

摘 要

TiB₂ 陶瓷具有优良的物理化学性能和机械力学性能。它除了具有非常高的硬度和弹性模量外,还表现出了一系列良好的特性——导电性、高熔点、耐磨损、重量轻以及高化学稳定性,其应用前景十分广阔。但是 TiB₂ 材料较高的制作成本以及较差的烧结性为材料制备带来了困难,同时 TiB₂ 的常温脆性阻碍了它的实际应用。加入金属助烧剂是改善陶瓷材料脆性及烧结性能的一个主要方式。本文选择 Fe-Ni-Al 作为复合助烧剂,采用热压烧结方法制备了 TiB₂-Fe-Ni-Al 金属陶瓷,研究了金属含量、烧结温度、加压方式对材料力学性能的影响,分析了材料结构与性能之间的关系,并探讨了材料的烧结机理。

金属助烧剂的含量与组成对材料的烧结性能和结构有很大的影响。随着助烧剂含量的增加可以有效地降低材料的烧结温度,实现活化烧结。助烧剂组成对材料性能也有一定的影响。随着金属 Al 含量的增加,试样的相对密度、硬度及抗弯强度是先增加后降低。随着金属总含量的变化,金属总含量为 2vol% 时,可以得到抗弯强度为 711MPa,硬度为 92.9 的 TiB₂-Fe-Ni-Al 金属陶瓷。

烧结温度影响热压烧结过程。对于同一组成的原料(金属含量为 7vol%, 10 vol% 的粉料),当烧结温度升高时,试样的硬度及抗弯强度是先增加后减小,均在 1550℃ 时出现了峰值。实验得到的结果为:在烧结温度为 1550℃,保温时间为 60 分钟,金属总含量为 7vol% (其中,Fe:Ni:Al=3:1:3) 时,可以得到抗弯强度为 659MPa,硬度为 92.6 的 TiB₂-Fe-Ni-Al 金属陶瓷。

烧结压力是热压烧结过程中的一个重要参数,使用金属含量为 3vol% 的粉料,研究加压方式对材料性能的影响的实验结果表明:当采用阶梯加压 1 (在烧结温度前 5 分钟内将压力加到最大) 方式时,达到的试样性能较好——硬度 92.7,抗弯强度 689MPa。

对显微结构的研究表明： TiB_2 颗粒的大小比较均匀，在局部区域，有大颗粒的出现；金属助烧剂比较均匀的弥散在 TiB_2 基体中，且多分布在晶界处；金属 Al 被氧化，它的分布也比较均匀，沉积在 TiB_2 形成的多晶粒晶界上。Al 的氧化，使得原料中的 O、C 等杂质没有完全被金属 Al“清除”，部分 Fe、Ni 分别与 TiB_2 反应生成了脆性硼化物，体系润湿性下降；同时，在 TiB_2 晶粒三角晶界处存在着一些杂质沉积相，它主要包括 TiO_2 、 TiC ，可能影响了材料的性能。

对材料烧结机理的研究表明：烧结初期材料致密化主要贡献来自于颗粒的塑性变形；烧结中期以物质扩散为主；烧结后期对致密度影响不大，主要是晶粒形状和界面的调整。

关键词： 金属陶瓷，热压烧结，烧结机理，力学性能，显微结构

Abstract

TiB₂ ceramics have excellent physical-chemical properties and mechanical properties. Apart from its extremely high hardness and elastic modulus, TiB₂ exhibits high electrical conductivity; melting temperature and wear resistance, low specific weight and relatively good chemical stability. TiB₂ ceramics are very promising in modern industry. The main problems that limit the application of TiB₂ ceramics include: high price of TiB₂ raw materials, low sintering activity and the inherent brittleness. Adding of metal is an important way to improve the mechanical properties of ceramics. In this paper, liquid phase sintering of TiB₂ ceramics with the additions of Fe-Ni-Al as binder phases was attempted by hot pressing technology. The effects of metal content, sintering temperature and pressure modes on mechanical properties of TiB₂ materials were studied, the relationship between microstructure and mechanical properties was analyzed, and the sintering mechanism was also discussed.

The microstructure and mechanical properties of ceramics were significantly influenced by sintering aids content and composite. The sintering temperature decreased with the increasing of metal contents, which could improve the mechanical properties of ceramics. The mechanical properties of ceramics were also influenced by sintering aids composite. With the increasing of Al as sintering additive, the relative density, Rockwell hardness and bending strength of compacts increased to the maximum and then decreased. With the changes of metal contents, the material that has 2vol% Fe-Ni-Al showed excellent mechanical properties (Rockwell hardness: 92.9HRA, bending strength: 711MPa).

Sintering temperature influenced hot-pressing process. With certain Fe-Ni-Al content (7vol% and 10vol% metal content), Rockwell hardness and bending strength of compacts increased and then decreased with the sintering temperature. Peaks appeared at 1550°C. Experimental results showed that TiB₂ ceramics which had

7vol% Fe-Ni-Al (Fe: Ni: Al=3: 1: 3) by hot pressing at 1550°C and 30MPa for 60 min in Ar had high Rockwell hardness and bending strength (HRA: 92.6, bending strength: 659MPa).

Sintering pressure was an important parameter in hot-pressing process. Effect of pressing modes on mechanical properties of TiB₂ materials was studied. Experimental results showed that when ladder-pressing model (pressure became 30MPa in 5 min before temperature would be appointed sintering temperature) was selected, the material that had 3vol% Fe-Ni-Al showed good mechanical properties (Rockwell hardness: 92.7HRA, bending strength: 689MPa).

The study on microstructure showed that: As a whole, the particle size was as large as each other. However, some big sintered TiB₂ particles existed in some parts of the specimen. The metal liquid dispersed symmetrically in the sintered compact, which on grain-boundary. Al element had been oxidized, which distributed in boundary. The reactions of Fe and Ni with TiB₂ are not controlled because of Al oxidation and form of metallic boride of the M₂B type, which were even more brittle than titanium diboride and had a bad like wetting property. Furthermore, some impurity phases distribute in trigonal grain-boundary, they involved mostly TiO₂, TiC, which possibly influence the mechanical properties of TiB₂ ceramics.

Study on the sintering mechanism showed that: in initial stage of sintering, the main mechanism of densification was the re-arranging of material powder. In meta- and late-stage of sintering, the mechanism of densification was the diffusion through grain boundary. The effect of late-stage of sintering on the densification was inconspicuous, which is mainly the adjustment of grain shape and boundary.

Keywords: Cermet, Hot-press sintering, Sintering mechanism, Mechanical property, Microstructure

此页若属实，请申请人及导师签名。

独创性声明

本人声明，所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名：陈华 日期 2005.5

关于论文使用授权的说明

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生签名：陈华 导师签名：陈华 日期 2005.5

注：请将此声明装订在论文的目录前。

第一章 绪论

1.1 硼化物陶瓷的性能及应用前景

硼化物陶瓷是一类具有特殊物理性能与化学性能的陶瓷，它是重要的高熔点耐火材料之一。由于它具有很高的熔点和很好的抗腐蚀性，在四十年代后期国外因军事工业的需要而加以重点研究。后来的研究表明，硼化物还具有许多非同寻常的物理化学性质，使得人们对硼化物的研究兴趣与日俱增，应用的范围也越来越广。对硼化物的研究，在国外，特别是原苏联开展了大量系统的工作，取得了大量硼化物结构及相图理论方面的数据，但是由于保密的原因尚难公开发表，而日本在硼化物的应用开发方面走在前列。我国在这方面的研究尚处于起步阶段。

硼化物属间隙相化合物，B 原子尺寸较大，并且 B 与 B 可以形成多种复杂的共价键，硼与许多金属原子形成硼化物，共价键种类一般包括 B-B 键，离域大 π 键和 B-M 离子键。这种结构特点决定了其具有下列性能：高熔点、高硬度、良好的电性能，高的抗腐蚀性，可以广泛地应用在耐高温件、耐磨件、耐腐蚀件以及其它有特殊要求的零件上，如刀具材料、阴极材料和核工业材料等^[1-6]。

在硼化物陶瓷材料中，TiB₂ 是其中研究较为深入的体系之一。TiB₂ 是具有六方晶系 C₃₂ 型结构的准金属化合物，其完整晶体的结构参数为 $d=3.028$ ， $c=3.228$ (图 1-1 是 TiB₂ 晶体结构示意图)。晶体结构中的硼原子面和钛原子面交替出现构成二维网状结构，其中 B-外层有四个电子，每个 B-与另外三个 B-以共价键相结合，多余的一个电子形成大 π 键。这种类似于石墨的硼原子层状结构和 Ti 外层电子构造决定了 TiB₂ 具有良好的导电性和金属光泽，而硼原子面和钛原子面之间的 Ti-B 离子键决定了这种材料的高硬度和脆性的特点^[7,8]。

由于二硼化钛自身结构的特点使其具有许多优良性能，故其用途十分广阔。在结构材料方面，可用于金属挤压模，喷沙嘴，密封元件，金属切削工具等。同时可作为各种复合材料的添加剂，例如，采用 TiB₂ 颗粒强化的 Al 合金广泛应用于航空，汽车等行业的结构部件，与传统的 Al 合金相比，这种材料的刚性和强度都有大幅度的提高^[9-11]。在功能材料方面，TiB₂ 是一种典型的半导体材料，

可以作为新的发热体使用，比传统的 SiC 和 MoSi₂ 发热体具有更佳的效果，且使用温度可达 1800℃ 以上，并适用于还原气氛。TiB₂ 的半导体性也可以用于制造 PTC 材料。采用有机材料作为基体，掺入 50%~70% 的 TiB₂ 粉末，可以制成柔性 PTC 材料。

TiB₂ 可做成铝电解槽阴极涂层。美国 Kaiser 公司研究结果表明，与普通电解槽相比，TiB₂ 阴极电解槽生产率提高 20%~30%，电耗降低 15%~25%，阴极电流分布均匀，电解槽使用寿命延长 3~5 年。

TiB₂ 对弹丸撞击产生的能量有良好的吸收性，并且硬度很高，因而常用作坦克等器械的装甲材料。TiB₂ 材料也是在塑料薄膜上制作真空镀铝的蒸发皿材料的组成部分^[12]。尽管 TiB₂ 陶瓷具有优良的综合性能，但是 TiB₂ 材料的昂贵的制作成本以及较差的烧结性能为材料制备带来了极大的困难，同时，TiB₂ 常温脆性和较低的强度阻碍了这类材料的实际应用。因此降低原料成本，改善烧结性能和提高力学性能成为人们关注的问题。

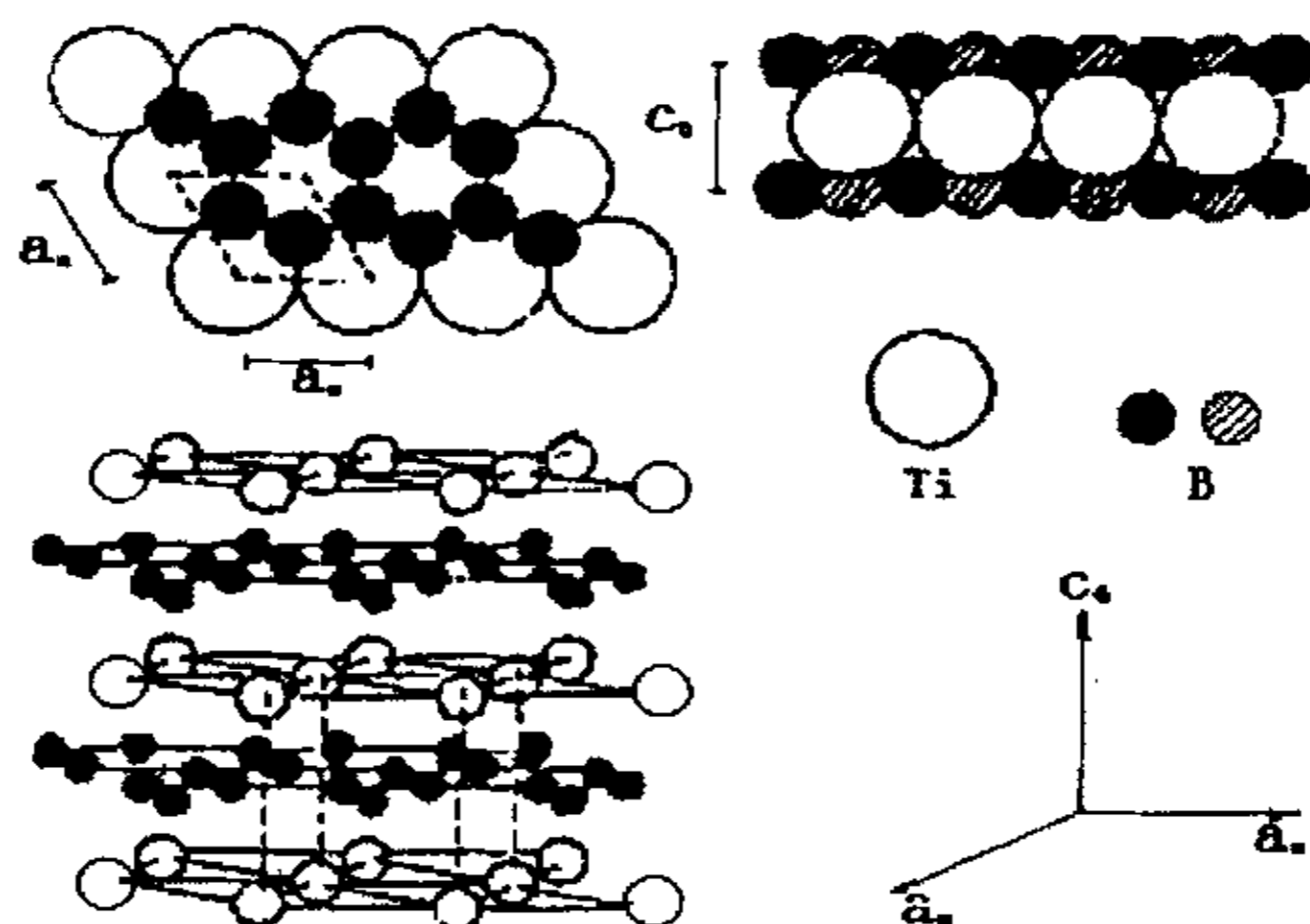


图 1-1 TiB₂ 的晶体结构示意图
Fig. 1-1 Crystal structure of TiB₂

1.2 TiB₂-金属复合材料的研究进展

单相 TiB₂ 材料尽管有高的硬度、良好的电性能，但其脆性及低的烧结性能是这种材料的弱点。材料设计的观点认为，通过掺加陶瓷第二相，制备 TiB₂ 基

复合材料,可以在保持材料硬度及耐高温特性的前提下有效地提高材料的强度和韧性。

近年来,为了改善 TiB_2 陶瓷材料脆性及烧结性能,对硼化钛基陶瓷材料材质的研究很活跃,研究方法也多种多样,基本思路为:①在 TiB_2 中加入第二硬质相;②采用金属或合金作为助烧相。

1.2.1 TiB_2 基金属陶瓷

1.2.1.1 TiB_2/M (单一金属) 金属陶瓷

改善陶瓷材料脆性及烧结性能的一个主要方式是加入金属粘结相。金属与陶瓷各有优缺点,一般来说金属及其合金的热稳定性好,延展性好,但在高温下易氧化和蠕变。陶瓷则脆性大,热稳定性差,但耐火度高、耐腐蚀性强。如果将金属与陶瓷复合在一起,将陶瓷和金属各自的长处发挥出来,同时又将各自的短处“隐藏”起来,从而获得一种性能优异的新材料。长期以来,研究人员在硼化钛基陶瓷助烧剂方面进行了大量的研究工作。最初是进行 TiB_2/M (单一金属) 的研究。

(1) TiB_2-Cr 体系

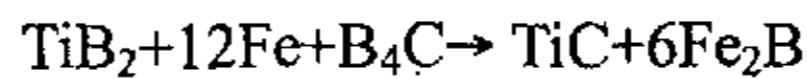
据文献报道,研究最早的 TiB_2 -金属陶瓷材料是 TiB_2-Cr 。1952年 Nelson^[13] 在 $1927^\circ C$ 氢气环境下无压烧结 TiB_2-30Cr 0.5h 得到多孔 TiB_2-Cr 复合材料;极高的烧结温度($>1900^\circ C$)使绝大多数金属都会很快地气化而留下孔隙,形成多孔结构;这种材料在 $1039^\circ C$ 空气中增重速率为 $0.4mg/(cm^2 \cdot h)$,具有良好的抗氧化性。Tangemans^[14]等在 $1650^\circ C$ 氩气中烧结 TiB_2-Cr 系统,获得了致密的 TiB_2-Cr 复合材料;但材料表现出极大的脆性。

(2) TiB_2-Fe 体系

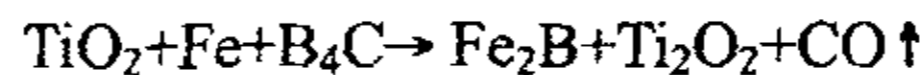
作为 TiB_2 的粘结剂应能湿润、部分溶解并析出难溶物,同时它还应能抑制较脆而软的二元和三元硼化物的生成,因为这些硼化物会消耗相当一部分延性粘结剂。研究发现 Fe 能满足上述要求,因为它与 TiB_2 具有良好的相容性,其相互固溶度很低。在 TiB_2-Fe 体系中当 TiB_2 为 6.3mol%时可生成低熔点的共晶体,其熔点约为 $1340^\circ C$,因而 Fe 可选作 TiB_2 的粘结剂。但 Fe 对 TiB_2 的润湿性较差,因而制得 TiB_2 材料强度较低^[1]。

Yuriditsky^[15]等在氩气环境 $1700\sim 2000^\circ C$ 下获得完全致密的 TiB_2-Fe 金属陶

瓷复合材料，并且材料硬度随着 Fe 含量增加而降低，但强度增加；铁在烧结过程中的挥发因为有氩气氛的存在而被限制，这说明氩气氛烧结有助于 TiB₂-Fe 材料致密化。同时也认为在制备 TiB₂ 时 TiO₂、C 和 B₂O₃ 或 B₄C 间的碳热反应会生成微量 C，它使 TiB₂-Fe 复合材料不稳定，因为可能发生下述反应：



L.S.Sigl^[16]等从热力学计算和实验证明上述反应的存在同时认为 TiB₂-Fe 体系烧结与 WC-Co 相类似，但其致密化过程要缓慢得多，烧结温度和成分的选择却要比 WC-Co 严格得多，因此必须严格控制工艺条件。并且发现致密 TiB₂-Fe 与工业 WC-Co 硬质合金相比具有更高的硬度和良好的断裂韧性。Th. Jungjing^[17]等以微细的 TiB₂(2μm)为原料，采用无压烧结方法得到了完全致密的材料。这种细粉不仅可以在较低温度下进行烧结，而且还可制备出较细晶粒的金属陶瓷，同时可降低助烧相的含量。并且认为 Fe₂B 的形成不能解释为 Fe 和 TiB₂ 与 B₄C 或 C 反应生成 Fe₂B 和 TiC 的结果，X 射线衍射和 C/O 分析结果支持下面的反应式：



因此对于烧结过程中出现的 Fe₂B 的形成原因有待于进一步的研究。尽管 Fe₂B 对于 TiB₂-Fe 系陶瓷材料的致密化有重要贡献，但因同时消耗 Fe 基损坏了材料的韧性。为了改善机械性能必须阻止 Fe₂B 的形成，但到目前为止对这方面的研究成果还不能令人满意。由于无压烧结或者气氛烧结过程中烧结温度过高引起晶粒异常长大，为进一步提高 TiB₂-金属陶瓷复合材料的机械性能，傅正义^[18,19]以 Ti、B 为原料掺加金属 Fe，采用自蔓延高温合成快速压制工艺 (SHS/QP) 研制了相对密实度大于 98.5%，硬度均匀 (92~93HRA)、抗拉强度为 1200MPa 的 TiB₂-Fe 复合材料，并且制备过程简单快速节约能源。

(3) TiB₂-Ni 体系

Darren A. Hoke^[20]等系统地研究了一组熔点由低到高的金属与硼化钛的润湿性，发现硼化钛与大多数金属的润湿性都不好，致密效果最好的是熔点较低的金属 Ni 和 Cr。P. Angelini^[21]等利用真空热压烧结技术获得了不同粒径 TiB₂-20Ni 材料，并且发现当 Ni 含量过大时会出现力学性能劣化现象，认为是由于脆性金属 Ni₃B 形成连续结构造成的。通过细化复合材料中 TiB₂ 的晶粒尺寸，可以使材料的机械性能大幅提高，当 TiB₂ 晶粒尺寸为 5μm 左右时 TiB₂-20Ni

材料的机械强度可达 800MPa, 硬度为 92~93HRA。Weon-Ju Kim^[22]等认为采用单一的气氛不利于材料的致密化, 其主要原因是在真空条件下烧结, 液相会大量气化和蒸发, 而在气氛中烧结又有部分气体被包裹。采用二步烧结法是获得高致密 TiB₂-金属复合材料可行的方法。对 TiB₂-Ni 的二步烧结研究表明: 在 1600℃真空条件下烧结 1 小时后通入氩气在 1700℃条件下再烧结 1 小时, 可以获得 99%以上的相对密度, 但这种材料的机械性能没有报道。王皓^[23]等也采用热压烧结工艺在 30MPa 压力、氩气的保护气氛下 1400~1600℃烧结 1 个小时制备了 95%TiB₂-5%Ni 金属陶瓷。随烧结温度的升高材料的密实度、洛氏硬度升高而电阻率下降, 材料的弯曲强度在烧结温度为 1500℃时出现最高峰值, 这主要是由于材料的孔隙率降低与晶粒尺寸共同作用的结果。贾英全^[24]等采用正交试验和方差分析的方法研究了热压烧结温度、压力、时间对 TiB₂-Ni 材料性能的影响。结果表明: 随着热压烧结温度、压力和时间的增加, Ni 含量为 20%的 TiB₂-Ni 金属陶瓷的抗弯强度、密度和硬度均有不同程度的增加, 但烧结温度和压力的影响较大, 保温时间的影响较小; 最佳的热压烧结工艺为: 压力 40MPa, 温度 1450℃, 时间 10min。

(4) TiB₂-Al 等体系

据润湿性数据^[25]看, 在 1000℃左右与硼化钛润湿性较好的金属还有 Al、Mo、Mn、Co 等。傅正义^[26]等在研究 SHS 工艺制备 TiB₂-Al 复合材料时发现, 随着 Al 含量的增加, TiB₂ 晶粒尺寸显著减小, 通过适当控制可获得纳米 TiB₂ 增强 Al 基复合材料。

此外, 刘利^[27]等人对自蔓延冲击压实技术(SHS/SC)技术进行了的探索研究, 设计了结构简单、成本低、完整回收并重复使用的自蔓延冲击压实装置。实验得到了 TiB₂-Cu 致密材料。

1.2.1.2 TiB₂/M (合金) 金属陶瓷

从有关的报道数据来看, TiB₂ 与大多数单一金属材料的润湿性并不是最佳的, 将几种金属组合在一起, 形成合金或混合的烧结助剂, 有望达到更好的效果, 从而使陶瓷材料性能不断提高, 应用领域逐步扩大。采用金属和/或合金助烧剂主要有以下几种:

(1) TiB₂+金属助烧剂 (Me1) +其他金属 (Me2), 主要以 Fe 为助烧剂, TiB₂+Fe (Ni, Co) + (Me), 例如 TiB₂+Fe+Mo+ (Me), TiB₂+Fe+Ni+ (Me),

