

DOI: 10.11973/jxgccl202210006

TiC 含量对无压液相烧结 SiC-TiC 陶瓷复合材料结构和性能的影响

韩凌锋, 赵义亮, 张翠萍, 岳新艳, 茹红强, 王 伟

(东北大学材料科学与工程学院, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘要: 以 SiC 粉体和 TiC 粉体为原料, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 为烧结助剂, 采用无压液相烧结技术制备了 SiC-TiC 陶瓷复合材料, 研究了 TiC 体积分数(35%~45%)对其微观结构和性能的影响。结果表明: 陶瓷复合材料的物相组成均为 SiC、TiC、YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)和 YAM($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$); 随着 TiC 含量的增加, TiC 颗粒逐渐形成连续网络结构, 陶瓷复合材料的开口气孔率先减小后增大, 相对密度、抗弯强度、断裂韧度和维氏硬度均先升高后降低, 体积电阻率降低。当 TiC 体积分数为 40% 时, 陶瓷复合材料具有优异的综合性能, 其相对密度、开口气孔率、抗弯强度、断裂韧度、维氏硬度、体积电阻率分别为 98.1%, 0.28%, 429 MPa, $5.87 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 26 GPa, $1.66\times 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$ 。

关键词: SiC-TiC 陶瓷复合材料; 无压液相烧结; 微观结构; 性能

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2022)10-0034-05

Effect of TiC Content on Structure and Properties of SiC-TiC Ceramic Composites by Pressureless Liquid Phase Sintering

HAN Lingfeng, ZHAO Yiliang, ZHANG Cuiping, YUE Xinyan, RU Hongqiang, WANG Wei

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education,

School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Taking SiC powder and TiC powder as raw materials, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ as sintering aid, SiC-TiC ceramic composites were prepared by pressureless liquid phase sintering, and the effect of TiC content (35vol%–45vol%) on the microstructure and properties of the ceramic composites was studied. The results show that the phase composition of the ceramic composites was SiC, TiC, YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) and YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$). With increasing TiC content, TiC particles were formed to be a continuous network structure gradually; the open porosity of the ceramic composites decreased first and then increased, the relative density, flexural strength, fracture toughness, Vickers hardness and volume resistivity increased first and then decreased, and the volume resistivity decreased. When the TiC content was 40vol%, the ceramic composites had the excellent comprehensive properties, and the relative density, open porosity, flexural strength, fracture toughness, Vickers hardness and volume resistivity were 98.1%, 0.28%, 429 MPa, $5.87 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 26 GPa and $1.66\times 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$, respectively.

Key words: SiC-TiC ceramic composite; pressureless liquid phase sintering; microstructure; property

0 引言

SiC 具有密度低, 硬度高, 耐腐蚀性、耐磨性、导热性和抗氧化性优异等特点, 在石油、机械、化工、微电子、航空航天等领域得到广泛应用。但是, SiC 的半导体特性限制了该材料在一些功能化领域方面的应用^[1-4]。SiC 的电阻率可通过掺杂导电材料的方式来改善。TiC 是一种过渡金属碳化物, 具有良好

收稿日期: 2021-08-14; 修订日期: 2022-08-25

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(2019-MS-126); 国家重点研发计划项目(2017YFB0310300); 国家自然科学基金资助项目(51602041, 51772048); 装备预先研究项目(41422010905, 41422010903)

作者简介: 韩凌锋(1995—), 男, 河南洛阳人, 硕士研究生

导师: 茹红强教授; 张翠萍讲师

的导电性,并且研究^[5-7]表明,在 SiC 中添加 TiC 颗粒可有效提高陶瓷的力学性能。因此,推测在 SiC 中添加 TiC 后能够获得兼具优良力学性能与导电性能的结构-功能一体化的 SiC-TiC 陶瓷复合材料。

