

Ti 含量对  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  材料制备和性能的影响\*何晓珣<sup>1)</sup> 李炳生<sup>1)†</sup> 刘瑞<sup>2)</sup> 张桐民<sup>3)</sup> 曹兴忠<sup>4)</sup> 陈黎明<sup>1)</sup> 徐帅<sup>5)</sup>

1) (西南科技大学, 环境友好能源材料国家重点实验室, 绵阳 621010)

2) (中国科学院合肥固体物理研究所, 合肥 230000)

3) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

4) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

5) (西南科技大学, 材料与化学学院, 绵阳 621010)

(2022 年 3 月 23 日收到; 2022 年 6 月 6 日收到修改稿)

$\text{TiB}_2$  材料由于高熔点和低原子序数成为新一代核反应堆等离子体壁材料的候选者之一. 然而, 单一  $\text{TiB}_2$  材料难以制备和加工, 因此在  $\text{TiB}_2$  中加入助烧剂来优化其性能具有重要的应用价值. 本论文利用放电等离子体烧结得到 Ti 质量分数分别为 3% 和 6% 的两种  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  材料. 材料在室温条件下进行能量 60 keV, 离子注量为  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 的 He<sup>+</sup> 辐照, 辐照前后材料都进行 1500 °C 热处理. 利用能量色散光谱、拉曼光谱、掠角 X 射线衍射光谱、维氏硬度、划痕深度和宽度分布、扫描电子显微镜等手段表征材料在制备态、辐照后和退火下的微观结构及宏观性能. 结果显示,  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 材料本身致密性低、耐磨性差、硬度低且抗氧化性弱. 但与  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%) 材料相比,  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 材料更抗辐照; 论文对该实验结果进行讨论, 认为在 3%—6% 质量分数范围内, 增加 Ti 含量有助于提升  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  材料致密性和力学性能.

关键词:  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  材料, 离子辐照, 高温氧化, 力学性能

PACS: 28.52.Fa, 81.20.Ev, 61.80.Jh, 62.20.-x

DOI: 10.7498/aps.71.20220530

## 1 引言

早在 20 世纪 70 年代, 低原子序数材料涂层就被用在可控热核聚变装置的第一壁和限制器上<sup>[1-4]</sup>, 因为热核反应堆等离子体器件第一壁组件会释放出高原子序数等离子体污染物, 进而增加等离子体电阻率和功率的损失. 进入 21 世纪, 国际热核反应堆构造的开启, 不仅推动了等离子体器件材料的研究, 还对未来核聚变反应堆中的材料结构作了更严格的要求<sup>[5]</sup>. 核反应堆高效运行主要受限于结构材料的熔化温度, 所以具有耐高温特性的陶瓷碳化

物、氮化物、二硼化物得到了广泛研究<sup>[6]</sup>.

作为一种超高温陶瓷 (UHTC),  $\text{TiB}_2$  具有高熔点 (2790 °C)、高硬度 (27 GPa)、高弹性模量 (23 °C 时为 565 GPa)、高热导率 (多晶  $\text{TiB}_2$  在 20—1220 °C 之间为 96—78 W/(m·K))、低热膨胀系数、优良耐磨性和优异化学稳定性, 这些优点使  $\text{TiB}_2$  基复合材料适用于许多高温和结构应用, 如刀具、电极、耐磨、耐腐蚀器件<sup>[6]</sup>. 除了以上应用, 较低原子序数还使得  $\text{TiB}_2$  能够作为热核聚变装置第一壁材料<sup>[7]</sup>. 然而, 不论什么应用, 都绕不开  $\text{TiB}_2$  较差的抗氧化性. 有研究表明,  $\text{TiB}_2$  在 1000 °C 以上氧化严重, 且氧化后形成的二氧化钛会覆盖在材料表面, 导致晶粒过度生长, 影响材料机械性能<sup>[8-10]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12075194) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: libingshengmvp@163.com

增加  $\text{TiB}_2$  陶瓷材料的抗氧化性和力学性能, 需要从制备工艺和外来添加剂两个方面考虑. 一方面, 与无压烧结、热压烧结相比, 放电等离子体烧结 (SPS) 是一种新型烧结方式, 既能迅速加热, 又能细化晶粒, 是合成方法的首选<sup>[11-14]</sup>. 另一方面, 硼化物或二硼化物烧结需要高烧结温度. 据 Nguyen 等<sup>[15]</sup> 和 Ahmadi 等<sup>[16]</sup> 报道, 纯净  $\text{TiB}_2$  烧结极其困难, 由于存在强共价键, 要实现全致密烧结, 外部烧结温度须达到 2500 °C. 即使采用最先进的烧结技术, 温度也须达到 2000 °C. 因此, 在烧结过程中加入辅助添加剂, 如金属掺杂剂<sup>[17-20]</sup> (Ti, Ni, Co, Ta 等) 或陶瓷添加剂<sup>[21-24]</sup> ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ , SiC, TiC 和  $\text{ZrO}_2$  等) 成为实现降温烧结和提升材料性能的关键. 近年来, 大多数研究都围绕  $\text{TiB}_2$ -SiC 复合材料展开. He 等<sup>[25]</sup> 在研究中提到, SiC 由于具有优异的物理和化学稳定性, 在提升硼化物抗氧化性上表现优异. 而且将 SiC 加入  $\text{TiB}_2$ , 还可以提高  $\text{TiB}_2$  致密化率<sup>[26]</sup>. 有实验观察到, 纯净  $\text{TiB}_2$  相对密度为 87%. 在  $\text{TiB}_2$  中添加质量分数为 2.5% 的 SiC 后相对密度提升到 97%<sup>[27]</sup>. 需要注意到, SiC 本身也是一种低中子捕获面碳化物, 同样可应用在核反应堆系统中, 这进一步提升了  $\text{TiB}_2$  基材料的核应用潜力<sup>[28]</sup>.

在  $\text{TiB}_2$  中加入 SiC 可以提升材料的使用性能, 而在前者基础上再加入金属粉末能优化材料的加工性能<sup>[29]</sup>. 关于  $\text{TiB}_2$ -SiC 陶瓷基与金属粉末复合的研究很少, 更多是  $\text{TiB}_2$ -SiC 与硼类化合物复合, Wang 等<sup>[30]</sup> 对  $\text{B}_4\text{C}$ -SiC- $\text{TiB}_2$  材料的研究以及 Song 等<sup>[31]</sup> 对  $\text{TiB}_2$ -SiC-BN 材料的研究都表明  $\text{TiB}_2$  陶瓷基复合材料具有优异机械性能. 考虑到复合材料的应用环境, 本研究选择力学性能优异、耐高温、耐腐蚀和耐辐照钛粉作为  $\text{TiB}_2$  的第二种添加剂<sup>[32]</sup>.  $\text{TiB}_2$ -SiC-Ti 复合材料的文献相当有限, 只有 Vajdi 等<sup>[33]</sup> 在 1900 °C 和 40 MPa 条件下合成了  $\text{TiB}_2$ -SiC-Ti 复合材料, 并研究其微观结构和热扩散行为, 得出  $\text{TiB}_2$ -SiC-Ti 复合材料低温下热导率高于  $\text{TiB}_2$ , 高温下则趋势相反的结论. 查阅文献发现, 金属添加剂含量对  $\text{TiB}_2$ -SiC-Ti 复合材料性能影响的研究还未有人报道. 从理论上讲, 金属添加剂越多,  $\text{TiB}_2$  粒径越小, 材料强度越大. 但金属添加剂的高温氧化物又会降低  $\text{TiB}_2$  强度<sup>[34]</sup>. 所以  $\text{TiB}_2$  基复合材料中金属添加剂的最佳含量需要对比研究来确定.

核反应堆中应用的材料不仅要考虑抗氧化性和机械性能, 更要研究其抗辐照性, 辐照通过对材料及其氧化物造成破坏而降低材料性能<sup>[35,36]</sup>. 目前只有个别研究关注  $\text{TiB}_2$  陶瓷在离子注入前后的性能变化, 如 Wang 等<sup>[37]</sup> 研究了  $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$  材料受 500 keV  $\text{He}^+$  辐照的影响, 发现  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 剂量下材料出现辐照硬化和辐照脆化; 这与 Bhattacharya 等<sup>[38]</sup> 利用中子辐照  $\text{TiB}_2$  陶瓷后得到的结论一致.