TiB₂+Fe+Cr+(Me)等。一般在 1450-1700℃ 区间内采用气体保护下的常压烧结, 由于加入了较多的金属, 材料的抗弯强度可以达到很高的水平, 达到 2000MPa 以上, 但硬度和高温性能受到影响, 尤其是高温性能较差。Th.jungling^[17]等人研究了 TiB₂-20vol%Fe+Ni+Cr 和 TiB₂-(5-20) vol% (Fe+Ni+Cr)-Ti, 得出结论: 前者由于反应而在助烧相中含有 Fe₂B 因而致密化行为极好, 可以通过无压烧结接近完全致密 (99.1%TD), 抗弯强度可达 790MPa, 硬度达到 H_{V10}2260, K_{IC} 可达到 11.9MPam^{1/2}; 后者由于加入了 Ti, 可以完全阻止 Fe₂B 的生成, 但是由于可能导致 TiC 的形成阻碍或延缓了晶粒上氧化层的还原, 通过无压烧结只能得到大约 95% 的理论密度, 需采用热等静压法才能达到完全致密, 抗弯强度可达 1010MPa, 硬度达到 H_{V10}2040, K_{IC} 可达到 14.0 MPam^{1/2}。B.Yuridisky^[15]等人研究了 TiB₂-FeMo 体系, 结果表明: TiB₂-FeMo 的颗粒更规则, 金属层更薄, 主相为 TiB₂ 和熔入了 Mo 的 Fe, 其余为 α-Fe, Fe₂B, Fe₂Mo, 包覆 TiB₂ 颗粒可能是 Mo₂FeB₂ 的物相, 以及痕量的 β-MoB。观察断裂表面发现, 800℃ 以下为穿晶断裂, 800℃ 以上由于金属相强度降低而改变为沿晶断裂。

(2) TiB₂+金属间化合物+金属 (Me), 即 TiB₂+Me₁×Me_{2y}+Me₃, 如 TiB₂+Ti₃Al (Ni₃Al, NiAl, FeAl) +Fe (Fe-Ni、Fe-Mo、Fe-Ni-Cr)。Fe-Ni, Fe-Mo, Fe-Ni-Cr 等多种体系的助烧剂, 存在 TiB₂ 陶瓷基体与助烧相的结构不一致的特点, 材料的高温性能较差。人们认为采用六方晶格的助烧相可以消除这种不一致。金属间化合物 Ti₃Al, Ni₃Al, NiAl, FeAl 等, 尤其是 Ti₃Al 由于具有与陶瓷基体一致的晶格结构和相近的晶格参数, 均为密排六方晶格, 对于建立边界上坚固的连接极为重要, 有望改善材料的高温蠕变性能^[28]。王为民^[29,30]等人用燃烧合成热压技术(CS/HP)方法得到了 99%理论密度的 TiB₂-NiAl 复合材料并研究了工艺过程和产物结构。关于金属间化合物的应用与研究也越来越多。目前, 硼化钛基陶瓷有关这方面的研究报道还很少。

1.2.2 TiB₂ 基金属陶瓷的制备技术

对大多数陶瓷材料而言, 其传统的制备过程一般包括: 原料粉末的制备, 粗坯成型, 烧结以及成品加工几个步骤。这是金属材料的制备工艺(粉末冶金)的延伸。这样的工艺流程在制备现代高新技术材料时表现出了很多局限性, 如: 工艺流程复杂, 过程难以控制, 耗时耗能, 材料的成本较高等。

为了克服传统粉末冶金工艺存在的缺陷, 材料工作者进行了大量的工作,

相继提出了活性烧结、反应烧结和其它一些特殊的制备工艺。

所谓活性烧结是指对烧结原料进行一系列的物化处理,使烧结原料处于一种较高的能量状态,使一些烧结温度高的陶瓷材料也可以用通常的工艺进行制备。这些预处理工艺主要包括:粉末细化,添加烧结助剂等。烧结原料的细化对材料的烧结性能有非常大的影响。对纳米材料的研究表明,由于材料的比表面积增大,因而具有了较大的表面活性,大大地提高了陶瓷烧结的动力—表面能,使陶瓷的烧结温度降低,速度加快,烧结时间缩短。如对 ZrO_2 纳米粉的烧结研究表明^[31]:在 $1200\sim 1300^\circ C$ 相对密度即可达 $95\sim 98\%$,比常规的烧结温度降低了大约 $400^\circ C$,材料的性能也有较大的提高。

烧结助剂的添加也是改进一些难以烧结陶瓷材料的烧结性能的一个重要手段。在陶瓷材料中加入烧结助剂可以使其在较低的烧结温度系实现完全致密化。而且烧结助剂对基体材料的某些性能有改善作用,因而这种方法引起了很多材料工作者的注意。烧结助剂依体系的要求有不同的选择。上海硅酸盐研究所在 Si_3N_4 中加入 $LiF-MgO-SiO_2$,在 $1300^\circ C$ 下的到了完全致密的 Si_3N_4 陶瓷^[32]。在陶瓷中加入金属也可以实现在通常烧结温度烧结某些难以烧结的陶瓷材料,如 WC/Co 等。

反应烧结也称原位合成与加工技术,是近年来制备先进陶瓷复合材料的一种主要研究方法和制备手段。

原位合成技术由于在制备高性能复合材料方面的优势受到越来越多的重视。如果将原位合成技术与致密化技术结合起来,可以使材料的合成和致密化过程一步完成,是很有前途的方法。其原理是将原料按合适的配比混合后,使之发生反应,再施加致密化工艺得到所需的材料或构件。由于所需的成分是在生产中原位合成的,避免了外界的污染,而且工艺简单、省时省能,是制备“可设计材料”的一种有效的技术。目前研究得较多的 TiB_2 系复合材料的原位合成与制备技术有自蔓延快速加压技术 (Self-propagating High-temperature Synthesis/Quick Pressing, SHS/QP)、燃烧合成热压技术 (Combustion Synthesis/Hot Pressing, CS/HP)、自蔓延冲击压实技术 (Self-propagating High-temperature Synthesis/Dynamic Consolidation, SHS/DC)、机械合金化结合烧结技术、自蔓延高速锻造技术 (Self-propagating High-temperature Synthesis/High-velocity Forging, SHS/HVF)、燃烧合成热等静压技术 (Combustion Synthesis/Hot Isostatic Pressing, CS/HIP)、XD(exothermic dispersion) 技术等等。下面对这些技术作简

单介绍。

自蔓延快速加压技术(SHS/QP),是在自蔓延反应完成后,样品仍处于“红热软化”状态时,对其施加轴向压力,通过晶粒重排和金属液相的毛细流动获得致密材料。特点是耗时短(整个过程几分钟完成),耗能少,产品尺寸可较大,有利于实现工业化。傅正义^[18,19]等人以 Ti、B 为原料掺加金属相铁,采用自蔓延高温合成结合快速压制工艺(SHS/QP)研制了 TiB₂-Fe 复合材料,结果表明这种工艺可以获得硬度均匀(92~93HRA),强度高的 TiB₂ 复合材料,并且制备过程简单快捷。

傅正义^[26]等人在研究 SHS 工艺制备 TiB₂-Al 复合材料时发现,随着 Al 含量的增加, TiB₂ 晶粒尺寸显著减小,通过适当控制,可获得纳米 TiB₂ 增强 Al 基复合材料。

燃烧合成热压技术(CS/HP),也称为反应热压技术(Reaction Hot Pressing, RHP),是使原料发生热爆反应的同时,采用热压的方法使之实现致密化的技术。该方法可实现弱放热体系的制备,过程较易控制,但对设备要求较高。王为民^[29,30]等人用此方法得到了 99%理论密度的 TiB₂-NiAl 复合材料并研究了工艺过程和产物结构。

自蔓延冲击压实技术(SHS/SC),是将自蔓延高温合成和冲击波压实结合在一起,制备密实材料的技术。该方法将自蔓延反应的高温 and 冲击波产生的高压结合起来,有希望得到较理想的材料,且耗时短,产品尺寸可较大。Laszloj.Kecskes^[33]等人较早研究了 TiB₂ 的 SHS/SC 制备,得到了大于 98%理论密度的 TiB₂ 致密样品。刘利等人也进行了该技术的探索研究,设计了结构简单、成本低、完整回收并重复使用的自蔓延冲击压实装置。实验得到了 TiB₂-Cu 致密材料。

机械合金化技术(Mechanical Alloying, MA)是将混合粉末进行高能球磨,使颗粒发生反复的变形、断裂、焊合,粒子不断细化,产生晶格畸变及缺陷,最后原始颗粒的特性逐步消失,形成均匀的亚稳结构。TIAN YI CHENG^[34]等人用此方法得到 TiB₂-NiAl,然后进行低温烧结,获得性能更好的复合材料。

自蔓延高速锻造技术(SHS/HVF)是在反应物发生自蔓延反应后,立即采用高速锻锤锻打样品,使之实现致密化的技术。该技术耗时短、实验简单、容易操作,但微裂纹问题尚待解决。Darren A.Hoke^[35]等人采用此技术得到了 96%理论密度以上的 TiB₂-SiC 致密材料。

此外，还有燃烧合成热等静压技术^[36]、XD 技术^[37]、熔体浸渍技术等等。

原位合成方法还派生出了其它的一些制备方法，如化学气相沉积，等离子体烧结。所有这些工艺需要解决的问题均在于如何在简化工艺的同时使材料性能提高，从而促进材料的广泛应用。

1.3 研究的目的是与内容

1.3.1 研究目的与意义

在 TiB_2 陶瓷材料中加入金属相作为粘结剂，可能引入的主要问题是：

- 一、界面脆性相的产生，生成较软而脆的二元和三元硼化物；
- 二、金属相的润湿性不够好，从而在较低的温度下（一般在金属相熔点附近），由于毛细聚集作用，金属相团聚在一起，以至不能达到促进密实化的目的，材料的性能无法得到提高。

综上所述，本课题的研究目的和意义就在于，通过对工艺的研究，如改变金属相的含量、烧结工艺、原料粉末等，以及对界面反应的研究和界面结果的分析，从而得到稳定的高性能的陶瓷材料。

1.3.2 研究内容

(1) 确定研究的体系。通过加入过渡族金属，如 Fe、Ni、Co 和 Cr，作为粘结相，改善 TiB_2 的弱点。

(2) 通过热压烧结，研究不同金属助烧剂含量、烧结温度、压力等参数，对陶瓷—金属材料性能的影响。由于在真空烧结过程中，粘结金属容易从液相中蒸发出来，使烧结试样的重量损失和空隙度都增加，从而导致材料性能的下降。而采用热压烧结不存在上述问题，因此，拟采用热压烧结的方法进行工艺研究。热压工艺流程为：混料→称重→装模→热压烧结→冷却→卸模→性能测试。

(3) 烧结试样的性能，显微结构测定与解析。

第二章 实验方案及方法

2.1 实验方案

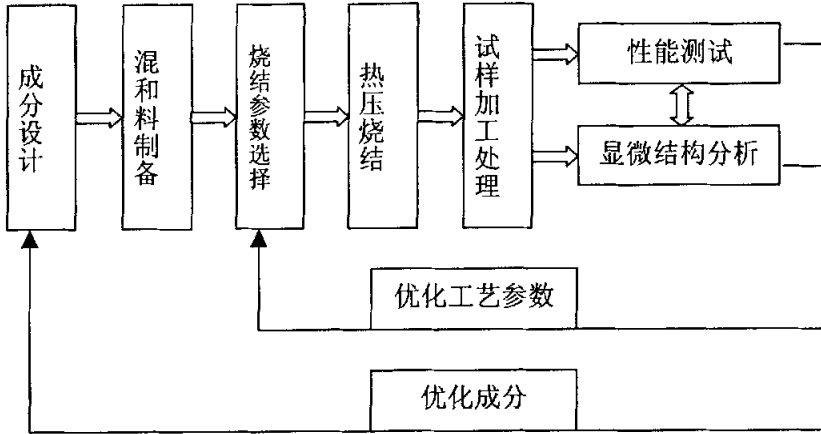
2.1.1 TiB₂基金属陶瓷材料体系的选择

TiB₂ 高的硬度、高的弹性模量、优良的耐磨性等优点使其成为制备金属陶瓷材料的最佳增强剂候选材料。近年来,人们对 TiB₂ 陶瓷进行了大量的研究,尤其是在助烧剂方面。为了改善材料的烧结性能和力学性能,要选择润湿性良好的金属作为助烧剂,从而达到改善材料烧结性能和控制优化材料显微结构的目的,有必要注意以下几个主要原则^[38]: (1)金属对陶瓷相的润湿性要好。金属与陶瓷颗粒间的润湿能力是衡量金属陶瓷组织结构与性能优劣的主要条件之一,润湿力愈强,则金属形成连续相的可能性愈大,金属陶瓷的性能愈好。(2)金属相与陶瓷相应无剧烈的化学反应。金属陶瓷制备时如果界面反应剧烈,形成化合物,就无法利用金属相改善陶瓷抵抗机械冲击和热震动的性能。(3)金属相与陶瓷相的膨胀系数相差不可过大。金属陶瓷中的金属相和陶瓷相的膨胀系数相差较大时,会造成较大的内应力,降低金属陶瓷的热稳定性。

以金属作为烧结助剂和助烧剂,能够改善陶瓷材料的烧结及陶瓷相的脆性。金属 Fe、Co、Ni 因对 TiB₂ 陶瓷具有良好的润湿性而成为首选^[39]。但是从有关的报道数据来看, TiB₂ 与大多数单一金属材料的润湿性并不是最佳的,将几种金属组合在一起,形成合金或混合的烧结助剂,有望达到更好的效果。因而设计一个合适的金属体系,从而达到较好的润湿效果是非常重要的。对 TiB₂-Fe-Ni 金属陶瓷的研究已经做了很多工作,尤其是 Fe、Ni 重量比约为 70:30 的复合型助烧剂,这一比例的助烧剂表现出和 TiB₂ 良好的润湿性以及非常低的热膨胀系数^[40]。在 TiB₂-Fe-Ni 系中,可采用富铁型助烧剂,也可使用富镍型助烧剂。而且可在其中加入钛或铝来“净化”粉末,以防止在烧结过程中生成再生硼化物。现已查明,在 Fe-N-Al 系中的富铁区内,成分大约为 70%Fe+30%Ni 的助烧剂,因为它所形成的介稳奥氏体会发生应力诱发“马氏体”相变,从而可大大提高材料的断裂韧性^[41]。同时,氧含量直接影响烧结体中 TiB₂ 晶粒大小,并且限制了材料获得高的致密度^[42]。Al 的加入能起到清除 TiB₂ 粉末中 C、N、O 等杂质的作用^[43]。

本文采用 Fe-Ni-Al 复合金属陶瓷助烧剂, 研究了金属助烧剂体系对材料致密化过程和显微结构的影响。

2.1.2 TiB₂ 金属陶瓷材料的研究技术路线



2.2 实验方法

2.2.1 原料的准备

实验用 TiB₂ 原料采用自蔓延还原法制备, 其颗粒形貌和粒径分布如图 2-1 所示。

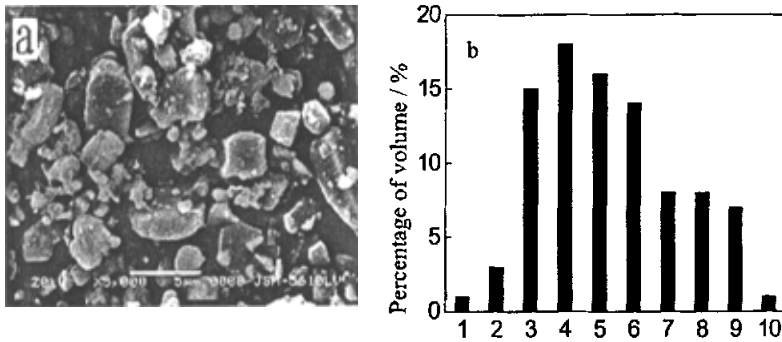


图 2-1 TiB₂ 粉末的典型形貌(SEM)和粒度分布

Fig.2-1 SEM of (a) TiB₂ powder and (b) distribution of particle size (μm)

TiB₂粉氧含量≤1%，氮含量0.1%，镁含量≤0.15%，化学分析结果如表2-1所示。

Fe、Ni、Al金属粉末均为化学纯原料，其性能组成如表2-2所示。

表2-1 SHS合成TiB₂的化学分析结果

Table1 Chemical analysis result of TiB₂ synthesized by SHS

成分	TiB ₂	O	N	Mg
百分含量	98.87	0.94	0.077	0.113

表2-2 金属粉末情况

Table2 Characteristic of metal powder

组分	纯度(%)	密度(g/cm ³)	平均粒径(μm)	最大粒径(μm)
Fe	>99.8	7.890	50.80	100.01
Ni	>99.5	8.902	18.18	30.55
Al	>99.5	2.699	3.36	8.17

2.2.2 混料

实验采用机械混料的方法。实验研究发现，混料是否均匀对样品的性能有很大的影响，且直接影响材料结构的均匀性。采用自蔓延高温还原合成工艺制备的TiB₂粉未经后续处理后有较强的团聚现象，为了消除团聚的影响并简化混料的工艺，在本实验中，将原料按照一定的比例配好以后，采用球磨的办法使得混料和细化原料的过程一步完成。

- (1) 将金属粉末、TiB₂粉按重量百分比称料、混合；
- (2) 将混合粉末和称好的不锈钢球（球：料=3：1wt）倒入球磨罐中，以汽油作为混料介质，在球磨机上混6h；

- (3) 取出混好的粉料，放入真空干燥箱干燥。干燥好的粉料过100目筛，待用。

图2-3为TiB₂-Fe-Ni-Al陶瓷的混合料(a)含2vol%金属助烧剂和(b)含7vol%金属助烧剂的颗粒形貌图，从图中可以看出原料混合得比较均匀，没有团聚现

象。由于采用了强制混合的方法，粉末的颗粒粒径有所减少。

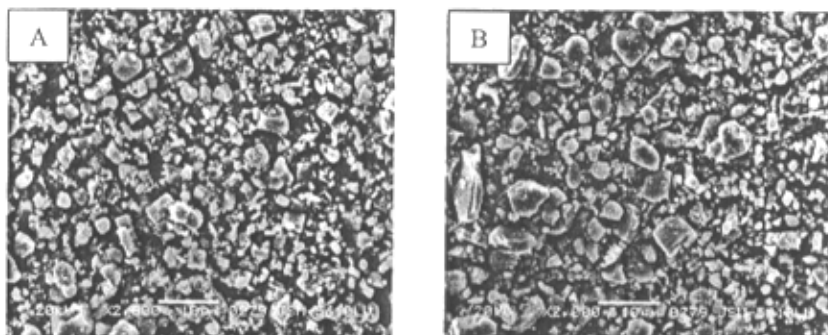


图 2-3 混合料颗粒形貌(A)含 2vol%金属粘接剂和(B)含 7vol%金属粘接剂
Fig.2-3 Particle morphology of premixed powder
(A) metal content (2vol%) and (B) metal content (7vol%)

2.2.3 烧结

将混合均匀的粉料装入石墨模具中，预压 8Mpa，置于热压炉中进行热压烧结，其烧结温度为 1450℃~1600℃，保温时间为 60min，最大轴向压力为 30MPa，以 Ar 气为保护气氛。

2.2.4 制样

试样烧结后，将烧结体切割、磨削、抛光成标准的条形试样，进行相关的性能测试。

2.2.5 粉体粒度的测定

采用 SKC-2000 型光透过式粒度分布测定仪测定粉体的粒度。光透过式粒度分布测定仪根据斯托克斯定律利用光透过液体的浑浊度变化来检测液体中的粒子浓度，为了缩短所用的时间，测量时采用离心沉降。

2.2.6 形貌及成分分析

采用扫描电镜和能谱仪在 JSM-5610 型扫描进行照相和分析，加速电压为

20KV。

采用 Philips 公司生产的 JEM-2010 型透射仪观察材料的微观结构。

整体采用面电子探针分析法 (Electron Probe Microanalysis, EPMA)。电子探针是在 Jeol 公司生产的 JXA8800R 型仪器上进行的。

2.2.7 物相分析

采用 D/MAX-RB X-ray 衍射仪(Rigaku, Japan)测定原料粉末及烧成试样的物相组成, 测试条件为: Cu 靶, 40KV 的加速电压, 30mA 的电流强度, 扫描速度为 5 deg/min。

2.2.8 物理力学性能测试

烧结试样的密度采用阿基米德法测量; 硬度采用 500MRD 型洛氏硬度仪测量; 抗弯强度采用美国 MTS 公司生产的 MTS 陶瓷实验系统上通过三点弯曲法测定, 试样尺寸为 3mm×4mm×36mm, 跨距为 30mm, 加载速率为 0.5mm/min。

第三章 TiB₂-Fe-Ni-Al 金属陶瓷的烧结机理

烧结动力学研究的主要目的是了解材料的致密化过程和晶体生长的基本规律，从而实现对材料结构的控制，改善材料的性能。在过去的岁月里，许多学者研究了各种类型的烧结动力学，诸如纯固相烧结、有液相参与的固态烧结及热压烧结等，并建立了不少在实验基础上的烧结动力学模型。本章主要研究金属助烧剂含量、烧结温度、加压方式对材料致密化过程的影响，并试图通过已有的热压烧结理论来描述 TiB₂ 基复相陶瓷的热压烧结动力学过程，弄清各烧结阶段的致密化机理，并根据研究结果来优化烧结工艺。

3.1 有关热压烧结的基本理论

在烧结过程中物质的传递途径是多种多样的，相应的机理也各不相同。物质传递一般以表面张力作为动力，有时外加的压力和其它的物化因素也能起到推动这个进程的作用。通常物质致密化过程包含以下几种机理：

1 流动传质：指在表面张力或外加压力作用下粒子发生变形、断裂，产生塑性流动引起物质的流动和颗粒重排。这种流动传质是烧结初期致密化的主要因素。

2 扩散传质：它是指质点（或空位）借助于浓度梯度推动界面迁移的过程。扩散过程可以通过物体的表面（或界面）进行，也可以在内部进行，一般认为空位消失于颗粒表面或界面。不同的扩散途径对扩散系数的影响很大，一般晶界扩散比较容易进行。

3 气相传质：即蒸发冷凝机制。由于颗粒表面各处的曲率是不同的，由开尔文公式：

$$\ln P/P_0 = M_v / dRT * (1/r_1 + 1/r_2) \quad (3-1)$$

可知，表面各处蒸汽压的大小也各不相同，质点会从高能表面尖端蒸发，在低能颈部凝聚，这就是气相传质过程。这个过程并不能消除材料内部的孔隙，对致密化影响不大。

4 溶解—沉淀机制：是在液相参与的烧结中出现的。其传质机理与气相传

质类似，但对致密化有较大的影响。液相烧结的典型致密化过程如图 3-1 所示。

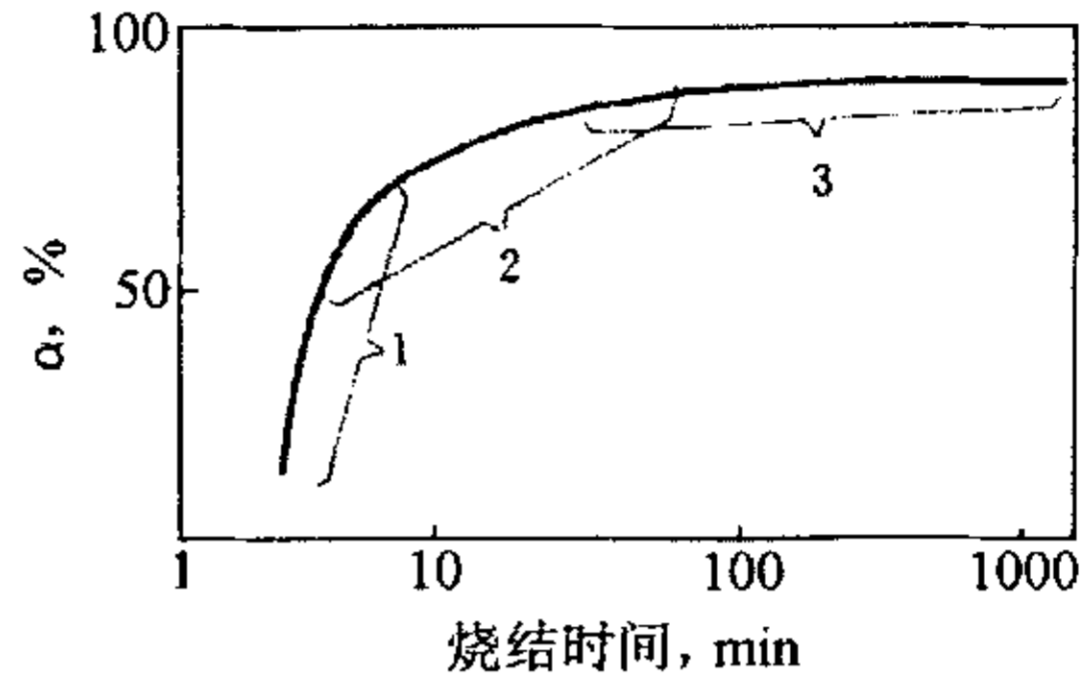
采用热压烧结方法制备的材料具有优良的显微结构和性能，已经引起广泛的重视，特别是对于难以采用常压烧结的材料，热压烧结具有更加优越的性能。但是由于热压过程的复杂性及其实验数据的离散和差异性，迄今为止，大多数研究仍停留在工艺条件与热压过程的关系，以及初步的唯像的热压动力学研究阶段，能够描述整个热压过程的定量理论尚没有建立。

