GPa 和 135GPa。在测定复相陶瓷 Ti_3SiC_2/TiC 的显微硬度时, 发现维氏显微硬度随 TiC 的含量变化而变化。他们^[19]用热压方法合成了 TiC 含量为 15vol%的 Ti_3SiC_2/TiC 复相陶瓷, 其抗压强度和三点抗弯强度分别为 1120 ± 270 和 350 ± 63 MPa。

近年来, Barsoum^[23]等人分别以 Ti/SiC/C/TiC 粉和 $TiH_2/SiC/C$ 粉为原料, 利用热等静压工艺合成 Ti_3SiC_2/TiC 复合材料。显微结果分析表明, TiC 在复合材料中开始团聚, 晶粒比较大, 同时 TiC 的加入抑制了 Ti_3SiC_2 晶粒的生长。他们以 Ti/SiC/C/TiC 粉为原料 1500℃下烧结的复合材料其弯曲强度最高可达到 420MPa, 断裂韧性为 5.5 ± 0.5 MPa·m^{1/2}; 同时表现出良好的抗热震和抗损伤性能。

1.3.2.2 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料

最初, Radhakrishnan^[24]等人以 TiC 和 Si 为原料, 采用热压工艺合成了 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料。他们利用置换反应合成 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料的断裂韧性和硬度比 Ti_3SiC_2 材料都有大幅度的增强。 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料断裂韧性和硬度分别为 9.1GPa 和 9GPa。

Barsoum^[23]等人分别以 Ti/SiC/C 粉和 $TiH_2/SiC/C$ 粉为原料, 利用热等静压工艺合成 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料。研究表明, SiC 的加入能有效的增强复合材料的硬度, 硬度值达到 16 ± 2 GPa, 而由于 SiC 与 Ti_3SiC_2 两者的热膨胀系数的不匹配, 该复合材料强度比纯的 Ti_3SiC_2 有所下降。同时, 复合材料表现出良好的抗损伤、抗热振。他们^[11]还对 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料在 750-1200℃温度区间内的氧化性行为进行了研究, 复合材料中 SiC 被氧化生成的 SiO_2 能阻止反应的发生从而提高其抗氧化性能。

在国内, 陈秀华^[26]等人研究了制备 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料的动力学情况, 针对反应体系内 Si 元素的扩散情况计算了扩散反应抛物线常数和扩散反应系数。对制备 Ti_3SiC_2/SiC 的固相反应过程中 Si 原子的扩散动力学进行了分析和研究。从实验计算得出的 Si 原子的扩散系数与参考文献中的 Si 原子的扩散系数比较接近, 说明实验结果是比较可靠的。原子的扩散热力学和动力学结果为研究利用固相反应制备 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料控

制反应条件提供了比较好的理论依据。

Li^[27]等人利用置换反应热压合成了 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料以增强 Ti_3SiC_2 基体材料的力学性能和抗氧化性。其相对密度达到 98%，硬度达到 8.7GPa。SiC 在复合材料中成板状和斑状分布，晶粒尺寸为 2 μm 。弯曲强度和断裂韧性分别为 505MPa 和 5.3MPa·m^{1/2}。 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料比单相的 Ti_3SiC_2 块体材料具有更好的高温抗氧化性，氧化层由外层的 TiO_2 大颗粒和内层的 SiO_2 和 TiO_2 细小颗粒组成。在 1200℃ 下氧化 21 小时其增重仅为 7.9mg/cm²，而 Ti_3SiC_2 为 307.9 mg/cm²。

1.3.2.3 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料

Lou^[28]等人采用两种方法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 层状复合材料，一是原位-热法，即 Ti_3SiC_2 是在层状材料的制备过程中同时被合成的。 Ti_3SiC_2 层由原料粉(Ti, SiC 和 C)在热压制备层状材料过程中同时合成，首先将用作基体层的 Al_2O_3 粉，少量 MgO 以及用作界面层的原料粉 Ti 粉，SiC 粉和活性炭粉(按 Ti、SiC、石墨粉摩尔比 3 : 1 : 1 混合) 分别球磨 24h。然后通过轧膜把这两种粉分别轧制成厚度约为 200 μm 的 Al_2O_3 坯片和 Ti_3SiC_2 原料坯片。将 Al_2O_3 坯片和 Ti_3SiC_2 原料坯片间隔排布在石墨模具中，经排胶后在氩气气氛中 1600℃ 下热压烧结 4h，压力为 20MPa；一是分步法，即制备过程分两步进行，首先制备出 Ti_3SiC_2 高纯粉，再采用热压法进行烧结制备层状材料。两种方法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 层状复合材料强度保持在 450MPa 以上，断裂功达到 1200~1560J/m²，相对 Al_2O_3 块体材料提高十余倍。另外，两种方法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 层状复合材料显微结构存在明显差异，这也导致了力学性能上的差异：前者强度较高韧性较低，后者强度较低而韧性较高。

最近，Wang^[29]等人以 Ti，TiC，Si 及 Al_2O_3 粉为原料，采用放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering)工艺合成不同 Al_2O_3 体积分数的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料，并研究了 Al_2O_3 对 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料性能及显微结构的影响。随着 Al_2O_3 体积分数的增加，复合材料的密度变化不大，但硬度明显增加。 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/20\text{vol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 的维氏硬度达 10GPa 以上，远高于纯 Ti_3SiC_2 的维氏硬度，后者仅为 7GPa，增幅达 25%以上，这表明 Al_2O_3 可明显提高

Ti₃SiC₂的硬度。弯曲强度和断裂韧性分别可达到 500MPa 和 7.4MPa·m^{1/2}。随 Al₂O₃ 含量增加, 晶粒尺寸逐渐降低。当 Al₂O₃ 含量为 20vol%时, 晶粒尺寸已降至 1μm, Al₂O₃ 弥散分布在材料中, 阻止了 Ti₃SiC₂ 晶粒的长大及晶界移动, 这也导致了 Ti₃SiC₂/ Al₂O₃ 复合材料强度、韧性的增加。同时指出当 Al₂O₃ 含量过高时, 材料强度、断裂韧性的下降是由于 Al₂O₃ 的团聚所致。

1.3.2.4 cBN-Ti₃SiC₂ 复合材料

E. Benko^[30]等人采用热压工艺制备 cBN-Ti₃SiC₂ 复合材料, 通过显微结构的分析, 在 cBN-Ti₃SiC₂ 晶界处有多相(TiB₂, SiC, TiC 和 SiC)生成, 指出由于 Ti 和 B 原子空穴的存在有利于形成 TiB₂ 相。并研究了 cBN-Ti₃SiC₂ 复合材料的力学性能, 其硬度值由于晶界处相组成的不同而不同, 利用超声波方法测得其杨氏模量为 400–650GPa, 受复合材料的显微结构和 cBN 材料的等参数的影响, 杨氏模量波动范围比较大。

1.4 Ti₃SiC₂ 基复合材料的应用前景

Ti₃SiC₂ 基复合材料由于其独特的高强、高温、高电导、高稳定性等优良性能^[27], 将会成为高温结构材料研究的重要体系。Ti₃SiC₂ 及其复合材料极具吸引力和广阔前景的应用有以下几方面: (1) 它具有与石墨类似的层状结构和自润滑性, 而导电性和硬度都优越于石墨, 抗氧化性也更好, 所以在高温下或其他氧化环境下需要润滑的场合, 如用作轴承材料, 它的潜力将远远大于石墨; (2) 由于其良好的抗热震性和抗氧化性, 高温下高的屈服点和塑性, 可用于制备涡轮机叶片和定子, 以及陶瓷发动机等; (3) 利用其好的导电性和抗热震性使它在熔融金属的电极材料的应用方面也有很大的潜力等等。

要最终达到广泛的工业应用, 还要解决许多问题, 有许多工作要做。今后的研究方向可能包括以下内容:

1) 合成与加工过程的基础理论研究, 包括热力学和动力学、过程机理诸多参数对过程的影响等等。

2) 先进的制备技术及工艺条件研究,包括新技术、新工艺的研究,工艺的优化,工艺条件与材料性能的关系等等。

3) 复合体系的结构和结构形成机理,包括材料体系的结构特点,第二相与基体间的关系(界面、相容性、润湿性、分布等),各种工艺下材料结构形成的机理,结构与性能的关系等等。

4) 材料设计与工艺设计,基于所设想的组成、结构、性能及采用何种工艺、条件等,制备所需性能的材料。

5) 解决工业应用中的成本低、产品稳定性好等问题,实现工业化生产。

1.5 实验的目的、意义和研究方向

1.5.1 研究背景

优异的性能和广阔的应用前景使得 Ti_3SiC_2 及其复合材料近年来受到国内外材料方面的专家和学的重视,特别是国外已经进行了大量的研究工作。在 Ti_3SiC_2 纯样的制备和性能方面的研究取得了比较多的成果。目前国内一些科研院校也在着手这方面的研究工作,例如中科院沈阳金属所、清华大学、中科院上海硅酸盐研究所正在进行对 Ti_3SiC_2 材料的合成制备、结构特征、物理性能的系列研究^[31-47]。昆明理工大学亦在进行 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料的研究。

为了提高 Ti_3SiC_2 材料的硬度和强度等性能,在 Ti_3SiC_2 中引入 TiB_2 制备复合材料。选择 TiB_2 作为增强相的原因是:

- (1) TiB_2 高熔点、高硬度、化学稳定性好、抗腐蚀性好;
- (2) Ti_3SiC_2 与 TiB_2 的化学相容性比较好;
- (3) TiB_2 与 Ti_3SiC_2 的结构很相似,都属六方晶系,而且两者的热膨胀系数很接近。

晶面上存在杂质或离子可以影响颗粒的各向异性生长,所以当 TiB_2 细颗粒分布良好时,可以抑制 Ti_3SiC_2 晶粒的异常长大,改善材料的各项性能。国内外已经有科研人员尝试制备 Ti_3SiC_2 的各种复合材料,实现了

对材料一些性能的优化。可见，将 Ti_3SiC_2 与 TiB_2 按照一定的微观结果设计思路复合，应该是一种很可行的材料优化方法。

用 TiB_2 颗粒增强 Ti_3SiC_2 陶瓷材料，能有效的增强其力学性能、电学性能、热学性能、抗腐蚀性能和抗氧化性能等。有望形成理想的相界面，从而解决陶瓷-金属复合材料的脆性问题，丰富与发展陶瓷及陶瓷-金属复合材料的基础理论与实践研究，具有很大的科学技术意义和经济实用性。

1.5.2 研究目的和意义

本课题的主要目的是利用外掺法和原位法结合热压烧结工艺制备出性能优异的 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料。在制备过程中，寻找合理的工艺参数，在比较低的温度进行材料的致密化，使颗粒分布更均匀，改善两相之间的相容性和结合状况，从而获得性能更为优越的材料。通过对材料组成结构和性能的分析研究，比较详尽的了解不同材料的组成和制备方法对复合材料结构、增韧机制性能的影响。

1.5.3 研究内容

本研究旨在探索在相对较低温度下，利用较低成本快速制备致密 Ti_3SiC_2/TiB_2 块体复合材料的新方法。并重点研究过程工艺参数(原料配比、合成温度等)对所合成材料的相组成及材料显微结构和性能的影响，以便为制备 Ti_3SiC_2/TiB_2 材料提供新的技术途径，也为制备其它高性能陶瓷材料提供了新的思路。

本研究主要包括五个方面的研究，分别涉及到 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料的合成制备、结构特征、性能及三者之间的相互关系。

- 1) 热压烧结制备致密 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料的研究；
- 2) Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料的相形成规律的研究；
- 3) Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料的显微结构特征研究；
- 4) Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料力学性能和抗腐蚀性能的研究。

第二章 Ti₃SiC₂/TiB₂ 复合材料的制备

2.1 复合材料的优先设计原理

材料设计是新材料研制与开发的重要环节，对材料科技发展具有重要意义。虽然“材料设计”这一术语在近20多年才常为人所见，但从远古时代人类开始使用材料起就自觉与不自觉运用和实践材料设计这一概念。随着科学技术的飞快发展人类进行材料设计的意识与自觉性日益增强，特别是近年来，与材料科学相关的许多学科(例如物理、化学、力学、冶金学、计算科学)与技术(显微测量技术、材料制备技术等)取得突飞猛进的发展，使材料设计不仅是一种愿望，更成为一种现实。我国“九五”期间高科技研究发展计划即863计划中关于新材料的863-715主题明确规定了第12主题为“材料的微观结构设计及性能预测”。

复合材料具有各向异性和非均匀性，其最大特点是可设计性。下面重点介绍了复合材料的优化设计、复合材料的界面设计、微结构及应力设计、材料的分子设计。

2.1.1 结构复合材料的优化设计

复合材料是继天然材料、加工材料和合成材料之后发展起来的新一代材料。按通常的说法，复合材料是指由两种或两者以上不同性质的单一材料，通过不同复合方法所得到的宏观多相材料，其中一相称为基体（或基体材料），另一相对结构复合材料而言称为增强体。增强体在结构复合材料中主要起承受载荷的作用，而基体则起连接增强体、传递载荷、分散载荷的作用。

复合材料的主要特点之一是不仅保持其原有组分的部分优点，而且具有原组分不具备的特性；复合材料区别于单一材料的另一个显著特性是材料的可设计性。传统的单一材料，如木材、金属、玻璃、陶瓷、塑料等等

只能被选用，而不能被设计（指宏观材料设计，不含分子设计）。由于复合材料的相特性，即由不同单一材料组成，故存在单一原材料的选择、原材料的含量及几何形态、复合方式和程度，以及界面情况等不同的配合和选择等一系列因素。由于原材料都有格子的优点和缺点，因此，复合材料在组合上可能出现图2.1的复合结果。因而，复合材料也必须通过对组分的选择、各组分分布设计和工艺条件的控制等，以期保证原组分材料的优点互相补充，同时利用复合材料的复合效应使之出现新的性能，最大限度地发挥复合的优势。

