

MA 及原位-热压合成 TiC/Ti₅Si₃ 复合材料

刘波波¹ 王芬¹ 朱建锋¹ 李亚玲² 杨志波¹

(1 陕西科技大学材料科学与工程学院,西安 710021)

(2 西安交通大学材料科学与工程学院,西安 710049)

文 摘 以 Ti 粉、Si 粉和 C 粉为原料,利用高能球磨及热压工艺合成了 TiC/Ti₅Si₃ 陶瓷复合材料。研究了工艺条件尤其是热压温度对合成产物相组成及微观结构的影响,并结合 DSC、XRD 和 SEM 对反应合成机理进行探讨。结果表明:通过优化合成工艺,高能球磨 12 h,热压温度 1 400℃ 时,烧结 6 h 得到了高纯度的 TiC/Ti₅Si₃ 陶瓷复合材料;合成过程为:反应开始时发生 Ti+C → TiC,反应 $\Delta G = -167.72$ kJ/mol。2 h 时发生 5TiC+8Si → Ti₅Si₃+5SiC,反应 $\Delta G = -62.12$ kJ/mol,当 6 h 时发生 3SiC+8Ti → Ti₅Si₃+3TiC,反应 $\Delta G = -697.8$ kJ/mol。显微结构表明:TiC/Ti₅Si₃ 复合材料的合成过程伴随 Si 熔融,该材料以 TiC-Si-Ti₅Si₃ 形式相结合,其中 Si 为黏结剂。

关键词 TiC/Ti₅Si₃, 复合材料, 高能球磨, 热压烧结

Ternary Machinable TiC/Ti₅Si₃ Composites by MA and in Situ-Hot-Pressing Law

Liu Bobo¹ Wang Fen¹ Zhu Jianfeng¹ Li Yaling² Yang Zhibo¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

(2 School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The TiC/Ti₅Si₃ composites were synthesized by high energy milling and hot-pressing with Ti, Si and C powders as raw materials. The effect of processing conditions, especially hot pressing temperature, on the phase composition and microstructure of the synthesized product was studied. Meanwhile, the thermodynamic was examined by DSC, XRD and SEM. The results show that high purity TiC/Ti₅Si₃ were successfully obtained by high energy milling for 12 h and hot-pressing at 1 400℃ for 6 h. The synthesizing process was as follows: at first, Ti+C → TiC, $\Delta G = -167.72$ kJ/mol, then, 5TiC+8Si → Ti₅Si₃+5SiC, $\Delta G = -62.12$ kJ/mol, finally, 3SiC+8Ti → Ti₅Si₃+3TiC, $\Delta G = -697.8$ kJ/mol. Microstructure shows that the synthesizing process of TiC/Ti₅Si₃ composites go with the Si melted, the materials are combined in the form of TiC-Si-Ti₅Si₃, and Si is binder.

Key words TiC/Ti₅Si₃, Composites, High energy milling, Hot pressing

1 引言

TiC 是一类具有优良力学和高温性能的新型材料。与传统的硬质合金刀具相比,金属陶瓷刀具的耐热性、耐磨性、抗月牙洼磨损能力等均有明显提高,但韧性和导热性较差, Ti₅Si₃ 具有很好的高温强度、热稳定性和耐腐蚀性能,同时还具有高的弹性模量、硬度和好的耐磨性,然而常温下脆性较大。TiC/Ti₅Si₃ 陶瓷基复合材料^[1-3]综合两者的优点、克服缺点,大大提高了材料的可加工性能^[4-6]。

TiC 具有高的电导率和熔点,与 Ti₅Si₃ 在高温化学相容,而且热胀系数相近,对 Ti₅Si₃ 是一种很好的

增强基。李建林等^[7]用 Ti 和 SiC 粉通过热压烧结^[1]合成了 TiC/Ti₅Si₃ 陶瓷基复合材料^[8-9]。现有的研究基本上是关于 Ti₅Si₃ 单相材料的研究,有关 TiC/Ti₅Si₃ 复合材料的研究很少。本文以 Ti 粉、Si 粉、C 粉为原料,利用高能球磨及热压工艺合成了 TiC/Ti₅Si₃ 陶瓷基复合材料。在 1 400℃ 下获得较高纯度的 TiC/Ti₅Si₃ 陶瓷基复合材料。并通过 DSC、XRD、SEM 等测试手段对合成过程进行了分析。

2 实验

采用 Ti 粉(纯度 99.3%, 280 目)、Si 粉(纯度 99.5%, 200 目)、C 粉(纯度 99.0%, 粒径 4.47 μm),

收稿日期:2009-12-14;修回日期:2010-06-02

基金项目:国家自然科学基金资助(50672056)