有关热压烧结的动力学模型已有很多，其中包括粘塑性流动模型，扩散蠕变模型以及塑性流动模型。但这些模型却只能描述热压过程中某一阶段的动力学模型，指出在热压过程的各个阶段其致密化机理是各不相同的^[44]。

在热压初期，材料致密的主要机理是粒子重排，这种粒子重排包括颗粒材料界面上的滑移，粒子断裂重排以及由于塑性流动产生的颗粒重排。

在热压烧结的中后期，主要是通过材料的高温蠕变完成材料致密化，这种蠕变包括由晶格扩散控制的蠕变。在这一阶段材料的致密化速度大大下降，但对材料显微结构及物理化学性能的影响非常重要。

综合考虑热压过程初期、中期和后期的各种致密化机制，它们分别对总致密化过程的贡献可由图 3-2 来描述^[45]。在热压烧结的最初十几分钟，塑性流动和颗粒重排对致密化的贡献很大，这个阶段致密化速度在整个致密化过程中是最快的。随着烧结时间的增加，试样的变形空间受到了限制，外加的推力与材料进一步变形的阻力达到平衡。这时要进一步致密化就必须增大外加作用力或升高烧结温度。当材料进入烧结中后期时，扩散机制将起到主要的作用。图 3-2 也表明在热压烧结的各个阶段，致密化的机制并不是单一的，而是多种机制在共同起作用。



1—液相流动；2—溶解-淀析；3——固相烧结

图 3-1 液相烧结致密化过程

Figure 3-1 the densification of liquid sintering

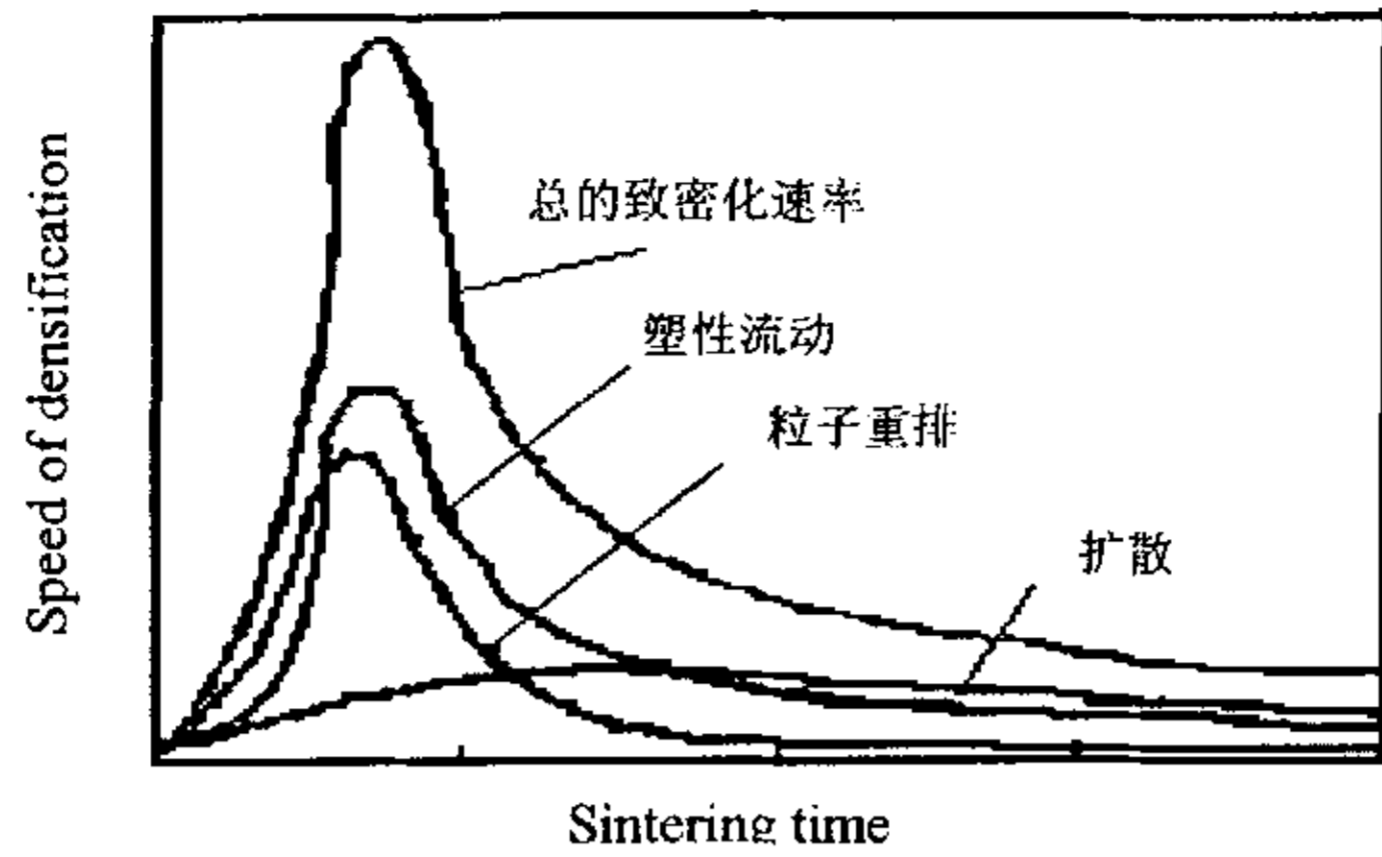


图 3-2 各种致密化机理对总致密化过程的贡献
 Figure 3-2 Influence of various mechanism of densification on the processing of densification

3.2 TiB₂-Fe-Ni-Al 陶瓷的烧结过程分析

有液相存在的热压烧结过程中，液相含量、性质对材料的致密化过程有很大的影响。在本节中，采用的金属助烧剂是 Fe-Ni-Al，通过改变金属含量和工艺制度，对上述规律进行了研究。

图 3-3 是热压过程中温度和压力随时间变化的曲线。

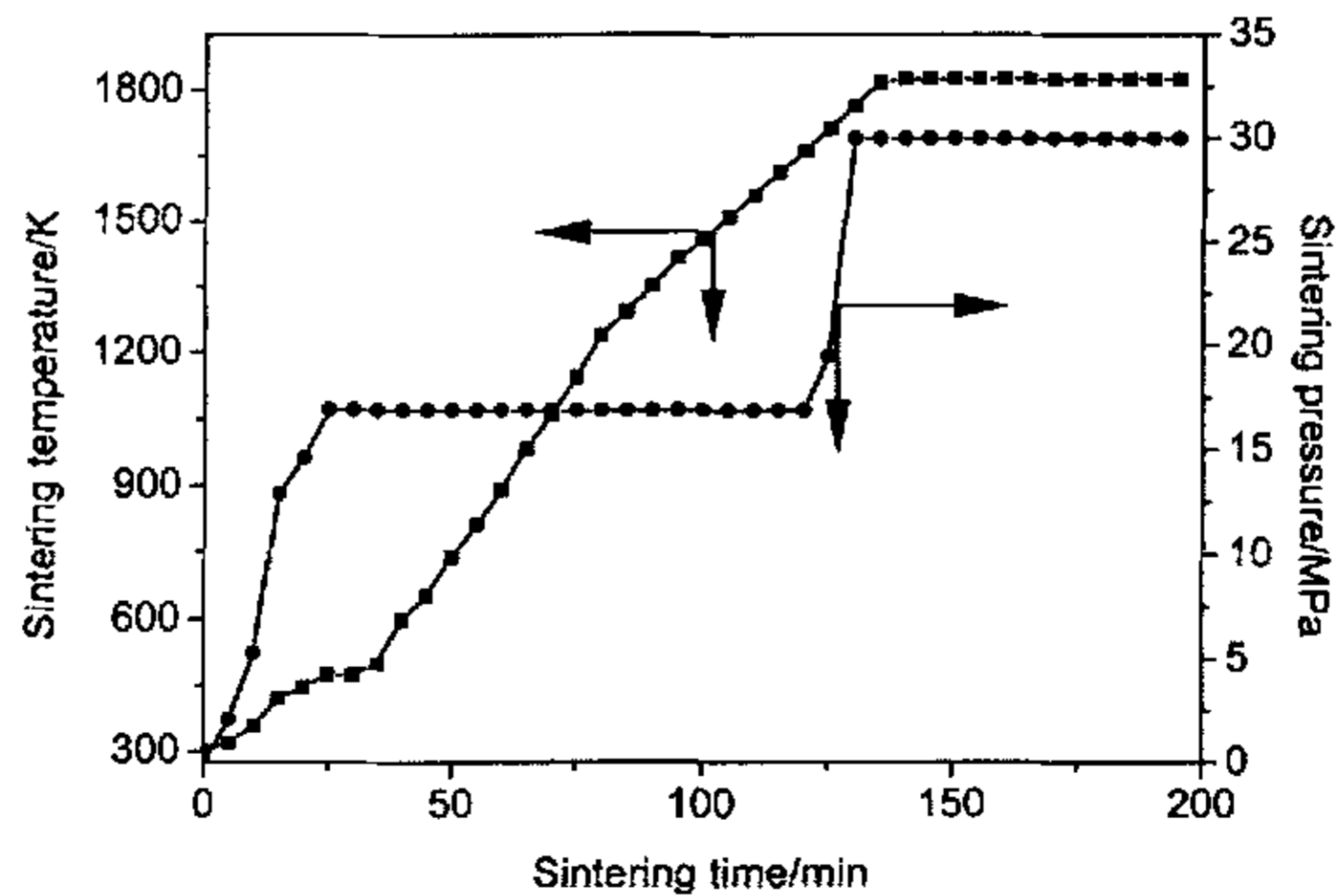


图 3-3 试样烧结过程中温度、压力随烧结时间的变化
 Fig.3-3 Typical hot-press control plot showing the temperature, the pressure as a function of sintering time

实验记录的位移数据所表示的位移(x)是两部分效果的总和：在升温过程中石墨模具、压头受热膨胀，其值为负；样品致密化引起的收缩，其值为正。将实验记录中的位移数据减去模具和压头受热膨胀引起的位移，得到烧结试样在烧结过程中的收缩~时间曲线。烧结收缩~时间曲线可以由下式换算而得到烧结体的相对密度~时间曲线：

$$\rho_{r,t} = (\rho_e \times \frac{L_e}{L_t} / \rho_t) \times 100\% \quad (3-2)$$

式中： ρ_e 为烧结体的最终密度； ρ_t 为试样的理论密度； $\rho_{r,t}$ 为t时刻烧结体的相对密度； L_e 为烧结体最终的厚度； L_t 为t时刻烧结体的厚度。

对相对密度~时间曲线处理可以得到 $-\ln(1-\rho) \sim t$ 的关系，将相对密度曲线对烧结时间微分，可以得到致密化速率随时间的变化规律。

图 3-4 是热压烧结过程中金属含量、工艺制度对体系性能影响的致密化变化曲线。图 3-4 中采用的温度和压力制度如图 3-3 所示。图 3-4(a)是研究烧结助剂对体系性能影响的致密化变化曲线；图 3-4(b)是研究烧结温度对体系性能影响的致密化变化曲线；图 3-4(c)是研究加压方式对体系性能影响的致密化变化曲线。以上三组曲线为本实验研究过程中典型的致密化曲线。从图中可以看出，三组位移曲线均是先较缓慢的下降，后急剧上升，最后趋于平缓；三组致密化速率曲线也有相似的变化趋势，在 130 分钟左右出现了峰值。可见，金属含量、工艺制度对材料烧结过程的影响虽然存在着差异，但是大致是相似的，分为五个阶段。

(一) 最初阶段

在这阶段中，致密化速率为负值，且比较缓慢。因为在热压烧结的最初时期，原料颗粒并未发生软化，由于热胀冷缩的缘故，松散的粉料受热发生膨胀。此时原料颗粒虽然在外力的作用下发生重排，但是其对致密化的贡献很小，因此，在这一阶段，材料主要是以发生膨胀为主，大约在 500℃时完成。

(二) 过渡阶段

在这一阶段，致密化速率仍然为负值，并伴有微小的起伏，所需时间不长。这一时期，随着温度的升高，颗粒逐渐软化，此时仍然发生粉料的膨胀和颗粒重排。由于三种作用同时发生，使得致密化速率起伏不定，由于温度较低，变化的趋势不明显。金属 Al 的熔化在这一阶段发生（660℃），同时有氧化反应，

生成 Al_2O_3 ，这可能也是导致此阶段有微小的起伏的原因。

（三）快速致密化阶段

从图中可以看出，当温度在 1100°C 左右时，材料开始了一个较快的致密化过程。对照三元相图说明，此时温度接近于体系的低共熔点，坯体中出现液相，趋于进入各晶粒晶界，使固-气界面转为固-液界面。这是一种颗粒的宏观运动，在液相参与下，所加的外压（以及表面张力）使松散的固体颗粒趋于最紧密堆积，材料开始了一个较快的致密化过程。

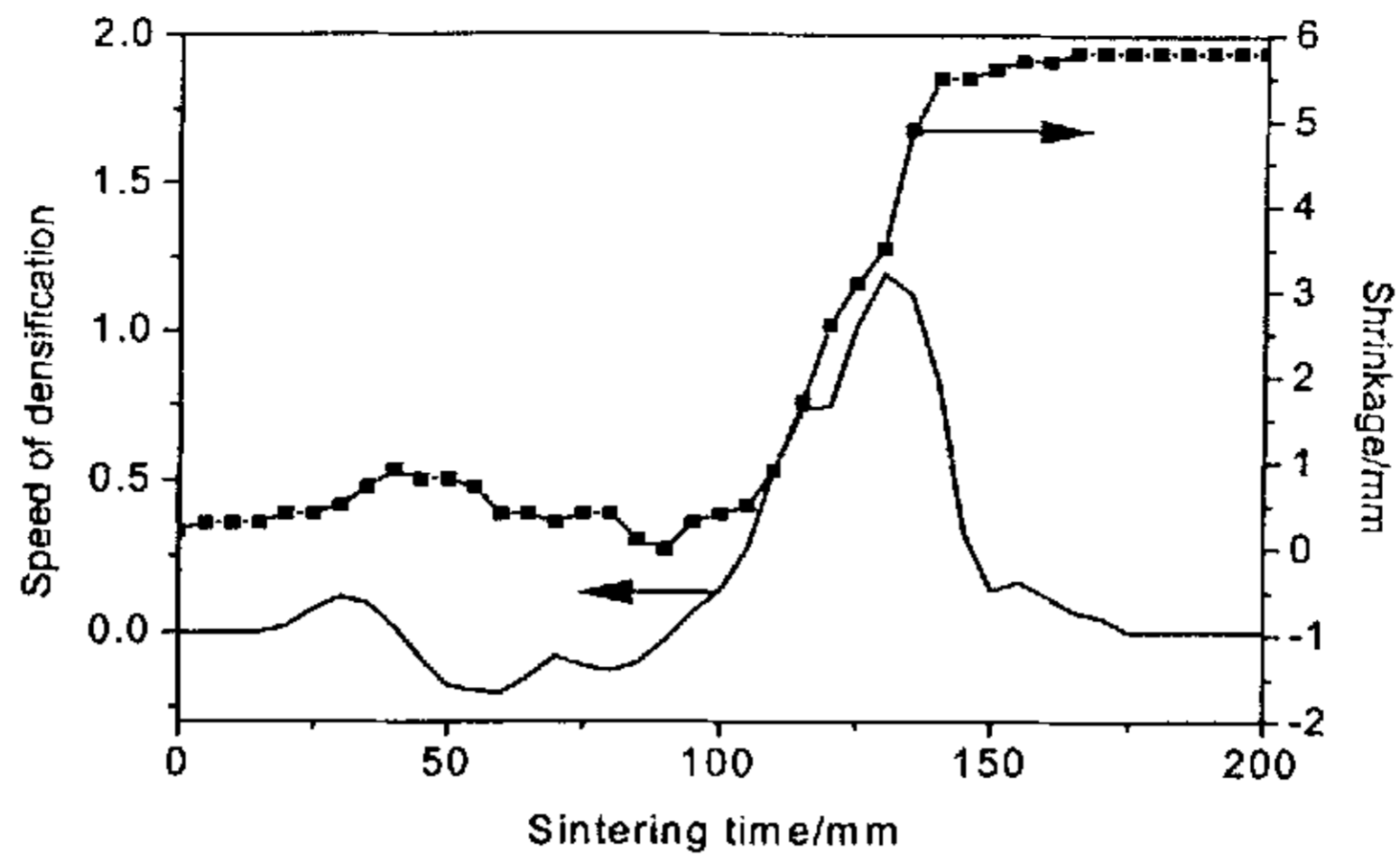
温度对重排过程的影响最为显著，其直接原因是液相粘度发生了变化，一般说来，液相粘度随温度降低而呈指数增大，粘度涉及到润湿性能以及颗粒在液相中的流动性。由于高温时粘度较小，重排速率加快，重排所需时间相应较少。在这个阶段中，样品相对密度可达 90% 左右。在这一阶段，材料致密化的主要机理为原料颗粒在外加压力下的塑性流动和粒子重排。重排过程可能伴随其他一些机理和现象，如颗粒接触点的溶解、颗粒聚合体的破碎等，它们对致密化的贡献相对较小。随着颗粒间紧密接触，粉体中的气体变成了彼此孤立的封闭气孔，致密化速率迅速降低。进一步的致密化需要一个颗粒变形过程，原子迁移开始占主导地位。

（四）烧结中后期

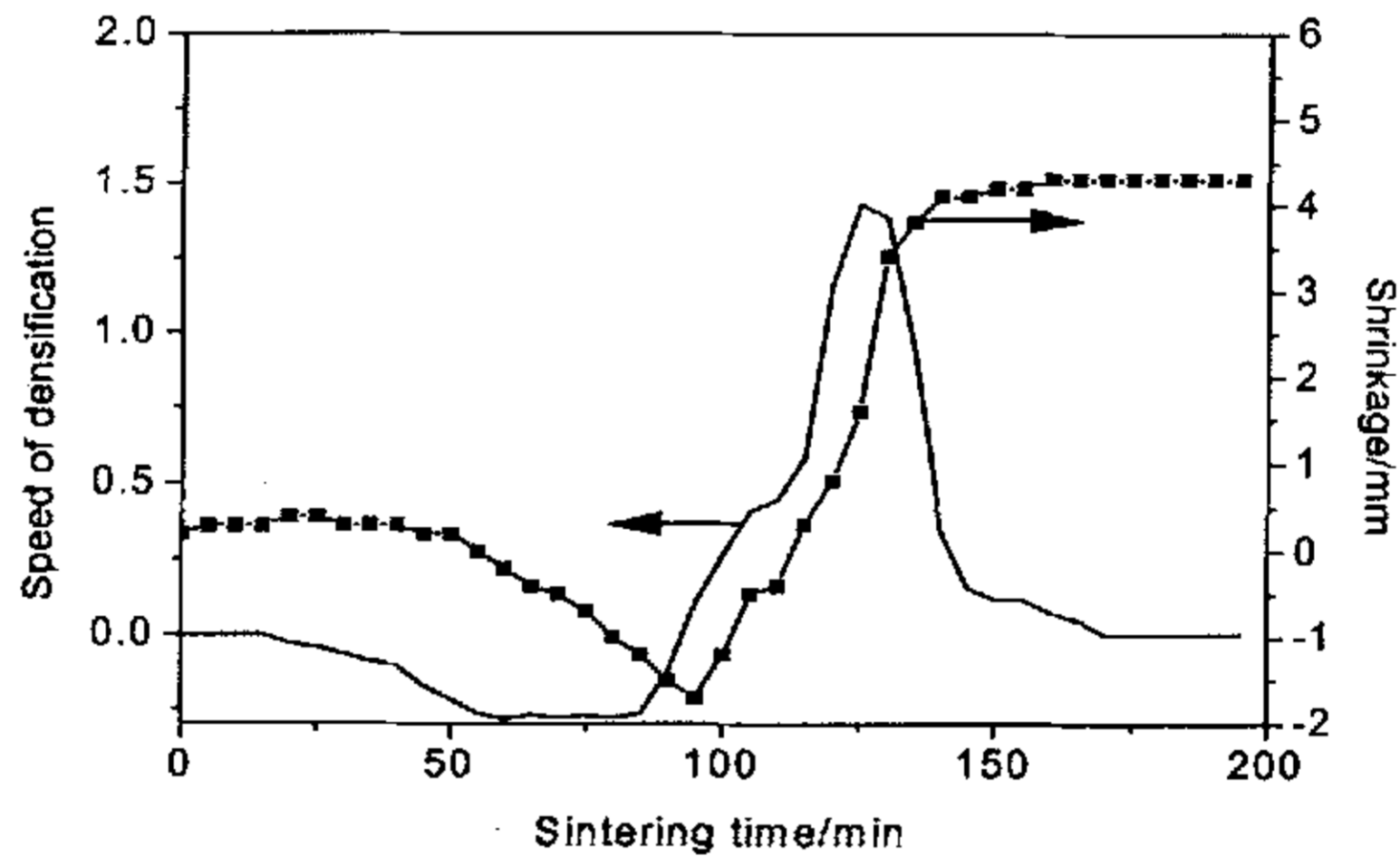
快速致密化阶段完成以后，当温度继续升高时，颗粒固相接触点的原子在受应力作用下溶入晶界液相，通过扩散在另一处沉淀，它的致密化速率比起重排要慢得多，在这一阶段通过溶解-淀析、晶格扩散和金属相的运动排除气孔，直到相对密度 90%~95% 以上。在这一阶段，致密化的实际过程是复杂的。当材料的相对密度达到 80% 时，塑性流动过程很难进行，致密化速度明显下降。这是因为此时 TiB_2 颗粒形成紧密堆积结构，颗粒进一步重排阻力增加，溶解-淀析机制成为致密化主要途径。随着温度的升高，材料的致密化过程要从溶解-淀析向扩散过渡。