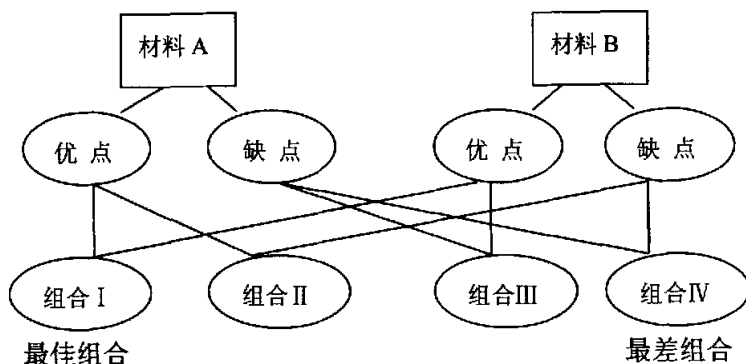


图 2.1 材料优、缺点组合示意图

Figure 2-1 Diagram of the combination of excellence and disadvantage of materials

2.1.2 复合材料的界面设计

除了基体和增强体对复合材料的性能有决定性影响外，界面的作用也是不可忽略的。界面性能对复合材料综合力学性能影响极大，通过改善界面性能可以大大提高复合材料综合力学性能，这就是“界面工程”。复合材料种类很多，例如，有树脂基、金属基和陶瓷基复合材料。界面设计或界面工程内容很丰富，很复杂。界面对材料强度与韧性的影响极大，一般来说，界面结合强度越高，复合材料的模量越高。至于界面强度对复合材料的强度和韧性的关系却不这么简单，譬如，聚合物基复合材料界面强度提高有利于复合材料强度的提高；而金属基复合材料则不同，如碳/铝材料，

当界面强度适度时复合材料强度最大，而界面反应太大，界面强度变大，复合材料强度变小。这是由于太大的界面反应，损伤了纤维强度。为克服这一问题在增强剂上涂层以改善界面浸润性又可防止过分反应。例如，Al/C复合材料在碳纤维表面涂Ti-B层，在C/Mg复合材料涂SiO₂，对B/Al用SiC涂层。研究表明，对T300碳纤维表面用化学气相沉积(CVD)法涂上C—Si—O涂层(呈梯度变化)，可大大改善C/Mg界面性能。关于界面强度对韧性的影响，情况更为变化多样；无论何种基体，适当的界面强度给出最优的材料韧性。复合材料主要的细观增韧机理为“界面脱粘”、“裂纹桥联”、“纤维拔出”和“裂纹拐折”等。高的断裂强度与高的断裂韧性往往是两个相互矛盾又相辅相成的参数，二者的恰当匹配是提供最优材料设计的途径。为了获得适当的界面强度，采用对莫来石纤维表面进行双涂层处理，使纤维易于从莫来石基复合材料中拔出，提高复合材料的断裂能。

2.2 Ti₃SiC₂ 基复合体系的选择原则

如何根据实用要求来选择不同组分的复合材料是一个相当复杂的问题,它涉及到众多的物理、化学、材料科学与工程学内容,其原则大致归纳如下^[48]:

2.2.1 物理性能上的相互匹配

无论是何种复合材料，均须考虑到两相的热膨胀系数差别。差异过大会造成基体和第二相物质在冷却阶段产生应力，降低材料的强度，甚至会使其制品破裂。对于金属陶瓷复合材料，当系统中两相膨胀系数之差达 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 时，制品会破坏，而差值为 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 时，制品尚能承受^[49]。

2.2.2 化学性能上的相互匹配

对于任何复合材料都要求二相之间不存在强烈的化学反应，因为这种反应将使某一相消失或者受到严重侵蚀而不能发挥该相的作用。通过热力学计算，可判别反应是否存在，实验可以测出这种反应的强烈程度。而从

整体材料的力学性能来看,形成牢固界面层是有利的,但对于不同的体系有不同的标准。对于金属陶瓷系统,要考虑二者之间是否润湿,要求金属对陶瓷的润湿角小于 90° ^[50]。

2.2.3 制备技术的科学性和合理性

物理、化学性能上的相互匹配只是复合材料制备的必要条件,能否制备出性能叠加的复合材料,还需克服制备技术方面的困难。金属陶瓷复合材料在反应烧结技术发明以前,通过烧结法制备金属陶瓷复合材料受到很多限制,它要求金属与陶瓷相互润湿,有一定互溶性,熔点差距小。另外,通过反应控制所形成的金属陶瓷复合材料的组织结构均匀性比较困难。通过反应形成复合材料的制备技术还须考虑到反应动力学或吸热放热问题。

Ti_3SiC_2 基复合体系仍然遵循陶瓷-金属复合材料的基本选择原则。主要有:相间热力学相容性,即符合化学稳定性的要求;相间热力学共存性,即有相近的热膨胀系数;相中元素间的可溶性;影响相界面结合强度的主要因素;液相对固相的润湿性。

本研究所选择的 TiB_2 是一类具有许多优良性能的陶瓷。如高熔点、高硬度、化学稳定性好、抗腐蚀性好,这符合复合材料的优化设计原理。更为重要的是, TiB_2 与 Ti_3SiC_2 的结构很相似,都属六方晶系^[51,52],而且两者的热膨胀系数^[53,54]很接近,同时作者也发现 TiB_2 与 Ti_3SiC_2 之间不存在有强烈的化学反应,这些物理和化学上的相互匹配性更能有利于形成理想的复合材料,因此,以 TiB_2 为强化相,来提高 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料的硬度和强度。

2.3 实验方法

2.3.1 热压烧结原理和特点

热压烧结是在高温下加压,促使坯体烧结的方法。对于难熔的,不

易压制和烧结的陶瓷材料非常适用。

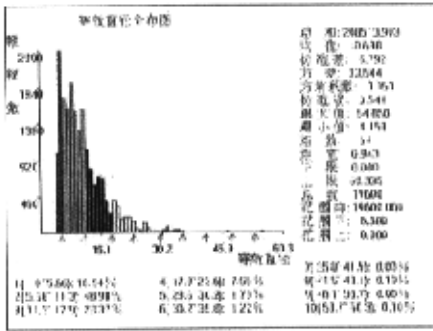
热压烧结过程中存在晶界滑移传质和挤压蠕变传质，是普通烧结过程所没有的。晶界滑移是一种高效率的传质过程。在外加应力的作用下，坯体中的粉料有直接充填堆集间隙的趋势。因而使相邻颗粒间可能出现剪应力，或可能出现晶界相对运动或晶界滑移。当压力小、温度低的时候，粉粒间的啮合摩擦力大于这种剪应力，滑动不能出现，随着温度上升，粉粒的可塑性增加，机械强度下降，若有足够大的压应力出现时，晶界就能够滑移。晶界滑移主要是在剪应力作用下的快速传质过程，而挤压蠕变主要是相对静止的晶界在压力作用下的缓变过程。由于压应力的作用，受压晶界处的空位附近将出现较高的空位浓度。在受压晶界与无压晶界之间，便出现明显的空位浓度差。因此而导致了两种晶界之间的传质流，即空位自无压晶界扩向受压晶界。这就是机械力转变为传质动力的过程。

根据热压过程中不同时间内物质传递的主要方式，热压烧结的致密化过程可分成三个阶段。

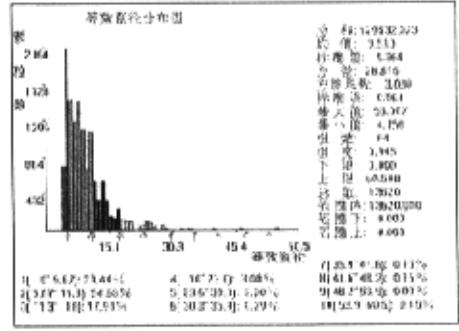
- 1) 热压初期，在外加应力作用下，相对密度迅速增大，粉粒重排、晶界滑移引起的局部碎裂或塑性流动传质，将大型堆积空隙填充。
- 2) 热压中期，密度增加显著减慢，其传质动力是在压力下空格点扩散以及晶界气孔消失。挤压初期，空格点浓度差及扩散速度较大，密度增长较快，但到挤压后期，蠕变传质不明显，致密化速度较慢。
- 3) 热压后期，外压力作用不明显，只是利于质点跃过晶界而进行再结晶。

2.3.2 原料

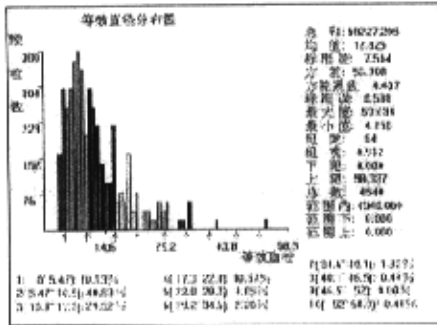
材料合成制备过程中所用 Ti、Al、Si、TiB₂ 粉从中国有色金属研究院总院购得；TiC 来自株洲硬质合金厂；原料的颗粒粒径分布由 VICDM 图象分析仪分析得出(见图 2-2)。表 2-1 列出了原料的纯度和平均粒径。



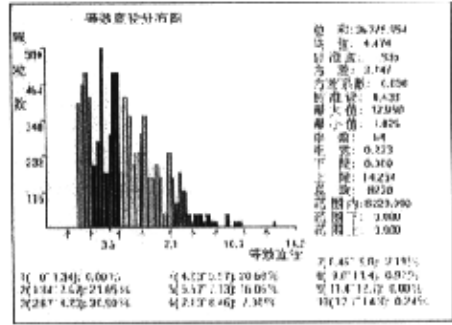
(a) Ti 粉



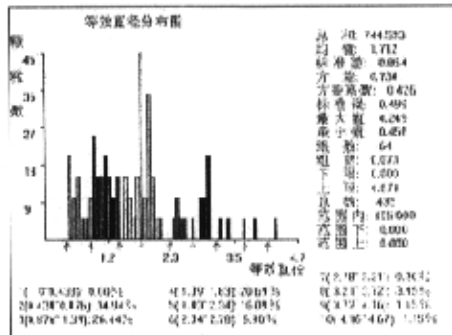
(b) Si 粉



(c) Al 粉



(d) TiC 粉



(e) TiB₂ 粉

图 2-2 原料的粒径分析

Fig. 2-2. Particle size distribution of raw materials

表 2.1 研究用原料粉末特征

Table 2.1 Characters of raw powders

原料	纯度 (%)	平均粒径 (μm)	分子量	生产厂家
钛粉	>99.0	10.638	47.88	
硅粉	>99.5	9.510	28.09	北京有色 金属研究总院
铝粉	>99.8	12.825	26.98	
碳化钛粉(TiC)	>99.4	12.568	58.89	山东
二硼化钛	>99.0	1.7	69.52	上海
四硼化碳	>90.0	9.1	55.24	

本研究中探索应用热压烧结工艺,在 Zhu 等^[59, 60]制备 Ti_3SiC_2 纯样的基础上,在较低温度下快速制备致密 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料的新方法。研究的创新点在于,(1)本课题首次提出用热压和原位合成相结合制备合成性能优异的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料,填补了国内外空白。(2)Zhu^[55-60]等以 Al 为助剂,成功地合成了高纯、致密的 Ti_3SiC_2 材料。他们的研究表明: Ti_3SiC_2 和 Ti_3AlC_2 属于同类化学物,其晶体结构相同。Si 的原子半径 1.46 Å 和 Al 的原子半径 1.82 Å 亦相近, Si 和 Al 可以形成固溶体且 Al 的熔点较低,在高温下所生成的液相加快 Ti、C 原子的扩散,可以加速 Ti_3SiC_2 的反应合成。因此研究中借鉴其思路,尝试性地掺加 Al,以有利于 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料的合成。(3)研究了 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料的力学性能,抗酸腐蚀性能,研究表明,在 Ti_3SiC_2 中引入适量的 TiB_2 ,复合材料的弯曲强度,断裂韧性,硬度都有显著的提高。(4)为改善制备材料的力学性能,对制备材料进行热处理以增强其硬度和强度。

2.4 合成制备工艺过程

2.4.1 合成制备工艺路线

Zhu^[56-60]等以Al为助剂,在1400°C左右成功地合成了高纯、致密的Ti₃SiC₂材料;因此研究中借鉴其思路,在此温度条件下,尝试性地掺加少量的Al,以有利于Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料的合成。

采用两种配方制备Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料:

一是原位—热压法,即Ti₃SiC₂和TiB₂都是在反应合成过程中所得到的产物,所以原料为TiC, Ti, Si, B₄C以及少量的Al粉,各部分配比按照方程式:



计算所得分别配置含0%, 5vol%, 10 vol%, 15vol%, 20vol% TiB₂的试样。

一是外掺法,即在制备Ti₃SiC₂的原料中直接掺入不同体积含量的TiB₂粉,基体材料中TiC:Ti:Si:Al的原始摩尔比为2:1:1:0.2,分别按5%, 10%, 15%, 20%的TiB₂体积百分含量进行计算称量。

用表2.1所列的原料,采用不同组分的配方,以研究原料组成对合成的影响。经精确计算后,固体粉料用精确度为±10⁻⁴ g的电子天平称量。用无水乙醇作研磨介质,用玛瑙球作研磨体,按料:球:乙醇=1:2.5:0.8的比例放入聚氯乙烯罐中均匀混合24 h后,再置于真空(0.1 Pa)干燥箱中,干燥50 h。这样得到的原料混合均匀,而且细度可达到325目筛。将混合均匀的原料装入内径φ17.5 mm,外径φ40 mm的高强度石墨模具中,用千斤顶预压(预压压力约为20 MPa),采用如下工艺制度烧结。

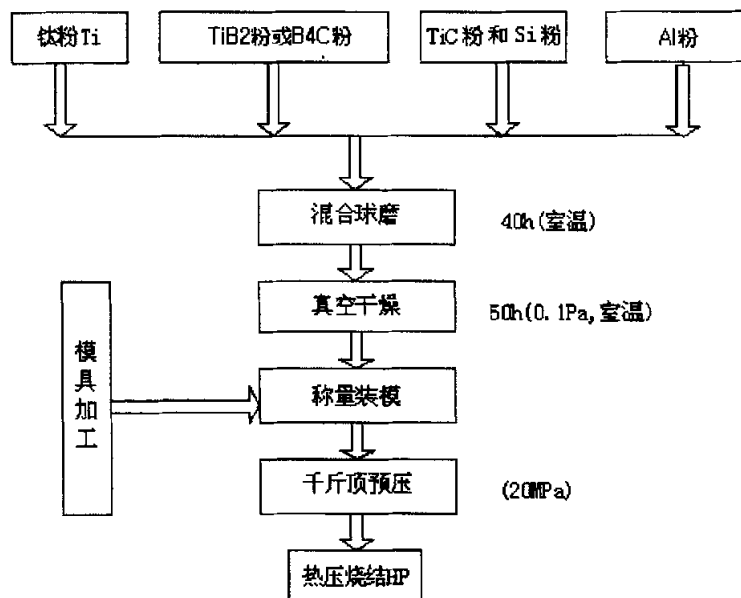


图 2-3 工艺流程图

Fig2-3 Processing flow chart

2.4.2 工艺制度

- 气氛：99.9%的氩气保护
- 压力：30MPa
- 温度：200°C 以前，5°C/min 的升温速度，旨在排出氧气，压实坯体。
- 200°C 以后，以 60°C/min 的升温速度，旨在促进物相的合成。
- 烧结温度，原位法和外掺法烧结温度为 1400°C，保温时间为 2h。
- 冷却速度：在氩气保护下，关掉电源，自然冷却。