实际上, 核反应堆中应用的第一壁材料还包括奥氏体不锈钢、W 基合金等合金涂层, 它们具有良好的耐热性、抗腐蚀性和高强度. 但近年来研究发现, 陶瓷类复合材料在第一壁应用上具有比合金更优势之处. 首先, 合金类材料大多是中或高原子序数材料, 可能会进一步加重等离子体电阻率和功率的损失. 而  $\text{TiB}_2$  基复合材料是一种中到低原子序数 ( $Z$ ) 材料, 对等离子体功率损失的理想影响很小. 其次, Grzegorz 等<sup>[39]</sup> 在 Nb 稳定奥氏体不锈钢微观结构和力学性能的研究中发现, 辐照引起的材料偏析和材料蠕变会导致材料微观结构发生变化, 即出现碳化物或氮化物沉淀, 降低合金材料的韧性, 长时间使用还会导致合金过度老化, 显著降低材料冲击性能. 相比之下, 由于 B 元素和 SiC 陶瓷的存在,  $\text{TiB}_2$  基复合材料具有更好的抗蠕变性和更微弱的元素偏析. 最后, Bhaskar 等<sup>[40]</sup> 对于 W-2 Ni-1Fe 合金摩擦磨损性能的研究显示, 30 kN 载荷、1 mm/0.1 s 条件下合金最大磨损深度为 40—50  $\mu\text{m}$ ,  $\text{TiB}_2$  基复合材料在 45 kN 载荷、1 mm/0.5 s 条件下的最大磨损深度则只有 20  $\mu\text{m}$ . 因此,  $\text{TiB}_2$  基复合材料的研究具有一定的实践意义.

研究不同 Ti 含量  $\text{TiB}_2$ -SiC-Ti 复合材料的性能变化既有利于了解  $\text{TiB}_2$  基材料的核反应堆应用潜力, 也有助于认识金属粉末含量变化对复合材料各性能有何影响. 本文研究了两种 Ti 含量  $\text{TiB}_2$ -SiC-Ti 复合材料的致密性、力学性能、抗氧化性以及抗辐照性. 并对比数据讨论了 Ti 含量对  $\text{TiB}_2$ -SiC-Ti 材料各项性能的影响.

## 2 实验步骤

### 2.1 样品的合成

在本研究中, 以上海阿拉丁试剂有限公司提供的  $\text{TiB}_2$  (纯度 99.5%, 粒径 < 15  $\mu\text{m}$ )、SiC (纯度

≥ 99.0%) 和钛粉 (纯度 99.5%, 粒径为 200 目) 为原料.  $\text{TiB}_2$  和  $\text{SiC}$  以 2:3 的质量比称量得到两组混合粉末, 在两组粉末中分别加入混合粉末质量分数分别为 3% 和 6% 的 Ti 粉, 充分研磨后将粉末放置在石墨模具中, 利用德国 FCT 公司生产的脉冲放电等离子体烧结设备, 在 1550 °C 下保温 15 min 进行烧结, 压力为 50 MPa. 样品制备在中国科学院固体物理研究所完成. 烧结后测得质量分数为 3%Ti 和 6%Ti 的  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  样品相对密度分别为  $\text{TiB}_2\text{-SiC}$  理论密度<sup>[41]</sup>(约 4.30 g/cm<sup>-3</sup>) 的 90.8% 和 92%.

## 2.2 辐照实验

烧结样品在中国科学院近代物理研究所 320 kV 高电荷离子研究平台上进行 60 keV  $\text{He}^+$  辐照. 辐照温度为室温, 离子注量为  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. 考虑到加速器辐照终端无法提供 1500 °C 的高温环境, 故在辐照后采用管式炉进行 30 min × 1500 °C 退火 (真空度  $10^{-1}$  Pa), 以研究高温下第一壁材料的辐照缺陷演变行为.

## 2.3 表征

采用 SRIM-2013 模拟 60 keV  $\text{He}^+$  离子注入  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  材料后的损伤深度分布和离子浓度分布情况, 为后续研究材料的抗辐照性提供辅助.

采用荷兰 PANalytical 公司生产的粉末 X 射线衍射仪对物品进行物相分析, 为了避免基底信号的影响, 采用掠入射方式, 入射角度为 0.5°, Cu 靶作为 X 射线发射源, 波长为 1.54 nm. 为提高信号强度, 单个样品测试时间为 30 min. 由 (1) 式和 (2) 式<sup>[42,43]</sup> 计算得到 0.5° X 射线的入射深度小于 500 nm, 能满足实验表征的需求:

$$\gamma_c = 1.6 \times 10^{-3} \rho^{1/2} \lambda, \quad (1)$$

$$d = \lambda / \left[ 2\pi \sqrt{\gamma_c^2 - \gamma^2} \right], \quad (2)$$

式中,  $\gamma_c$  是临界角度,  $\rho$  是晶体密度,  $\lambda$  是 X 射线波长,  $d$  是入射深度,  $\gamma$  是入射角度.

采用配备 Oxford IE450 X-Max80 能谱仪的 ULTRA55 型号场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品表面形貌, 加速电压为 15 kV, 二次电子成像模式. 能谱分辨率优于 127 eV (计数率 20000 cps), 谱峰漂移 < 1 eV (Mn  $K\alpha$  处).

为了表征辐照前后材料化学键变化, 利用

Horiba Join Yvon HR800 光谱仪在室温下测试, 得到样品拉曼光谱. 激发波长为 532 nm, 积分时间为 60 s.

采用型号为 TMVS-1S 的显微硬度计测量样品维氏硬度值. 实验采用相对两面夹角为 136° 的金刚石正四棱锥形压头, 在 9.807 N 压力下, 压入试样表面, 保压时间为 15 s. 撤去载荷后, 试样表面产生一个正方形压痕, 在读数显微镜下测量正方形压痕两个对角线  $D_1$  和  $D_2$  的长度, 根据 (3) 式计算出维氏硬度值 HV, 其单位为 MPa:

$$\text{HV} = 1.8544 \times F / [(D_1 + D_2) / 2]^2. \quad (3)$$

在 Rtec-MFT3000 型多功能摩擦磨损试验机上进行材料摩擦磨损测试. 烧结样品用金刚石切割机加工成 2 mm × 4 mm × 10 mm 的试块, 实验摩擦副为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小球, 在室温、干燥空气条件下进行实验, 施加载荷为 45 N, 滑动时间为 33.3 min, 滑动速度为 2 mm/s. 磨损测试后样品用白光干涉三维形貌仪进行扫描.

## 3 结果

### 3.1 SRIM 模拟结果

图 1 是利用 SRIM-2013 软件模拟 60 keV  $\text{He}^+$  注入  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  复合材料后得到的辐照损伤深度分布图和 He 原子浓度分布图. 由图 1 可知, 材料辐照层为 0—600 nm, 辐照最大损伤为 6 dpa (370 nm 处).

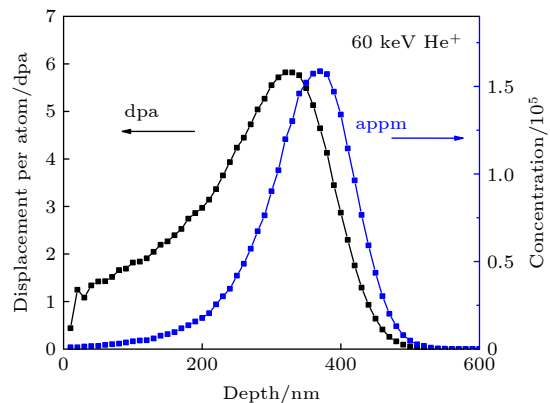


图 1 SRIM 模拟 60 keV,  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>  $\text{He}^+$  辐照  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  复合材料得到的损伤深度分布及 He 原子浓度深度分布图

Fig. 1. The depth distribution of damage and concentration of He atoms calculated with SRIM for  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  irradiated with 60 keV  $\text{He}^+$  ions to a fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

### 3.2 能量色散 X 射线光谱图分析 (EDS)

图 2 是 X 射线扫描 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 和 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) 样品表面得到的能量色散光谱图. 从表面形态看, 二者扫描电镜图中发亮部分为富集钛元素, 周围致密暗区为硅元素和其他元素分布. 总的来说, 钛、硅、碳 3 种元素分布较为均匀, 只在部分微小区域存在空缺或富集. 表面硼元素含量较低可能是碳元素覆盖导致, 因为碳含量除了受 SiC 原料控制, 也会在烧结过程中因外加碳粉而增大. 对比二者光谱图发现各元素分布规律基本一致, 含量也无明显差异.