（五）最后阶段

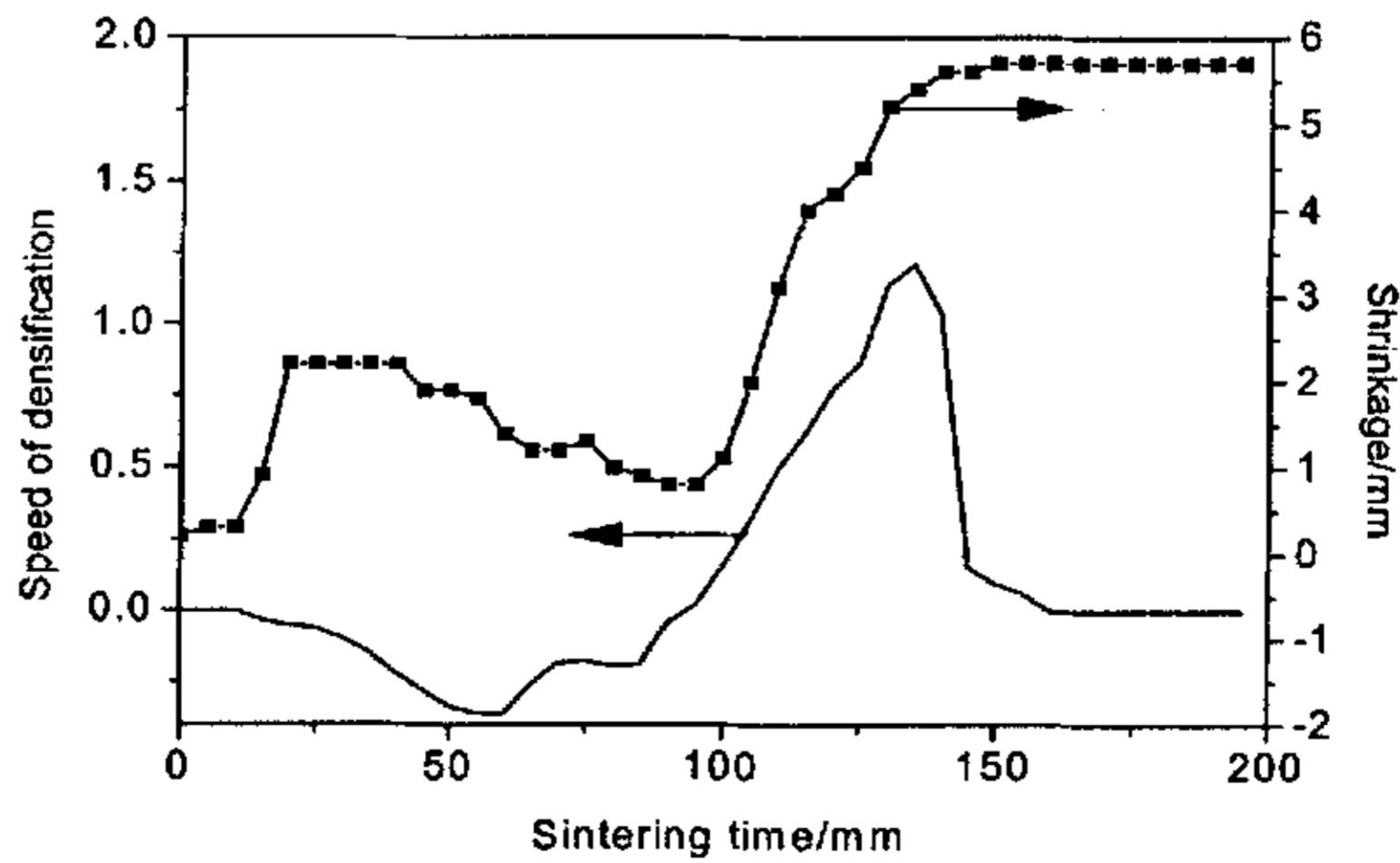
在烧结的最后阶段开始前，材料已经达到了较高的相对密度，进入烧结后期，随着致密化的进行，逐渐接近理论密度，晶粒发生变形，晶粒间逐渐紧密接触，另一方面大部分气孔经致密化而被排除，剩下少量孤立的密闭气孔，随着体积的收缩而气压加大，排出这些被密闭的气体，主要通过晶界的扩散进行，而这个过程进行是缓慢的，致密化的进一步进行可能受到这一过程的制约。



(a) 金属含量为 2vol%, 1550℃, 30MPa, 60min 烧结



(b) 金属含量为 7vol%, 1550℃, 30MPa, 60min 烧结



(c) 金属含量为 3vol%, 1550℃, 30MPa, 60min 烧结

图 3-4 烧结时的致密化变化曲线

Fig.3-4 the speed of densification and displacement vs. sintering time

这一阶段烧结的主要作用是对材料的微观结构进行调整，材料的相对密度变化不大。

经分析，对于 $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$ 体系，其致密化过程大致分为五个阶段，即最初阶段、过渡阶段、快速致密化阶段、烧结中后期、最后阶段。

3.3 金属助烧剂含量、烧结温度对材料的烧结过程影响

通过上述对致密化过程的分析可知，金属助烧剂含量及烧结温度对烧结过程存在一定影响。下面将两个参数对材料密实化的影响作具体的分析。

3.3.1 金属助烧剂含量对材料的烧结过程影响

金属助烧剂含量对材料的性能和结构有很大影响，它对烧结过程的影响与前述分析的一样，共分为五个阶段。随着金属含量的变化，致密化的过程存在着一定的差异。本节实验采用的工艺制度为：在 Ar 气氛中烧结，温度 1550°C ，保温 60min ，最大压力 30MPa ，具体的温度、压力制度见图 3-3。

图 3-5 是不同金属 Al 含量对材料的烧结影响过程的致密化速率与烧结时间的关系曲线。从图中可知，随着金属 Al 含量的增加，致密化速率曲线波动幅度及峰的高低不一致。说明金属 Al 含量的不同，使得它的氧化程度不同，从而抑制 Fe-Ni 与基体反应的程度也存在差异。因此，致密化的机理较为复杂。

图 3-6 是不同金属含量对材料的烧结影响过程的位移、致密化速率与烧结时间的关系曲线。从图中可以看出，随着金属含量的增加，致密化的过渡阶段变长，这可能是其中 Al 的增加在这一阶段反应程度增大的缘故。并且随着金属含量的增加，致密化速率曲线的最高峰所对应的烧结温度降低。可见，金属含量增加使得液相量增加，随着液相量的增加，重排速率有较大增长。金属含量不同，致密化速率曲线的变化趋势有所差异，但差别不大，因此它们的绝对密度相差不大。这在第四章中将有直观的表现。

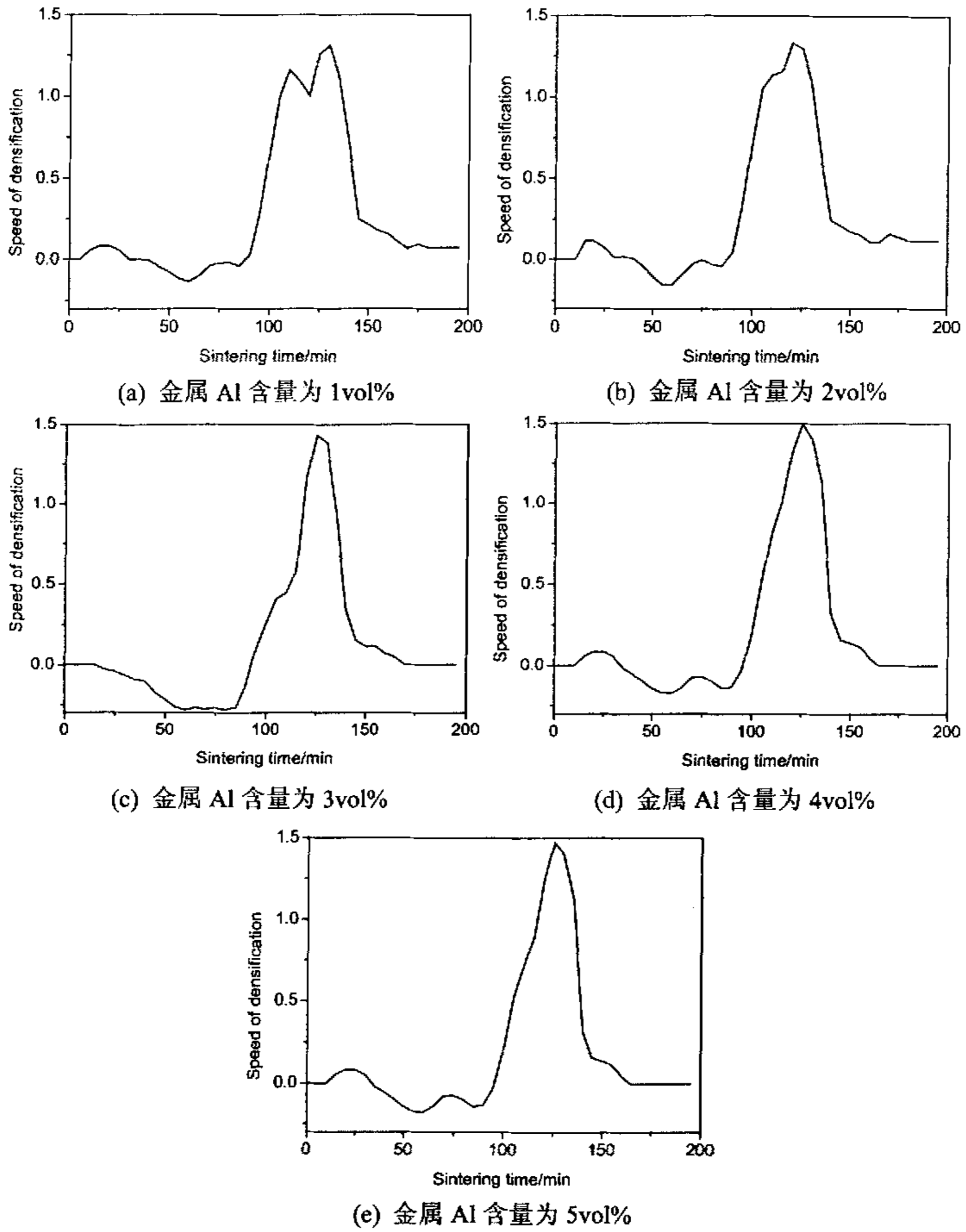


图 3-5 不同金属 Al 含量烧结时的致密化变化曲线
Fig.3-5 the speed of densification vs. sintering time with different Al metal contents

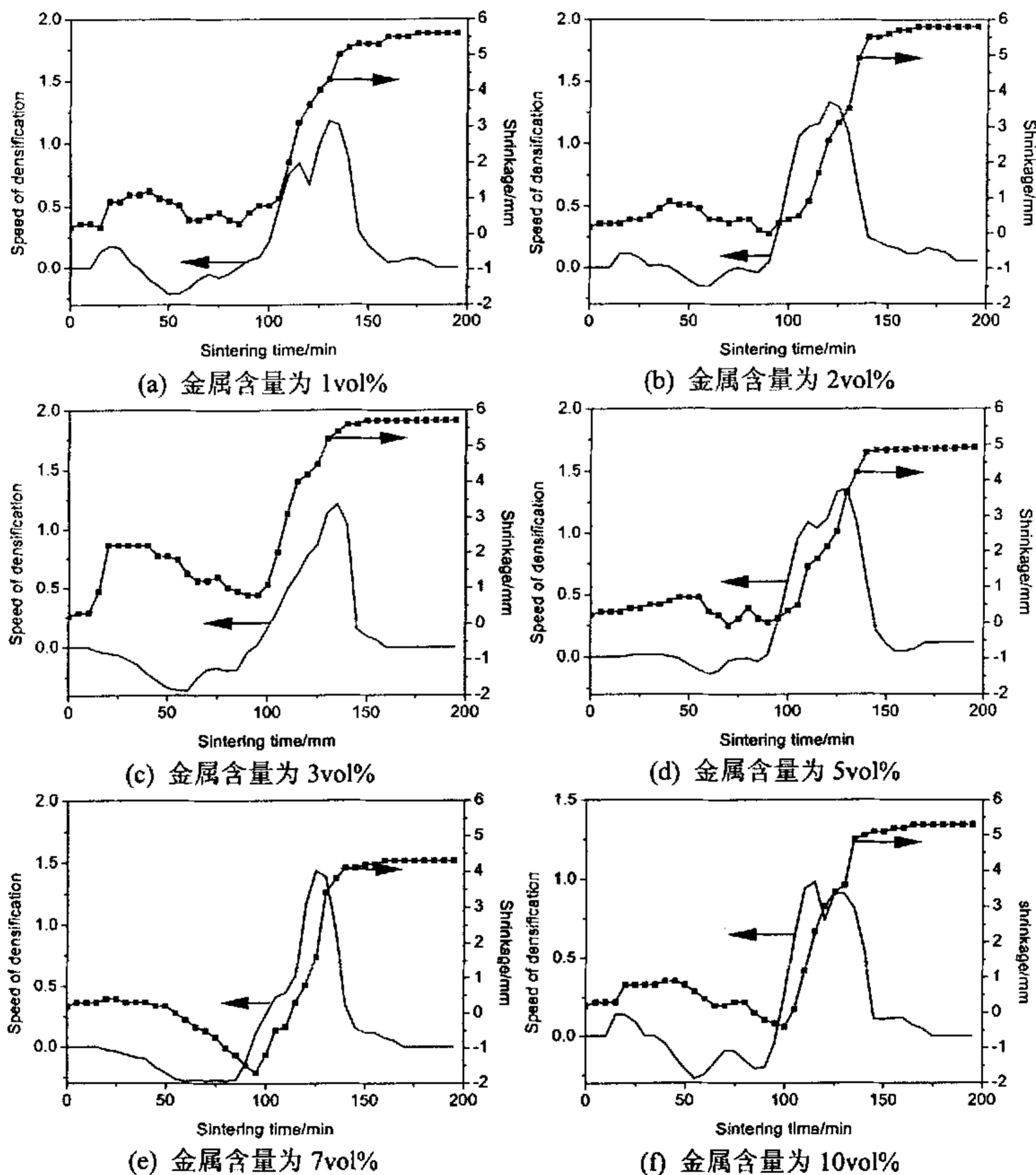


图 3-6 不同金属含量烧结时的致密化变化曲线
 Fig.3-6 the speed of densification and displacement vs. sintering time with different metal contents

图 3-7 给出了不同金属含量的试样的相对密实度随烧结时间变化的曲线。从图中可以看出，当温度接近低共熔点时，烧结进入快速致密化阶段，35 分钟后，进入到烧结中后期，致密化速度变慢。这两个时期的孔隙率的对数与时间成良好的线性关系，这表明，阶段的致密化机理为扩散致密化机理。但是两者之间有一个明显的差异，这可能与试样在压力作用下的液相填充陶瓷颗粒孔隙及液体产生的毛细作用有关。直线斜率的变化也说明，过程中发生的反应、淀析及扩散的程度不同。

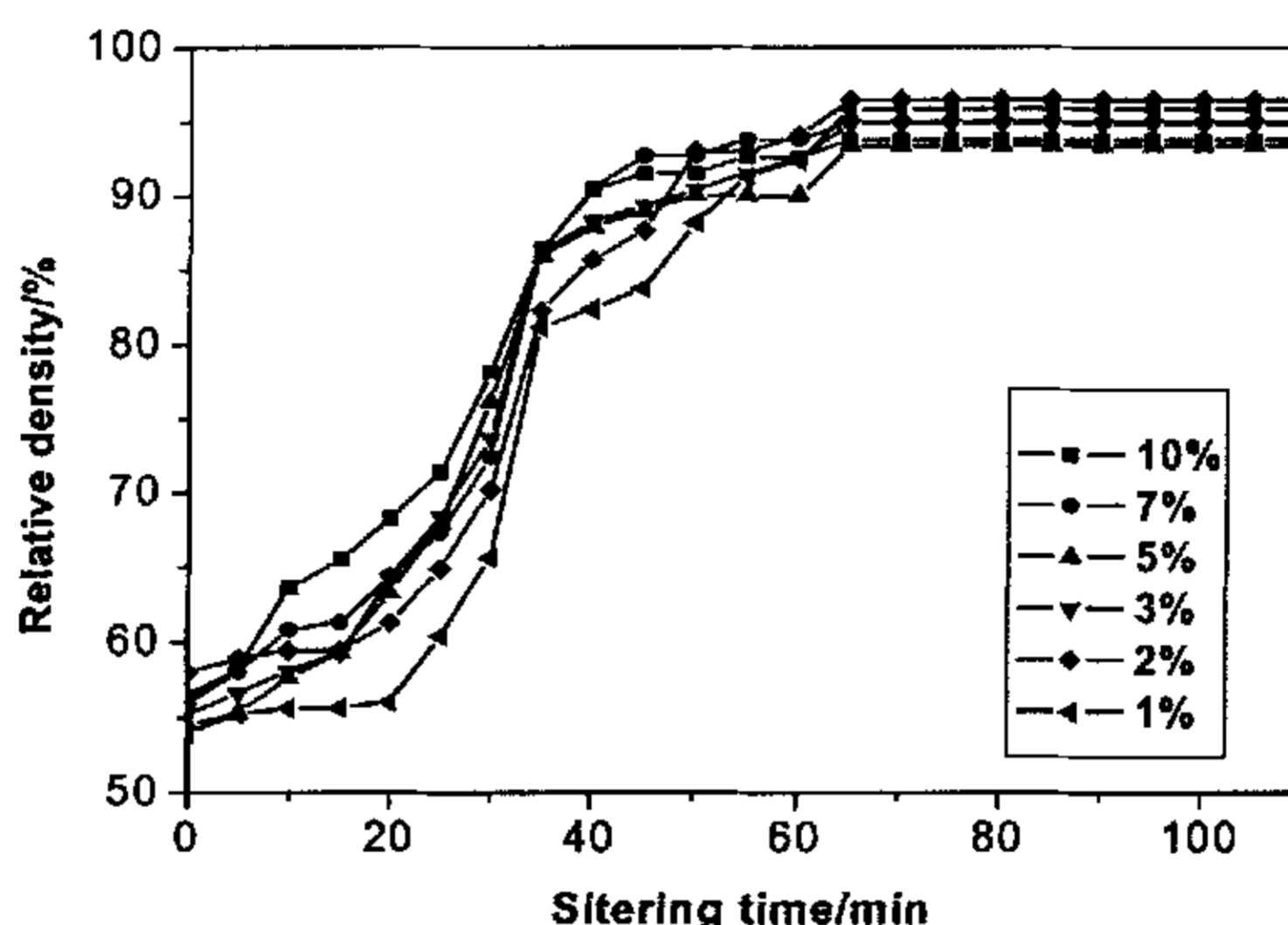


图 3-7 金属助烧剂含量对材料致密化影响曲线
Figure 3-7 the graph of relative density, sintering temperature versus sintering time

3.3.2 烧结温度对材料密实化的影响

在稳定烧结助烧剂体系和含量的条件下，即采用金属（Fe-Ni-Al）含量分别为 7vol%和 10vol%的粉料，本节对烧结助剂在不同温度条件下的作用进行了研究。工艺制度为：Ar 气氛保护下，烧结温度 1450℃~1600℃，压力为 30MPa（压力制度如图 3-3 所示），保温 60min。

图 3-8 为金属含量为 7vol%陶瓷在不同温度下烧结时的致密化速率与烧结时间的关系。从图中可以看出，随着烧结温度的升高，过渡阶段逐渐变得不明显，继续升高温度，在过渡期又出现了波动。并且随着烧结温度的升高，致密

化速率先增加后降低。

为了提高陶瓷材料的力学性能，必须尽可能地提高相对密度，同时，应当尽量避免晶粒的长大。提高烧结温度是提高材料密实度的有效方法，但是，长时间在高温下烧结会导致晶粒的异常长大。该图表明，材料的致密化主要是在 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1550^{\circ}\text{C}$ 间完成的，因此材料在 1550°C 烧结可以得到较好的性能，后面的力学性能测试证实了这一点，由于晶粒的长大和组分的偏聚， 1600°C 烧结的材料力学性能不高。

根据致密化速率曲线可以优化烧结工艺，在较低的温度下先保温一段时间，让快速致密化过程充分完成，然后升温到所需的烧结温度有望提高材料的性能。

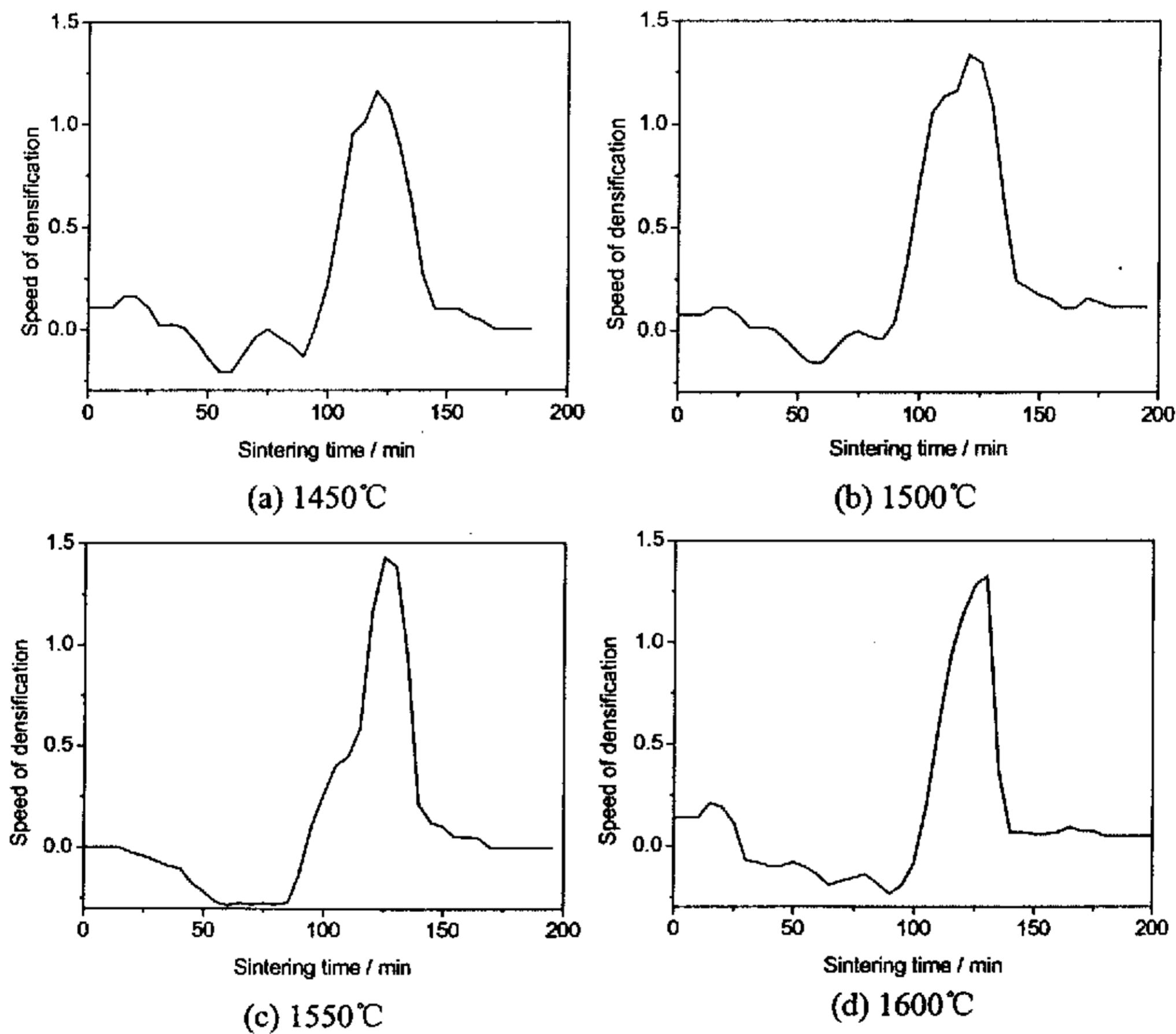


图 3-8 金属含量为 7vol% 的试样在不同温度下烧结时的致密化速率
 Fig.3-8 the speed of densification of 7vol% metal content cermet
 under different sintering temperatur

3.4 加压方式对材料密实化的影响

在烧结过程中，我们发现在烧结试样的周围有部分挤出的金属液滴。为了抑制金属液相的挤出，采用金属含量为 3vol% 的粉料，在本节中研究了加压方式对试块密实化过程的影响。烧结温度为 1550℃，保温 60min，最大压力 30MPa。加压方式有四种：阶梯加压 1——在烧结温度前五分钟内将压力加到最大；阶梯加压 2——在烧结温度下保温 10min 后将压力加到最大；逐渐加压——压力随温度变到最大；恒压——在烧结过程中压力始终保持最大。