整个实验过程的工艺流程图见图 2.3。

2.4.3 测试分析

分别测试分析了由不同原料配比，经不同工艺制度所制备材料的相组成、显微结构等。

1、用 X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 研究材料相组成。所用衍射仪为转靶 X-射线衍射分析仪, 规格如下, 型号: D/MAX-RB, RIGAKU, Corporation, Japan; 功率: 20 KW; 电压: 40 KV; 电流: 80 mA; 步长: 0.02° ; 靶材: 铜靶。

2、用扫描电镜 (Scanning electron microscopy, SEM) 结合能谱仪 (Energy spectrometer, EDS) 研究材料显微结构和微区成分。所用扫描电镜型号为 JSM-5610LV(JEOL, Ltd, Japan); 加速电压, 20 KV。能谱仪规格, MODEL: Phoenix, EDAX, USA。

3、采用 Archimedes 法测定密度。

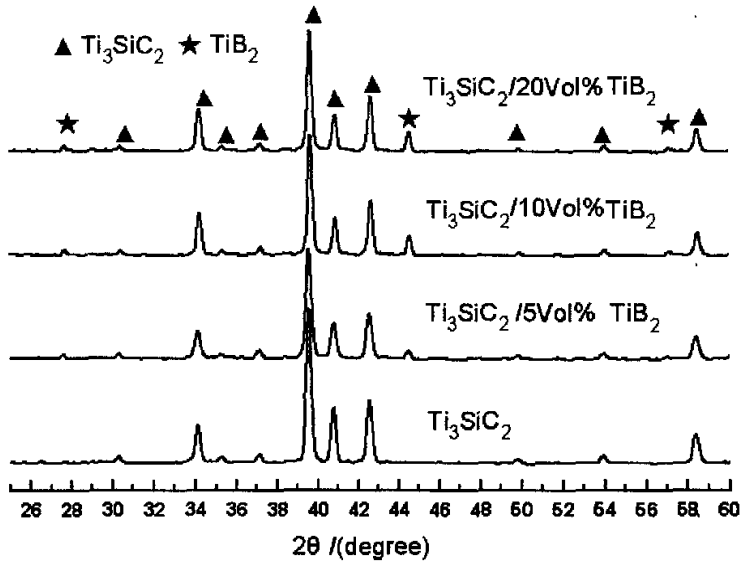
2.5 材料的相分析

2.5.1 外掺法

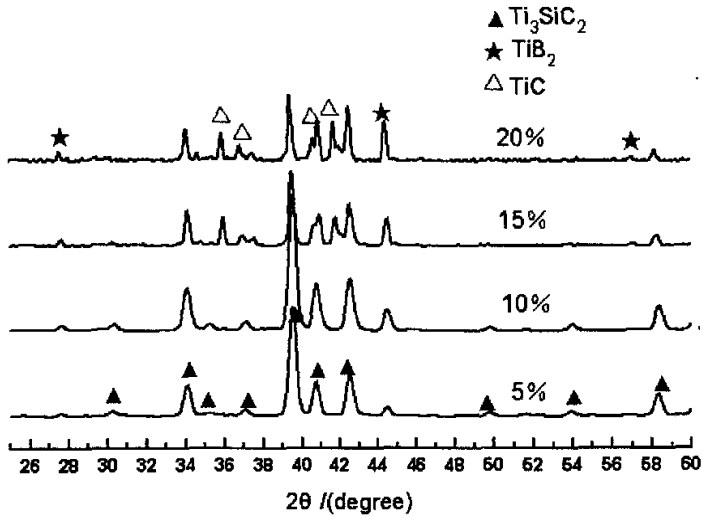
外掺法烧结试样经 X-射线衍射分析表明 (图 2.4a): 不同含量 TiB_2 的试样中主晶相为 Ti_3SiC_2 与 TiB_2 两相, 没有发现其它杂质相; 复合材料的物相组成变化较小, 只是不同 TiB_2 含量下各相衍射峰强度略有变化; 同时, 也没有发现 Ti_3SiC_2 与 TiB_2 之间有反应发生。

2.5.2 原位—热压法

图 2.4b 为原位热压法试样 X-衍射图谱, 当 TiB_2 体积含量小于 10% 时, 试样中主晶相为 Ti_3SiC_2 与 TiB_2 两相, 没有其它杂质相生成; 当 TiB_2 体积含量大于 10% 时, 发现有杂质相 TiC 生成。表明当 TiB_2 体积含量大于 10% 时, 很难合成 Ti_3SiC_2 与 TiB_2 两相复合材料。



(a)



(b)

图 2.4 Ti_3SiC_2 与 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料的 X 射线衍射谱
(a) 外掺法 (b) 原位热压法

Fig. 2.4 X-ray diffraction patterns of Ti_3SiC_2 and $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ composites
(a) The additive mix-method (b) The in-situ synthesis

2.6 材料的微观结构

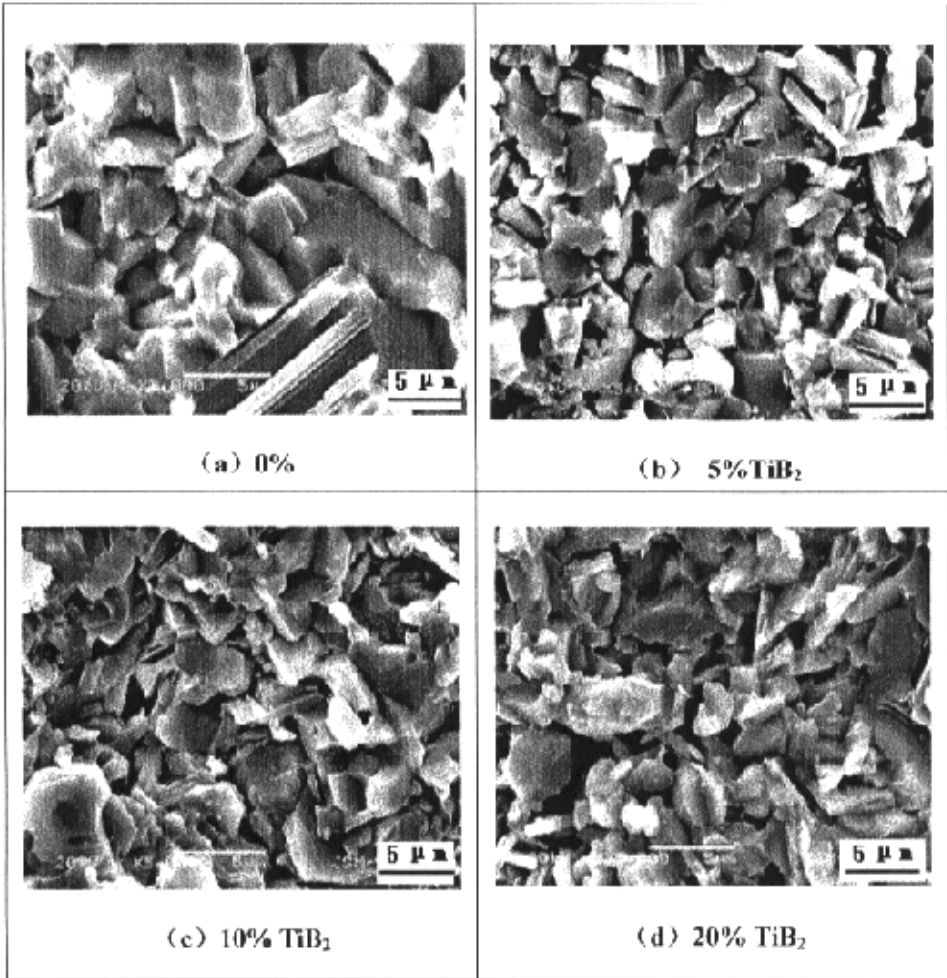
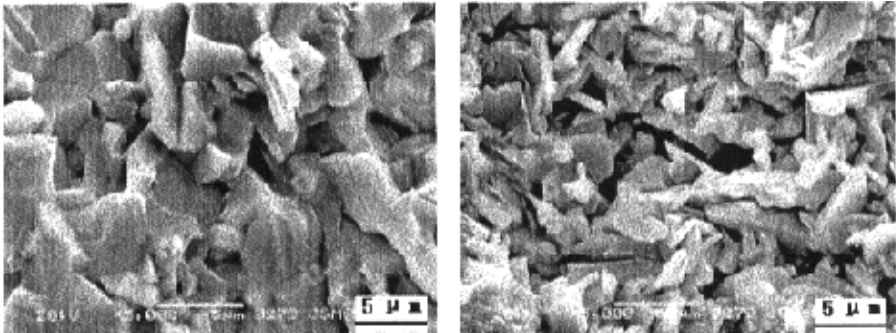


图2.5 外掺法不同TiB₂体积含量时1400 °C下烧结材料的SEM的照
Fig. 2.5 SEM of the samples with different TiB₂ content sintered at 1400 °C
by The additive mix — method hot pressing

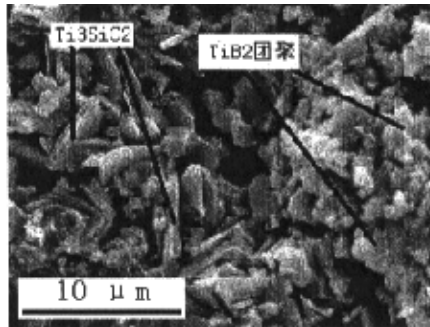
图 2.5 为 1400°C 下 Ti₃SiC₂ 与不同 TiB₂ 体积含量复合材料烧结的 SEM 的照片。Ti₃SiC₂ 纯样(图 2.5a)由层、片状颗粒组成,大的板状层状为 Ti₃SiC₂ 的层状结晶,板长约为 10μm。外掺法中,随 TiB₂ 的引入,晶粒尺寸逐渐降

低(图 2.5b)，大多数呈晶粒状，晶粒细小，平均粒径为 $5\mu\text{m}$ ；随 TiB_2 含量的增加，颗粒不断的细化(图 2.5c)，可以认为 TiB_2 晶粒呈等轴状生长， TiB_2 在基体材料中分布比较均匀。在原位法中(图 2.6a, b)， Ti_3SiC_2 晶粒明显减小，当 TiB_2 体积含量为 10% 时，晶粒大部分为细长条状，晶粒尺寸为 $1\text{-}5\mu\text{m}$ 。同时由(图 2.6c)可以看出有少量 TiB_2 颗粒开始团聚。



(a) 5% TiB_2

(b) 10% TiB_2



(c) 10% TiB_2

图2.6 原位法不同 TiB_2 体积含量时 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结材料的SEM的照片

Fig. 2.6 SEM of the samples with different TiB_2 content by in-situ hot pressing sintered at $1400\text{ }^\circ\text{C}$

2.7 烧结试样的密度

表 2.2 烧结试样的密度

Table 2.2 the density of samples

	烧结试样	实际密度 $\rho_0(\text{g}/\text{cm}^3)$	理论密度 $\rho_1(\text{g}/\text{cm}^3)$	相对密度 $\rho_0/\rho_1(\%)$
基体	Ti_3SiC_2	4.425	4.52	97.9
外掺法	$\text{Ti}_3\text{SiC}_2/5\%\text{TiB}_2$	4.387	4.5205	97.05
	$\text{Ti}_3\text{SiC}_2/10\%\text{TiB}_2$	4.376	4.521	96.8
	$\text{Ti}_3\text{SiC}_2/20\%\text{TiB}_2$	4.167	4.522	92.15
原位法	$\text{Ti}_3\text{SiC}_2/5\%\text{TiB}_2$	4.417	4.5205	97.6
	$\text{Ti}_3\text{SiC}_2/10\%\text{TiB}_2$	4.073	4.521	90.1
	$\text{Ti}_3\text{SiC}_2/15\%\text{TiB}_2$	3.895	4.5215	86.15
	$\text{Ti}_3\text{SiC}_2/20\%\text{TiB}_2$	3.922	4.522	86.72

表 2.2 为烧结试样的密度，在外掺法中， $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料达到 92-99% 的理论密度，而当 TiB_2 含量超过 10% 时其密度有明显的下降，这主要是基体和第二相粒子的接触界面增多，对基体的致密化过程起阻碍作用，降低了烧结密度，使得材料不均匀不致密。在原位法中，当 TiB_2 含量为 5% 时，复合材料的相对密度达到了 97.6%，说明在此掺量下复合材料是比较均匀致密的。而当 TiB_2 含量超过 10% 时，复合材料的相对密度却低于 90%，实验表明，用原位热压制备工艺，很难合成 TiB_2 含量超过 10% 致密均匀的复合材料。

2.8 小结

采用外掺法和原位热压两种方法在 1400°C 下成功制备 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 块体复合材料。在外掺法中，制备的试样的主晶相为 Ti_3SiC_2 与 TiB_2 两相，没有其他杂质相生成；在原位热压法中，当 TiB_2 体积含量大于 10vol% 时，有杂质相 TiC 生成；当 TiB_2 体积含量低于 10vol% 时，主晶相为 Ti_3SiC_2 与 TiB_2 两相。 Ti_3SiC_2 单相材料由层、片状颗粒组成，板长约为 $10\mu\text{m}$ 。随 TiB_2 含量的增加，颗粒不断的细化，可以认为 TiB_2 晶粒呈等轴状生长，

平均粒径为 $5\mu\text{m}$, TiB_2 在基体材料中分布比较均匀。当 TiB_2 体积含量高于 10vol% 时, 复合材料中 TiB_2 少量晶粒开始团聚。