### 3.3 拉曼光谱分析 (Raman spectrum)

两种 Ti 含量 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti 样品在离子辐照和高温热处理下的拉曼光谱呈现出不同特点, 如图 3 和表 1 所示. TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 拉曼光谱中位于 1345 cm<sup>-1</sup> 和 1590 cm<sup>-1</sup> 处峰分别属于石墨 D 峰和 G 峰, 表明样品内有残余碳; 794 cm<sup>-1</sup> 和 958 cm<sup>-1</sup> 处峰是 SiC 的 Si-C 键伸缩振动峰<sup>[44]</sup>; 原始样品中没有发现 TiB<sub>2</sub> 拉曼峰, 考虑是烧结模具中残留石墨粉末影响仪器对 TiB<sub>2</sub> 的检测, Lopez 等<sup>[45]</sup> 的研究对此也有提及. TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 在 1500 °C 下热处理的光谱中, 以 275 cm<sup>-1</sup> 和 418 cm<sup>-1</sup> 为中心的峰属于

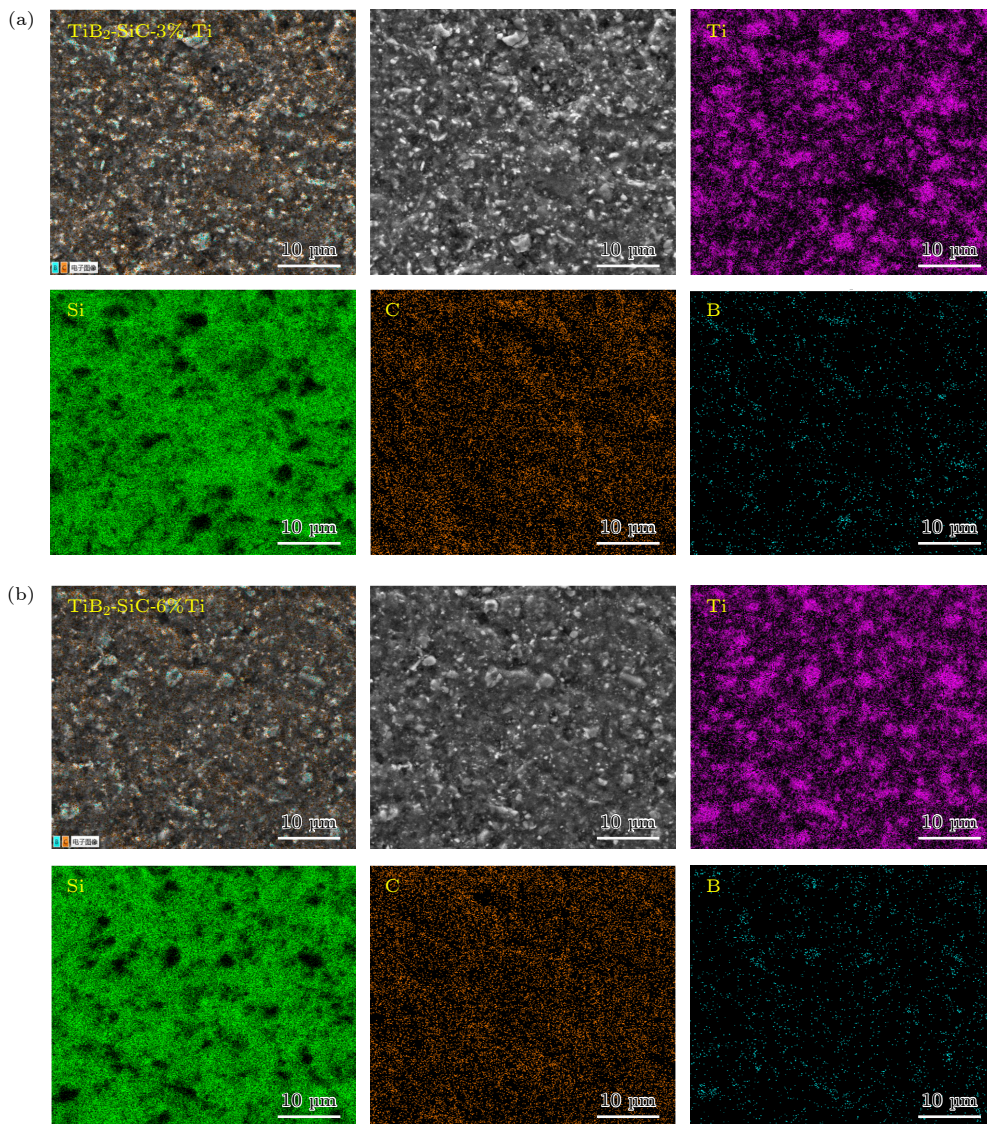


图 2 (a) TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 样品和 (b) TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) 样品的能量色散 X 射线光谱图  
Fig. 2. Energy dispersion X-ray spectroscopy of TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti (the mass fraction of Ti is 3%) samples (a) and TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti (the mass fraction of Ti is 6%) samples (b).

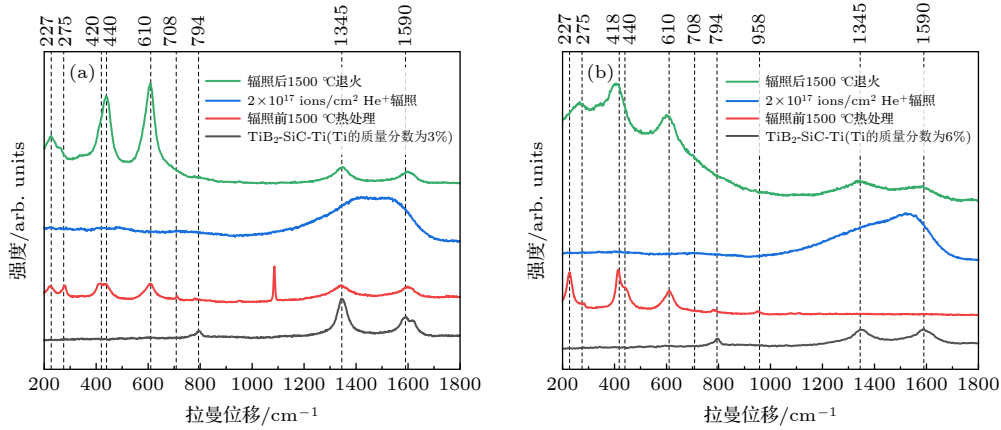


图 3 制备态、辐照前 1500 °C 热处理、室温下氦离子辐照和辐照后 1500 °C 退火 4 种条件下 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 样品 (a) 和 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) 样品 (b) 的拉曼光谱

Fig. 3. Raman spectra of TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti (the mass fraction of Ti is 3%) (a) and TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti (the mass fraction of Ti is 6%) (b) under four conditions: Original state, heat treatment at 1500 °C before irradiation, irradiation with 60 keV to a fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature followed by annealing at 1500 °C.

TiB<sub>2</sub><sup>[46,47]</sup>; 227 cm<sup>-1</sup>, 446 cm<sup>-1</sup> 和 610 cm<sup>-1</sup> 处的峰与金红石 TiO<sub>2</sub> 二阶散射特征峰 (SO)<sup>[48-50]</sup>, A<sub>1g</sub> 和 E<sub>g</sub> 相对应; SiO<sub>2</sub> 的 Si-O 拉伸振动峰位于 708 cm<sup>-1</sup> 处<sup>[51]</sup>. 高温下氧化物振动峰出现表明材料表面已被氧化. TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 在室温下经 60 keV  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> He<sup>+</sup>辐照后拉曼光谱仅表现为 SiC 位于 794 cm<sup>-1</sup> 处峰消失, 表明辐照对 SiC 有损伤, 但无法确定 TiB<sub>2</sub> 受辐照情况. TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 在辐照后 1500 °C 退火下也表现为材料氧化, 但比辐照前 1500 °C 热处理的 TiO<sub>2</sub> 拉曼峰形更尖锐, 峰值更高.

表 1 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti 复合材料中各物质的拉曼峰

Table 1. Raman peaks of various substances in TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti composites.