图 3-9 是在不同的加压方式下，样品的相对密度与烧结时间的关系。

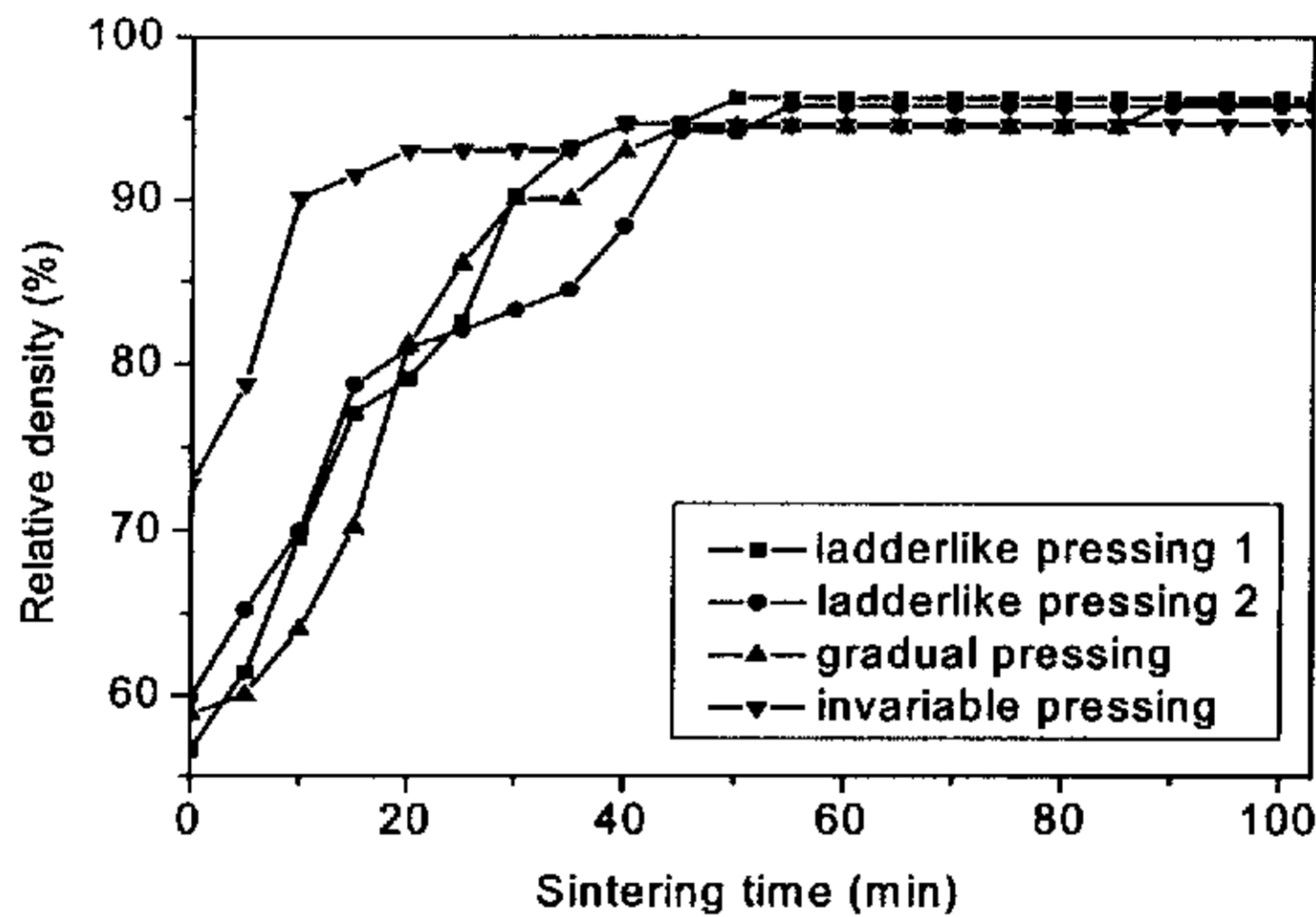


图 3-9 加压方式对材料致密化影响曲线

Figure 3-9 the graph of relative density versus pressing modes

从图 3-9 中可以看出，采用恒压加压方式时，样品的快速致密化阶段明显缩短，而采用逐渐加压方式的烧结初期最长，两种阶梯加压方式的样品的快速致密化阶段所需时间居于前两者之中。由默瑞（Murray）的热压致密化方程可以解释上述现象：

$$\ln\left(\frac{1}{1-\rho_E}\right) = \frac{\sqrt{2}\gamma m^{1/3}}{\tau_c} \left(\frac{\rho_E}{1-\rho_E}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} + \frac{P}{\sqrt{2}\tau_c} \quad (3-3)$$

从式 (3-3) 可知, 当热压温度不变 (即 τ_c 一定) 时, 热压压力 P 增大, 粉末粒子的塑性流动加大, 则密实化进程加快。恒压时的烧结中期不明显, 可能是由于加压方式的改变加速了扩散传质。

图 3-10 为采用不同加压方式所得样品的收缩曲线。从图中可以看出, 采用阶梯加压 1 方式所得样品的收缩最大。并且从表 3-1 中可以看出, 采用阶梯加压 1 方式所得样品的绝对密度最大, 说明此时样品中的金属含量最大, 因此这时的样品中金属的挤出较小, 则性能相对较好。

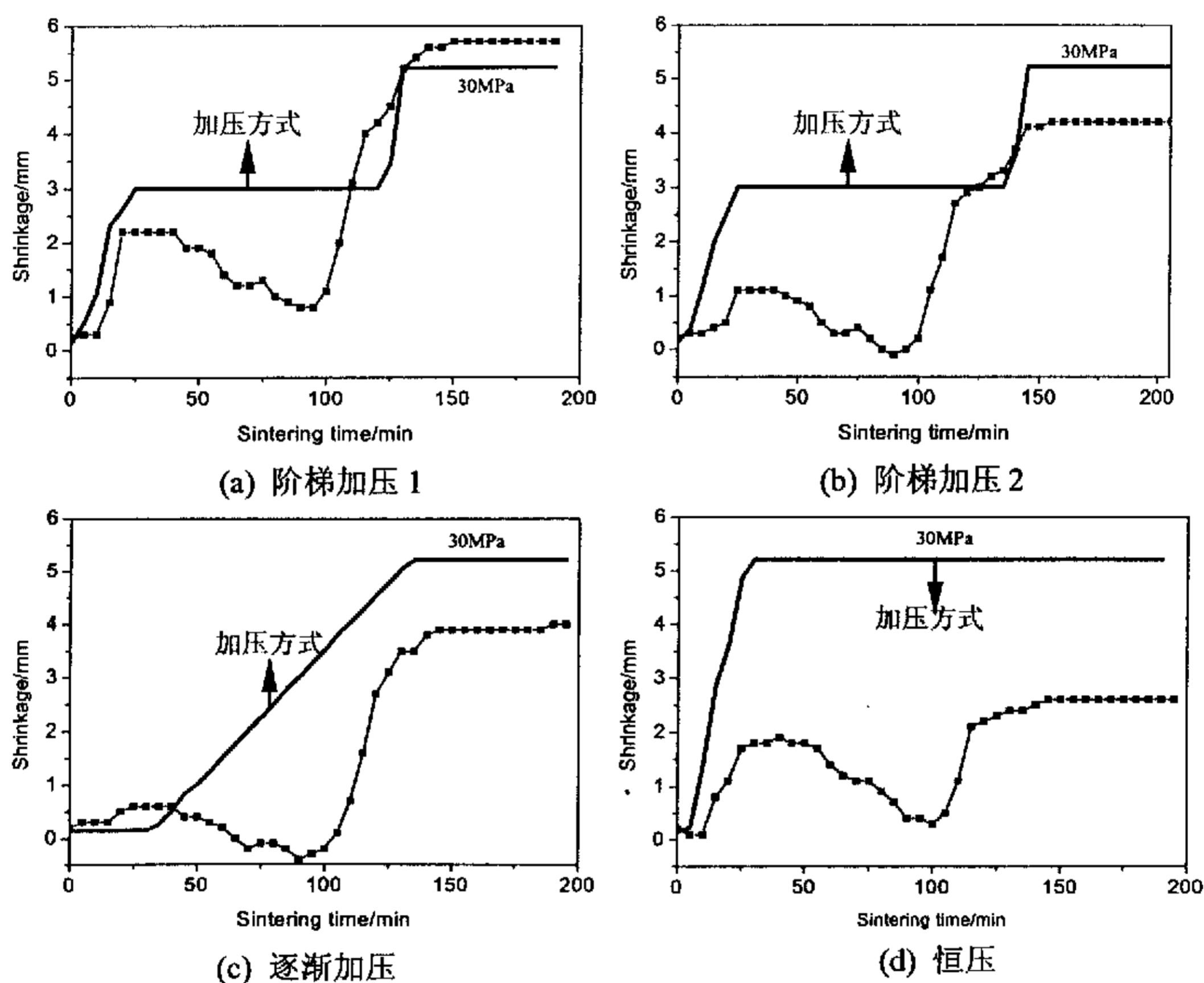


图 3-10 不同加压方式下的位移~时间曲线
 Figure 3-10 the relationship between displacement and sintering time under different pressing modes

表 3-1 样品的绝对密度

序号	加压方式	绝对密度 (g/cm ³)
1	阶梯加压 1	4.380
2	阶梯加压 2	4.362
3	逐渐加压	4.376
4	恒 压	4.312

3.5 小结

在 TiB₂-Fe-Ni-Al 体系中, 研究金属助烧剂、烧结温度、加压方式对材料烧结过程的影响, 从以上的实验和讨论中可以得出如下结论:

- 1、对于 TiB₂-Fe-Ni-Al 体系, 其致密化过程大致分为五个阶段, 即最初阶段、过渡阶段、快速致密化阶段、烧结中后期、最后阶段。在最初阶段, 粉料受热膨胀; 在过渡阶段, 随着温度的升高, 颗粒逐渐软化, 粉料受热膨胀, 受外力挤压以及颗粒重排同时发生; 在烧结快速阶段, 颗粒发生滑动、旋转、重排, 液相产生的毛细压力是烧结致密化的一个重要推动力; 在烧结中后期, 致密化以物质的扩散为主; 烧结的最后阶段对致密度的贡献不大, 主要是晶粒形状和界面的调整。
- 2、有部分液相参与的热压烧结, 助烧剂体系对材料的致密化过程影响很大。金属助烧剂在烧结中形成液相, 填充孔洞, TiB₂ 颗粒间形成液相膜起润滑作用, 金属含量增加使得液相量增加, 随着液相量的增加, 重排速率有较大增长。金属含量不同, 导致其与 TiB₂ 作用的程度不同, 材料的致密化过程也发生了改变。从而影响材料的性能及结构。实验结果表明, 金属含量为 2vol% 的试样致密性最理想。
- 3、烧结温度是烧结过程中的一个重要参数。随着烧结温度的升高, 材料的致密化速率加快, 但是, 过高的烧结温度也会导致晶粒的异常长大, 不利于改善

材料的性能，因此必须选择一个合适的烧结温度。

- 4、合适的加压方式能够有效地抑制金属液相的挤出。在快速致密化阶段，压力越大，粉末粒子的塑性流动加大，则密实化进程加快。加压方式的改变，使得金属液相在样品中的铺展和润湿程度不同，金属助烧剂最终在样品中的存留量有差异，因此，材料的密实度和性能也不同。

第四章 TiB₂-Fe-Ni-Al 金属陶瓷的性能与结构研究

如综述所言,在 TiB₂/M 金属复合材料中,对材料性能存在很大影响的有材料的相对密度,金属相与基体相的反应,金属相对基体烧结过程中晶体行为的影响及金属相与生成物相的空间分布等。在本章中,对不同工艺条件下制备的样品的宏观、微观结构和性能进行了分析,在此基础上研究了金属助烧剂对材料结构和性能的影响。

4.1 显微结构特征

4.1.1 X 射线衍射分析

图 4-1 是不同金属 Al 含量在 1550℃氩气气氛热压烧结 1 小时所得试样的 XRD 图。从图中可以看出,几种不同金属 Al 含量的试样中都有脆性相生成,其数量与金属 Al 的加入量有关。当金属 Al 含量为 3vol%时,生成的 M₂B(M=Fe、Ni)最少,除此之外,基本为基体 TiB₂。在图 4-1(c)、(d)、(e)中还可看到有 δ (FeNi) 相出现,这是 Fe、Ni 及置换出的 Ti 形成的固溶体。

图 4-2 是不同金属总含量在 1550℃氩气气氛热压烧结 1 小时所得试样的 XRD 图。通过对热压烧结试样做 X-Ray 衍射分析表明,硼化钛的衍射峰很明显,并且未发生位移。当金属含量从 1vol%减少到 2vol%时, M₂B (M=Fe、Ni) 的峰减弱,说明生成的脆性相量减少。而当金属含量继续增大到 3vol%和 5vol% (图 4-2c、d) 时,没有探测到 δ (FeNi) 相的峰,有 M₂B 和 NiB 峰出现,说明此时金属相 Fe、Ni 同基体的反应程度增大。当金属含量达到 7vol%时, NiB 峰消失, M₂B 峰较微弱;金属含量上升到 10vol% (图 4-2f) 时, M₂B 相有增加的趋势。结果表明,脆性相的减少有利于材料性能的提高,因此可判断金属含量为 2vol%和 7vol%的试样的性能较好,力学性能的测试结果进一步证实了这一点。

图 4-3 为助烧剂 Fe-Ni-Al 含量 7vol%,热压烧结温度为 1450℃~1600℃的试样的 XRD。

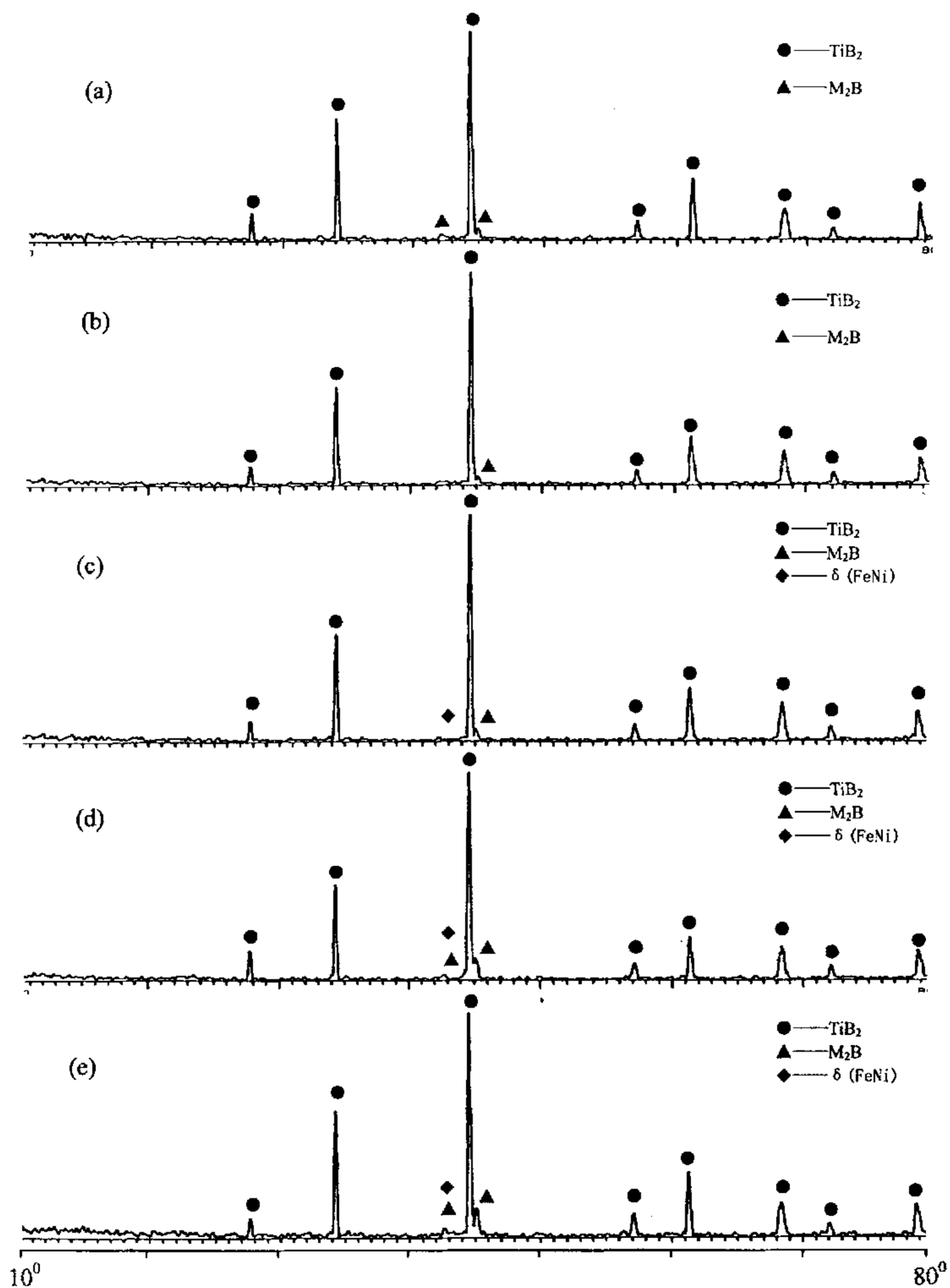


图 4-1 TiB_2 -Fe-Ni-Al 金属陶瓷不同金属 Al 含量的 XRD 图
 Figure 4-1 XRD of TiB_2 -Fe-Ni-Al with different Al sintering additive
 (a) 1vol%; (b) 2vol%; (c) 3vol%; (d) 4vol%; (e) 5vol%;

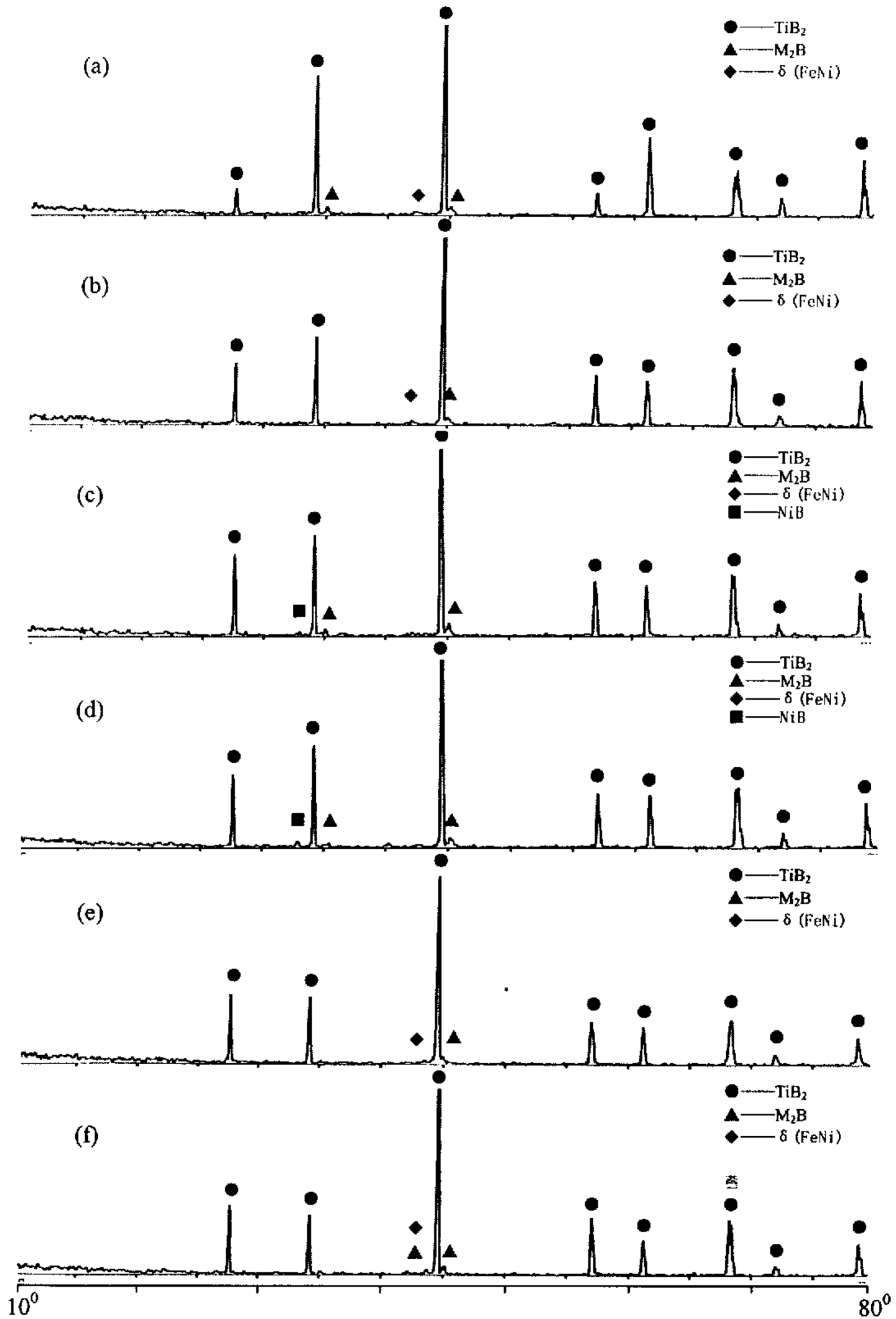


图 4-2 $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$ 金属陶瓷不同金属含量的 XRD 图
 Figure 4-2 XRD of $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$ with different sintering additive
 (a) 1vol%; (b) 2vol%; (c) 3vol%; (d) 5vol%; (e) 7vol%; (f) 10vol%.