第三章 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料的相形成规律

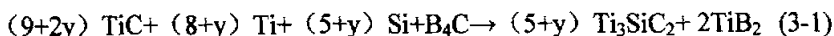
3.1 材料的制备

3.1.1 外掺法

研究所用原料为金属 Ti 粉(99%, 10.6 μm), Si 粉(99.8%, 12.8 μm), TiC 粉(99%, 13.2 μm), Al 粉(99.8%, 12.8 μm)和 TiB_2 粉(99.6%, 1.7 μm)。其中外掺法中, 首先将粉末以 $n(\text{TiC}) : n(\text{Ti}) : n(\text{Si}) : n(\text{Al}) = 2 : 1 : 1 : 0.2$ 和 $\varphi(\text{TiB}_2) = 10\text{vol}\%$ 的配比来配制混合物, 在滚筒式混料机上混合 24h。再将混合物装入直径为 16mm 的石墨模具中进行热压烧结。烧结制度为:300 $^\circ\text{C}$ 以前升温速度 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 300 $^\circ\text{C}$ 以后 60 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 分别升温到 600 $^\circ\text{C}$ 至 1400 $^\circ\text{C}$ 保温 2h, 压力 30MPa, 氩气保护。烧结完成后试样随炉冷却。烧结产物厚度为 4~6mm。

3.1.2 原位法

研究中所用原料的特征列于表 1.1, 其中 Ti、Al、Si、 B_4C 粉从中国有色金属研究院购得; TiC 来自株洲合金厂。按下面反应方程配比 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/10\%\text{TiB}_2$ 复合材料:



按计算所得 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/10\%\text{TiB}_2$ 原始粉末配制称量后, 在滚筒式混料机上混合 24h。再将混合物装入直径为 20mm 的石墨模具中进行热压烧结。烧结制度为:300 $^\circ\text{C}$ 以前升温速度 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 300 $^\circ\text{C}$ 以后 60 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 分别升温到 600 $^\circ\text{C}$ 至 1400 $^\circ\text{C}$, 保温 2h, 压力 30MPa, 氩气保护。

烧结产物用砂轮机去掉表面的石墨纸层, 在 6 μm 的 SiC 砂纸上打磨后, 进行 XRD 分析(D/MAX-RB, RIGAKU Corporation, Japan)。用扫描电镜进行断面的微观形貌分析(JSM-5610LV, JEOL Ltd, Japan)。试样密度测量采用阿基米德法。

3.2 结果与讨论

3.2.1 温度对 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料合成的影响

3.2.1.1 外掺法

图 3.1 和图 3.2 为外掺法不同温度热压试样的 XRD 图谱。在 1000℃ 之前, TiC 峰值没有明显变化, 可见 TiC 没有参与反应, 反应只在 Ti 粉和 Si 粉以及少量的 Al 粉之间进行, 其反应产物为 Ti_5Si_3 。 Al 的熔点为 660℃[2], 在 600℃ 时有 Al 单质的衍射峰, 700℃ 时则消失, 说明 Al 在熔点附近和 Ti 完全反应生成了金属间化合物。到 800℃ 时, Ti 的衍射峰值变小, Ti_5Si_3 的衍射峰值开始变大, 900℃ 时, $AlTi_2$ 相完全消失, 此时主晶相为 TiC 、 Si 、 TiB_2 相以及少量的 Ti_5Si_3 相。1000℃ 时, Ti 的衍射峰几乎消失, Ti 元素完全反应, 同时有少量的 Ti_3SiC_2 生成。

表 3.1 不同烧结温度对密度的影响

table 3.1 The effect of the temperatures on the density of $Ti_3SiC_2/10vol\%TiB_2$ composites

烧结温度(℃)	1100	1200	1300	1350
实际密度 $\rho_0(g/cm^2)$	3.37	3.94	4.34	4.38
理论密度 $\rho_1(g/cm^2)$	$\rho_1 = \rho_{Ti_3SiC_2} \times 90\% + \rho_{TiB_2} \times 10\% = 4.521$			
相对密度 $\rho_0/\rho_1(\%)$	75%	87%	96%	97%

在 1000℃ 以后, TiC 含量明显减少, Ti_3SiC_2 衍射峰值逐渐增强, 可以认为发生如下反应: $2TiC + Ti + Si = Ti_3SiC_2$ 。1100℃ 时, Si 衍射峰消失, Si 完全反应, 同时, Ti_5Si_3 的衍射峰逐渐增强, 此时主晶相为 Ti_3SiC_2 、 TiC 、 Ti_5Si_3 、 TiB_2 。在 1200℃, Ti_5Si_3 衍射峰消失, 主晶相为 Ti_3SiC_2 和 TiB_2 , 同时有少量的杂质相 TiC 。整个过程中 TiB_2 衍射峰值都没发生变化, 说明 TiB_2 没有参与反应。测得在 1100℃ 和 1200℃ 温度下烧结所得试样的密度依次为 $3.37g/cm^2$ 和 $3.96g/cm^2$ (表 3.1)。

图 3.3 为在 1300℃, 1350℃, 1400℃ 下热压烧结试样的 XRD 图谱。这三个温度下的主晶相为 Ti_3SiC_2 和 TiB_2 , 没有发现有 TiC_x 和 其它的杂峰。测得 1300℃, 1350℃ 烧结所得试样的密度分别为 $4.34g/cm^2$ 和

4.38g/cm²(表 2), 分别为 Ti₃SiC₂/10vol %TiB₂ 复合材料理论密度的 96%和 98%。这说明在 1300℃~1400℃ 的温度范围内采用热压烧结工艺可以合成比较致密 Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂ 复合材料。

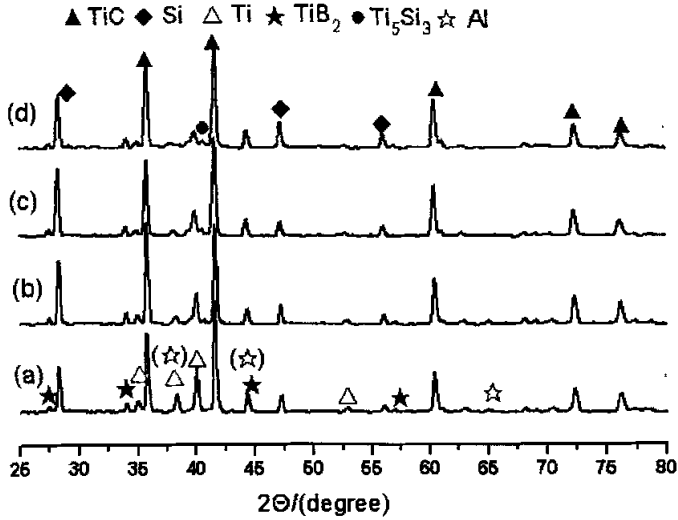
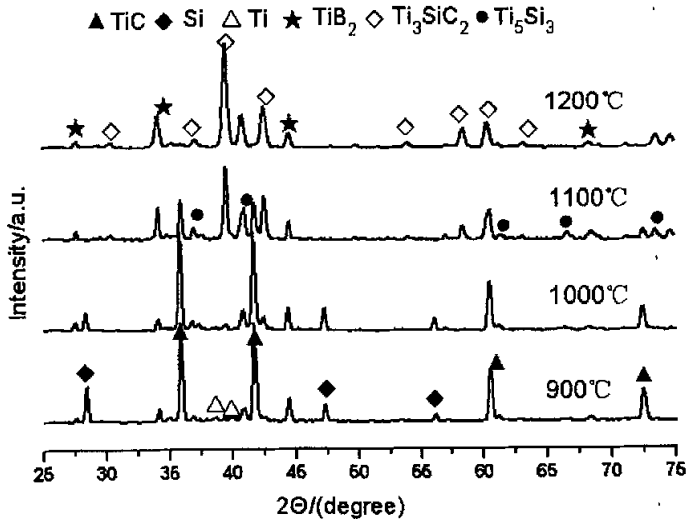


图 3.1 热压 800℃之前的 XRD 图谱

Fig.3.1 X-ray diffraction patterns of Ti₃SiC₂/TiB₂ composites sinter before 800℃



(a) 900℃, (b) 1000℃, (c) 1100℃ (d) 1200℃

图 3.2 外掺法热压 800℃~1200℃的 XRD 图谱

Fig.3.2 X-ray diffraction patterns of Ti₃SiC₂/TiB₂ composites sinter from 800℃ to 1200℃

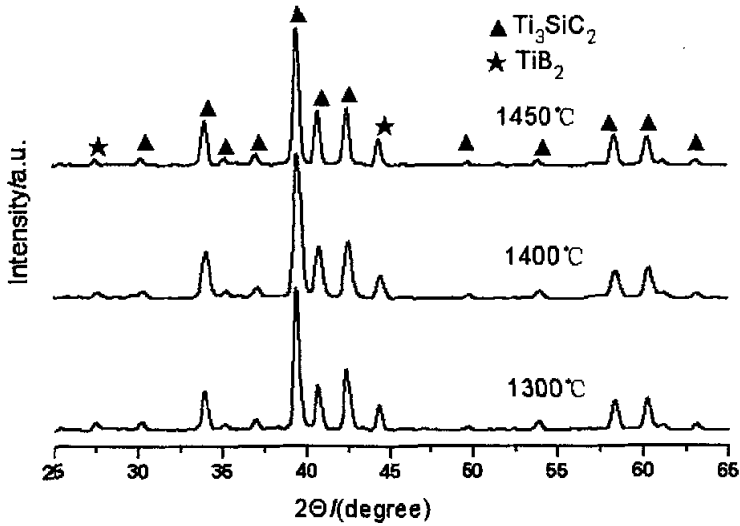


图 3.3 外掺法热压 1300°C~1400°C 的 XRD 图谱

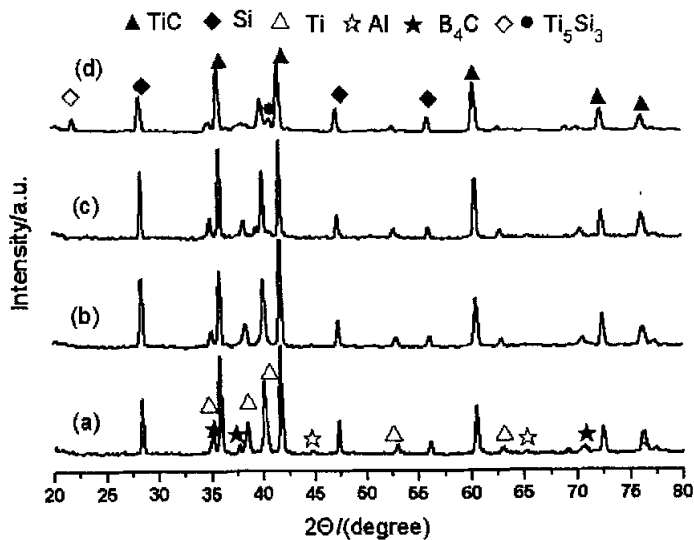
Fig.3.3 X-ray diffraction patterns of Ti_3SiC_2/TiB_2 composites sinter from 1300°C to 1400°C

3.2.1.2 原位法

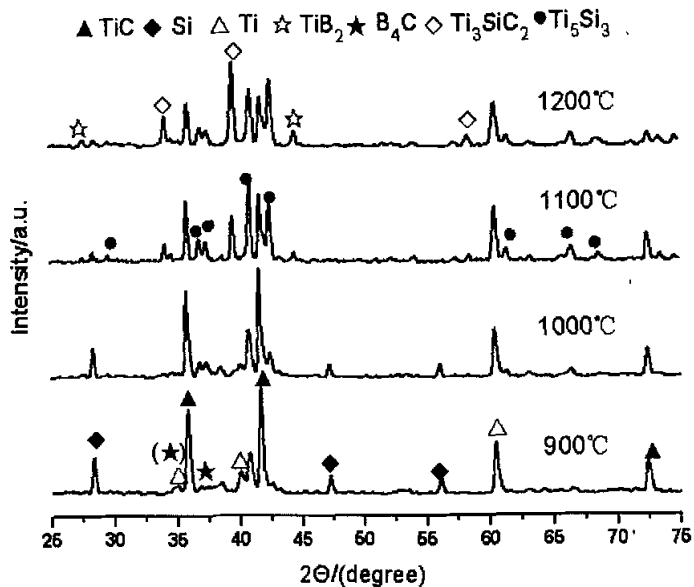
图 3.4 为原位法不同温度热压试样的 XRD 图谱。在 1000°C 之前, TiC 峰值没有明显变化, 可见 TiC 没有参与反应。反应只在 Ti 粉和 Si 粉以及少量的 Al 粉之间进行。Al 的熔点为 660°C [2], 在 600°C 时有 Al 单质的衍射峰, 700°C 时则消失, 说明 Al 在熔点附近和 Ti 完全反应生成了金属间化合物, Al 在整个烧结过程中起助剂作用, 同时开始有少量 Ti_5Si_3 生成。到 800°C 时, Ti 的衍射峰值变小, Ti_5Si_3 的衍射峰值开始变大, 900°C 时, Ti_5Si_3 相大量生成, 此时主晶相为 TiC、Si 相以及 Ti_5Si_3 相。在 1000°C 前, 没有发现有 TiB_2 相生成, 1000°C 时, 开始有少量的 Ti_3SiC_2 生成。

在 1100°C 时, TiC 含量明显减少, Ti_3SiC_2 衍射峰值逐渐增强, 可以认为发生如下反应: $2TiC+Ti+Si \rightarrow Ti_3SiC_2$, 同时开始有少量的 TiB_2 相生成, 其发生如下反应 $3Ti+B_4C \rightarrow 2TiB_2+TiC$, 同时, Si 衍射峰消失, Si 完全反应, 同时, Ti_5Si_3 的衍射峰逐渐增强, 此时主晶相为 Ti_3SiC_2 、TiC、 Ti_5Si_3 、 TiB_2 。在 1200°C, TiB_2 , Ti_5Si_3 衍射峰值继续增强, TiC 衍射峰慢慢减弱, 主晶相为 Ti_3SiC_2 , Ti_5Si_3 和 TiB_2 , 同时还有杂质相 TiC 存在。1300°C 和