物质	峰的位置/cm <sup>-1</sup>	振动模式
TiB <sub>2</sub>	275, 418	声子振动
	227	二阶散射峰
TiO <sub>2</sub>	446	平面外振动
	610	Ti-O拉伸振动
SiO <sub>2</sub>	708	Si-O拉伸振动
SiC	794, 958	Si-C伸缩振动
C	1345, 1590	面内伸缩振动

TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) 在原始状态和室温下辐照的拉曼光谱与 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 基本一致, 因此重点研究了 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) 样品辐照前后 1500 °C 下的光谱差异. 辐照前 1500 °C 热处理导致 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) 拉曼光谱出现了 TiB<sub>2</sub>

和 TiO<sub>2</sub>, 但无 SiO<sub>2</sub> 峰. 辐照后 1500 °C 退火同样引起材料氧化.

表 2 展现了两种 Ti 含量样品在辐照前后 1500 °C 条件下, 对氧化物 TiO<sub>2</sub> 位于 610 cm<sup>-1</sup> 处峰进行拟合所得峰有效面积. 比较面积前后变化, 发现辐照后 1500 °C 下两种样品 TiO<sub>2</sub> 拉曼峰面积都出现增大, 且 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 中峰面积增大率是 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) 3 倍多.

表 2 TiO<sub>2</sub> 位于 610 cm<sup>-1</sup> 处的峰的有效面积

Table 2. The effective area of TiO<sub>2</sub> peak at 610 cm<sup>-1</sup>.

材料	条件	有效面积	面积增加率/%
TiB <sub>2</sub> -SiC-Ti (Ti 的质量分数为 3%)	1500 °C 热处理	35209	442
	辐照后 1500 °C 退火	190919	
TiB <sub>2</sub> -SiC-Ti (Ti 的质量分数为 6%)	1500 °C 热处理	48570	131
	辐照后 1500 °C 退火	112214	

### 3.4 X 射线衍射分析 (XRD)

图 4 是 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 和 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) 原样的 X 射线衍射图谱, TiB<sub>2</sub> 和 SiC 衍射峰峰形尖锐, 强度大, 同时存在微弱碳峰. 表 3 是两种 Ti 含量样品利用 jade 得到的 TiB<sub>2</sub> 主要晶面处峰强和半高宽. 同一样品不同晶面指数处, 两种 Ti 含量样品 TiB<sub>2</sub> 峰峰高和半高宽相差不大, 但总体来说高 Ti 含量样品比低 Ti 含量样品 TiB<sub>2</sub> 峰半高宽更小, 峰强更大, 这表明在原样制备上高 Ti 含量样品具有更好结晶性.

表 3 两种 Ti 含量、相同 TiB<sub>2</sub> 晶面指数处的峰强和半高宽  
Table 3. Peak intensity and FWHM of samples at the same TiB<sub>2</sub> crystal plane index.

晶面指数		(001)	(100)	(101)	(002)	(201)	(112)
TiB <sub>2</sub> -SiC-Ti (Ti的质量分数为3%)	峰高	696	1624	2708	244	280	240
	半高宽	0.163	0.244	0.211	0.287	0.332	0.342
TiB <sub>2</sub> -SiC-Ti (Ti的质量分数为6%)	峰高	715	1623	2870	295	290	266
	半高宽	0.159	0.210	0.211	0.251	0.315	0.334

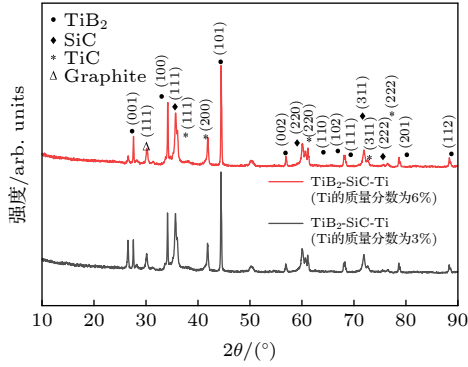


图 4 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 和 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti (Ti 的质量分数为 6%) 烧结样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti (the mass fraction of Ti is 3%) and TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti (the mass fraction of Ti is 6%).

图 5 是 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) 和 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) 在 60 keV  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> He<sup>+</sup>辐照前、辐照后以及 1500 °C 退火下的掠入射角 X 射线衍射图谱, 其中入射角为 0.5°。首先, 3 种条件下图谱都整体左移 0.1°, 可能是制样时样品高于样品板参照面所导致。其次, 与原始样品相比,  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 剂量下 He<sup>+</sup>辐照后两种样品的衍射图谱都出现损伤。TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti (Ti 的质量分数为 3%) 衍射图谱中各衍射峰峰相对高度降低, 同时峰展宽, 但没有出现峰消失和峰位移。TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) 衍射图谱中各衍射峰强度降低和峰展宽程度远大于 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%)。TiB<sub>2</sub> 位于 (100) 晶面处衍射峰在辐照后左移了 0.06°, 而 TiB<sub>2</sub> 位于 (001), (110), (111) 和 (201) 晶面处峰消失。两种 Ti 含量样品在辐照退火后的衍射图谱差异不大, 都表现为 TiB<sub>2</sub> 衍射峰强度降低和个别峰消失。但与高 Ti 含量样品图谱相比, 低 Ti 含量样品的 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 峰强更大, 半高宽更小。这与 Raman 结果一致, 说明低 Ti 含量的样品容易被氧化, 在样品表面形成的氧化物结晶性较好。

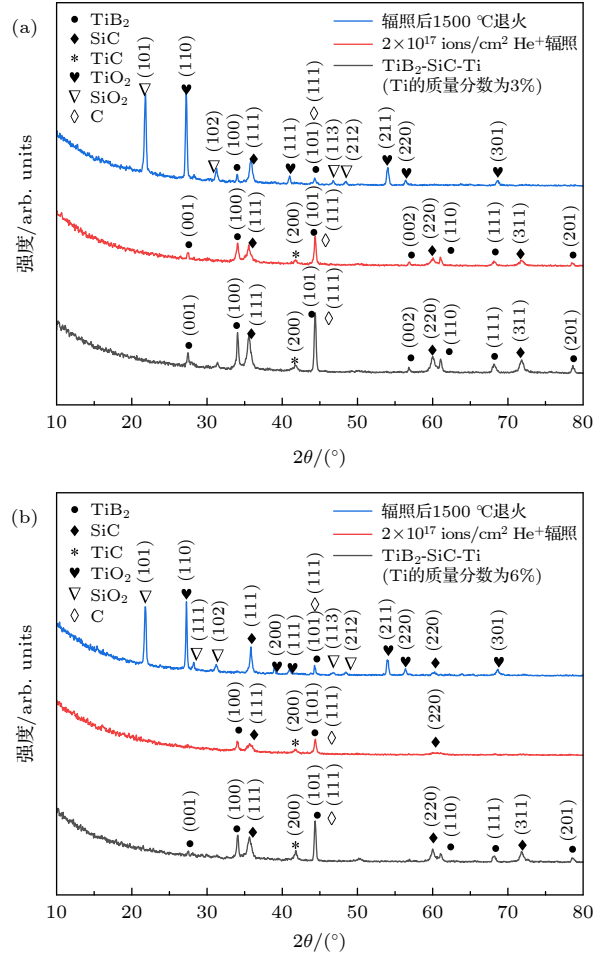


图 5 0.5°入射角下 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%) (a) 和 TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) (b) 样品的 X 射线衍射图谱, 包括原始状态、室温下 60 keV,  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> He<sup>+</sup>辐照以及辐照后 1500 °C 退火 3 种条件

Fig. 5. Grazing angle X-ray diffraction patterns of TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti (the mass fraction of Ti is 3%) (a) and TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti (the mass fraction of Ti is 6%) (b) at 0.5° incident angle, including the as-grown, 60 keV,  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> irradiation at room temperature followed by annealing at 1500 °C.