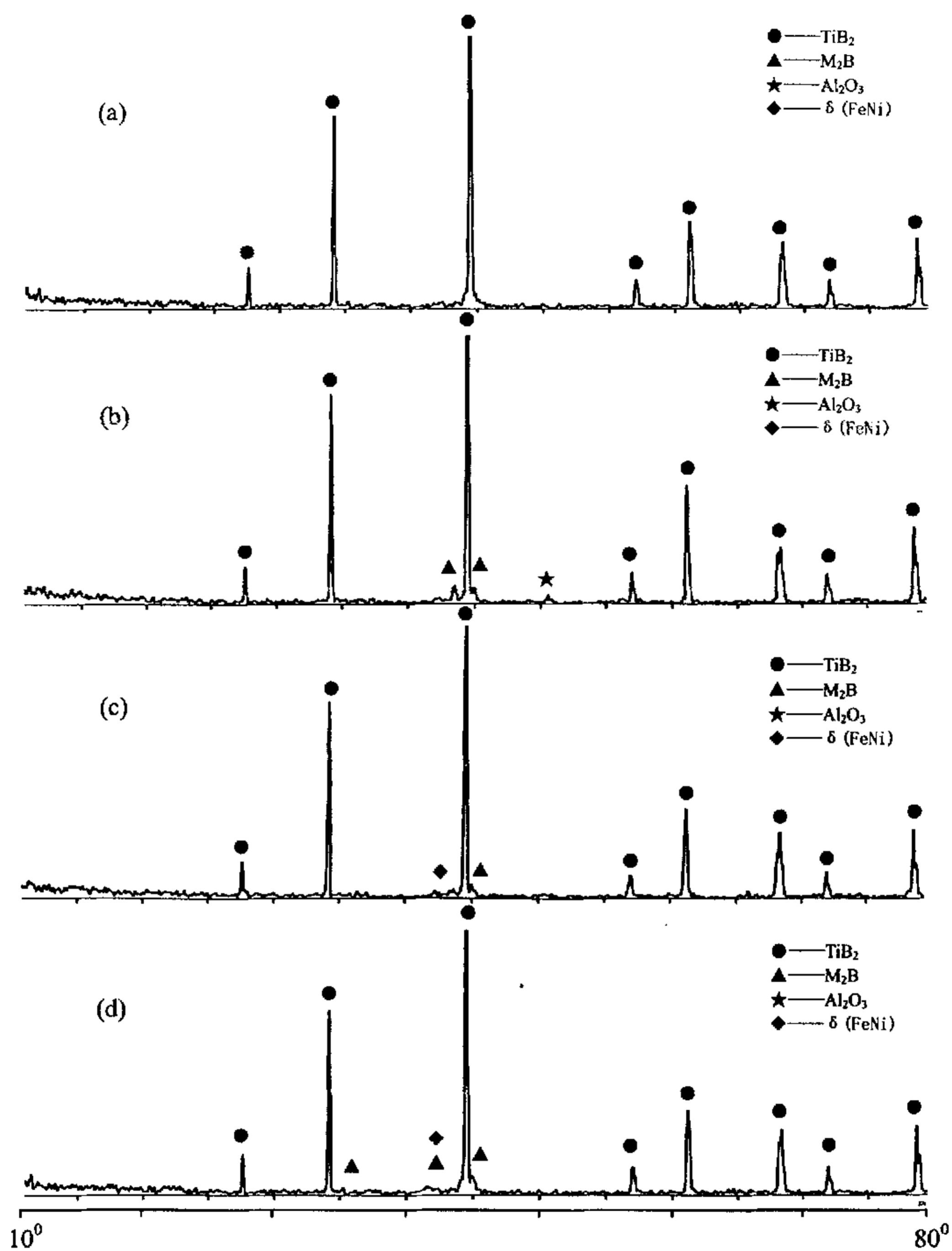


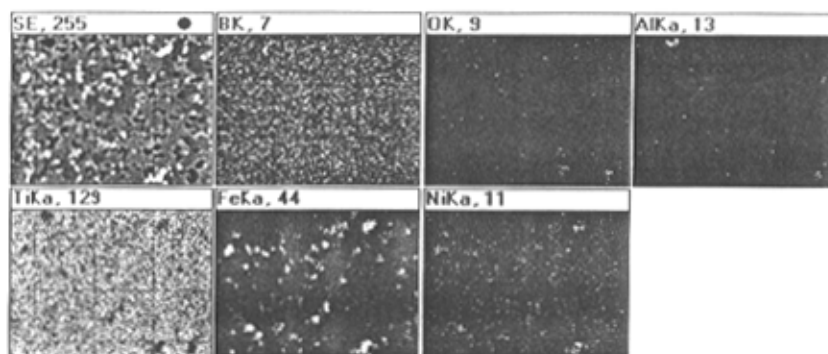
图 4-3 $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$ 金属陶瓷不同烧结温度的 XRD 图
 Figure 4-3 XRD of $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$ with different sintering temperature
 (a) 1450°C ; (b) 1500°C ; (c) 1550°C ; (d) 1600°C .

图 4-3(a)中,除 TiB_2 外没有显示有其它相的存在。随着烧结温度的升高,到 1500°C 时,图 4-3(b)中有 Al_2O_3 相和 M_2B 出现。温度继续升高,产物的物相也相应的发生了变化,到 1550°C 时,图 4-3(c)中 Al_2O_3 相消失, M_2B 相继续存在,有 $\delta(\text{FeNi})$ 相出现。证明在烧结时有少量 M_2B 生成, Ni 、 Fe 及置换出的 Ti 形成固溶体,在图中表现为 $\delta(\text{FeNi})$ 相。当温度上升到 1600°C 时,图 4-3(d)中 $\delta(\text{FeNi})$ 和 M_2B 相有增加趋势,说明金属相同基体的反应程度增大。助烧剂 Fe-Ni-Al 含量 10vol% 的试样也有类似的 XRD 图。从前面的结果可知,助烧剂在材料中的分布不仅与初始组分设计有关,在很大程度上还受到烧结温度的影响。

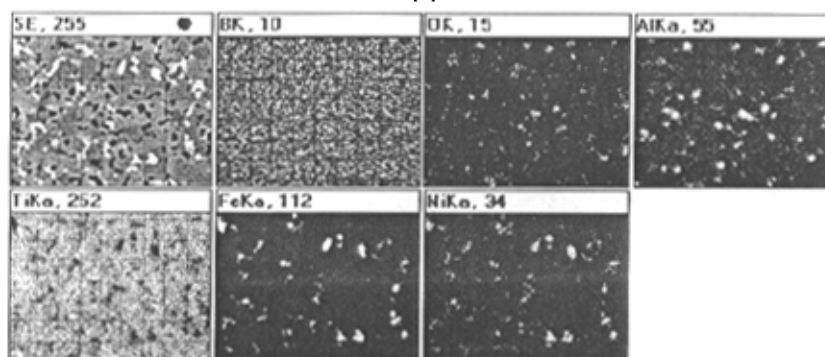
4.1.2 电子探针分析

图 4-4 为 $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$ 体系的电子探针面扫描结果。从二次电子形貌相来看,主要由两种物相构成,即由高原子序数的元素构成的白色颗粒,和深灰色颗粒,中间一些浅灰色的包覆层。通过对应元素的面扫描可知,对应的各种元素的面扫描表明,深灰色颗粒是基体 TiB_2 , Ti 、 B 元素分布均匀,没有富集,而一部分白色区域 Ti 分布相对较少。从 Fe 、 Ni 元素的分布来看, Fe 、 Ni 正好对应于白色颗粒状物质,它们比较均匀的弥散在深灰色基体中,且多分布于晶界上,其中, Fe 元素有团聚现象,这可能与其粒径较大有关。可见白色颗粒的成分有两种,即富 Fe 区和 Ni 富区(相对而言)。从 Al 、 O 元素的分布来看, Al 元素的分布比较均匀,多分布在边界处,少量分布于白色区域。在金属含量为 2vol% 的样品中, Al 基本已经氧化;而在含量为 5vol% 和 7vol% 的样品中,除大部分分布在黑色区域的 Al 元素被氧化外,还有极少部分的分布于白色区域。

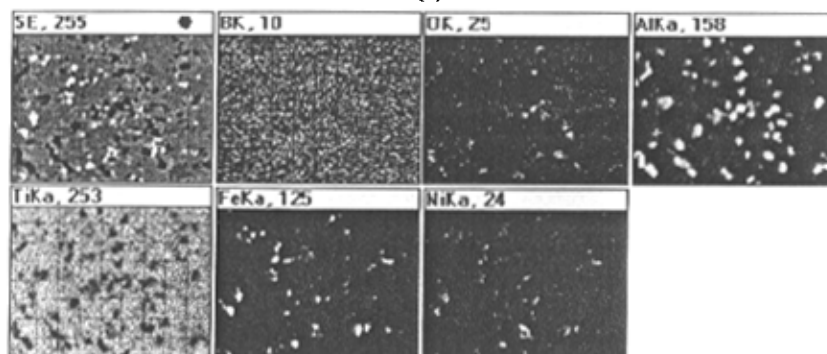
对白色区域、深灰色区域及浅灰色包覆层进行定点分析(图 4-5),结果显示,白色区域主要是金属元素为 Fe 、 Ni 、 Ti 及少量 Al ;深灰色部分元素主要为 Ti 、 B ,没有发现其他的元素进入,应为纯 TiB_2 ;浅灰色包覆层为 TiB_2 及 Al_2O_3 。这些与 TEM 的分析结果一致。



(a)



(b)



(c)

图 4-4 $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$ 试样表面的元素面分布

(a)金属含量 2vol%,1550°C(b) 金属含量 5vol%,1550°C(c) 金属含量 7vol%,1550°C

Figure 4-4 Element distribution of samplesurface of TiB_2

(a)metal content 2vol%,1550°C(b) metal content 5vol%,1550°C(c) metal content 7vol%,1550°C

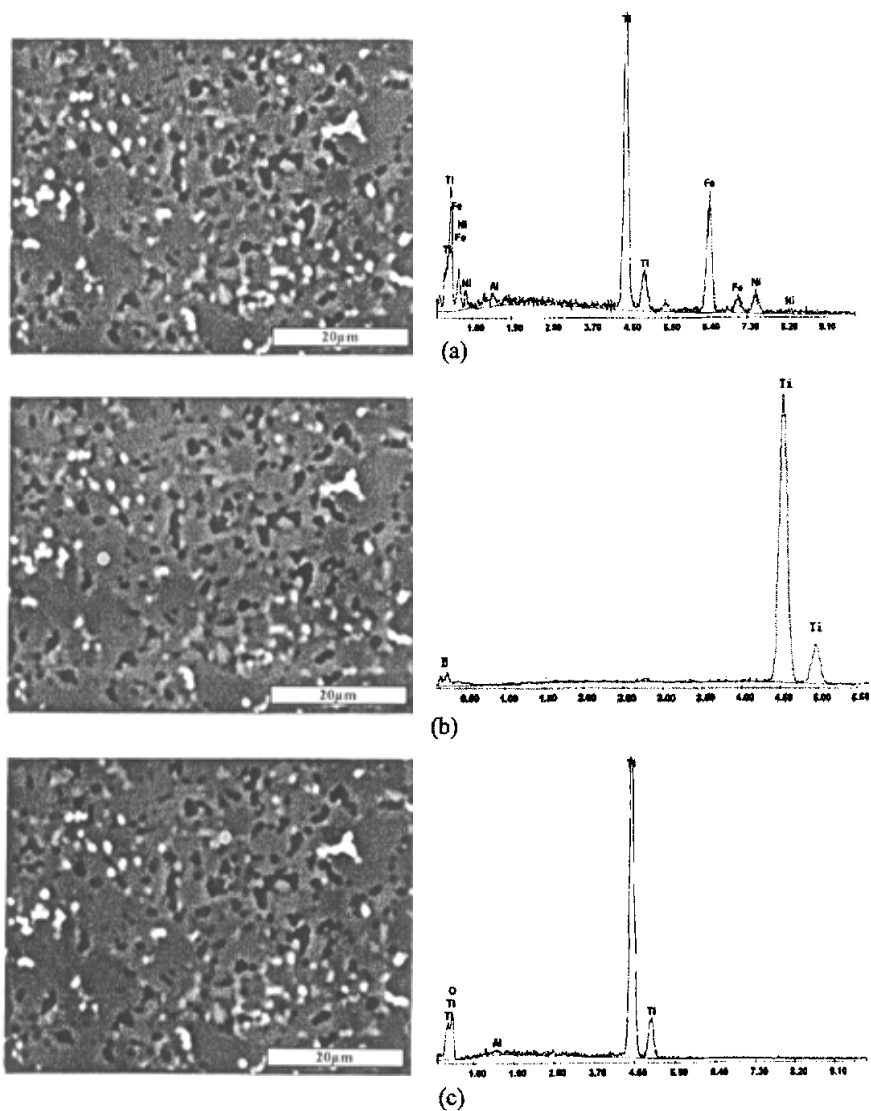


图 4-5 $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$ 试样的定点分析
 Fig. 4-5 EPMA for selected point in $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$

4.1.3 扫描电镜分析

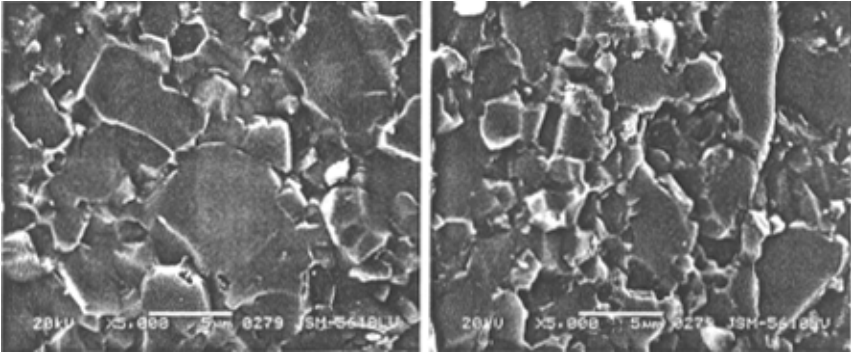
在烧结过程中，粉料成形坯体发生了如下主要变化：颗粒间由点接触逐渐

扩大为面接触，形成烧结颈，颗粒互相靠拢其中心距缩短，逐渐形成晶界，在表面能的驱动下，物质通过不同的扩散途径和机理(蒸发-凝聚传质，扩散传质，流动传质，溶解-沉淀传质等)向气孔部位充填，逐渐减少气孔所占的体积，扩大晶界的面积，使坯体致密化。当在晶界上有第二相包裹物存在时，它们对晶界的移动产生钉扎作用。晶界要向前移动的话，需要克服第二相粒子所造成的阻力，使晶界拉过一个圆形颗粒所需要的力相当于 $\pi r \gamma$ ， r 为颗粒的半径， γ 为晶界能。当晶界由于它的曲率半径使之向前移动的驱动力和第二相物质所造成的阻力相当时，晶界停止移动，坯体的晶粒尺寸达到一种稳定状态。一定量的金属助烧剂的加入后，作为第二相的金属以及金属与陶瓷反应产物的钉扎作用，同时 TiB_2 界面面积减小，使得金属对 TiB_2 晶粒的生长起到了抑制作用。

图 4-6 在 1550°C 下不同金属含量的样品的显微结构图。从整体上看， TiB_2 晶粒主要呈颗粒状，晶粒的大小都比较均匀， TiB_2 晶粒的粒径大多数都小于 5 微米，这和原料粉末的晶粒尺寸相差不大，但在局部区域，仍然有大颗粒的出现，其直径可达 7~8 微米。其形成的可能原因包括：①球磨过程颗粒之间发生冷焊，使小颗粒焊合在一起而团聚成为大颗粒，并在烧结过程中保留了下来^[46]。②金属液相的不均匀分布，使得不同区域的 TiB_2 颗粒的生长不均匀。因此，材料不能达到完全密实。

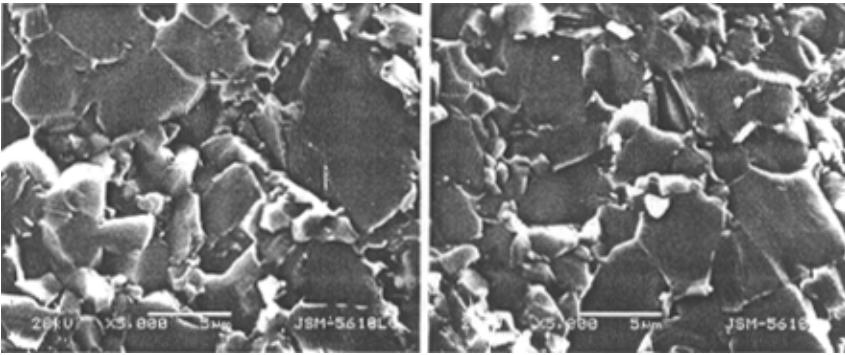
从照片上可以看出，金属含量为 2vol% 的试样（图 4-6b）相对于其他的试样，晶粒细小而均匀，没有大晶粒的出现，断裂方式基本为穿晶断裂，几乎没有沿晶断裂，同时还有晶粒断裂后产生的波纹状断面。这主要由于材料的晶界结合强度较高，造成晶粒强度低于晶界强度，从而形成穿晶断裂。这说明该材料应有较高的强度，与性能测试结果也一致。图 4-6(d) 的断裂方式相对于其他试样沿晶断裂方式较多，而且其中有较多的孔隙，致密性较差，从而使得该试样的强度较低。图 4-6e 中晶粒也是以穿晶断裂为主，除极个别的大晶粒外，断口形貌与图 4-6(b) 相似，而且在晶界处有很少量的絮状物，致密性较好。图 4-6(a)、(c)、(f) 中晶粒也是以穿晶断裂为主，但大晶粒较多，从而影响了材料的致密性。上述的分析表明，Fe、Ni、Al 三种元素一起加入后，对提高材料的性能起到了一定积极的协同作用，但其加入量是有限度的。图 4-6(b)、(e) 的强度较高与晶粒得到细化也有关系。

图 4-7 是不同烧结温度下金属含量为 7vol% 的样品的显微结构照片。



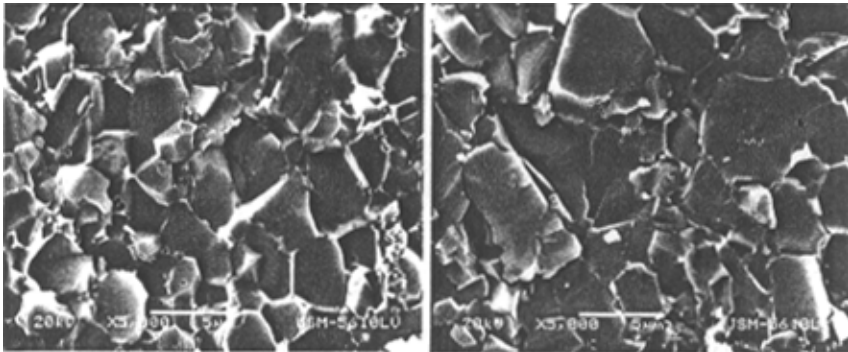
(a) 金属含量为 1vol%

(b) 金属含量为 2vol%



(c) 金属含量为 3vol%

(d) 金属含量为 5vol%



(e) 金属含量为 7vol%

(f) 金属含量为 10vol%

图 4-6 在 1550℃ 下不同金属含量的样品的显微结构图

Figure 4-6 The SEM micrographs of different metal content at 1550℃

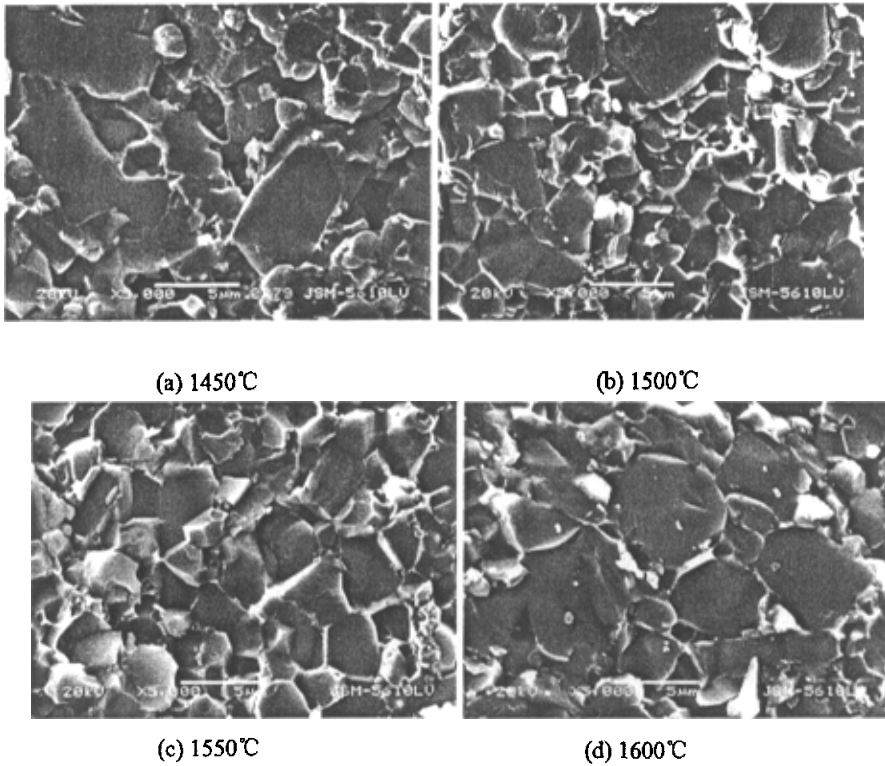


图 4-7 不同烧结温度下金属含量为 7vol% 的样品的 SEM 照片

Figure 4-7 SEM photographs corresponding to TiB_2 cermets of 7vol% sintering aids at different temperature

图 4-7(a)的断裂方式多的沿晶断裂，其中有较多的孔洞，材料的致密性差，呈现出脆性断裂方式。之所以发生沿晶断裂是因为晶粒本身的强度较高，同时由于烧结温度不高，试样还没有完全烧结，使得晶界结合强度较低因此多为沿晶断裂，导致材料的脆性很大，造成其强度很低。随着烧结温度的升高，晶粒的断裂方式变为以穿晶断裂为主，断口均呈现出明显的拔出韧窝和普通的断口韧窝，表现出较好的韧化特征，因此在强度较图 4-7(a)有较大的提高，尤其图 4-7(c)的晶粒大小比较均匀，致密度较高，因此材料的性能较高。而当烧结温度继续升高时，硼化钛颗粒间的接触增加，净粒尺寸有长大的趋势。综上所述，断裂方式、晶粒尺寸及生成脆性相量的增加的共同作用，使得材料的性能在 1550℃ 时出现了峰值。

4.1.4 透射电镜分析

图 4-8 是金属总含量为 2vol% 的粉料在 1550℃ 热压烧结后试样的颗粒形貌的透射电镜研究结果。通过对透射电镜研究，从整体来看，晶粒较细小，一般在 5 μm 以下，个别晶粒尺寸仅为 1 μm 左右，晶粒形状比较规则。通过研究发现，整体上 TiB₂ 晶粒比较细小，一些黑色晶界相聚集在晶界处，推测为金属相形成的液相池。没有发现位错存在。

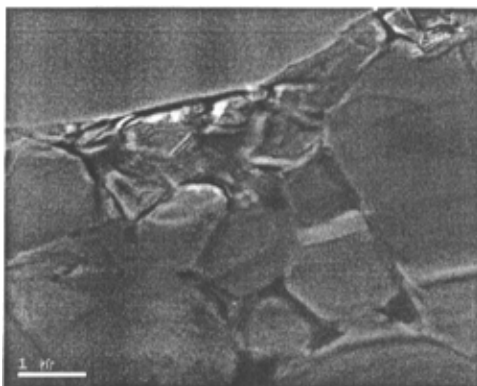


图 4-8 热压烧结 1550℃ TiB₂-Fe-Ni-Al 试样的颗粒形貌
Figure 4-8 TEM of TiB₂-Fe-Ni-Al sample sintering at 1550℃

图 4-9 是热压烧结温度为 1550℃ 的 TiB₂-Fe-Ni-Al 试样的透射电镜图片，目的在于观察晶界相形貌。热压烧结时金属助烧剂形成液相，这些促进烧结的液相在冷却过程中析晶，驻留在三角晶界或多晶粒晶界上形成第二相薄层。图 4-(a) 中灰色大颗粒是 TiB₂ 颗粒。并且颗粒上有较明显的波纹状组织形态，呈明显的穿晶断裂状态。这说明该复合材料有较好的断裂方式，应有较高的弯曲强度，力学性能测试结果证实了所观察到的情况。在 TiB₂ 颗粒周围存在着黑色的晶界相，能谱分析表明（图 4-9e），晶界相是以 Fe、Ni、Ti 为主，还有少量的 Al 和 Cr，Cr 元素是来自球磨过程中硬质合金磨球。选区电子衍射证实，晶界相具有结晶结构，它有一套格子参数，证明是单晶相，进一步结构确定还需要获得不同方向的衍射图。因为 X 射线光电子能谱分析不能探测到 O 等轻元素的存在，但从实际情况分析，晶界相中的 Al 元素应是以 Al₂O₃ 的形式存在的。