1400℃时, 杂质相 TiC 开始消失, 其主金相为 Ti_3SiC_2 和 TiB_2 两相, 说明在此温度范围内可以合成两相的复合材料。



(a) 原始粉, (b) 600℃, (c) 700℃ (d) 800℃



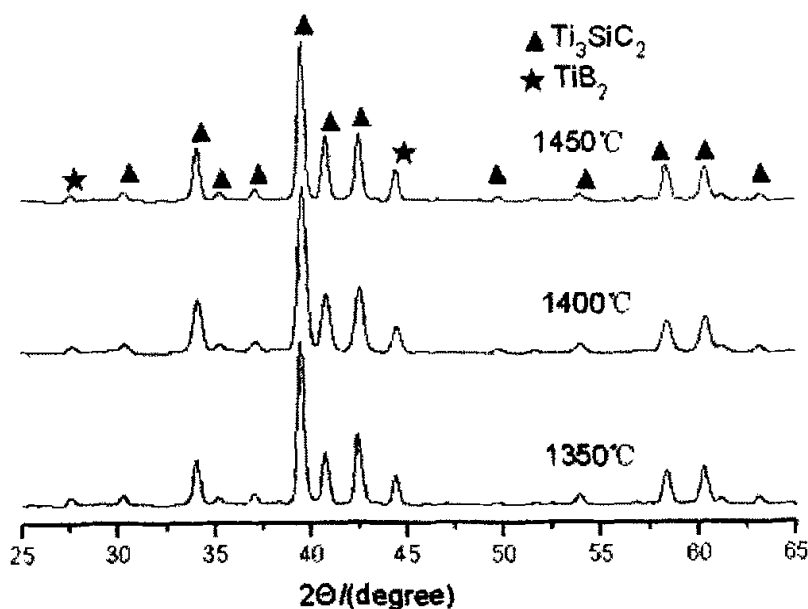


图 3.4 原位法热压 600°C~1400°C 的 XRD 图谱
 Fig.3.3 X-ray diffraction patterns of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ composites
 by in-situ hot pressing

3.2.2 Al 对材料合成的影响

以元素粉为原料制备 Ti_3SiC_2 时, 由于在真空或 Ar 气氛中烧结粉料, Si 容易挥发, 造成试样中 Si 的损失, 导致产物中形成大量的 TiC, 从而不利于 Ti_3SiC_2 相的形成。本研究原料除了使用 Ti 粉和 Si 粉之外, 还使用了 TiC 粉而不是 C 元素粉, 而且掺加了 20at%Si 含量的 Al 粉。由于 Al 和 Si 在元素周期表中位置靠近, 原子半径相似, 且在 M_{N+1}A_N 相化合物中均是 321 相存在, 所以用部分 Al 取代 Si 为原料。由于 Al 的熔点较低 (660°C), 在高温下形成液相, 可以加速 Ti, Si 两种原子在整个烧结体中的扩散, 从而促进了 Ti_3SiC_2 相的反应合成。以 TiC 粉末代替元素粉 C 和部分 Ti, 消除了元素粉反应生成 TiC 时产生的大量放热, 减小了 Si 和 Al 的挥发, 有利于 Ti_3SiC_2 的生成。

3.3 实验原理分析

3.3.1 外掺法

外掺法中由于加入的 TiB_2 在整个过程中都不参与反应，只是和原始粉末物理混合，反应主要是 Ti_3SiC_2 相的形成机理。反应机理如下：

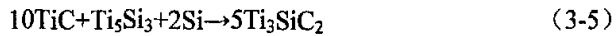
在 $700^\circ C$ 以前，Al 在熔点附近和 Ti 完全反应生成了金属间化合物：



在 $800^\circ C$ 的时候 Ti 和 Si 生成中间相 Ti_5Si_3 ，反应如下：



随着温度的升高，在 $1000^\circ C$ 度附近开始有少量的 Ti_3SiC_2 生成，发应方程如下：



整个过程中 TiB_2 都没有参与发应，只与原始粉末机械混合。

3.3.2 原位法

原位法中由于复合材料中的两相都是在烧结过程中反应生成，其反应机理相对比较复杂，反应机理如下：

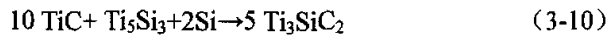
在 $700^\circ C$ 以前，Al 在熔点附近和 Ti 完全反应生成了金属间化合物：



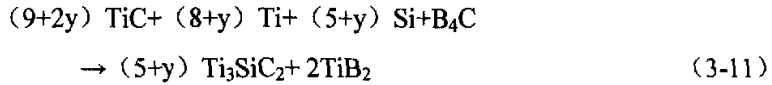
在低温的时候 Ti 和 Si 生成中间相 Ti_5Si_3 ，反应如下：



原始粉末中的 Ti 和 B_4C 之间发生原位反应生成 TiB_2 颗粒，反应方程如下：



总的反应方程式为：



Ti_3SiC_2 , TiB_2 两相都是在反应过程中所生成, 有利于形成理想的相界面, 有利于提高复合材料的性能。

3.4 结 论

研究了外掺法和原位法合成 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 的复合材料, 通过 X 衍射, 分析了从 600°C 到 1400°C 范围内整个合成过程的相形成规律。研究结果表明:

- 1、外掺法中, 在 900°C 以前, 主要形成中间 Ti_5Si_3 中间相, 在 1000°C 时, 开始有少量的 Ti_3SiC_2 开始生成。在整个过程中, TiB_2 相不参与反应。
- 2、原位法中, 在 1000°C 以前, 反应和外掺法中相似, 在 1100°C 时, Ti 和 B_4C 开始反应生成 TiB_2 相, B_4C 不与其他物质反应。

第四章 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料的性能研究

4.1 实验方法

4.1.1 材料的制备

根据第二章研究结果, 外掺法制备复合材料配制基体材料的原始摩尔比为 $n(TiC):n(Ti):n(Si):n(Al)=2.0:1.0:1.0:0.2$, 分别按 0, 5%, 10%, 20% 的 TiB_2 体积百分含量进行计算称量。称量后的粉末装入聚乙烯瓶中, 干混 24h 后结, 混合粉料装入尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}$, 表面涂有 BN 的石墨模具内热压烧结。热压工艺条件如下: 烧结温度, 1400°C ; 热压压力: 30 MPa ; 保温时间: 2h; Ar 保护。烧结试样厚度约为 10 mm 。图 4-1 为所得材料的 X 射线衍射图谱。从图谱中可以看出, 块体试样中不含其它杂质相, 不同含量 TiB_2 的复合材料中都只含有 Ti_3SiC_2 与 TiB_2 两相, 晶粒尺寸约为 $16\text{--}22\text{ }\mu\text{m}$ 。用线切割方法加工至各种性能测试要求的试样。

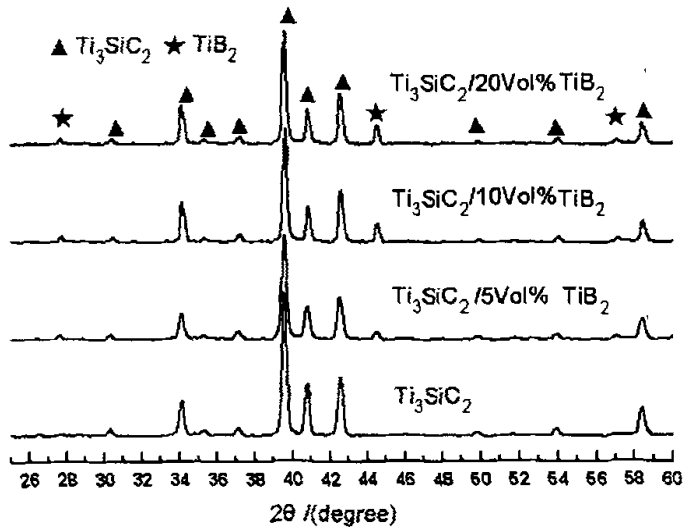


图 4-1 材料的 X 射线衍射图谱

Fig. 4-1 X-ray diffraction patterns of material

4.1.2 性能测试方法

4.1.2.1 力学性能测试

制备材料的抗压强度(Compressive strength), 三点抗弯强度(Flexural strength)和断裂韧性(Fracture toughness)的测试在 INSTRON-1195 万能材料实验机上进行。以上三种力学性能测试试条尺寸见表 4.1。三点抗弯强度测试时, 试条加载速率为 0.5mm/min, 跨距为 25mm。断裂韧性采用单边切口梁法(Single edge notched beam method, SENB)测定, 切口在试条长度方向的正中, 深度为 2.5 mm, 支座跨距为 20mm, 加载速率为 0.5 mm/min。

试样的 Vickers 硬度用大型偏光镜显微硬度仪(型号: ORTHOPLAN-POL, 西德莱茨公司)测定。反光光路, 放大倍数: 40 倍, 施加压力: 100, 200 和 400g, 施压时间: 30 秒。

材料抗压强度计算公式、三点抗弯强度计算公式和断裂韧性计算公式如下^[61]。

表 4.1 材料力学性能试条尺寸

Table 4.1 The sizes of samples for the measurement of mechanical properties

	Dimensions (mm ³)	Number of samples
Compressive strength	9.0×9.0×27.0	10
Flexural strength	3.0×4.0×36.0	10
Fracture toughness	2.5×5.0×25.0	10

其中, σ_c 为试样的抗压强度(MPa); P 为试样压碎时的总压力(N); A 为试样受载截面积(mm²)。

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3-2)$$

其中, σ_f 为试样的三点抗弯强度(MPa); P 为断裂载荷(N); L 为下支点间

跨距(mm); b 为试样宽度(mm); h 为试样厚度(mm)。

$$K_{IC} = Y \times \frac{3PL}{2bW^2} \times \sqrt{a} \quad (3-3)$$

其中, K_{IC} 为平面应变断裂韧性 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$); P 为试样断裂时的最大载荷 (N); L 为支座间的跨距(m); b 为试样宽度(m); W 为试样高度(m); a 为试样切口深度(m); Y 是与 a/W 及加载速率有关的系数,

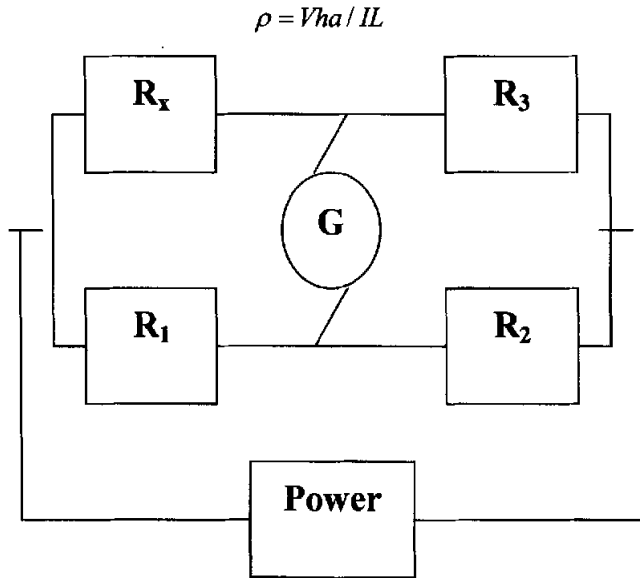
$$Y = A_0 + A_1 \times \frac{a}{W} + A_2 \times \left(\frac{a}{W}\right)^2 + A_3 \times \left(\frac{a}{W}\right)^3 + A_4 \times \left(\frac{a}{W}\right)^4 \quad (3-4)$$

本测试实验中, $A_0=1.93$, $A_1=3.07$, $A_2=14.53$, $A_3=25.11$, $A_4=25.8$ 。

4.1.2.2 材料电性能测试

$\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 的常温电导率在四探针法测试样的电导率。测试试样为 $\Phi 10\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的圆片。

采用四探针法测量材料的常温电阻, 测量方法的原理如图 4.2 所示。电阻率计算公式为^[62]:



4-2 四探针法的测量原理图

Fig4.2 the principle of Four-point probe method

式中: V 为试样两段的电压 (mV), I 为通过试样的电流 (mA), L

为试样的长度 (cm), h 和 a 分别为试样的厚度和宽度 (cm)。

图 4-2 为采用美国 Keithley2400 电流源表和 Keithley2800 纳伏表相结合, 用四探针法, 测定不同陶瓷百分含量的复合材料的电导率曲线。

4.1.2.3 化学腐蚀实验

测试试样为 $3.0 \times 4.0 \times 36.0$ 的条状试样, 试样在 240 和 600 号 SiC 砂纸中抛光, 在室温下浸入到 (11.6%, 2.6 N) 的 HNO_3 溶液中。试样按周期从溶液中拿出后用丙酮清洗, 在空气中干燥后称重, 测其重量变化再重新浸入到溶液中, 实验时间为 6 个月。

4.2 实验结果

4.2.1 力学性能

4.2.1.1 TiB_2 的含量对 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料力学性能的影响

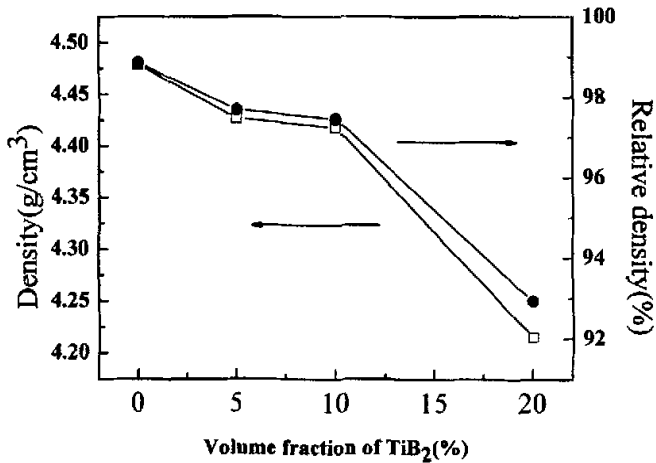


图 4.3 TiB_2 的含量对 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料密度的影响

Fig.4.3 The effect of TiB_2 content on the density of Ti_3SiC_2/TiB_2 composites

图 4.3 为不同含量 TiB_2 试样的密度。如图所示, Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料达到 92-99% 的理论密度, 而当 TiB_2 含量超过 10% 时其密度有明显的下降, 这

主要是基体和第二相粒子的接触界面增多，对基体的致密化过程起阻碍作用，降低了烧结密度，使得材料不均匀不致密。随复合材料中TiB₂的体积含量增加，如图4.4所示，复合材料弯曲强度和断裂韧性都有不同程度的增强，弯曲强度由原来的308MPa增强到368MPa，增幅达19%；断裂韧性达到了4.93 MPa·m^{1/2}，提高了6.6%。其维氏硬度（如图4.5）最大可达到了7.3GPa，比基体的5.4GPa提高了36%。而当TiB₂含量为20%时其弯曲强度却降低到了290MPa，其强度基体材料还差^[63]。