由于 SiC 和 TiC 都存在共价键,不易烧结致密化,需采用热压烧结、放电等离子烧结等工艺制备 SiC-TiC 陶瓷复合材料^[8-10],但是这些工艺具有成本较高且不易制备形状复杂部件的缺点。无压液相烧结工艺具有工艺简单、成本低和可制备形状复杂部件的优势,适用于大规模工业化生产,同时与固相烧结相比,液相烧结可加快原材料的扩散速率,降低烧结温度^[11]。因此,作者以 SiC 粉体和 TiC 粉体为原料、 Al_2O_3 - Y_2O_3 为烧结助剂,采用无压液相烧结工艺制备含不同体积分数 TiC 的 SiC-TiC 陶瓷复合材料,研究了 TiC 含量对陶瓷复合材料致密性、微观结构、力学性能和导电性能的影响,以期开发出兼具力学性能和导电性能的结构-功能一体化的陶瓷材料提供试验指导。

1 试样制备与试验方法

试验材料包括 SiC 粉体(纯度 99%,中值粒径 $0.5\ \mu\text{m}$,市售)、TiC 粉体(纯度 99%,中值粒径 $0.5\ \mu\text{m}$,秦皇岛一诺高新材料有限公司生产)、 Al_2O_3 粉体(纯度 99%,中值粒径 $30\ \text{nm}$,上海水田材料有限公司生产)和 Y_2O_3 粉体(纯度 99%,中值粒径 $500\ \text{nm}$,上海乃欧纳米科技有限公司生产)。按照表 1 的配方称取 100 g 原料,并各添加 10 g 的烧结助剂(物质的量比为 5:3 的 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$),采用 F-P400E 型卧式球磨机进行湿法球磨混料,球磨介质为去离子水,添加聚乙烯醇作为黏结剂,球磨时间为 10 h,转速为 $70\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,球料质量比为 2:1;球磨完成后使用 WE-10A 型液压机将混合粉体压制成坯体,压力为 100 MPa,然后在真空石墨加热炉中进行无压液相烧结,烧结温度为 $1\ 850\ ^\circ\text{C}$,保护气体为氩气。

表 1 SiC-TiC 陶瓷复合材料的原料配方

Table 1 Raw material formula of SiC-TiC ceramic composites

编号	体积分数/%		编号	体积分数/%	
	SiC	TiC		SiC	TiC
1	70	30	3	60	40
2	65	35	4	55	45

采用 D/Max-Y 型 X 射线衍射仪(XRD)对陶瓷复合材料进行物相分析,采用铜靶, K_α 射线,工作电压为 40 kV,扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率

为 $0.02(^\circ)\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用阿基米德排水法测陶瓷复合材料的体积密度和开口气孔率。采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察微观形貌,并用其附带的能谱仪(EDS)进行微区成分分析。采用 450SVD 型维氏硬度计测硬度,试验载荷为 4.9 N,保载时间为 10 s,测 10 次取平均值。按照 GB/T 4741-1999,采用 CMT5105 型电子万能试验机进行三点弯曲试验,试样尺寸为 $28\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$,下压速度为 $0.5\ \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$,跨距为 20 mm,测 5 次取平均值。按照 GB/T 23806-2009,采用单边切口梁法测断裂韧性,单边切口深度为试样厚度的 $1/3\sim 1/2$,下跨距为 20 mm,下压速度为 $0.05\ \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$,测 5 次取平均值。按照 GB/T 6146-2010,采用 ZEM-3 型 Seebeck 系数/电阻测试系统设备,利用四探针法测定陶瓷复合材料的体积电阻率,测试电压为 5 V,测 3 次取平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 物相组成

由图 1 可知,含不同体积分数 TiC 的 SiC-TiC 陶瓷复合材料均由 SiC、TiC、YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)和 YAM($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)相组成,随着 TiC 含量的增加,TiC 相的衍射峰强度明显增强。在烧结过程中 Al_2O_3 和 Y_2O_3 不能完全反应生成 YAG 相,还生成一定量的中间产物 YAM 相^[12]。添加 TiC 后,在 XRD 谱中未观察到由 SiC 和 TiC 形成的化合物或者固溶体的衍射峰,说明在烧结过程中 SiC 和 TiC 未发生明显的化学反应。