### 3.5 维氏硬度

图 6 是两种 Ti 含量样品维氏硬度测试中的实测硬度图, 表 4 所示为 1 kgf(1 kgf = 9.8 N) 载荷下两种样品两个点位的平均维氏硬度值。辐照前, TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti(Ti 的质量分数为 6%) 明显高于 TiB<sub>2</sub>-

SiC-Ti(Ti 的质量分数为 3%)。辐照后两种样品维氏硬度值都增大,说明辐照引起材料硬化。从数值变化上看,低 Ti 含量样品辐照后硬化程度更小。

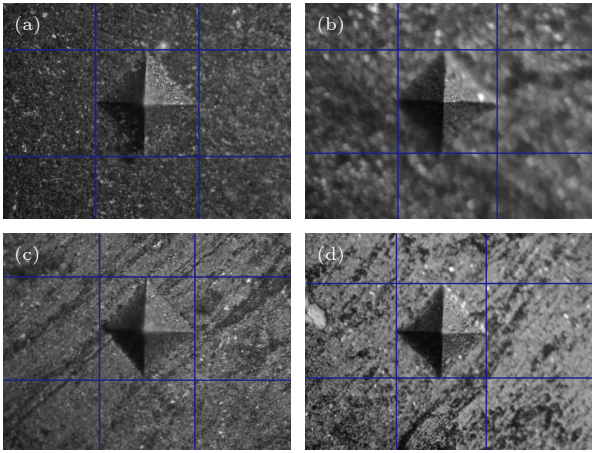


图 6 维氏硬度测试的实测硬度图 (a)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 3%); (b)  $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2 \text{ He}^+$  室温辐照的  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 3%); (c)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 6%); (d)  $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2 \text{ He}^+$  室温辐照的  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 6%)

Fig. 6. Measured hardness diagram of Vickers hardness test: (a)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (the mass fraction of Ti is 3%); (b)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (the mass fraction of Ti is 3%) irradiated with  $\text{He}^+$  to a fluence of  $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$  at room temperature; (c)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 6%); (d)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 6%) irradiated with  $\text{He}^+$  to a fluence of  $2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$  at room temperature.

表 4 1 kgf 载荷下的维氏硬度值  
Table 4. Vickers hardness value under 1 kgf load.

样品	HV	误差	硬度变化/%
$\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 3%)	$290.104 \pm 0.03$		6.9
$\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 3%) (辐照)	$311.489 \pm 1.22$		
$\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 6%)	$344.824 \pm 17.80$		9.2
$\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 6%) (辐照)	$379.775 \pm 0.62$		

### 3.6 扫描电子显微镜分析 (SEM)

$\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 3%) 和  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 6%) 的 SEM 图像如图 7 所示。在相同烧结条件下,低 Ti 含量样品表面致密性差,有许多孔洞存在,部分晶粒裸露在外,且晶粒粒径较大。而高 Ti 含量样品表面仅存在少许小孔洞,晶粒粒径更小,整个表层相对致密。

图 8 是两种样品在维氏硬度测试后压痕处的 SEM 图像,其中图 8(a) 和 (b) 是低倍压痕图像,

压痕的 4 个角都出现了角裂纹。将图像中黑色圆圈部分的裂纹放大,如图 8(c)–(f) 所示。在这 4 幅图中,黄色箭头指向裂纹,红点是裂纹起点,黄点是裂纹终点,裂纹以曲线形式延伸(在晶粒存在处沿晶粒边缘延伸)。图 8(c)–(f) 中样品的裂纹长度分别约为  $19 \mu\text{m}$ ,  $22 \mu\text{m}$ ,  $18 \mu\text{m}$  和  $21 \mu\text{m}$ ,低 Ti 含量样品裂纹延伸距离较长。

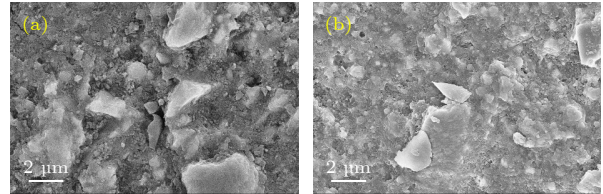


图 7 原始样品的 SEM 图像 (a)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%); (b)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%)

Fig. 7. Scanning electron microscope images of original sample: (a)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 3%); (b)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 6%).

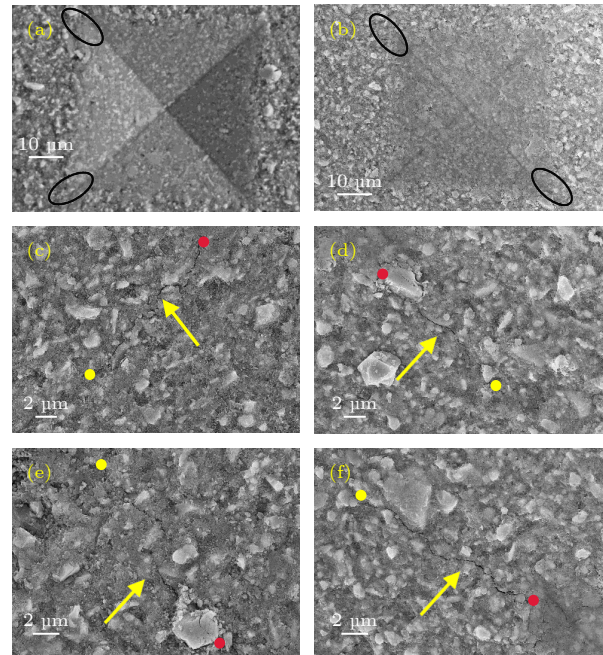


图 8 维氏硬度测试后压痕处的 SEM 图像 (a), (c), (e)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 3%); (b), (d), (f)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$ (Ti 的质量分数为 6%)

Fig. 8. Scanning electron microscope image of indentation after Vickers hardness test: (a), (c), (e)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 3%); (b), (d), (f)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 6%).

### 3.7 摩擦磨损测试分析

图 9 是两种样品在摩擦磨损测试中摩擦系数与滑动时间的函数曲线,两种  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  样品的

摩擦系数在 0.3—0.5 之间. 整个测试过程大致可以分为两个阶段, 磨损阶段和稳定阶段. 在磨损阶段, 摩擦系数先增大后减小, 由 Zheng 等 [52] 研究可知, 初始测试时样品表面存在凸起, 这些凸起位置在仪器施加载荷时会产生应力集中, 引起摩擦系数迅速增大. 随着测试时间的延长, 表面粗糙度下降, 摩擦系数又会减小. 在稳定阶段, 两种 Ti 含量样品的摩擦系数都增至约 0.35.

图 10 是两种样品磨损位置处的二维特征线轮廓, 低 Ti 含量样品磨损凹槽中 6 个不同位置都有 12  $\mu\text{m}$  以上的磨损深度, 位置 3 磨损值甚至超过了 20  $\mu\text{m}$ ; 相反, 高 Ti 含量样品磨损最严重处深度也只有 15  $\mu\text{m}$ , 即位置 1 和位置 2, 剩下 3 个位置几乎无磨损.

图 11 中磨损位置三维特征图更加直观展现了两种样品的磨损情况. 与原始位置 (即  $X = 0, Y = 0, Z = 0$ ) 粗糙度相比, 低 Ti 含量样品 3 个测试区域的磨损宽度在 600—800  $\mu\text{m}$  之间, 磨损深度超

过 10  $\mu\text{m}$ ; 而高 Ti 含量样品测试区域的磨损宽度在 400—600  $\mu\text{m}$  之间, 磨损深度小于或接近于 10  $\mu\text{m}$ , 部分测试区域基本无磨损.

#### 4 讨论

拉曼光谱表明,  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 和  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%) 样品在高温下的氧化程度不同, 辐照对两种样品及其氧化的影响也不同. 两种样品在辐照前 1500  $^\circ\text{C}$  下拉曼光谱对比说明, 低 Ti 含量氧化物 (主要为  $\text{TiO}_2$ ) 结晶性更好, 表明材料氧化更充分. 在氧化产物中, 不仅有  $\text{TiO}_2$ , 还存在  $\text{SiO}_2$ . 与  $\text{TiO}_2$  相比,  $\text{SiO}_2$  含量很小, 位于 430  $\text{cm}^{-1}$ , 604  $\text{cm}^{-1}$  处 Si-O-Si 对称弯曲振动峰 [51] 可能因为较弱而被  $\text{TiO}_2$  峰覆盖. 除了高温作用, 辐照也对材料拉曼峰有削减. 制备态样品中几个弱峰在 60 keV  $\text{He}^+$  辐照后基本消失, 这是辐照在材料内部产生缺陷的结果, 晶体结构受

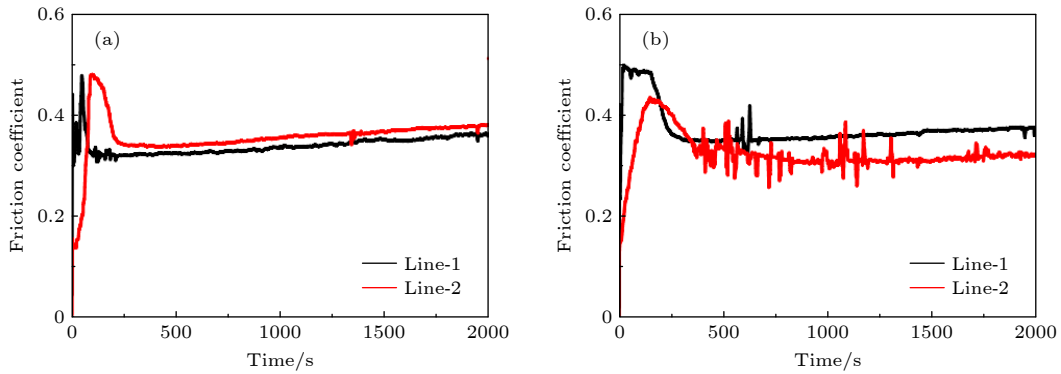


图 9 样品的摩擦系数-时间曲线 (a)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%); (b)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%)

Fig. 9. The friction coefficient-time curves of the samples: (a)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 3%); (b)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 6%).