4.2.1.2 热处理后对 Ti₃SiC₂/TiB₂ 复合材料力学性能

经过热处理后Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂复合材料的强度都得到了不同程度的提高(表4.2)，其中弯曲强度最高达485MPa，断裂韧性为5.59 MPa·m^{1/2}，增幅分别为32%和13%，硬度最大为8.2GPa。

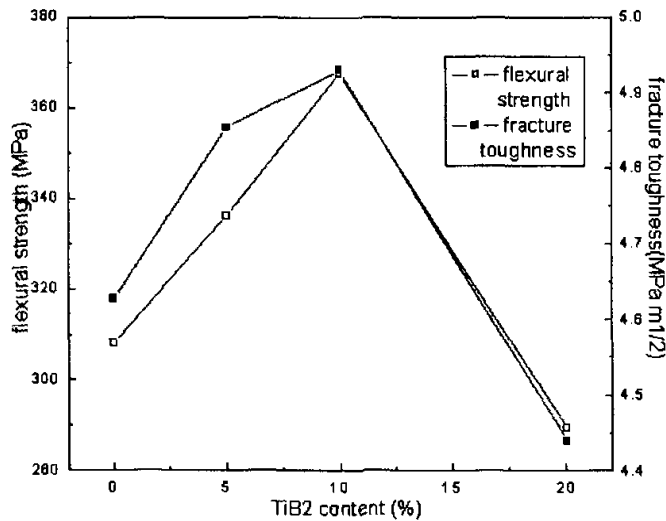


图4.4 TiB₂对Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料的弯曲强度和断裂韧性的影响

Fig.4.4 The effect of TiB₂ on the flexural strength and fracture toughness of Ti₃SiC₂/TiB₂ composites

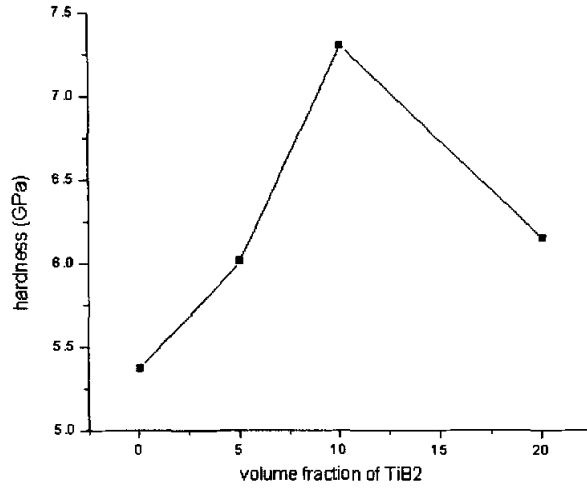


图4.5 TiB₂的含量对Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料维氏硬度的影响

Fig.4.5 The effect of TiB₂ on the Vickers hardness of Ti₃SiC₂/TiB₂ composites

Table.4.2 热处理前后Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂复合材料的力学性能

Table. 4.2 Mechanical properties of Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂ composites before and after heat treatment

Ti ₃ SiC ₂ /10vol%TiB ₂	弯曲强度 (M Pa)	断裂韧性 (M Pa m ^{1/2})	密度 (g /m ³)	硬度 (G Pa)
热处理前	368	4.93	4.425	7.3
900°C 热处理	484	5.54	4.487	7.2
1200°C 热处理	485	5.59	4.476	8.2

4.2.2 Ti₃SiC₂/TiB₂ 材料的电学性能

图 4.6 是 TiB₂ 含量对 Ti₃SiC₂/TiB₂ 复合材料的电导率影响曲线。Ti₃SiC₂, Ti₃SiC₂/5vol%TiB₂, Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂, Ti₃SiC₂/20vol%TiB₂ 复合材料在室温下的电导率分别为 $3.86 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, $4.4 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, $3.76 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, $3.79 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 相应的电阻率分别为 $0.259 \mu\Omega\cdot\text{m}$, $0.23 \mu\Omega\cdot\text{m}$, $0.265 \mu\Omega\cdot\text{m}$, $0.263 \mu\Omega\cdot\text{m}$ 。电导率随 TiB₂ 含量先增大后减少升的规律。

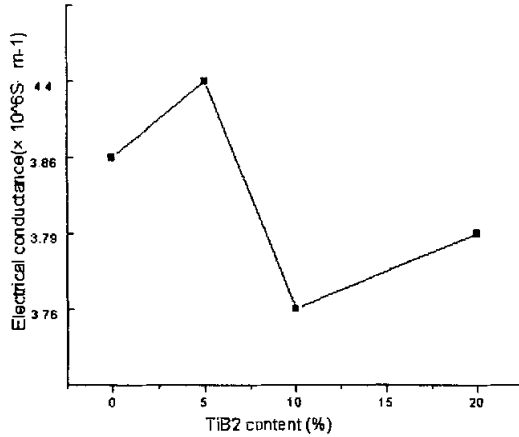


图4.6 TiB₂含量对Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料的电导率影响

Fig. 3.5 The effect of TiB₂ on the resistivity of Ti₃SiC₂/TiB₂ composites

以上结果表明, Ti₃SiC₂/TiB₂ 复合材料具有优良的电导性。根据图 4.6 计算得到的电阻温度系数为 $2.80 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 。以上实验结果表明, Ti₃SiC₂/TiB₂ 是良好的导体。

2.2.3 化学腐蚀

J.Travaglini 与 M.W. Barsoum 等^[63-64] 研究 Ti₃SiC₂ 在浸泡了稀的和浓 H₂SO₄, HNO₃, HCl, NaOH 溶液中六个月后重量分析后得到以下结论:

- 在稀的 H₂SO₄ (13.6%), 重量损失可忽略不计, 相应的腐蚀为小于 1μm/年。在浓 H₂SO₄ (95%) 中的重量损失也未能检测到, 换句话说, Ti₃SiC₂ 在 H₂SO₄ 中是稳定的。

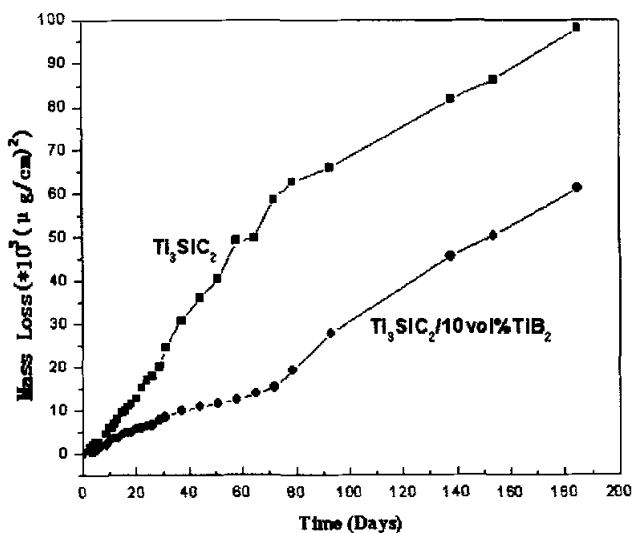
- 在稀的 HCl (7.6%), 重量损失也可忽略不计, 相应的腐蚀为小于 2μm/年。在浓的 HCl 中, 起初有一点的重量损失, 后也无重量损失。

- 在稀 HNO₃ (6.4%和 11.6%) 和浓 HNO₃ (69.6%) 中溶解速率呈线性且比其他酸高几个数量级。浸泡过 HNO₃ 的 SEM 显示在样品的表面形成了多孔的 SiO₂ 层。这说明, Ti 原子溶解进了 HNO₃, 留下了富 Si 层, 形成了 SiO₂。

- 5.5μm/年, 在 HF 中的腐蚀也相对较小。

- 在 NaOH 中浸泡六个月，重量也没有损失。

根据J.Travaglini等研究结果： Ti_3SiC_2 纯样在不同酸和碱溶液中的腐蚀结果， Ti_3SiC_2 在稀硝酸的溶液中，其腐蚀性能最差。因此，本研究在J.Travaglini等人的研究基础上，配置了(11.6%,2.6N)的 HNO_3 溶液作对比实验。



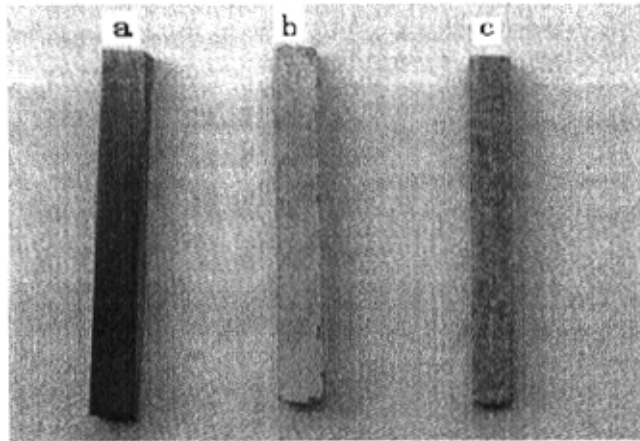
4.7 试样在 HNO_3 溶液中浸泡六个月后的腐蚀失重

Fig 4.7 Weight loss measurements during six-month immersion in HNO_3

试样在硝酸溶液中的腐蚀失重如图5.1所示， Ti_3SiC_2 及 Ti_3SiC_2/TiB_2 在硝酸溶液中都有明显的腐蚀。结果表明， Ti_3SiC_2 及 Ti_3SiC_2/TiB_2 在硝酸溶液中六个月后的腐蚀失重分别为 $98 \times 10^3 \mu g/cm^2$ ， $55 \times 10^3 \mu g/cm^2$ 。同时，由图4.7试样腐蚀前后的照片可以看出， Ti_3SiC_2 样在浸泡六个月后，腐蚀层比较松散，同时腐蚀层开始有少量剥落，而 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料在六个月浸泡后，腐蚀层保持的比较完整而致密，可以看出 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料在稀硝酸中，有着比 Ti_3SiC_2 纯样更优异的抗腐蚀性。

J.Travaglini 与 M.W. Barsoum 等研究认为， Ti_3SiC_2 材料的溶解是一致的。其研究表明：由于有硝酸的存在 Ti 被有选择的溶解到溶液中，

而留下的层面被氧化成为一层 Si 的氧化物。浸泡过 HNO_3 的 SEM 显示在样品的表面形成了多孔的 SiO_2 层。这说明, Ti 原子溶解进了 HNO_3 , 留下了富 Si 层, 形成了 SiO_2 。



a 原始试样 b Ti_3SiC_2 c $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料

4.8 试样腐蚀前后的照片

Fig 4.8 Picture of samples before and after immersion in HNO_3

根据图5.1a中所示, 经6个月后的浸入腐蚀失重还不能清楚的说明腐蚀层能抑制再次腐蚀, 因此我们可以推断腐蚀层是有浸透性的。同时 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料在稀硝酸溶液中的抗腐蚀性能比 Ti_3SiC_2 单相材料要有所提高。

4.3 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料增强机制初探

4.3.1 颗粒增强复合材料的复合原则

(1) 颗粒应高度弥散均匀分散在基体中, 使其阻碍导致塑性变形的位错的运动

(2) 颗粒直径的大小要适度, 因为颗粒直径过大会引起应力集中或本身破碎导致参量强度的降低; 颗粒直径过小, 则起不到强化的作用。因此, 一般颗粒直径为几微米到几十微米。

(3) 研究认为颗粒的数量一般在 15%—20%，数量太少，达不到最佳的强化效果。

(4) 颗粒与基体之间应有一定的粘结作用(即一定的结合强度)。

4.3.2 颗粒分散相复合材料的复合原理

根据增强颗粒平均直径和体积分数，颗粒分散相复合材料可分为弥散增强复合材料和颗粒增强复合材料两类，前者是指在金属或合金中加入一定量的惰性硬质粒子，并使之弥散分布于基体中而形成的复合材料；后者是指以微米或纳米级颗粒增强的金属、树脂和陶瓷基复合材料。

如果所加颗粒呈直径球形且又互相连接，那么增强颗粒在复合材料中所占的最大体积分数为 68%；如果颗粒尺寸不同，小颗粒可以填充在大颗粒所形成的间隙中，则颗粒在复合材料中所占的体积分数会大大提高。现代工业生产中弥散增强复合材料中增强质点的体积分数一般为 15%左右，而颗粒增强复合材料中增强质点的体积分数一般为 15—20%。

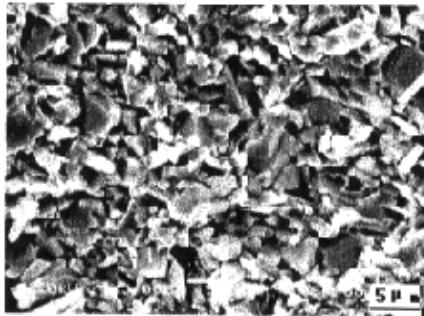
弥散增强复合材料中增强颗粒的直径约为 100—2500Å 埃，且大多数是硬质颗粒（可以是金属或陶瓷）。弥散分布在基体中的硬质颗粒，从理论上讲，当其直径在 10—100Å 时，体积分数为 1%—5%。这中材料中基体承载受大部分载荷，颗粒的作用是阻碍基体的位错运动，从而产生显著的增强作用（由于当前技术限制纳米颗粒还很难制备，所以通常加入的颗粒直径一般在 100—2500Å）。较低的颗粒体积分数，又利于保持基体材料的大部分有用的性能，如塑性、导电性、导热性、冲击强度等。这些细小、弥散分布的颗粒不是借助于相变产生的第二相质点，且颗粒是氧化物、碳化物或硼化物，它们的高温性能比较好，它们随温度的升高其尺寸变化不大，所以即使在高温下它们也可以维持增强效果很长的时间，从而使得弥散增强复合材料的抗蠕变性能优于其所用的基体材料。

颗粒增强复合材料中所用的增强颗粒的尺寸一般应控制在微米级，即 1—50μm，体积分数为 25%—90%，理论上讲，其外形也是任意的。但在实际工作中其形状是几何对成的。大量的实验数据表明，增强颗粒