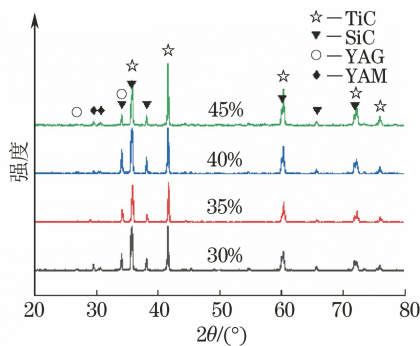


图 1 含不同体积分数 TiC 的 SiC-TiC 陶瓷复合材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of SiC-TiC ceramic composites with different volume fractions of TiC

2.2 微观结构

由图 2 并结合 EDS 分析结果可知,陶瓷复合材料中白色 YAG 相或 YAM 相分布在晶界处,且黑色 SiC 相、灰色 TiC 相、YAG 相和 YAM 相之间界

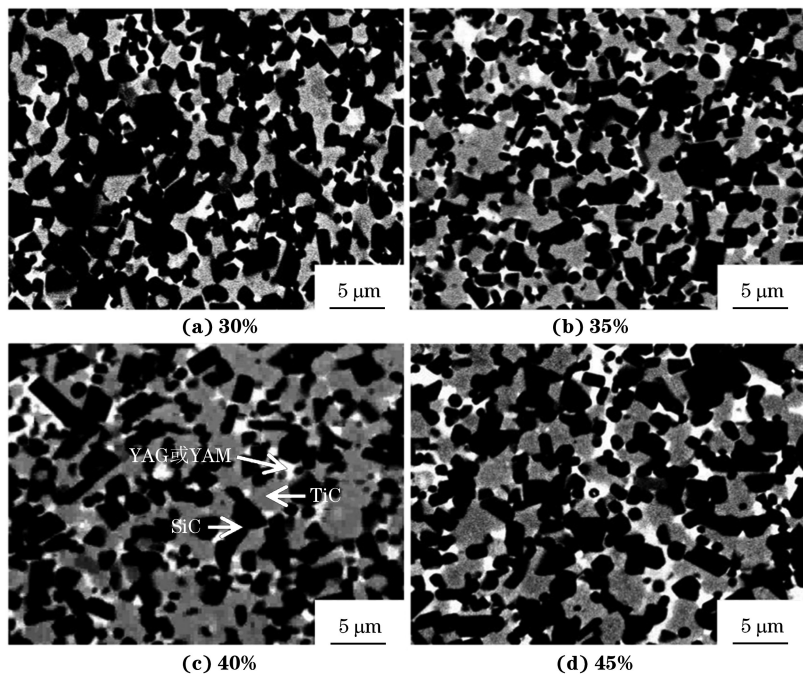


图 2 含不同体积分数 TiC 的 SiC-TiC 陶瓷复合材料的微观形貌

Fig. 2 Micromorphology of SiC-TiC ceramic composites with different volume fractions of TiC

面结合良好,未观察到裂纹和间隙,表明相界面之间存在一定的结合强度。陶瓷复合材料中出现部分相邻 SiC 颗粒聚集的现象,同时还存在少量 SiC 长柱状晶粒,这是无压液相烧结过程中溶解-沉淀机制导致 SiC 晶粒择优取向生长的结果^[13]。随着 TiC 含量的增加,相邻的 TiC 颗粒逐渐形成连续的网络结构。

2.3 致密性

由图 3 可知,随着 TiC 含量的增加,陶瓷复合材料的相对密度先增大后减小,开口气孔率先减小后增大,在 TiC 体积分数为 40% 时,相对密度最大,为 98.1%,开口气孔率最小,为 0.28%。SiC 和 Al_2O_3 、 Y_2O_3 会发生反应生成气体,气体的不完全排出会导致陶瓷复合材料中产生气孔。随着 TiC

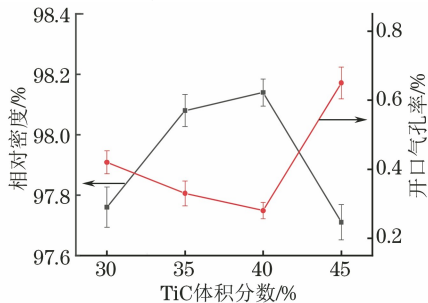


图 3 SiC-TiC 陶瓷复合材料的相对密度和开口气孔率随 TiC 体积分数的变化曲线

Fig. 3 Relative density and open porosity vs TiC volume fraction curves of SiC-TiC ceramic composites