作者简介:刘波波,1983 年出生,硕士研究生,主要研究方向为陶瓷/金属基复合材料。E-mail:yupiner2003@163.com

按 Ti 粉、Si 粉、C 粉配比为 3:1:2, 加入 1% 分散剂和 0.2 MAl 促进烧结, 球料比为 10:1 进行高能球磨, 球磨时间为 12 h, 球磨转速为 1 000 r/min。球磨后将粉料经真空干燥处理后装入石墨模型内, 抽真空到 5.3×10^{-2} Pa 后, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升到不同温度, 并调节压力至 25 MPa, 在该温度点分别保温保压 1、2、4 和 6 h, 而后随炉自然冷却。采用 CRY-ZP 型差热分析仪对预制混合粉进行差热分析, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用日本理学 D/max-2200PC X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 和 JSM-6700 和 JSM-6400 扫描电镜进行物相分析。

3 结果与讨论

3.1 不同保温时间的 XRD 分析

图 1 为混合粉未经高能球磨过程后在 1 400 $^\circ\text{C}$ 不同保温保压时间下烧结试样的 XRD 图。

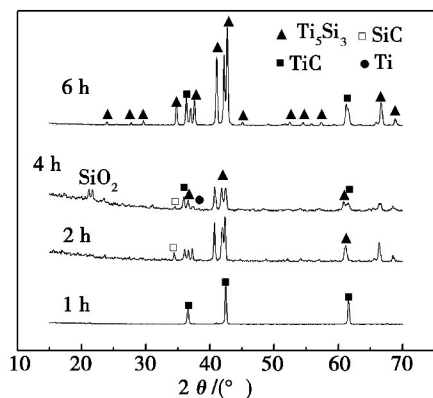


图 1 不同保温保压时间下烧结试样的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of samples at different sintering time

可以看出: 反应 1 h 时只发现 TiC 的衍射峰, 说明 Ti-Si-C 系统首先发生的反应是 Ti 和 C 生成 TiC, 由于此时的 Si (熔点 1 333 $^\circ\text{C}$) 是以熔融的液相存在。当保温保压时间 2 h, 出现了 SiC 和 Ti_5Si_3 的衍射峰, 同时 TiC 的峰开始减弱。此时由于 TiC 和熔融的液相 Si 发生反应生成 Ti_5Si_3 和少量的 SiC。当反应 4 h 时 SiC 和 Ti_5Si_3 的衍射峰仍然存在, 而且 TiC 的衍射峰开始增强, 并且发现了少量的 Ti, 可以判定这是经反应后剩余的 Ti。图中还发现有少量的 SiO_2 , 这是由于烧结过程用 SiO_2 包埋, 试样制备过程被污染。当反应 6 h 时只有 TiC 和 Ti_5Si_3 的衍射峰, 而且此时的衍射峰明显增强, SiC 和 Ti 的峰也消失了, 说明在这个过程中 SiC 和剩余的 Ti 反应生成 TiC 和 Ti_5Si_3 。通过对不同保温保压时间下烧结试样的 XRD 分析说明合成过程为: 反应初期为 Ti 和 C 生成 TiC, 反应中期为 TiC 和熔融的液相 Si 发生反应生成 Ti_5Si_3 和 SiC; 反应后期为剩余的 Ti 和 SiC 反应最终获得纯度较高的 TiC/ Ti_5Si_3 复合材料。

3.2 不同烧结温度的 XRD 分析

图 2 为混合粉未经高能球磨过程后在不同温度下烧结试样的 XRD 图。可以看出: 试样在 900 $^\circ\text{C}$ 的烧结, TiC 和 Ti_5Si_3 衍射峰已经出现, 而且还出现了少量的 TiSi 和 Si。当烧结温度为 1 000 $^\circ\text{C}$ 时, 除了有 Ti-Si、TiC 和 Ti_5Si_3 衍射峰, 而且还出现了少量的 C, 这时 Si 的衍射峰消失。当 1 200 和 1 300 $^\circ\text{C}$ 时除了有 TiC 和 Ti_5Si_3 衍射峰, 而且还有少量杂质 TiSi。文献 [10] 对 Ti_5Si_3 及其金属间化合物的反应机理进行了详细讨论, 结合以上分析通过高能球磨使得 Ti_5Si_3 的生成温度降低, 从而降低了 TiC/ Ti_5Si_3 复合材料的生成温度, 促进了 TiC 和 Ti_5Si_3 的烧结。