的大小对复合材料的性能有很大的影响。多数情况下为了提高增强效果均选择小尺寸的增强颗粒，且使其弥散、均匀分布于基体中。一般认为颗粒增强复合材料所承受的载荷并非有基体完全承担（这也与弥散增强的机制不同），颗粒也承受一部分载荷，且颗粒与基体之间结合力越大，使增强效果也越显著。当颗粒比基体材料硬时，颗粒通过界面用机械约束的方式限制基体变形，产生应力水平较高的流体静水应力。随着外加载荷的增强，这种应力也越大，一直达到为约束基体屈服强度的 3 倍以上，从而产生强化。当外加载荷增大时，将使颗粒开裂并导致基体反正断裂。复合材料的力学性能也是复合起来的，与其组成相的比例密切相关，复合材料的密度也可以用复合定律来精确地加以表示。对于颗粒增强复合材料，由于颗粒是刚性的，复合材料的弹性模量随增强颗粒的体积分数增加而升高。

4.3.3 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料增强机制

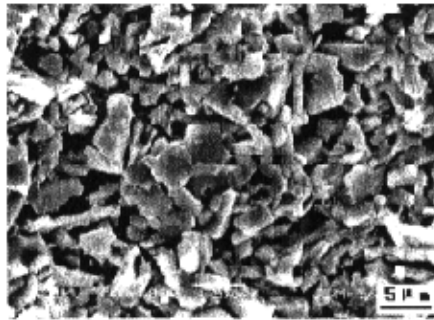
复合材料的复合原理是研究复合材料的结构特性、开拓新材料领域的基础，无论是宏观上还是微观或亚微观状态上，复合材料性能与结构的协同相长特性（即复合后的材料性能优于每个单独组分的性能）使复合材料具备新的特殊性质。这种不同材料之间的相互作用，也就是耦合，这也是从力学和物理学上理解复合材料多性能的基础。虽然不同类型的复合材料的增强机理课可能有所不同（如粒子增强体和纤维增强体），特别是功能类复合材料，但它们



(a) $Ti_3SiC_2/5vol\%TiB_2$



(b) Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂



(c) Ti₃SiC₂/20vol%TiB₂

图4.9 Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料的断面SEM图

Fig4.9 SEM photographs of Ti₃SiC₂/TiB₂ composites

在一些具体性能上仍可以遵循一些共同的规律。例如，复合材料内部相与相的界面，这是组分相之间化学成分和物理机械性能有显著变化，而且在不同相间起连接和传递相互作用的区域。它们对复合材料的性能起着重要的作用，从而起到工程界的重视。

陶瓷材料的最大缺点是脆性大,可靠性差。因此,如何增韧,提高其可靠性非常重要。迄今,人们知道的强化增韧机理大致有五种类型:弥散增韧、微裂纹增韧、延性相增韧、陶瓷纤维(晶须)增韧和相变增韧。一种复合材料中存在多种成分,因此其增韧机制可能是一种或多种方式并存。

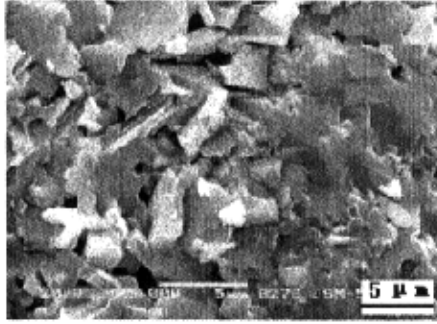


图4.10 TiB₂团聚图

Fig4.10 the agglomeration of TiB₂ in the composites.

弥散增韧就是在基体陶瓷相中掺入第二相颗粒，在应力作用下，材料中的位错和裂纹在扩展过程中遇到该颗粒时，就会改变它们的路径，从而起到增加断裂功的作用。

当掺入TiB₂体积含量少于10%时，复合材料强度和硬度的提高，可以从以下几个方面来考虑：

首先基体材料中引入第二相TiB₂，其高硬度(18GPa)和高的弹性模量^[65,66](杨氏模量为386GPa和剪切模量为175GPa)，有利于增强Ti₃SiC₂的强度和硬度。而且两者都属六方晶系，其线膨胀系数与Ti₃SiC₂良好匹配，有利于降低热压过程中TiB₂和Ti₃SiC₂两相之间的内应力，有利于性能的提高。由制备材料的力学性能(图4.4，图4.5，图4.6)看，可见弥散相增强效果对含量先增后减趋势，这符合一般的弥散化规律，当TiB₂的含量为10vol%时，硬度，强度及断裂韧性呈最大值，表现出好的强韧化效果。

其次由于加入TiB₂颗粒使得晶粒细化^[67](图4.9a, b,c)，根据Hall-Petch关系

$$\delta y = \delta_0 + kd^{1/2}$$

其中 δy 为材料屈服强度； δ_0 等于单晶体金属的屈服强度； d 为晶粒的平均直径； k 为表征晶界对强度影响程度的常数,由于晶粒变小而使得材料的屈服强度得到提高，有利于强化基体的性能。

而TiB₂达到20 vol.%时强度和韧性同时下降，这主要是基体和第二相粒子的接触界面增多，对基体的致密化过程起阻碍作用，降低了烧结密度，使得材料不致密不均匀。同时，由图4.10可知，TiB₂开始有少量团聚作用，

使得材料的性能有所降低。

4.3.4 热处理后对 Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料力学性能的影响

经过热处理后 $Ti_3SiC_2/10vol\%TiB_2$ 复合材料的强度和硬度提高的主要原因在于固溶处理引起的沉淀强化与增强相 TiB_2 颗粒起到的弥散强化共同作用。经过热处理过程中的加热和保温阶段的时效处理后，复合材料原先组织中呈现颗粒状的 TiB_2 相在热处理加热保温阶段时固溶到基体组织中，在随后的时效过程中又以弥散相的形式析出，且会呈现出片状或块状（图4.11）。这样热处理后的固溶析出强化机制与 TiB_2 颗粒引起的弥散强化机制共同作用从而大大提高了复合材料材料力学性能^[68]。

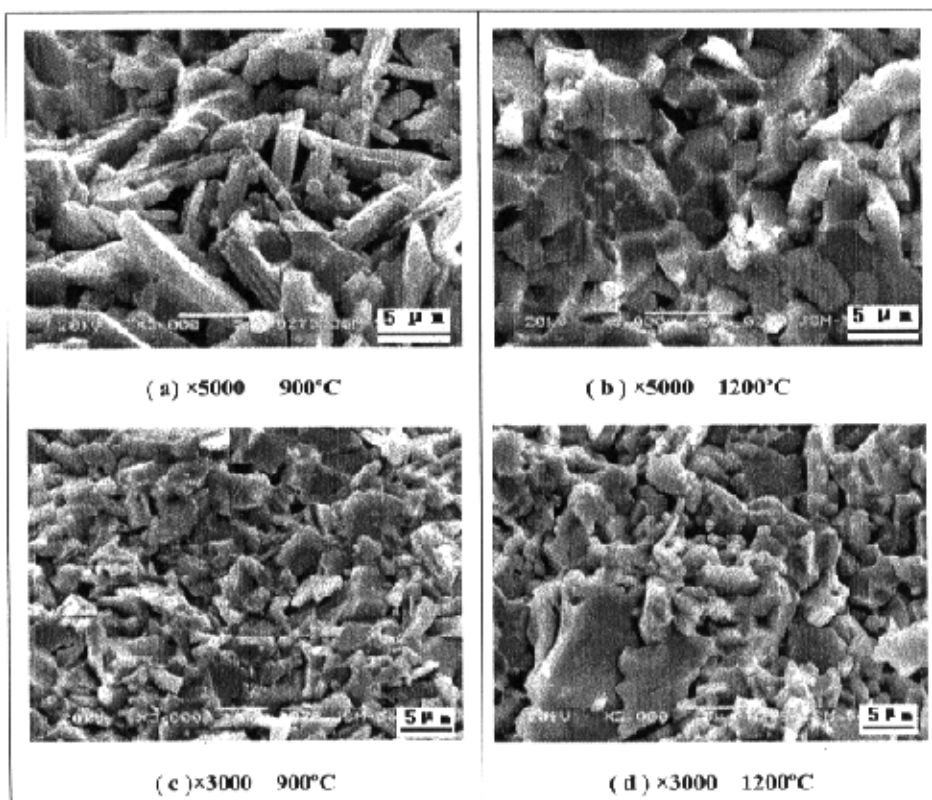


图4.11 T900°C, 1200°C热处理后 $Ti_3SiC_2/10vol\%TiB_2$ 复合材料的SEM照片
 Fig.4.11 SEM photographs of $Ti_3SiC_2/10vol\%TiB_2$ composites after T900°C, 1200°C heat treatment

4.4 小结

在这一章中,研究了外掺法热压制备不同TiB₂体积含量的Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料的物理性能及抗腐蚀性能。当TiB₂体积含量少于10 vol.%时,其硬度,弯曲强度,断裂韧性都有显著的提高。经热处理后,Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂复合材料的弯曲强度由368 MPa提高485MPa,提高幅度达32%,韧性由4.93 MPa·m^{1/2}提高至5.59 MPa·m^{1/2},增幅达13%,硬度最大为8.2GPa。低硬度和抗破坏能力保证了Ti₃SiC₂/TiB₂拥有陶瓷中很少见的可加工性。同时,Ti₃SiC₂/TiB₂具有良好的导电导热性能,Ti₃SiC₂,Ti₃SiC₂/5vol%TiB₂,Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂,Ti₃SiC₂/20vol%TiB₂复合材料在室温下的电导率分别为 $3.86\times 10^6\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, $4.4\times 10^6\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, $3.76\times 10^6\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, $3.79\times 10^6\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$,相应的电阻率分别为 $0.259\mu\Omega\cdot\text{m}$, $0.23\mu\Omega\cdot\text{m}$, $0.265\mu\Omega\cdot\text{m}$, $0.263\mu\Omega\cdot\text{m}$,具有典型的金属导体特征。良好的电导性使才具有很好的导热性。总之,Ti₃SiC₂/TiB₂兼具有金属和陶瓷的特性。

研究了Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料的在稀硝酸溶液中的腐蚀行为。

Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料具有良好的抗酸性腐蚀能力。Ti₃SiC₂样在浸泡六个月后,腐蚀层比较松散,同时腐蚀层开始有少量剥落,而Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料在六个月浸泡后,腐蚀层保持的比较完整而致密,可以看出Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料在稀硝酸中,有着比Ti₃SiC₂纯样更优异的抗腐蚀性能。由于有硝酸的存在Ti被有选择的溶解到溶液中,而留下的层面被氧化成为一层Si的氧化物。经6个月后的浸入腐蚀失重还不能清楚的说明腐蚀层能抑制再次腐蚀,因此我们可以推断腐蚀层是有浸透性的。

Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料兼具有金属和陶瓷的特性。与金属类似的是,它们在常温下和高温下均具有优秀的导电和导热性能,具有良好的抗热震性能,优异的抗破坏能力和可加工性;与陶瓷类似的是,它们具有高抗压强度和弹性模量,具有良好的高温稳定性。表3.4列出了TiB₂,Ti₃SiC₂与Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂复合材料性能的比较。

表 3.4 Ti_3SiC_2 与 $Ti_3SiC_2/10vol\%TiB_2$ 复合材料性能的比较

Table 3.4 Results of properties of materials from this work and other researchers

		Other researches		This work	
		TiB_2	Ti_3SiC_2	$Ti_3SiC_2/10vol\%TiB_2$	
力学性能	抗压强度 (MPa)	785	1000 (FG) 700 (CG)	-	
	弯曲强度 (MPa)	350	308	368	
	断裂韧性 ($MPa \cdot m^{1/2}$)	5.3	4.6	4.9	
	维氏硬度 (GPa)	18	5.4	7.3	
	杨氏模量 (GPa)	386	320	-	
电性能	电导率 ($\times 10^6 S \cdot m^{-1}$)	3.09 (25°C)	3.9 (25°C)	3.8 (25°C)	
	电阻温度系数 ($\times 10^{-3} K^{-1}$)	2.80	4.23	3.1	
	热膨胀系数 ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	9.2	9.3	9.1	
热性能	热容 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	125.4	115.04	--	
	热导率 ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	27.5(25°C) 32.5(900°C)	34(25°C) 33(1100°C)	--	
	抗热震性能		良好	良好	
	高温稳定性		良好	良好	

第五章 全文总结

一、研究了外掺法(TiC/Ti/Si/Al/TiB₂粉)和原位法(TiC/Ti/Si/B₄C/Al粉)制备合成Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料,得到了最佳工艺条件。在1400℃,氩气保护,30MPa压力下,采用外掺法和原位热压法制备合成Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料。在外掺法中,制备的试样的主金相为Ti₃SiC₂与TiB₂两相,没有其他杂质相生成;在原位热压法中,当TiB₂体积含量大于10vol%时,有杂质相TiC生成;随TiB₂含量的增加,颗粒不断的细化,可以认为TiB₂晶粒呈等轴状生长,TiB₂在基体材料中分布比较均匀。TiB₂体积含量低于10vol%时,晶体发育良好,而当TiB₂体积含量高于10vol%时,有少量晶粒开始团聚。

二、研究了外掺法和原位法Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂不同烧结温度下烧产物。通过X衍射,分析了从600℃到1400℃范围内该合成过程的相形成规律。研究表明:外掺法中,在900℃以前,主要形成中间Ti₅Si₃中间相,在1000℃时,开始有少量的Ti₃SiC₂开始生成,在整个过程中,TiB₂相不参与发应;原位法中,在1000℃以前,反应和外掺法中相似,在1100℃时,Ti和B₄C开始反应生成TiB₂相,B₄C不与其它物质反应。实验结果表明在1300℃至1450℃能生成Ti₃SiC₂和TiB₂两相的复合材料。

三、研究了外掺法热压制备不同TiB₂体积含量的Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料的物理性能和腐蚀行为。当TiB₂体积含量少于10 vol.%时,其硬度,弯曲强度,断裂韧性都有显著的提高。经热处理后,Ti₃SiC₂/10vol%TiB₂复合材料的弯曲强度由368 MPa提高485MPa,提高幅度达32%,韧性由4.93 MPa·m^{1/2}提高至5.59MPa·m^{1/2},增幅达13%,硬度最大为8.2GPa。同时,Ti₃SiC₂/TiB₂具有良好的导性能,具有典型的金属导体特征,良好的电导性使才具有很好的导热性。同时,Ti₃SiC₂/TiB₂复合材料在稀硝酸中,有着比Ti₃SiC₂更优异的抗腐蚀性能。总之,Ti₃SiC₂/TiB₂兼具有金属和陶瓷的特性。