含量的增加,体系内的 SiC 含量相对减少,发生反应生成的气体减少,导致气孔率减小。但是, TiC 属于难烧结的碳化物,当其含量过高时,复合材料烧结困难,因此当 TiC 体积分数大于 40% 时,气孔率增大。

由图 4 可知,随着 TiC 含量的增加,陶瓷复合材料的体积密度呈增大趋势。复合材料的性能与各组分的体积分数和性能有关^[14],由于 TiC 的密度 ($4.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 大于 SiC 的密度 ($3.21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),因此 SiC-TiC 陶瓷复合材料的体积密度随着 TiC 含量的增加而呈增大趋势。

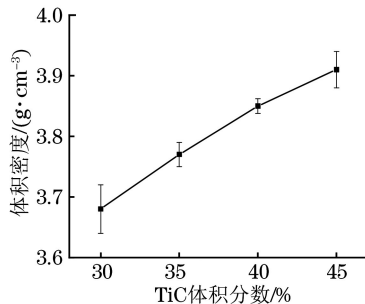


图 4 SiC-TiC 陶瓷复合材料的体积密度随 TiC 体积分数的变化曲线

Fig. 4 Volume density vs TiC volume fraction curve of SiC-TiC ceramic composites

2.4 力学性能

由图 5 可知,随着 TiC 含量的增加,陶瓷复合材料的抗弯强度先升高后降低,当 TiC 体积分数为 40% 时,陶瓷复合材料的抗弯强度最大,为 429 MPa。

陶瓷复合材料的抗弯强度 σ 与气孔率 P 的关系^[15] 为

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP) \quad (1)$$

式中: σ_0 为完全致密材料的理论抗弯强度, MPa; n 为经验常数。

随 TiC 含量的增加, SiC-TiC 陶瓷复合材料的开口气孔率呈先减小后增大的趋势, 由式(2)可知其抗弯强度呈先升高后降低的趋势。

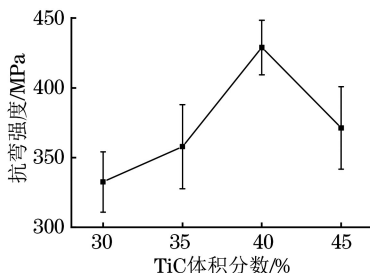


图 5 SiC-TiC 陶瓷复合材料的抗弯强度随 TiC 体积分数的变化曲线

Fig. 5 Flexural strength vs TiC volume fraction curve of SiC-TiC ceramic composites

由图 6 可知, 随着 TiC 含量的增加, 陶瓷复合材料的断裂韧度先增大后减小, 并且在 TiC 体积分数为 40% 时达到了最大值 ($5.87 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。TiC 颗粒的存在使裂纹发生偏转, 从而延长裂纹扩展路径, 进而起到增韧的效果。TiC 和 SiC 具有不同的热膨胀系数, 因此收缩特性也存在差异。在烧结结束冷却到室温的过程中, TiC 和 SiC 颗粒周围会产生残余应力, 能够使裂纹尖端的应力得到松弛, 从而起到增韧的效果^[16]。

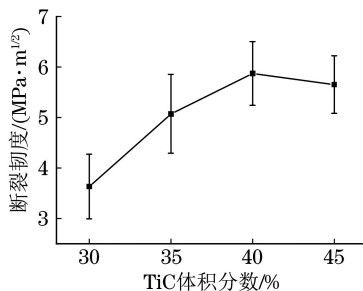


图 6 SiC-TiC 陶瓷复合材料的断裂韧度随 TiC 体积分数的变化曲线

Fig. 6 Fracture toughness vs TiC volume fraction curve of SiC-TiC ceramic composites

由图 7 可以看出: 随着 TiC 含量的增加, 陶瓷复合材料的硬度先升高后降低, 且当 TiC 体积分数为 40% 时达到最大值, 为 26 GPa。SiC-TiC 陶瓷复合材料的硬度与致密性和物相组成有关。陶瓷复合材料中的 TiC 会抑制位错运动^[17], 提高陶瓷复合材料的硬度。随着 TiC 含量的增加, 陶瓷复合材料的