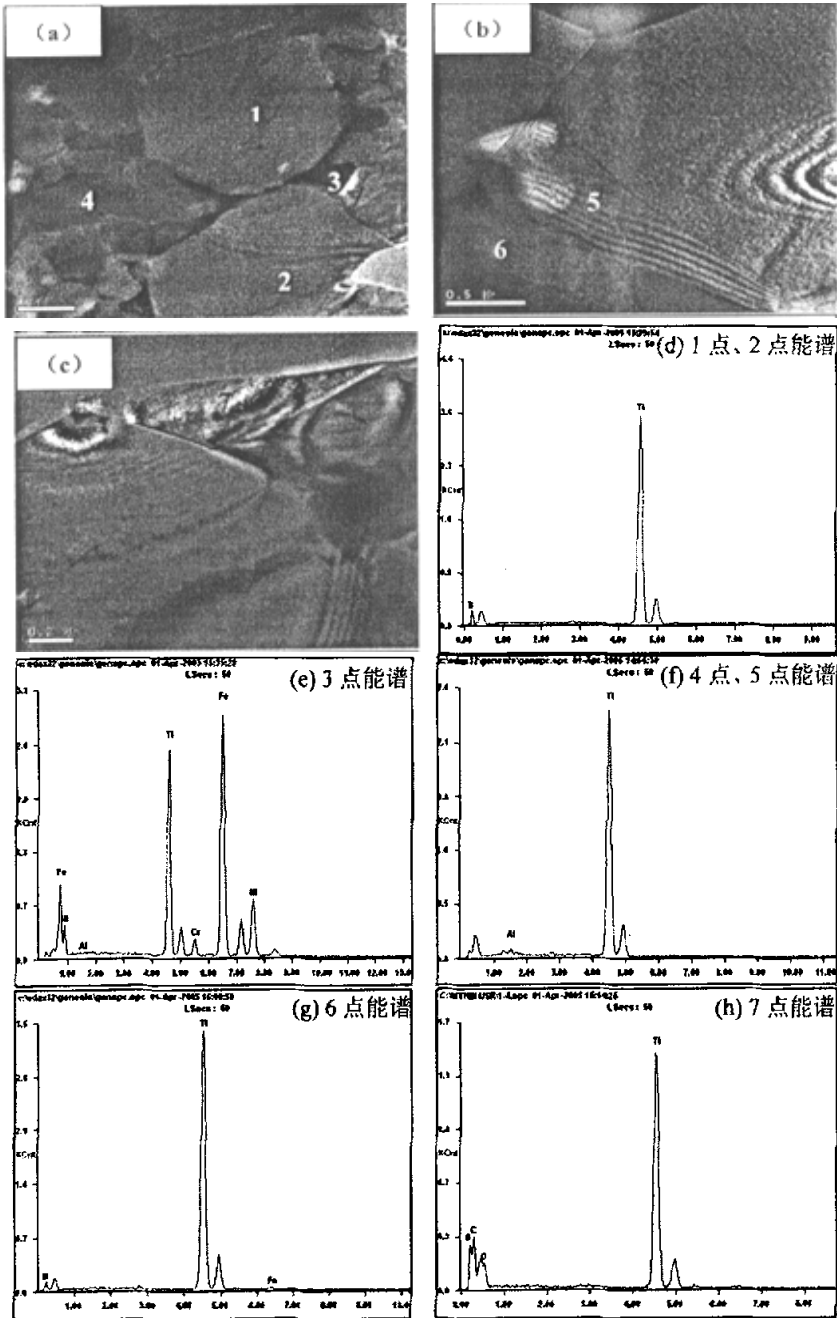


图 4-9 1550°C 热压烧结 $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$ 试样的各种晶界形貌
 Fig. 4-9 TEM interface of $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$ cermet sintering at 1550°C

在图 4-9(a)中的 4 点处, TiB_2 晶粒形状不规则, 在多晶粒晶界上沉积着一些灰黑色相, 经能谱分析, 该相主要是 TiB_2 和 Al_2O_3 , 选区电子衍射证实其为晶态物质。图 4-9(b)中在 TiB_2 晶粒旁边出现了等厚线, 能谱分析表明, 该相也主要是 TiB_2 和 Al_2O_3 ; 在等厚线的旁边有一灰黑色薄层, 经分析可能是 Fe 与 TiB_2 反应生成的脆性相 Fe_2B , 这一物相的存在必然会降低材料的性能, 因此必须防止其生成。

在图 4-9(c)中, 在 TiB_2 晶粒三角晶界处存在着一些杂质沉积相, 它主要包括 TiO_2 、 TiC , 这说明原料中的 O、C 等杂质没有完全被金属 Al“清除”, 由于 TiO_2 的力学性能较差, 因此也必须避免其生成。比较图 4-9 的几张 TEM 图片发现, 金属相在试样中分布不是非常均匀, 局部易行成聚集。

4.2 TiB_2 -Fe-Ni-Al 金属陶瓷性能测试结果

4.2.1 金属 Al 含量对 TiB_2 -Fe-Ni-Al 金属陶瓷性能的影响

TiB_2 是脆性材料, 且具有强共价键性和热膨胀的各向异性, 制备致密的制品十分困难。为了克服这些缺陷可以将金属相和 TiB_2 复合在一起, 通过引入金属相提高材料的韧性, 并在烧结过程中使金属填充于 TiB_2 晶界周围, 起到粘结作用, 从而形成致密的 TiB_2 金属陶瓷复合材料。通常我们加入一些过渡金属或过渡金属的硼化物作为粘结剂, 改善陶瓷材料的脆性而达到增韧的目的。过渡金属粘结剂的加入, 极大地降低了烧结温度, 并且可以获得接近理论密度的 TiB_2 样品。这主要是因为助烧剂是一些低熔点的金属, 在烧结过程中出现液相, 液相的作用是它本身的表面张力对坯体内部的晶粒产生拉紧作用, 同时发生粘滞流动, 填充坯体内部孔隙, 使粒子重排、互相靠拢、彼此粘结, 随之, 坯体内的大部分孔隙沿晶界缓慢移动被排除, 坯体收缩, 密度提高。在液相烧结过程中, 还发生溶解与沉析作用, 使晶粒趋于均匀, 坯体致密。同时也可获得细晶组织结构。金属粘结剂的成分和含量对晶粒的形貌有很大影响。形成玻璃相粘度低时, 晶粒大数量少, 形成玻璃相粘度高时, 传质率低, 晶粒长大慢, 微观组织由宽分布的小晶粒组成。另外, 在致密化的前提下, 适当将金属粘结剂量减少, 有利于材料组织和成分的均匀化。玻璃相组分还会对抗蠕变产生巨大的影响。

此外，过渡金属硼化物如 W_2B_5 、 CoB 、 NbB_2 等亦可作为 TiB_2 的烧结助剂。有关研究表明，在 TiB_2 陶瓷基体中固溶掺杂少量的过渡金属硼化物可改善材料的烧结性能、细化晶粒，同时提高了材料的硬度等力学性能和机械性能。

本实验选用的金属助烧剂是 Fe、Ni、Al。因为 Al 的加入量直接影响材料的性能，当 Al 的加入量少时，可能不能完全清除 TiB_2 粉末中 C、N、O 等杂质；当 Al 的加入量过多时，可能会产生更多的脆性相，因此，固定 Fe、Ni 的体积比为 3: 1，研究金属 Al 的加入量对材料性能的影响。金属 Al 的加入量依次为 1vol%、2vol%、3vol%、4vol%、5vol%。

金属 Al 的含量不同，对热压烧结密实化进程的影响也不同，见图 4-10。

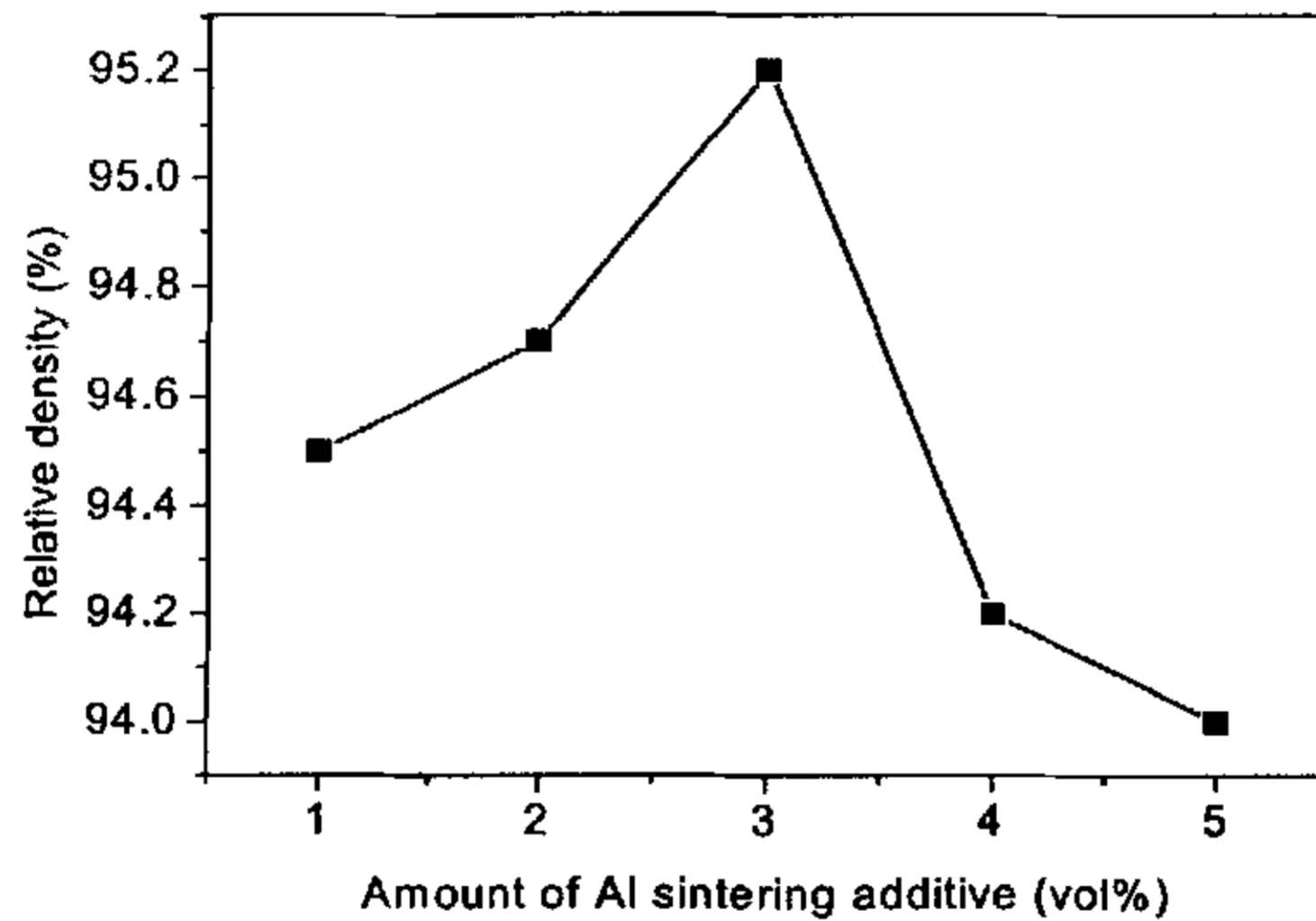


图 4-10 金属 Al 含量与相对密实度的关系 (1550℃热压)
Fig. 4-10 Relationship between Al sintering additive and relative density

从图 4-10 可以看出，采用相同的工艺 (1550℃，保温 1 小时)，样品的相对密实度在金属 Al 含量为 3vol% 的时候出现了峰值。图 4-11 是金属 Al 含量对材料抗弯强度和硬度的影响。随着金属 Al 含量的增加，样品的抗弯强度和硬度是先增加后下降，这与图 4-10 中金属 Al 含量对致密度的影响相符合。

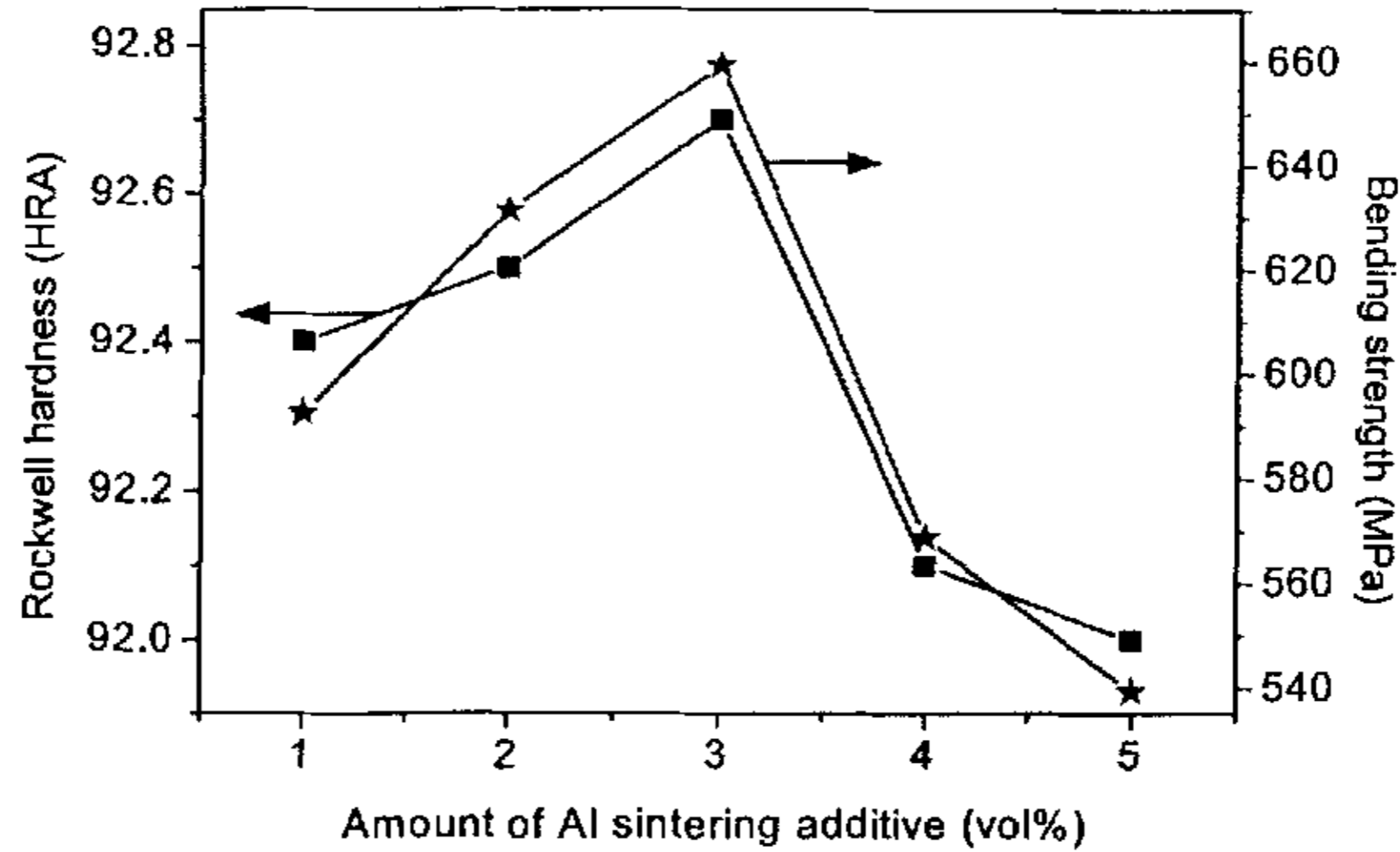


图 4-11 金属 Al 含量与洛氏硬度、抗弯强度的关系
 Fig. 4-11 Relationship between Al sintering additive and Rockwell hardness, bending strength

4.2.2 金属助烧剂总含量对 TiB₂-Fe-Ni-Al 金属陶瓷性能的影响

通过以上实验及分析，确定了金属 Al 的含量为 3vol%。以下对金属总含量分别为 1vol%、2vol%、3vol%、5vol%、7vol%、10vol%进行烧结实验，研究金属助烧剂总含量对体系性能的影响。

4.2.2.1 金属助烧剂总含量对材料烧结行为的影响

不同配比的粉料在 1550℃纯氩气保护气氛下，加压 30MPa，保温 1 小时得到所需样品，测得相对密实度，结果如图 4-12 所示。

从图 4-12 (a)中可以看出，随着金属助烧剂总含量的增加，样品的相对密实度在 2vol%和 7vol%出现了峰值，且在 2vol%处的相对密度值略高于 7vol%的值。这说明，金属助烧剂的加入能够改善 TiB₂ 的烧结，在烧结过程中，金属形成液相起到了助烧的作用。从图 4-12 (b)看出，试样的真密度相差不大，其原因是，在烧结的过程中，金属液相大量被挤压出来，出现粘模现象，使得金属相含量在最终产物中变化不大。同时，挤出的液相与石墨模具的反应使加载在样品上的压力变小。

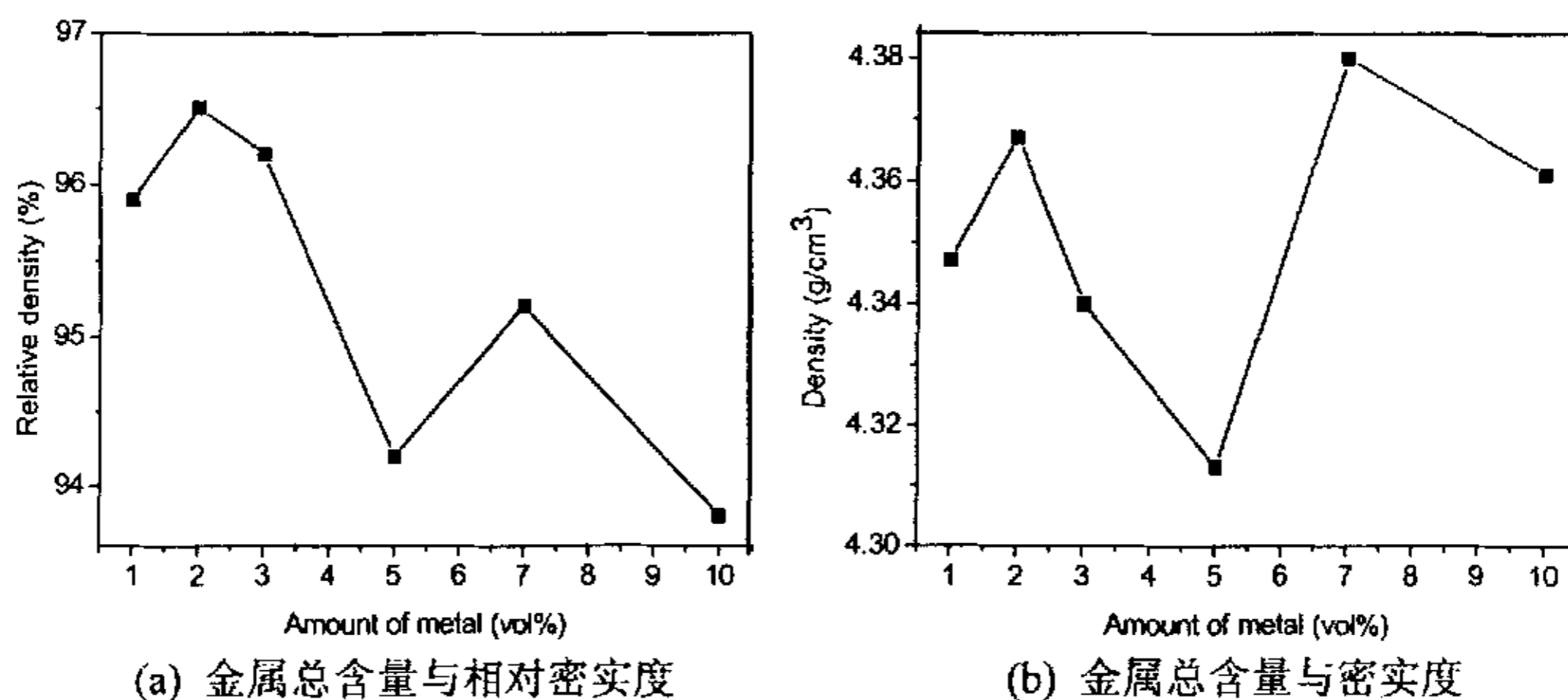


图 4-12 金属总含量与样品相对密实度、密实度的关系 (1550℃热压)
 Fig. 4-12 Relationship between metal content and relative density, density

4.2.2.2 金属助烧剂总含量对材料力学性能的影响

图 4-13 给出了材料的硬度和抗弯强度随金属助烧剂总含量的变化趋势。

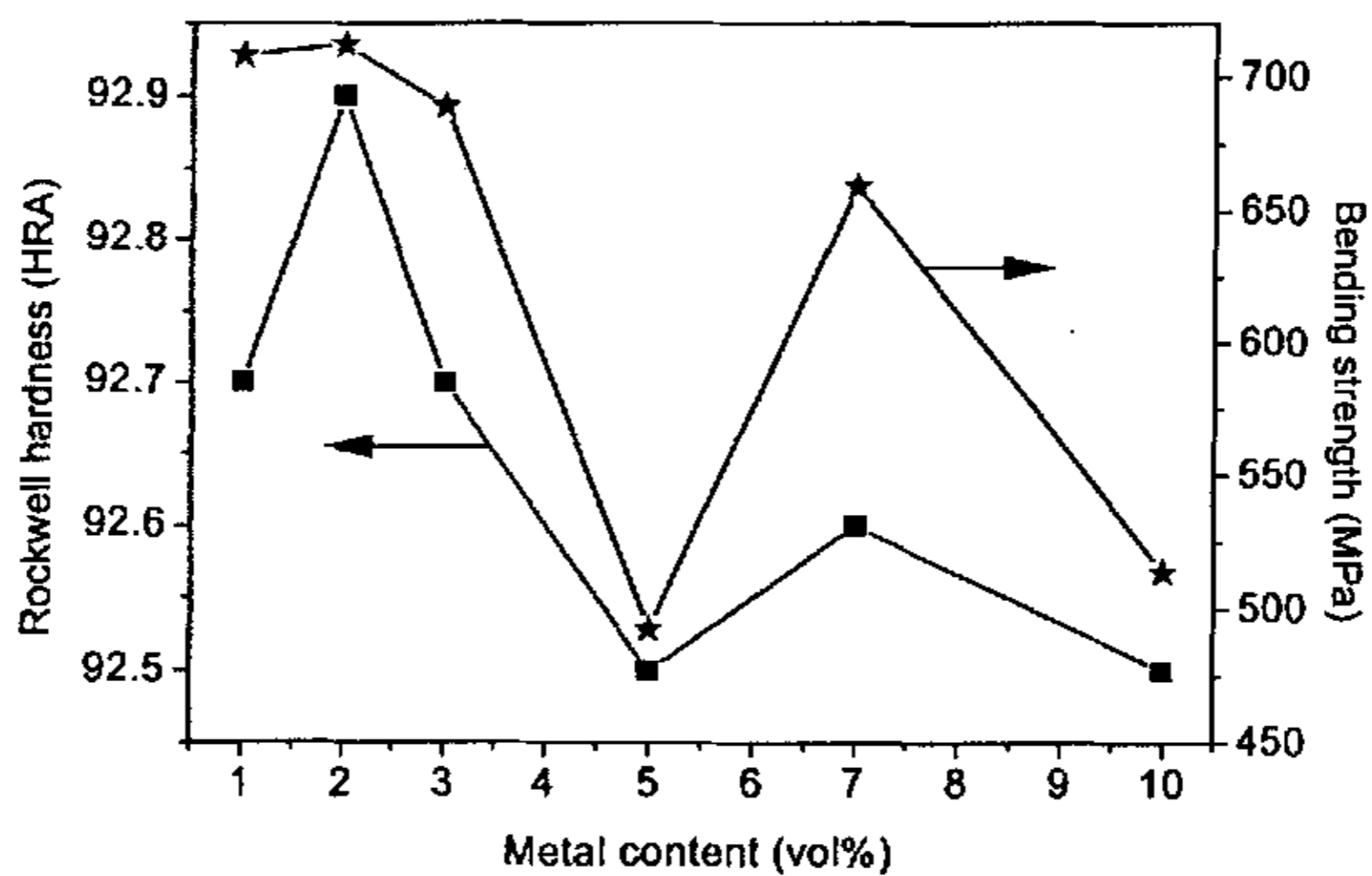


图 4-13 金属粘接剂总含量与洛氏硬度、抗弯强度的关系
 Figure 4-13 Relationship between metal content and Rockwell hardness, bending strength