参考文献

- [1] Barsoum M W. The $M_{n+1}AX_n$ Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates. *Prog. Sol. State Chem.* 2000. 28: 201-281
- [2] Barsoum M W and El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. *American Scientist.* 2001. 89: 334-343
- [3] Jeitschko W and Nowotny H. Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 - Ein Neuer Komplexcarbidge-Typ. *Monatsh. Fur Chem.* 1967. 98: 329-337
- [4] Kisi E K, Crossley J A, Myhra S. Structure and Crystal Chemistry of Ti_3SiC_2 . *J. Phys. Chem. Sol.* 1998. 59:1437-1443
- [5] Zhou Y C, Sun Z M, Sun J H et al. Titanium Silicon Carbide: a Ceramic or a Metal? *Z. Metallkd.* 2000. 91: 329-334
- [6] Amer M, Barsoum M W, El-Raghy T et al. Raman Spectrum of Ti_3SiC_2 . *J. Appl. Phys.* 1998. 84: 5817-5819
- [7] Arunajatesan S, Carim A. Synthesis of Ti_3SiC_2 . *J. Amer. Cer. Soc.* 1995. 78: 667-671
- [8] Nickl J, Schweitzer K, Luxenberg P. Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si. *J. Less Common Metals.* 1972. 26: 283-291
- [9] Goto T, Hirai T. Chemically Vapor Deposited Ti_3SiC_2 . *Mat. Res. Bull.* 1987. 22:1195-1201
- [10] Pampuch R, Lis J, Piekarczyk J. Ti_3SiC_2 -Based Materials Produced by Self-Propagating High Temperature Synthesis and Ceramic Processing. *J. Mater. Synth. Process.* 1993. 1: 93-95
- [11] Bruphacher J M. U. S. Patent 836982, 1989.
- [12] Koczak MJ, Kumar K S U S Patent 4808372, 1989.
- [13] Barsoum M. W., Houng B., J. *Am. Ceram. Soc.*, 1993;76(6):1445
- [14] munir ZA. Synthesis of high temperature materials by self propagating combustion method [J]. *S. Am. Ceram. Soc. Bull.* 1988, 67(2) :342~349.
- [15] 梁叔全, 郑子樵. 材料的自蔓延高温合成[J]. *硅酸盐学报.* 1993, 21(3) :261~270.
- [16] Miyamoto Y, Koizumi M, Yamada O. High pressure self combustion sintering of ceramics [J]. *J. Am. Ceram. Soc.* 1984, 67(1) :C224~226.
- [17] 梅炳初, 傅正义, 禹元蔚等. SHS-熔铸法制备 Al/TiC 复合材料[M]. 自蔓延高温合成技术研究进展. 武汉工业大学出版社, 1994, 221~224.

- [18] Pampuch R, Lis J, Stobierski L, et al. Solid Combustion Synthesis of Ti_3SiC_2 . *J Eur Ceram Soc*, 1989, 5:283
- [19] Lis J, Pampuch R. Sinterable Ceramic Powders Prepared by SHS, Their Densifications and Final Products. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* – 1994,14A: 603-608
- [20] Lis, J., Miyamoto, Y., Pampuch, R. and Tanihata, K. Ti_3SiC_2 -based materials prepared by HIP-SHS technique. *Mater. Lett.*, 1995, 22, 163–168
- [21] Pampuch R, Lis J, Piekarczyk J, et al. Ti_3SiC_2 -Based Materials Produced by Self-Propagating High Temperature Synthesis and Ceramic Processing, *J. Mater. Synth. Process.*, 1993, 1:93
- [22] R.Pampuch,J.Lis,L.Stobierski,M.Tymkiewicz[J].*JEur.Ceram.Soc*,1989(5):283
- [23] Linh H. Ho-Duc, Tamer El-Raghy, Michel W. Barsoum. Synthesis and characterization of 0.3 V TiC – Ti_3SiC_2 and 0.3 V f₃ SiC – Ti_3SiC_2 composites. [*J. Allo and Comp* 350 (2003) 303–312
- [24] M. W. Barsoum, z L. H. Ho-Duc, M. Radovic, and T. El-Raghy Long Time Oxidation Study of Ti_3SiC_2 , Ti_3SiC_2 /SiC, and Ti_3SiC_2 /TiC Composites in Air. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 ~4! B166-B175 2003
- [25] Radhakrishnan R, Henager Jr CH, Brimhall JL, Bhaduri SB. Synthesis of Ti_3SiC_2 /SiC composites using displacement reactions in the Ti-Si-C system. *Scr Mat*1996;34(12):1809-1814
- [26] 陈秀华,项金钟,胡永茂等, 制备 Ti_3SiC_2 /SiC 复合材料的动力学研究[J].*云南大学学报(自然科学版)* 2002,24(1A):203~205
- [27] Shi-Bo Li, Jian-Xin Xie, Li-Tong Zhang, Lai-Fei Cheng. Mechanical properties and oxidation resistance of Ti_3SiC_2 /SiC composite synthesized by in situ displacement reaction of Si and TiC *Mate. Lett.* 57 (2003) 3048–3056
- [28] Luo YM, Li S, Chen J, Gang R, Qiang J, Pan W. Fabrication Al_2O_3 - Ti_3SiC_2 composites and mechanical properties evaluation. *Mater Res Bulletin* 38(2003) : 69-78
- [29] Wang HJ, Jin ZH, Miyamoto Y. Effect of Al_2O_3 on mechanical properties of Ti_3SiC_2 / Al_2O_3 composite. *Ceram Int* 2002;28: 931-934
- [30] E. Benko, P.Klimczyk, S. Mackiewicz , T.L. Barr , E. Piskorska .cBN- Ti_3SiC_2 composites.*Diamond and Related Materials* 13 (2004) 521–525
- [31] Tang K, Wang C A, Huang Y et al. Growth model and morphology of Ti_3SiC_2 grains. *J Crystal Growth*, 2001, 222: 130
- [32] Tang K, Wang C A, Huang Y et al. An X-ray diffraction study of the texture of Ti_3SiC_2 fabricated by hot pressing. *J Europ Ceram Soc*, 2001, 21: 617

- [33] Zhou Y C, Sun Z M, Chen S Q and Zhang Y. In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of dense titanium silicon carbide bulk ceramics. *Mat. Res. Innovat.*, 1998, 30(2): 142-146
- [34] Sun Z M, Zhou Y C. Synthesis of Ti_3SiC_2 Powders by a Solid-Liquid Reaction process. *Scripta Materialia*. 1999. 41: 61-66
- [35] Li J F, Matsuli T, Watanabe R. Mechanical-Alloying-Assisted Synthesis of Ti_3SiC_2 Powder. *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. 85 (4): 1004-1006
- [36] Okano T, Tong X H, Yano T. Synthesis and High-Temperature mechanical-Properties of Ti_3SiC_2 . *J. Mater. Sci.* 1995. 98(2): 988-1007
- [37] Zhou Y C, Sun Z M and Yu B H. Microstructure of Ti_3SiC_2 prepared by the in-situ hot pressing/solid-liquid reaction process. *Z. Metallkd.* 2000, 91(11): 937-941
- [38] Li J F, Sato F, Wantanabe R. Synthesis of Ti_3SiC_2 Polycrystals by Hot-Isostatic Pressing of the Elemental Powders. *J. Mater. Sci. Lett.* 1999. 18 (19): 1595-1597
- [39] Gao N F, Li J T, Zhang D et al. Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. 22: 2365-2370
- [40] Zhang Z F, Sun Z M, Hashimoto et al. A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 through pulse discharge sintering Ti/SiC/TiC powder. *Scripta Materialia*. 2001. 45: 1461-1467
- [41] 甘国友, 陈敬超等. Ti-Si-C 三元系化学势稳定性相图及其应用. *昆明理工大学学报*, 2002, 1(27)
- [42] 陈秀华, 甘国友等. Ti-Si-C 三元系组元化学位稳定相图. *无机材料学报*, 2001, 3(16)
- [43] 陈秀华, 陈敬超, 甘国友等. 制备 Ti_3SiC_2/SiC 复合材料的动力学研究. *云南大学学报 (自然科学版)*, 2002, 24(1A)
- [44] Gao N F, Lib J T, Zhange D, Miyamoto Y. Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering. *J.Eur. Ceram. Soc.*, 2002, 22: 2365-2370
- [45] Zhang Z F, Sun Z M, Hashimoto, and Abe T. A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 through pulse discharge sintering Ti/SiC/TiC powder. *Scripta Materialia*, 2001, 45: 1461-1467
- [46] Zhu J Q, and Mei B C. Effect of aluminum on the synthesis of Ti_3SiC_2 by by spark plasma sintering (SPS) from the elemental powders. *J. Mater. Synth. Process.*, 2002, 10 (6): 353
- [47] Barsoum M W , E I2Raghy T , Raw n C et al. Thermal Properties of Ti_3SiC_2 [J]. *J Phys Chem Solids*, 1999, 60 (2) :429~439

- [48] 周曦亚, 邓再德。英廷照。陶瓷复合材料及制备技术[J]. 中国陶瓷, 1997, 33(1): 41-43.
- [49] 李世普. 特种陶瓷工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990: 158.
- [50] 李荣久. 陶瓷金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995, 1-233.
- [51] Linh H. Ho-Duc, Tamer El-Raghy, Michel W. Barsoum. Synthesis and characterization of 0.3 V TiC-Ti₃SiC₂ and 0.3 V f₃ SiC-Ti₃SiC₂ composites. [J]. *Allo and Comp* 350 (2003) 303-312
- [52] Zhu J Q, Mei B C. Preparation of Ti₃SiC₂ with Aluminum by Means of Spark Plasma Sintering. *Journal of Wuhan University of Technology- Materials Science*. 2003. 18 (1): 37-40
- [53] Barsoum M W, El-Raghy T and Radovic M. Ti₃SiC₂: A Layered Machinable Ductile Carbide. *Interceram*. 2000. 49: 226-233
- [54] 刘业翔, 邹忠. 导电陶瓷 TiB₂ 开发与应用的最新进展. *稀有金属* 1996, 20 (6): 438-442
- [55] Zhu J Q, Mei B C, Xu X W et al. Fabrication of high-purity Ti₃SiC₂ by spark plasma sintering (SPS) of elemental powders. *Journal of Materials Science Letters*. 2003. 22: 889-890
- [56] Zhu J Q, Mei B C, Liu J et al. Effect of aluminum on the reaction synthesis of ternary carbide Ti₃SiC₂. *Scripta Materialia*. 2003. 49: 693-697
- [57] Zhu J Q, Mei B C, Liu J et al. Effect of Aluminum on Synthesis of Ti₃SiC₂ by Spark Plasma Sintering (SPS) from Elemental Powders, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2002, 10: 1064-7562
- [58] Zhu J Q, Mei B C et al. Synthesis of single-phase polycrystalline Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂ by hot pressing with the assistance of metallic Al or Si. *Materials Letter* 2004, Vol. 58, No. 5, P693-697
- [59] Zhu J Q, Mei B C et al. Synthesis of high-purity Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂ by hot-pressing(HP). *Journal of Materials Science Letters* 2003, Vol. 22, No. 15, P1111-1112
- [60] Zhu J Q, Mei B C, Xu X W et al. Synthesis of Ti₃SiC₂ by spark plasma sintering (SPS) of elemental powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2003, Vol. 18, No. 1 P46-49
- [61] M. Pietzka, J. C. Schuster. Summary of the constitutional data on the Al-Ti-C system [J]. *J. Phase Equilib.*, 1994, 15 (4): 392
- [62] Barsoum M W. The M_{n+1}AX_n Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates. *Prog. Sol. State Chem*. 2000. 28: 201-281

- [64] Barsoum M W and El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. *American Scientist*. 2001. 89: 334-343
- [65] 方昆凡主编, 工程材料手册(非金属材料卷)[M], 北京,北京出版社
- [66] Barsoum M W , E l2Raghy T , Raw n C et al. Thermal Properties of Ti_3SiC_2 [J]. *J Phys Chem Solids*, 1999, 60 (2) :429~439
- [67] 赵芳欣, 张琰洁, 尹绍奎. 原位生成铸造 TiB_2/Al_2Si 复合材料的微观特征及弹性模量[J]. *铸造*, 1998, 49 (12): 13-16.
- [68] 朱达炎 朱教群 梅炳初 周卫兵. Ti_3SiC_2/TiB_2 复合材料的制备及其组织和力学性能 *武汉理工大学学报*

致 谢

本论文是导师朱教群教授的精心指导和热情关心下完成的。三年来，朱老师给我悉心的指导和严格的要求，倾注了大量的心血和宝贵的时间，使得论文工作得以顺利的完成。他在科学研究中刻苦勤劳的工作精神、渊博扎实的专业知识、严谨求实的治学态度、开阔敏锐的思维素质使我终生受益。朱老师从学习、工作和生活等各个方面关心我，使我顺利的完成了研究生阶段的学业。

感谢新材所胡水堂老师、李守忠老师等在实验过程中的帮助和支持。感谢新材所许多同学在实验中给予的无私支持和帮助。

感谢测试中心宋京红老师，卓蓉晖老师，牟善彬老师，秦麟卿老师等许多老师，在材料微观结构及性能测试上给予的大力支持和帮助。

在实验以及论文的写作中的许多问题得到了课题组周卫兵，竺宾，严明，高闰丰，赵莉和张文丽，以及好友夏明祥，宋晨等人的热心帮助和支持，在此一并表示感谢。

还要特别感谢我的家人，是在他们的大力支持下，才得以完成了研究生的学习及论文研究、撰写工作。他们的鼓励和支持是我不断进步的动力。

2005年11月15日

附录：攻读硕士学位期间发表的论文

- [1] 朱达炎 朱教群 梅炳初 周卫兵. $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料的制备及其组织和力学性能。武汉理工大学学报 已接收, 2005.12月发表
- [2] 朱达炎 朱教群 梅炳初 周卫兵. Ti_3SiC_2 基复合材料的研究现状及发展趋势。江苏陶瓷 2005.38 P23-26
- [3] 朱达炎 朱教群 梅炳初 周卫兵. 原位 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料的制备和性能的研究。硅酸盐学报 (待发表)
- [4] 朱达炎 朱教群 梅炳初 周卫兵 高闰丰. 热压 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料的制备研究。山东陶瓷 (待发表)