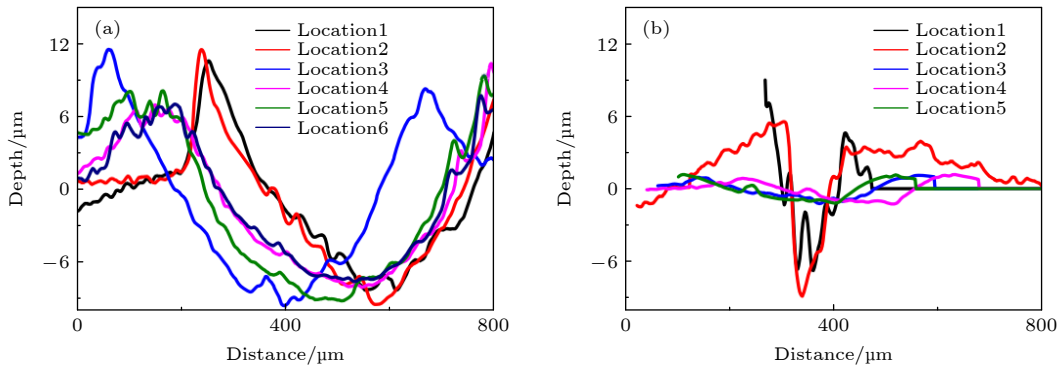


图 10 样品的磨损位置二维特征线轮廓 (a)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%); (b)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%)

Fig. 10. Two-dimensional characteristic line profiles of wear locations of samples: (a)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 3%); (b)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 6%).

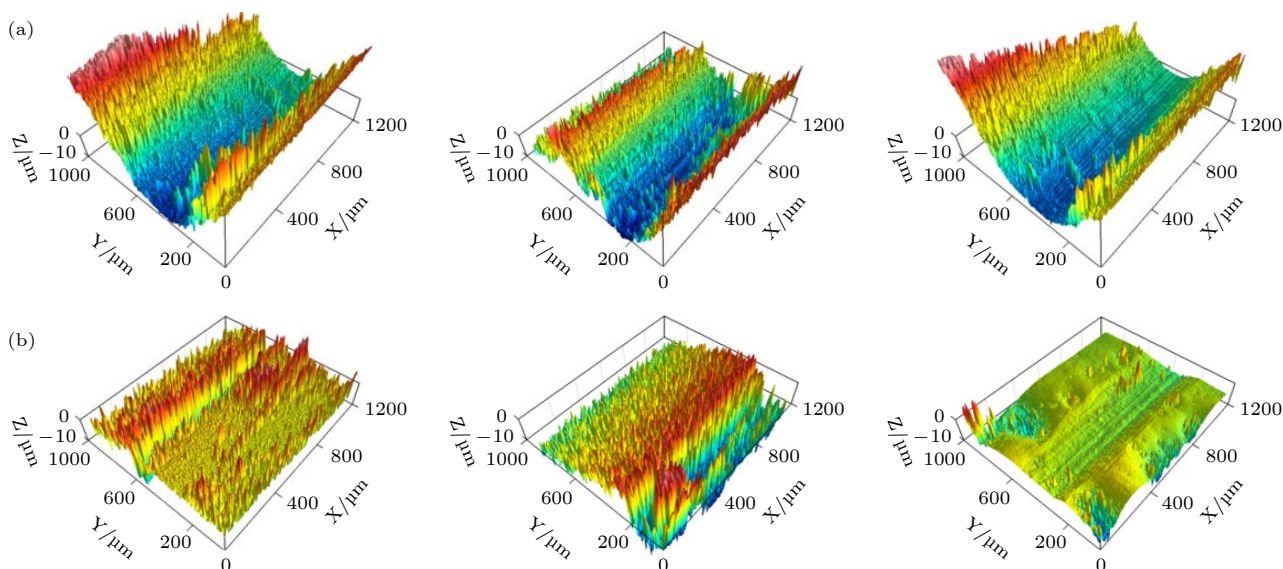


图 11 样品的磨损位置三维形貌 (a)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%); (b)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%)

Fig. 11. Three-dimensional morphologies of wear position of samples: (a)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 3%); (b)  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (the mass fraction of Ti is 6%).

损导致峰强降低和峰展宽. 两种样品在辐照前后 1500 °C 下拉曼光谱的差异进一步表明, 辐照使材料受损会加重材料氧化, 这一点在两种样品拉曼峰有效面积变化上得以验证.  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 和  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%) 拉曼峰有限面积增大率表现出巨大差异, 说明低 Ti 含量样品抗氧化性差, 在辐照后退火过程中受到二次氧化. 实际上, 两种样品抗氧化性的差异可以由材料致密性来解释. 样品致密性好, 外界氧气进入样品内部的通道有限, 氧化只存在于表面或近表面区域. 样品致密性差, 环境气氛容易通过样品表面的孔洞或裂缝进入材料内部, 对材料造成更严重破坏. 而辐照后材料抗氧化性下降可以归结为辐照产生空位缺陷为氧提供通道, 加速材料内部氧化. Wang 等<sup>[53]</sup>在  $\text{Xe}^{20+}$  辐照 Zr 合金上 Cr 涂层的氧化机理研究中也提出了以上理论, 他们发现辐照后的 Cr 涂层更容易被氧化, 即辐照产生的空位或空腔会作为氧向内扩散和金属元素向外扩散的通道, 从而加速材料的内部氧化.

$\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 和  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%) 的 X 射线衍射图谱说明制备态样品中  $\text{TiB}_2$  结晶性良好, 但后者  $\text{TiB}_2$  结晶性要比前者更好, 说明 Ti 含量增大有助于材料烧结. 掠入射角 X 射线衍射图谱展示了辐照对材料结晶性的影响以及不同 Ti 含量  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  复合材料抗辐照性的优劣.  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分

数为 3%) 掠入射角 X 射线衍射图样出现峰值降低, 峰展宽, 表明离子辐照给样品内部引入缺陷, 影响材料结晶性, 峰没有消失表明样品没有出现非晶化;  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%) 掠入射角 X 射线衍射图谱表现出比  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 更明显的峰强降低和峰展宽, 说明辐照给高 Ti 含量样品晶体结构造成更严重损伤. 同时, 峰消失说明样品已经出现了一定非晶化. 除了结晶性变化, 高 Ti 含量样品还出现了峰左移, 说明材料产生轻微的晶格肿胀, 这进一步展示了两种材料抗辐照性能的差异. 在相同辐照条件下,  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%) 的抗辐照能力比  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 差, 更易受到离子辐照影响. 两种 Ti 含量样品辐照后退火下衍射图样基本一致, 但低 Ti 含量样品中氧化物结晶度更高, 氧化更完全. SiC 和  $\text{TiB}_2$  峰降低由氧化造成, 这与拉曼光谱中得到的结论相对应. Ti 含量不同引起的抗辐照性差异同样可以用材料致密性解释: 致密性好, 辐照离子轰击样品产生缺陷后, 缺陷迁移空间有限, 只能破坏晶体结构释放能量, 样品就会出现裂纹等宏观损伤, 如室温重离子辐照  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  和  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . 致密性差, 样品内部存在更多界面, 为缺陷快速迁移和恢复提供场所. 正如 Wang 等<sup>[54]</sup>在  $\text{YSZ/Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{He}^+$  辐照研究中所提及:  $\text{YSZ/Al}_2\text{O}_3$  的多层纳米膜中  $\text{He}$  气泡的尺寸和密度都要更小, 其多层结构更利于间隙子迁移和空

位聚集, 促进缺陷恢复, 有效提高了材料的抗辐照性.