相对密度增大, 硬度升高; 但当 TiC 体积分数超过 40% 时, 气孔率增大, 相对密度降低, 因此其硬度又呈下降趋势。

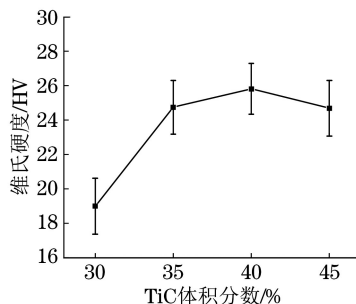


图 7 SiC-TiC 陶瓷复合材料的维氏硬度随 TiC 体积分数的变化曲线

Fig. 7 Vickers hardness vs TiC volume fraction curve of SiC-TiC ceramic composites

2.5 导电性能

由图 8 可以看出: 随着 TiC 含量的增加, SiC-TiC 陶瓷复合材料的体积电阻率降低, 当 TiC 体积分数为 45% 时, 体积电阻率最小, 为 $1.16 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ 。SiC 为绝缘体, TiC 具有良好的导电性, 因此影响复合材料导电性能的主要因素包括导电相 TiC 的体积分数、TiC 颗粒形成导电通路的数量以及气孔率。随着 TiC 含量的增加, 陶瓷复合材料中 TiC 颗粒相互连接形成的连续网络导电通路增多, 因此陶瓷复合材料的体积电阻率降低; 但当 TiC 体积分数大于 40% 时, 陶瓷复合材料中气孔率的增大, 导致体积电阻率下降的速率变小^[18-19]。

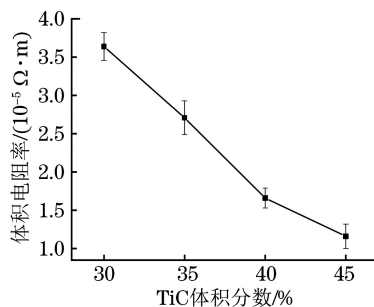


图 8 SiC-TiC 陶瓷复合材料的体积电阻率随 TiC 体积分数的变化曲线

Fig. 8 Volume resistivity vs TiC volume fraction curve of SiC-TiC ceramic composites

3 结 论

(1) 含不同体积分数 TiC 的 SiC-TiC 陶瓷复合材料均由 SiC、TiC、YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 和 YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) 相组成; 随着 TiC 含量的增加, TiC 颗粒之间相互连接逐渐形成连续网络结构。

(2) 随着 TiC 含量的增加,陶瓷复合材料的相对密度先增加后降低,开口气孔率先减小后增大,当 TiC 体积分数为 40% 时,陶瓷复合材料的相对密度最大,为 98.1%,开口气孔率最小,为 0.28%;体积密度随 TiC 含量的增加而增大。

(3) 随着 TiC 含量的增加,陶瓷复合材料的抗弯强度、断裂韧度和维氏硬度均先升高后降低,当 TiC 体积分数为 40% 时,陶瓷复合材料的力学性能最佳,其抗弯强度、断裂韧度和维氏硬度分别为 429 MPa, 5.87 MPa·m^{1/2}, 26 GPa;随着 TiC 含量的增加,陶瓷复合材料的体积电阻率降低,当 TiC 体积分数为 40% 时,其体积电阻率达到 $1.66 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ 。

参考文献:

- [1] 程利霞,谢志鹏,薛伟江,等.放电等离子体烧结 TiC-SiC 复合陶瓷的制备与表征[J].稀有金属材料与工程,2013,42(增刊1):293-296.
CHENG L X, XIE Z P, XUE W J, et al. Preparation and characterization of TiC-SiC composites sintered by SPS[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(S1): 293-296.
- [2] 茹红强,张鑫,张衡,等.原位合成高 TiB₂ 含量 TiB₂/SiC 复合材料的显微组织与性能[J].稀有金属材料与工程,2018,47(增刊1):319-322.
RU H Q, ZHANG X, ZHANG H, et al. Microstructure and properties of in situ synthesized high TiB₂ content TiB₂/SiC composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(S1): 319-322.
- [3] 陈军军. SiC 基复相导电陶瓷的制备与性能研究[D].上海:中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所),2018.
CHEN J J. Preparation and properties of SiC based electrical conductive ceramics [D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Science (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences), 2018.
- [4] 王伟,连景宝,茹红强. TiB₂/SiC 陶瓷复合材料制备工艺的研究[J].材料与冶金学报,2011,10(1):23-29.
WANG W, LIAN J B, RU H Q. Study on synthetic conditions of TiB₂/SiC ceramic composite[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2011, 10(1): 23-29.
- [5] FATTAHI M, SHAHEDI ASL M, DELBARI S A, et al. Role of nano-WC addition on microstructural, mechanical and thermal characteristics of TiC-SiC_w composites [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 90: 105248.
- [6] FATTAHI M, BABAPOOR A, DELBARI S A, et al. Strengthening of TiC ceramics sintered by spark plasma via nano-graphite addition [J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 12400-12408.
- [7] FATTAHI M, MOHAMMADZADEH A, PAZHOUHANFAR Y, et al. Influence of SPS temperature on the properties of TiC-SiC_w composites [J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 11735-11742.
- [8] MALIK R, KIM Y W, NAM W H. Intrinsic microstructures of silica-bonded porous nano-SiC ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(2): 706-710.
- [9] KHODAEI M, YAGHOBIZADEH O, EHSANI N, et al. Improvement toughness of SiC ceramic by adding Cr₂O₃ and annealing process [J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2021, 57(4): 1097-1106.
- [10] CAO Y Q, HE Q L, WANG W M. Microstructure, mechanical, and thermal properties of B₄C-TiB₂-SiC composites prepared by reactive hot-pressing [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2020, 35(6): 1031-1037.
- [11] 蔡智慧,周伟,曾军,等.烧结工艺对 SiC-Y₂O₃-Al₂O₃ 液相烧结的影响[J].厦门大学学报(自然科学版),2006,45(4):525-529.
CAI Z H, ZHOU W, ZENG J, et al. Effects of sintering conditions on the liquid-phase sintering of SiC-Y₂O₃-Al₂O₃ system [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2006, 45(4): 525-529.
- [12] 张宁,茹红强,才庆魁. SiC 粉体制备及陶瓷材料液相烧结 [M]. 沈阳:东北大学出版社,2008.
ZHANG N, RU H Q, CAI Q K. Preparation of SiC powder and liquid phase sintering of ceramic materials [M]. Shenyang: Northeast University Press, 2008.
- [13] XIE X, LIU B, LIU R Z, et al. Comparison of hydrothermal corrosion behavior of SiC with Al₂O₃ and Al₂O₃ + Y₂O₃ sintering additives [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(3): 2024-2034.
- [14] 赵祖德. 复合材料固液成形理论与工艺 [M]. 北京:冶金工业出版社,2008.
ZHAO Z D. Theory and technology of solid-liquid forming of composites [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [15] CHAIM R, HEFETZ M. Effect of grain size on elastic modulus and hardness of nanocrystalline ZrO₂-3wt% Y₂O₃ ceramic [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(9): 3057-3061.
- [16] WEI G C, BECHER P F. Improvements in mechanical properties in SiC by the addition of TiC particles [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1984, 67(8): 571-574.
- [17] AHMOYE D, BUCEVAC D, KRSTIC V D. Mechanical properties of reaction sintered SiC-TiC composite [J]. Ceramics International, 2018, 44(12): 14401-14407.
- [18] 李建朝,齐素慈,许继芳. Ni-ZrO₂ 金属陶瓷电极材料的导电性能研究[J].中国陶瓷,2021,57(4):9-14.
LI J C, QI S C, XU J F. Study on the electrical conductivity for Ni-ZrO₂ cermet electrode material [J]. China Ceramics, 2021, 57(4): 9-14.
- [19] KIM K J, JANG S H, KIM Y W, et al. Conductive SiC ceramics fabricated by spark plasma sintering [J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 17892-17896.