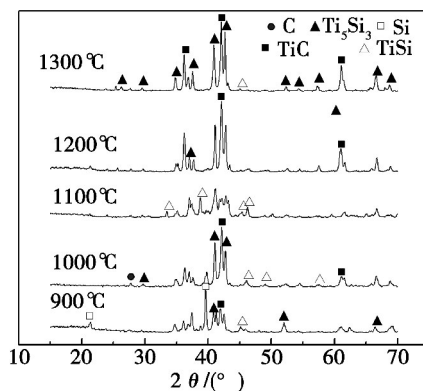


图 2 不同烧结温度烧结试样的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of samples at different sintering temperature

3.3 球磨粉样的 DSC 分析

图 3 为混合粉样的热分析结果。

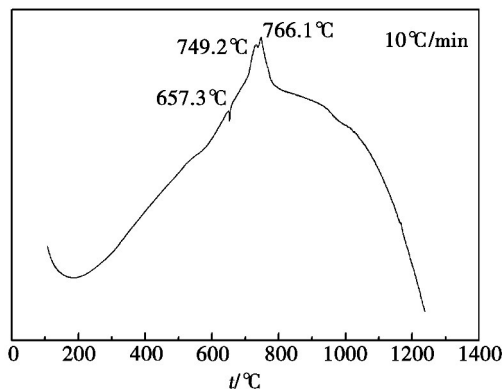


图 3 混合粉样的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of mixture powders

可以看出在 40-1 400 $^\circ\text{C}$ 有一个吸热峰, 对应温度为 657.3 $^\circ\text{C}$; 有两个放热峰, 对应温度为 749.2 和 766.1 $^\circ\text{C}$ 。结合前人作的工作可以看出: 657.3 $^\circ\text{C}$ 附近的吸热峰对应为 Al 的熔化温度, 表明在热压烧结过程中首先发生的反应为 Al 的熔化。一般认为 Ti-Si-C 体系发生的第一个反应是 Ti 和 C 的反应^[11], 这说图中 749.2 $^\circ\text{C}$ 的放热峰显示 Ti 和 C 之间发生了生成 TiC 的放热反应, 而 766.1 $^\circ\text{C}$ 的放热峰则对应 Si 和 C 反应生成 SiC。表 1 为 1 400 $^\circ\text{C}$ 时 Ti-Si-C 系统 Gibbs 生成自由能^[12]。

表 1 1 400℃时 Ti-Si-C 系统 Gibbs 生成自由能

Tab. 1 Free energy of Ti-Si-C system at 1 400℃

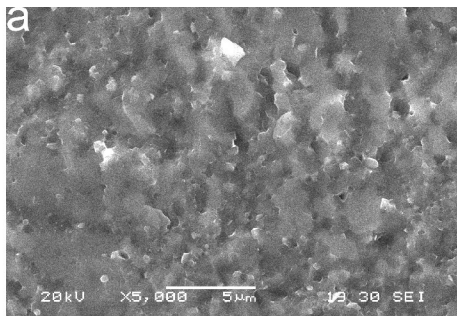
										kJ/mol
Ti	Si	C	SiC	TiC	TiSi	TiSi ₂	Ti ₅ Si ₃	Ti ₃ SiC ₂ ¹⁾		
-73.47	-51.23	-24.09	-137.57	-265.28	-253.69	-30.97	-1110.51	-584.79		

注:1)为估算值;2)实验误差为±7.90 kJ/mol。

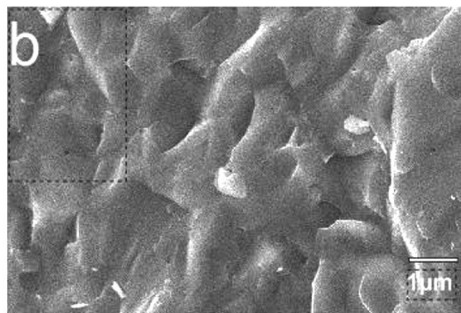
结合热力学计算推断合成过程为:反应开始时发生 $Ti+C \longrightarrow TiC, \Delta G = -167.72 \text{ kJ/mol}$ 。2 h 时发生 $5TiC+8Si \longrightarrow Ti_5Si_3+5SiC, \Delta G = -62.12 \text{ kJ/mol}$,当 6 h 时发生 $3SiC+8Ti \longrightarrow Ti_5Si_3+3TiC, \Delta G = -697.8 \text{ kJ/mol}$ 。

3.4 不同保温时间试样的 SEM 分析

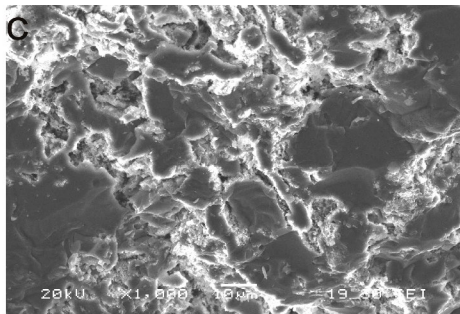
图 4 是试样在 1 400℃时断口的 SEM 图。



(a) 1 h



(b) 4 h



(c) 6 h

图 4 1 400℃烧结样品不同保温保压时间的断口 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of different sintering time