维氏硬度数据给出了辐照和 Ti 含量对  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  材料硬度的影响, 辐照后样品硬度增大, 表明辐照导致材料硬化.  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 在辐照后的硬度变化低于  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%), 低 Ti 含量样品受辐照影响程度更小, 这也是前者更抗辐照的体现. 原始样品硬度值显示, 高 Ti 含量样品硬度更大, 根据 Zhang 等<sup>[55]</sup> 对高熵陶瓷致密化和力学性能的研究, 在相同材料及烧结条件下, 硬度值差异可以由材料致密性解释: 在施加外力时, 低致密性材料更容易在烧结缺陷处 (如孔洞和裂纹) 产生破坏, 同时缺陷处的应力变化还会延伸到材料内部, 使整个材料力学性能下降.

原始样品的 SEM 图像直观说明  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 致密性更差, 而维氏硬度测试后压痕处的 SEM 图像显示, 两种样品都出现了角裂纹, 裂纹沿曲线延伸, 且在晶粒处沿边缘通过, 说明材料具有一定的韧性. 图像中  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 角裂纹长度略大于  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%), 表明前者韧性要低于后者. 断裂韧性也会受到材料致密性的影响, Wang 等<sup>[56]</sup> 在液相放电等离子体烧结  $\text{B}_4\text{C-SiC-TiB}_2$  复合材料的机械行为研究中提到, 在  $\text{B}_4\text{C}$  超硬陶瓷中加入烧结助剂有利于细化晶粒, 提升材料致密性, 进而提高断裂韧性.

最后, 摩擦磨损测试比较了两种样品的耐磨性能. 从摩擦系数-时间曲线来看,  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 和  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%) 的摩擦系数相差不大. 但二者在磨损位置处二维特征线轮廓和三维特征图差异较大. 通过图形对比, 直观看出低 Ti 含量样品在测试区域磨损程度更大, 这与低 Ti 含量样品烧结致密性差, 硬度低, 耐磨损性差相关.

## 5 结 论

本研究比较了 SPS 烧结得到的  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 和  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%) 在抗氧化性、抗辐照性以及力学性能上的优劣. 两种样品在辐照前 1500 °C 下热处理的一系列数据显示, 高 Ti 含量样品中氧化物结晶性较差, 氧化程度更小, 高 Ti 含量的  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质

量分数为 6%) 样品具有更好抗氧化性; 而维氏硬度、SEM 图像和摩擦磨损测试数据表明  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%) 具有更高硬度、韧性和耐磨性; 60 keV  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> He<sup>+</sup> 辐照后两种样品的数据显示,  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%) 表现出更差抗辐照性, 体现为辐照硬化程度更大和样品结晶性变差. 综上所述,  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 6%) 具有更好抗氧化性和力学性能, 而  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  (Ti 的质量分数为 3%) 具有更优异抗辐照性, 即 3%—6% 质量分数范围内的 Ti 含量增大能够提升材料机械性能和抗氧化性, 但同时也会降低材料抗辐照性. 在本文中, 最佳金属添加剂含量以及 Ti 含量对  $\text{TiB}_2\text{-SiC-Ti}$  复合材料微观结构的影响可以作为进一步研究的重点.

## 参考文献

- [1] Stacey Jr W M, Abdou M A, Bertocini P J, Bolta C C, Brooks J N, Evans K, Fasolo J A, Jung J C, Kustom R L, Maroni A, Mattas R F, Monich J S, Moretti A, Mills F E, Misra B, Norem J H, Patten J S, Praeg W F, Smelser P, Smith D L, Stevens H C, Turner L, Wang S T, Youngdahl C K 1976 *Proceedings of the Second Topical Meeting on "The Technology of Controlled Nuclear Fusion"* Richland, 1976 p21
- [2] Kaminsky M 1976 *Proceedings of the Second Topical Meeting on "The Technology of Controlled Nuclear Fusion"* Richland, 1976 p169
- [3] Rossing T D, Das S K, Kaminsky M 1977 *J. Vac. Sci. Technol.* **14** 550
- [4] Mattox D M 1978 *First Wall Coating Workshop Report* Sandia Laboratories, Albuquerque, 1978 p1
- [5] Boutard J L, Alamo A, Lindau R, Rieth M 2008 *CR. Phys.* **9** 287
- [6] Zhao G L, Huang C Z, Liu H L, Zou B, Zhu H T, Wang J 2014 *Mater. Sci. Eng. A* **606** 108
- [7] Bhattacharya A, Parish C M, Koyanagi T, Petrie C M, King D, Hilmas G, Fahrenholtz W G, Zinkle S J, Katoh Y 2019 *Acta Mater.* **165** 26
- [8] Istgaldi H, Nayebi B, Ahmadi Z, Shahi P, Asl M S 2020 *Ceram. Int.* **46** 23155
- [9] Konigshofer R, Furnsinn S, Steinkellner P 2005 *Int. J. Refract. Met. H.* **23** 350
- [10] Murthy T S R C, Balasubramaniam R, Basu B, Suri A K, Mungole M N 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 187
- [11] Asl M S, Kakroudi M G, Kondolaji R A, Nasiri H 2015 *Ceram. Int.* **41** 5843
- [12] Germi M D, Mahaseni Z H, Ahmadi Z, Asl M S 2018 *Mater. Charact.* **145** 225
- [13] Namini A S, Motallebzadeh A, Nayebi B, Asl M S, Azadbeh M 2019 *Mater. Chem. Phys.* **223** 789
- [14] Mahaseni Z H, Germi M D, Ahmadi Z, Asl M S 2018 *Ceram. Int.* **44** 13367
- [15] Nguyen V H, Asl M S, Mahaseni Z H, Germi M D, Delbari S A, Le Q V, Ahmadi Z, Shokouhimehr M, Namini A S, Mohammadi M 2020 *Ceram. Int.* **46** 25341