该图表明,随着金属总含量的增加,试样的硬度和抗弯强度在 2vol%和 7vol%出现了峰值。这说明,三种金属的体积比虽然是一定的,但是随着总量的变化,金属元素与基体之间发生作用,使得材料两相的连接状态、相结构发生变化,从而影响了材料的性能。由于金属助烧剂加入量的改变引起试样晶粒尺寸和物相的变化,材料强度的变化不仅与其相对密实度有关,还与物相的变化有着直接的关系。陶瓷材料的硬度取决于其组成和结构。硬度属于对孔隙形状不敏感的性能,主要取决于材料的孔隙度,宏观硬度是随孔隙度的变化而变化的。想要得到兼有较好硬度、抗弯强度的复合材料,金属总含量在 2vol%左右较好。

4.2.3 烧结温度对材料性能的影响

在晶体中晶格能越大,离子结合也愈牢,离子的扩散或变形、就更加困难,所需烧结温度也愈高^[46]。各种晶体键合情况不同,所以烧结温度也相差较大。一般来说,提高烧结温度可以提高扩散的速度,加快颗粒的塑性流动与蠕变,对固相或液相烧结的传质过程都有利。但是,如果温度过高,有可能造成能源的耗费过高;而且温度过高往往会造成二次再结晶,使制品机械强度降低;同时使液相量增加,粘度下降造成制品的变形。由烧结机理可知,只有体积扩散才导致坯体致密化,表面扩散只能改变气孔形状而不能引起颗粒中心距的逼近,因此不出现致密化过程。表面扩散主要在低温阶段进行,体积扩散则主要在高温阶段进行,颗粒在高温阶段的塑性流动和蠕变速度也更快。

采用金属含量为 7vol%、10vol%的粉料,研究试块烧结温度与性能的关系。图 4-14 给出了烧结温度与材料相对密实度的关系曲线,从图中可看出,随着烧结温度是升高,两种金属含量的试样均在 1550℃时出现了最大值,说明此时样品的收缩最大,孔隙率最小。

图 4-15、4-16 分别是烧结温度对样品硬度和抗弯强度的影响。在图 4-15 中,随着烧结温度的升高,金属含量为 7vol%的样品的硬度在 1550℃时出现了最高值,但在 1500℃后,硬度值的变化不大;金属含量为 10vol%的样品在 1550℃时的硬度值也最大,但其曲线的波动很小。在图 4-16 中,两种金属含量的样品抗弯强度随烧结温度的变化趋势是先增加后降低,均在 1550℃时出现了峰值。

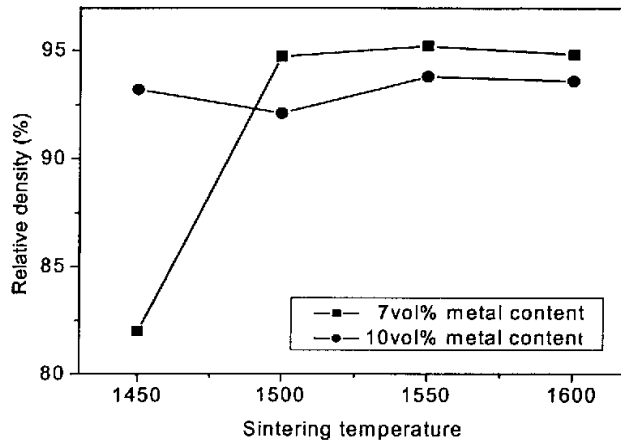


图 4-14 烧结温度与相对密实度的关系

Fig. 4-14 Relationship between sintering temperature and relative density

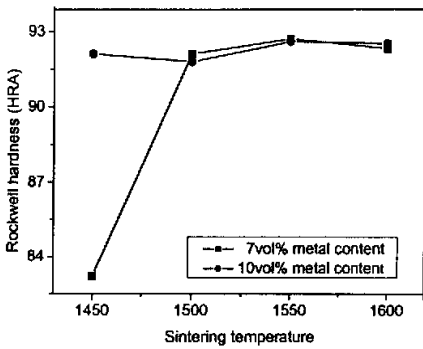


图 4-15 烧结温度与洛氏硬度的关系

Figure 4-15 Relationship between sintering temperature and Rockwell hardness

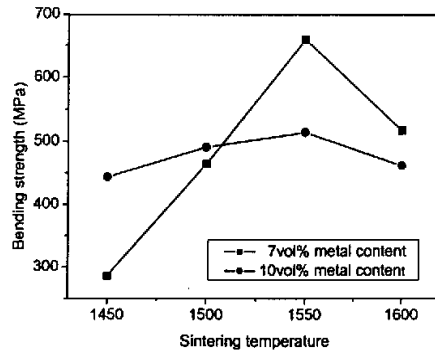


图 4-16 烧结温度与抗弯强度的关系

Figure 4-16 Relationship between sintering temperature and bending strength

对于 Fe-Ni-Al 助烧剂, 当温度上升到 1200°C 左右, 开始出现液相, 试样收缩加速, 当温度低于 1550°C 时, 随着温度升高, 致密度不断增大, 这使得材料抗弯强度、洛氏硬度上升迅速。当烧结温度高于 1550°C 时, 烧结温度为 1600°C 时, 根据前面的分析, 烧结过程中出现晶粒特别是 TiB_2 晶粒的异常长大, 同时,

由于出现粘模现象，部分助烧剂流失，导致坯体密度降低，抗弯强度、洛氏硬度值下降。

图 4-17 是金属含量为 10vol% 试样表面的金相照片。

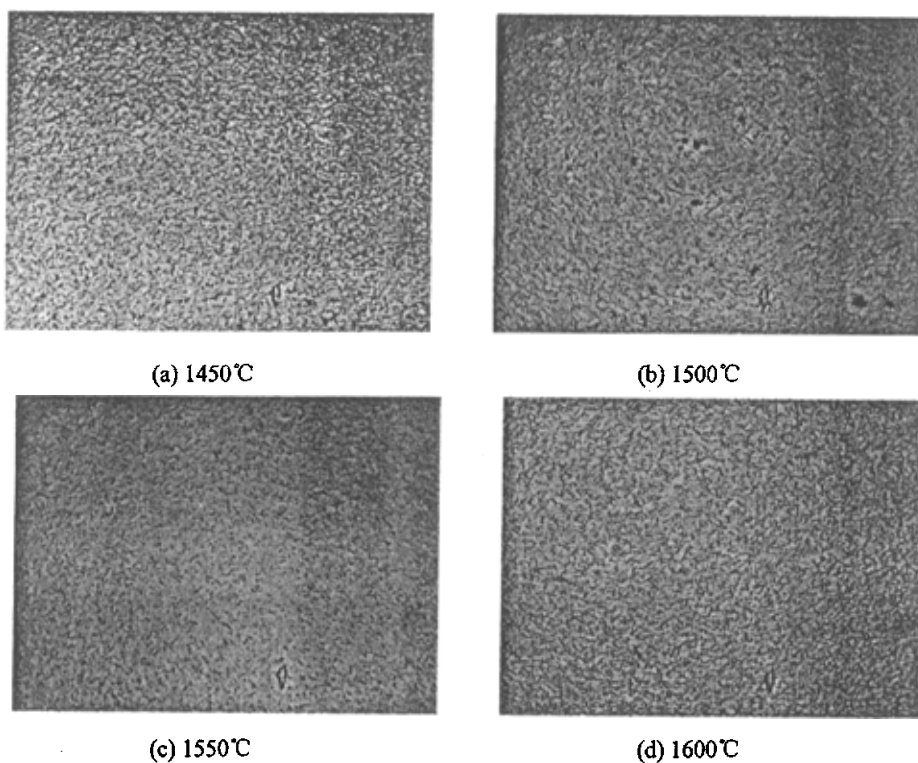


图 4-17 $\text{TiB}_2\text{-Fe-N-Al}$ 复合材料的金相照片 (10vol%)

Fig. 4-17 Optical micrographs for $\text{TiB}_2\text{-Fe-N-Al}$ cermet (10vol%)

从图中可以看出，1450°C、1550°C 及 1600°C 的试样表面孔洞很少，只有少数的小孔。而 1500°C 时的样品表面比较的疏松，孔洞尺寸较大，其密实度及性能不高。这一现象与性能测试结果一致。

4.2.4 加压方式对材料性能的影响

烧结压力是热压烧结过程中的一个重要参数，它和表面张力一起构成烧结的推动力。正如烧结机理中分析的那样，增大外压可以提高烧结过程的传质速度，加快材料的致密化进程，缩短烧结时间，节约能源，降低烧结温度和成本。

以前研究者曾经进行过烧结过程对材料性能影响的研究，研究结果认为^[47]，随着烧结压力的提高材料的致密化逐渐增加，当压力达到 30MPa 以后继续提高其致密度已经非常困难，因此确定压力为 30MPa。为了抑制金属液相的挤出，采用金属含量为 3vol% 的粉料，研究加压方式对试块性能的影响，烧结温度为 1550℃，保温 60min，最大压力 30MPa。加压方式有四种：①阶梯加压 1——在烧结温度前 5 分钟内将压力加到最大；②阶梯加压 2，在烧结温度下保温 10min 后将压力加到最大；③逐渐加压——压力随温度变到最大；④恒压——在烧结过程中压力始终保持最大。

图 4-18 是加压方式对材料密实度、硬度及抗弯强度的影响。

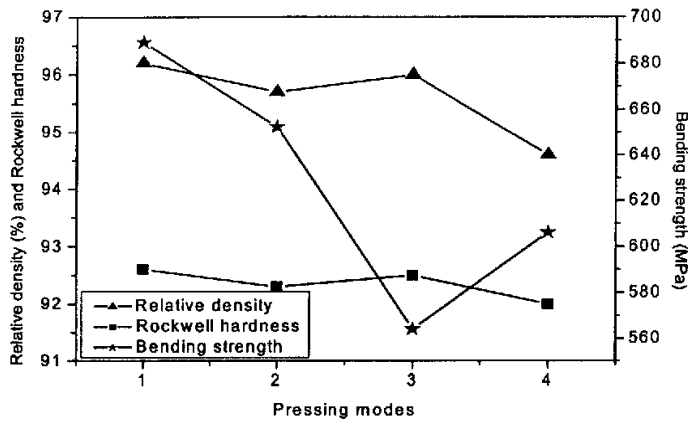


图 4-18 加压方式与相对密度、硬度及抗弯强度的关系
Figure 4-18 Relationship between pressing mode and relative density, Rockwell hardness, bending strength

从图中可知，样品在加压方式为阶梯加压 1，即在烧结温度前 5 分钟内将压力加到 30MPa 时，其密实度、硬度和抗弯强度值相对其他方式要好。这表明，在金属液相出现后，让其有一个充分的浸润过程，能够改善金属液相在 TiB₂ 颗粒间的分布，更好地填充颗粒间隙，而且液相使相邻粉粒间出现颗粒相对运动或颗粒滑移^[48]。随着压力的不断增加，将使试块的空隙迅速得到填充，同时，由于更多的液相分布在颗粒空隙间，液相的挤出受到抑制，从而提高材料的致密化程度，使得其性能相应的提高。

第五章 结论

本文研究了加入复合型金属助烧剂 Fe-Ni-Al 对 TiB₂ 基陶瓷的结构和性能的影响, 通过实验和分析, 得出以下主要结论:

- 1、 Fe-Ni-Al 助烧剂的掺加可以有效地降低材料的烧结温度, 并改善材料的显微结构和组织。金属 Al 可以在一定含量、一定温度下, 抑制 Fe-Ni 同 TiB₂ 发生反应, 同时也可以起到除杂作用。
- 2、 对显微结构的研究表明: TiB₂ 颗粒的大小比较均匀, 在局部区域, 有大颗粒的出现; 金属助烧剂比较均匀的弥散在 TiB₂ 基体中, 且多分布在晶界处; 金属 Al 被氧化, 它的分布也比较均匀, 沉积在 TiB₂ 形成的多晶粒晶界上。Al 的氧化, 使得原料中的 O、C 等杂质没有完全被金属 Al“清除”, 部分 Fe、Ni 分别与 TiB₂ 反应生成了脆性硼化物, 体系润湿性下降; 同时, 在 TiB₂ 晶粒三角晶界处存在着一些杂质沉积相, 它主要包括 TiO₂、TiC。这些脆性相的存在, 严重影响了材料的性能。
- 3、 金属助烧剂的含量与组成对材料的烧结性能和结构有很大的影响。助烧剂组成对材料性能也有一定的影响。随着金属 Al 含量的增加, 试样的试样的相对密度、硬度及抗弯强度是先增加后降低, 在其含量为 3vol% 时出现了峰值。随着金属总含量的变化, 金属总含量为 2vol% 时, 可以得到抗弯强度为 711MPa, 硬度为 92.9 的 TiB₂-Fe-Ni-Al 金属陶瓷。
- 4、 烧结温度影响热压烧结过程。对于同一组成的原料 (金属含量为 7vol%, 10vol% 的粉料), 当烧结温度升高时, 试样的硬度及抗弯强度是先增加后减小, 均在 1550℃ 时出现了峰值。实验得到的结果为: 在烧结温度为 1550℃, 保温时间为 60 分钟, 金属总含量为 7vol% (其中, Fe: Ni: Al=3:1:3) 时, 可以得到抗弯强度为 659MPa, 硬度为 92.6 的 TiB₂-Fe-Ni-Al 金属陶瓷。

- 5、 烧结压力是热压烧结过程中的一个重要参数，使用金属含量为 3vol% 的粉料，研究加压方式对材料性能的影响的实验结果表明：当采用阶梯加压 1（在烧结温度前 5 分钟内将压力加到最大）方式时，达到的试样性能较好——相对密度 96.2%，硬度 92.7，抗弯强度 689MPa。
- 6、 对材料烧结机理的研究表明：对于 $\text{TiB}_2\text{-Fe-Ni-Al}$ 体系，其致密化过程大致分为五个阶段，即最初阶段、过渡阶段、快速致密化阶段、烧结中后期、最后阶段。在最初阶段，粉料受热膨胀；在过渡阶段，随着温度的升高，颗粒逐渐软化，粉料受热膨胀，受外力挤压以及颗粒重排同时发生；在烧结快速阶段，颗粒发生滑动、旋转、重排，液相产生的毛细压力是烧结致密化的一个重要推动力；在烧结中后期，致密化以物质的扩散为主；烧结的最后阶段对致密度的贡献不大，主要是晶粒形状和界面的调整。

第六章 有待研究的一些问题

- 1、通过前述的一系列的研究工作，虽然在一定程度上能够改善金属陶瓷的性能，但最终都不能实现材料完全密实。可在本文研究的基础上，解决原料中杂质问题，优化材料的界面，避免脆性相的生成。
- 2、 $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系金属陶瓷有较好的力学性能指标，选择何种金属或金属间化合物，使其能够最终的保留下来，以完善材料的结构和性能，值得进一步探讨。

参考文献

- [1] 高荣根. 二硼化钛基金属陶瓷的开发与应用. 硬质合金, 1998, 15(4): 235-239
- [2] 向军辉, 肖汉宁. TiB_2 材料的研究现状及其应用. 陶瓷工程, 29 (4): 39-44
- [3] 刘利, 傅正义. 硼化钛系复合材料研究进展. 粉末冶金技术, 2000, 18 (3): 217-220
- [4] 苏继楷. 高技术 TiB_2 陶瓷粉末的应用与发展. 中国搪瓷, 2000, 21 (4): 43-45
- [5] 章桥新, 毛天尔, 汪声瑞. 基烧结材料的研究现状与进展. 材料科学与工程, 1993, 11 (4): 43-52
- [6] 张伟, 蒋勇. 新一代金属陶瓷的制造、性能及应用. 稀有金属与硬质合金, 1997, 129: 55-60
- [7] 《高技术新材料要览》编辑委员会编. 高技术新材料要览. 中国科技出版社, 1993: 30-31
- [8] Matkovich, V. I. Economy. Boron and Refractory Borodes. Matkovich. V. I (Ed). Springer, New York, 1977
- [9] Wood J V, Mc Cartney D G, Dinsdale K. Casting and mechanical properties of a reactively cast Al- TiB_2 alloy. Cast Metal, 1995, 8 (1): 57-64
- [10] 朱心昆, 胡大禄, 汤佩钊等. Al-自生复合材料的燃烧合成研究. 粉末冶金技术, 1995, 13 (4): 249-251
- [11] 李德成, 于波, 张瑛洁, 邱竹贤. LSM 法制备 TiB_2/Al 复合材料的反应模式和微结构. 东北大学学报(自然科学版), 2003, 24 (6): 569-571
- [12] 沈鸿才. 结构陶瓷及应用. 北京: 国防工业出版社, 1988
- [13] Nelson. D. F. P. G. Commb. Advanced Ceramics, 1983, 17: 1301
- [14] Tangernams, R etal. Boron and Refractory Borodes. Matkovich. V. I (Ed). Springer, New York, 1977: 241
- [15] B. Yuriditsky, Y. FunK. TiB_2 -Based Cermets. Refractory Metals and Hard Materials, 1990, 9(1): 32-35
- [16] L. S. Sigl, K. A. Schwetz. TiB_2 -based cemented borides: A new generation of hard metals. Powder Metall Inter, 1991, 23(4), 221-223
- [17] Th. Jungling, R. Oberacker, F. Thummbet et al. Pressureless sintering of TiB_2 -Fe materials. Powder Metal. Inter, 1991, 23(5): 296-299
- [18] 傅正义. 金属-陶瓷复合材料的自蔓延高温合成与制备. 武汉: 武汉工业大学, 1994

- [19] 傅正义, 王为民, 王皓, 袁润章. TiB_2 系金属陶瓷的 SHS-QP 制备. 硅酸盐学报, 1996, 24(6): 654-659
- [20] D. A. Hoke, Marc A. Meyers. Consolidation of Combustion-Synthesized Titanium Diboride-Based Materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78(2): 375-381
- [21] P. Angelini, P. E. Becher, P. E. Becher et al. Processing and microstructural characterization of TiB_2 liquid phase sintered with Ni and Ni_3Al . *Materials Research Soc.*, 1984, 24: 299-305
- [22] Weon-Ju Kim, Do-Hyeong Kim, Eulson Kang et al. Two-step sintering of a TiB_2 -Ni cermet. *J Mater Sci*, 1996, 31(21): 5805-5809
- [23] 王皓, 傅正义, 王为民, 袁润章. TiB_2 -Ni 金属陶瓷的热压烧结与性能. 中国有色金属学报, 1998, 8(S2): 313-315
- [24] 贾英全, 秦红英. TiB_2 -Ni 金属陶瓷热压烧结工艺的研究. 粉末冶金工业, 2000, 10(1): 28-31
- [25] 李荣久等. 陶瓷—金属复合材料. 北京: 冶金工业出版社, 1995
- [26] 傅正义, 王为民, 王皓等. TiB_2 -xAl 复合材料的结构形成分析. 金属学报, 1994, 30(8): B373-378
- [27] 刘利. 高强高导电陶瓷金属复合材料的自蔓延高温合成及致密化研究. 武汉工业大学硕士论文, 1999
- [28] 沈明, 李群华, 王零森. Ti_3Al 和 $Ti+Al$ 在 TiB_2 -Fe 系陶瓷中的反应机理研究和比较. 硬质合金, 2002, 19 (1): 6-9
- [29] 王为民, 梅炳初, 傅正义等. 热压自蔓延高温合成制备 $TiB_2/NiAl$ 金属间化合物基复合材料. 复合材料学报, 1996, 13(1): 30-34
- [30] 王为民, 傅正义, 袁润章. 自蔓延高温合成 $TiB_2/NiAl$ 复合材料的显微结构分析. 硅酸盐学报, 1996, 24(4): 70-75
- [31] 郭景坤. 中国先进陶瓷及展望高性能陶瓷论文集. 人民交通出版社, 1996: 3-9
- [32] 郭景坤, 严冬生等. 硅酸盐学报, 1985, 1(13): 433-438
- [33] Laszloj . Kecskes , thomaskottke and rusNiiler . Microstructural Properties of Combustion-Synthesized and dynamically Consolidated Titanium Boride and Titanium Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73(5): 1274-1282
- [34] Tianyi Cheng. Microstructure and metastable phases produced in cold sintered blocks by mechanical alloying of $NiAl-TiB_2$. *J. Mater. Sci.*, 1996, 31: 4433-4442.
- [35] D. A. Hoke, D. K. Kim, J. C. LaSalvia, Combustion Synthesis/Dynamic Densification of a TiB_2 -SiC Composite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79 (1): 177-182

- [36] Dong-Gil Ahn, Akira Kawasaki, Ryuzo Waranabe. Microstructure and Mechanical Properties of TiB_2 -W Cermets Prepared by HIP. *Materials Transactions. JIM*, 1996, 37(5): 1078-1083
- [37] 张国军, 金宗哲, 岳雪梅. 材料的原位合成技术. *材料导报*, 1997, 11(1): 1-4
- [38] 江玉和. 非金属材料化学. 北京: 科学技术文献出版社. 1992
- [39] M. G. Barandika, J. M. Sanchez, F. Castro. New developments of TiB_2 -based hard metals. *Metal Powder Report*2, 1994, 49 (2): 10-12
- [40] F. Mestral, F. thenevot. Ceramic composites: TiB_2 - TiC - SiC . *Mater. Sci.*, 1991, 26: 5547—5560
- [41] 徐玉勇. 硼化钛基硬质合金的新进展. *国外难熔金属与硬质合金*, 1996, 12 (2): 60-62
- [42] 向新, 秦岩. TiB_2 及其复合材料的研究进展. *陶瓷学报*, 1999, 20 (2): 112-117
- [43] R. Gonzalez, M. G. Barandika, D. Ona, J. M. Sanchez, A. Villeas, A. Valea, F. Castro. New binder phases for the consolidation of TiB_2 hard metals. *Materials Science and Engineering*, 1996, A216: 185-192
- [44] R. M. Spriggs et al. *Sintering and Related Phenomena*. G. c. Kuczynski, Plenum, 1973: 369
- [45] 崔国文. 缺陷、扩散与烧结. 北京: 清华大学出版社, 1990: 175-188
- [46] 孙康尔, 尹衍生, 李爱民. 金属间化合物/陶瓷基复合材料. 北京: 机械工业出版社, 2003. 128-197
- [47] 张金咏. TiB_2 及其金属复合材料的制备、结构与性能. 武汉工业大学硕士论文, 1999
- [48] 黄培云. 粉末冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 265-337

致 谢

本论文是在导师傅正义教授的悉心指导和热情关怀下完成的。导师活跃的学术思想、渊博的学术知识、严谨的治学态度和平易近人的待人态度，使学生终身难忘。三年来，在论文的实验和撰写阶段，导师在学习上和在生活中都给了我无微不至的关怀，使我得以顺利完成学业。在此特向导师致以最衷心的感谢和诚挚的敬意！

在论文工作期间，得到了王为民教授、王皓教授、王玉成副教授、张金咏老师、李琳老师、方舟博士、何代华博士的帮助和讨论以及各位师兄姐妹的帮助。谢谢你们！

在材料的显微结构与性能测试中，国家重点实验室的刘桂珍老师，武汉理工大学测试中心的牟善彬老师、苏小萍、秦麟卿、洪汉烈等老师给予了大力帮助。在材料的制备与加工过程中，得到了新材所加工研究室的李守忠、林华晃、李元义等老师的大力帮助，在此一并表示感谢！

由衷地感谢我的父母及家人对我学业的支持和关心！尤其是我的爱人在生活上给了我极大的关心和照顾，在学业上给了我极大的鼓励和帮助，在此表示深深的谢意！

最后，衷心地感谢所有在生活、学习上支持和帮助过我的老师、同学和朋友！

陈华

2005年5月于武汉理工大学

附录

学术论文:

- CHEN Hua , ZHANG Jinyong, FU Zhengyi. Sintering and Microstructure of TiB_2 -Fe-Ni-Al cermet. J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Edition. 已录用
- CHEN Hua , ZHANG Jinyong, FU Zhengyi. Densification of TiB_2 with Fe+Ni+Al as Sintering Aids. Key Engineering Materials. 2005.5