结合 XRD 衍射图可知图 4 (a) 中物质主要是 TiC,还有大量液相 Si,此时由于 TiC 颗粒和液相 Si 未完全润湿,可以隐隐看到 TiC 颗粒之间的晶界,较小的是 TiC 相、较大的是 Ti₅Si₃相,二者排列疏松,且分布极不均匀。图 4(b)反应 4 h 时,TiC 和熔融的液相 Si 发生反应,TiC 颗粒和生成的 Ti₅Si₃完全融入液相 Si 中,晶界基本消失。图 4(c)反应 6 h 时,明显能

看到反应后 TiC 和 Ti₅Si₃晶界处伴随有液相的痕迹,晶粒之间镶嵌包裹,这说明生成 TiC/Ti₅Si₃是从 Si 熔融开始,同时 Si 又以溶剂的形式促进 TiC 和 Ti₅Si₃颗粒结合。以上表明:TiC/Ti₅Si₃的合成是从 Ti 和 C 生成 TiC,同时伴随 Si 熔融开始,该材料以 TiC-Si-Ti₅Si₃形式相结合,其中 Si 为黏结剂。

4 结论

(1)通过优化高能球磨及热压烧结工艺之后,在 1 400℃时,烧结 6 h 得到了高纯度的 TiC/Ti₅Si₃陶瓷复合材料。

(2)合成过程为:反应开始时发生 $Ti+C \longrightarrow TiC, \Delta G = -167.72 \text{ kJ/mol}$ 。2 h 时发生 $5TiC+8Si \longrightarrow Ti_5Si_3+5SiC, \Delta G = -62.12 \text{ kJ/mol}$,当 6 h 时发生 $3SiC+8Ti \longrightarrow Ti_5Si_3+3TiC, \Delta G = -697.8 \text{ kJ/mol}$ 。显微结构表明:TiC/Ti₅Si₃复合材料的合成是从 Ti 和 C 生成 TiC,同时伴随 Si 熔融开始,该材料以 TiC-Si-Ti₅Si₃形式相结合,其中 Si 为黏结剂。

参考文献

- [1] 金松哲,梁宝岩,孙世成. 机械合金化+烧结制备 TiC/Ti₃SiC₂复合材料[J]. 材料热处理,2007,36(4):30-34
- [2] 周晓龙,曹建春. Si 对热压法制备 Ti₃SiC₂/SiC 复合材料的影响[J]. 昆明理工大学学报,2005,30(3):20-27
- [3] 王红洁,金志浩,宫本钦生. Al₂O₃对 Ti₃SiC₂/Al₂O₃复合材料性能及显微结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2004(1)
- [4] 李世波,成来飞,王东,等. 层状 Ti₃SiC₂陶瓷的组织结构及力学性能[J]. 复合材料学报,2002(6)
- [5] Shi Duanwen,Zhou Yanchun. First-principle calculation of the properties of Ti₃SiC₂ [J]. Journal of Materials Science & Technology,2002(02)
- [6] Sun Zhimei, Yanchun Z. Tribological behavior of Ti₃SiC₂ based material[J]. Journal of Materials Science & Technology,2002(2)
- [7] 李建林,江东亮,谭寿洪. 原位合成 TiC/Ti₅Si₃ 纳米复合材料的显微结构的研究[J]. 无机材料学报,2000,15(2):336-340
- [8] Zhou Y C,Sun Z M. Temperature fluctuation/hot pressing synthesis of Ti₃SiC₂ [J]. J Mater. Sci. ,2000,35:4343
- [9] 陈艳林,梅炳初,朱教群. 用热压法制备 Ti₃SiC₂ 层状陶瓷的研究[J]. 陶瓷学报,2004,25(1):51-59
- [10] Du Y J,Rao K P,Chung J C Y. Phase transitions in reactive formation of Ti₅Si₃/TiAl in-situ composites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A,2001,3:763-771
- [11] Gan Guoyou,Chen Jingchao,Sun Jialin. Evaluation of Gibbs free energy of intermetallic compounds for Ti-Si-C ternary system[J]. Kunming University of Science and Technology,2002,27(2):1-4
- [12] Tang Ke,Wang Changan,Huang Yong. A study on the reaction mechanism and growth of Ti₃SiC₂ synthesized by hot-pressing[J]. Materials Science and Engineering,2002,328:206-212

(编辑 吴坚)