- [16] Ahmadi Z, Nayebi B, Asl M S, Farahbakhsh I, Balak Z 2018 *Ceram. Int.* **44** 11431
- [17] Zou B, Huang C Z, Song J P, Liu Z Y, Liu L, Zhao Y 2012 *Mater. Sci. Eng. A* **540** 235
- [18] Song J P, Huang C Z, Lv M, Zou B, Wang S Y, Wang J, An J 2014 *Mater. Sci. Eng. A* **605** 137
- [19] Chlup Z, Baca L, Halasova M, Neubauer E, Hadraba H, Stelzer N, Roupceva P 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 2745
- [20] Zhang Z H, Shen X B, Wang F C, Lee S K, Fan Q B, Cao M S 2012 *Scripta Mater.* **66** 167
- [21] Mukhopadhyay A, Raju G B, Basu B, Suri A K 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 505
- [22] Asl M S, Namini A S, Kakroudi M G 2016 *Ceram. Int.* **42** 5375
- [23] Murthy T S R C, Subramanian C, Fotedar R K, Gonal M R, Sengupta P, Kumar S, Suri A K 2009 *Int. J. Refract. Met. H.* **27** 629
- [24] Li M, Zhou X B, Yang H, Du S Y, Huang Q 2018 *Scripta Mater.* **143** 149
- [25] He Q L, Tian S, Xie J J, Xiang C L, Wang H, Wang W M, Fu Z Y 2020 *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 2862
- [26] Kovalcikova A, Tatarko P, Sedlak R, Medved D, Chlup Z, Mudra E, Dusza J 2020 *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 4860
- [27] Singlard M, Tessier-Doyen N, Chevallier G, Oriol S, Fiore G, Vieille B, Estournes C, Vardelle M, Rossignol S 2018 *Ceram. Int.* **44** 22357
- [28] Zou B, Ji W B, Huang C Z, Xu K T, Li S S 2014 *Int. J. Refract. Met. H.* **47** 1
- [29] Cai X Q, Wang D P, Wang Y, Yang Z W 2021 *J. Manuf. Processes* **64** 1349
- [30] Wang Y, Liu Q, Zhang B, Zhang H Q, Jin Y C, Zhong Z X, Ye J, Ren Y H, Ye F, Wang W 2021 *Ceram. Int.* **47** 10665
- [31] Song B, Yang W, Liu X M, Chen H Y, Akhlaghi M 2021 *Ceram. Int.* **47** 29174
- [32] Zhao B, Zhao Y Q, Hou Z M, Luo Y Y, Zhang W, Zhang P X, Wu J P 2018 *Fusion Eng. Des.* **137** 405
- [33] Vajdi M, Moghanlou F S, Ahmadi Z, Motallebzadeh A, Asl M S 2019 *Ceram. Int.* **45** 8333
- [34] Tatarko P, Grasso S, Kovalcikova A, Medved D, Dlouhy I, Reece M J 2020 *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 1111
- [35] Iltis X, Lefebvre F, Lemaignan C 1995 *J. Nucl. Mater.* **224** 109
- [36] Garner A, Baxter F, Frankel P, Topping M, Harte A, Slater T, Tejland P, Romero J, Darby E, Cole-Baker A, Gass M, Preuss M 2018 *Zirconium in the Nuclear Industry: 18th International Symposium* West Conshohocken, 2018 p491
- [37] Wang J, Ren D L, Chen L L, Man G A, Zhang H Y, Zhang H P, Luo L H, Li W P, Pan Y B, Gao P F, Zhu Y B, Wang Z G 2020 *J. Nucl. Mater.* **539** 152275
- [38] Bhattacharya A, Parish C M, Koyanagi T, Petrie C M, King D, Hilmas G, Fahrenholtz W G, Zinkle S J, Katoh Y 2019 *Acta Materialia* **165** 26
- [39] Golanski G, Purzynska H 2022 *Int. J. Pres. Ves. Pip.* **195** 104574
- [40] Paul B, Kishor J, Karthik A, Murthy T S R C, Sunil S 2022 *Int. J. Refract. Met. H.* **103** 105752
- [41] Guo W C, He Q L, Wang A Y, Tian T, Liu C, Hu L X, Wang H, Wang W M, Fu Z Y 2021 *J. Mater. Res. Technol.* **15** 6700
- [42] Rafaja D, Valvoda V, Perry A J, Treglio J R 1997 *Surf. Coat. Tech.* **92** 135
- [43] Lu X R, Shu X Y, Wang L, Shao D D, Zhang H B, Zhang K B, Xie Y 2019 *J. Alloys Compd.* **771** 973
- [44] Agarwal S, Chen Q, Koyanagi T, Zhao Y, Zinkle S J, Weber W J 2019 *J. Nucl. Mater.* **526** 151778
- [45] Lopez-Honorato E, Meadows P J, Shatwell R A, Xiao P 2010 *Carbon* **48** 881
- [46] Baca L, Stelzer N 2008 *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** 907
- [47] Buixaderas E, Anghel E M, Atkinson I, Simon P, Bratan V, Petrescu S 2015 *Ceram. Int.* **41** 2680
- [48] Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y 1978 *J. Raman Spectrosc.* **7** 321
- [49] Bezrodna T, Gavrilko T, Puchkovska G, Shimanovska V, Baran J, Marchewka M 2002 *J. Mol. Struct.* **614** 315
- [50] Santara B, Giri P K, Imakita K, Fujii M 2014 *J. Phys. D Appl. Phys.* **47** 215302
- [51] Hernandez A, Barrios M L, Sanchez M L 2019 *Mater. Today* **13** 446
- [52] Zheng G M, Zhao J, Zhou Y H 2012 *Wear* **290** 41
- [53] Wang R D, Li P, Li B S, Hu L J, Huang F, Huang Q 2022 *Corros. Sci.* **201** 110301
- [54] Wang H, Ren F, Tang J, Qin W J, Hu L L, Dong L, Yang B, Cai G X, Jiang C Z 2018 *Acta Mater.* **144** 691
- [55] Zhang W, Chen L, Xu C G, Lu W Y, Wang Y J, Ouyang J H, Zhou Y 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **72** 23
- [56] Wang Y, Liu Q, Zhang B, Zhang H Q, Jin Y C, Zhong Z X, Ye J, Ren Y H, Ye F, Wang W 2021 *Ceramics International* **47** 10665

# Effect of Ti content on preparation and properties of TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti materials\*

He Xiao-Xun<sup>1)</sup> Li Bing-Sheng<sup>1)†</sup> Liu Rui<sup>2)</sup> Zhang Tong-Min<sup>3)</sup>  
Cao Xing-Zhong<sup>4)</sup> Chen Li-Ming<sup>1)</sup> Xu Shuai<sup>5)</sup>

1) (*State Key Laboratory of Environment-Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

2) (*Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230000, China*)

3) (*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

4) (*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

5) (*School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

( Received 23 March 2022; revised manuscript received 6 June 2022 )

## Abstract

Since the 21st century, low atomic number material coating has been considered as one of methods for treating the first wall of controllable thermonuclear fusion device. The TiB<sub>2</sub> material with high melting point, high hardness, low coefficient of thermal expansion, excellent wear resistance and low atomic number has entered into people's field of vision. Single TiB<sub>2</sub> is difficult to sinter and process into other products. Therefore, adding ceramic and metal additives to TiB<sub>2</sub> matrix material to effectively improve the mechanical properties and processability of the material has become a research hotspot. On the basis of the existing researches of TiB<sub>2</sub>-SiC, in the present work the metal Ti powder is added as the second additive to improve the properties of TiB<sub>2</sub> composite. The TiB<sub>2</sub> and SiC are mixed at a mass ratio of 2 to 3, then two kinds of TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti materials with different amounts of Ti content are prepared by spark plasma sintering (SPS) technology. The materials are irradiated by a He<sup>+</sup> beam with energy of 60 keV and ion fluence of  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature. The material is heat-treated at 1500 °C before and also after irradiation. The performances of prepared samples, the effect of irradiation on materials and the results of high temperature heat treatment are characterized by energy dispersive spectroscopy, Raman spectrum, grazing angle x-ray diffraction spectrum, Vickers hardness, wear resistance test, and scanning electron microscope. The results show that the surface morphology and toughness of TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti material with 3% Ti mass fraction are poor as shown in SEM images. The wear resistance test indicates that the material surface is seriously worn and the wear resistance is poor. The X-ray diffraction spectrum and Raman spectra show that the material is oxidized seriously at 1500 °C, which is likely to be the cause of the poor compactness of materials. Raman spectra, Grazing angle X-ray diffraction spectrum and some Vickers hardness data before and after irradiation indicate that the material with low Ti content possess better crystal structure and weaker irradiation hardening. In conclusion, the TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti material with 3% Ti mass fraction exhibits lower density, poorer wear resistance and lower hardness, while the material with lower Ti mass fraction is more resistant to irradiation than the material with 6% Ti mass fraction at room temperature.

**Keywords:** TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti materials, ion irradiation, high-temperature oxidation, mechanical character

**PACS:** 28.52.Fa, 81.20.Ev, 61.80.Jh, 62.20.-x

**DOI:** [10.7498/aps.71.20220530](https://doi.org/10.7498/aps.71.20220530)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12075194).

† Corresponding author. E-mail: [libingshengmvp@163.com](mailto:libingshengmvp@163.com)



## Ti含量对TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti材料制备和性能的影响

何晓珣 李炳生 刘瑞 张桐民 曹兴忠 陈黎明 徐帅

### Effect of Ti content on preparation and properties of TiB<sub>2</sub>-SiC-Ti materials

He Xiao-Xun Li Bing-Sheng Liu Rui Zhang Tong-Min Cao Xing-Zhong Chen Li-Ming Xu Shuai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 192801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220530

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220530>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 离子辐照和氧化对IG-110核级石墨中的点缺陷的影响

Effects of ion irradiation and oxidation on point defects in IG-110 nuclear grade graphite

物理学报. 2019, 68(12): 128102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190371>

#### 离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析

Effect of ion irradiation on thermal conductivity of phosphorene and underlying mechanism

物理学报. 2022, 71(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211857>

#### 新型二维材料Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene制备及其气敏性能研究

Preparation and gas sensing properties of a novel two-dimensional material Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene

物理学报. 2022, 71(1): 010701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211048>

#### U<sub>1x</sub>Th<sub>x</sub>O<sub>2</sub>混合燃料力学性能的分子动力学模拟

Effects of Th doping on mechanical properties of U<sub>1x</sub>Th<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: An atomistic simulation

物理学报. 2021, 70(12): 122801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202239>

#### Cr含量对Ti-Nb-Cr合金抗腐蚀性影响的电子结构计算

Electronic structure calculation of Cr content effect on corrosion resistance of Ti-Nb-Cr alloy

物理学报. 2018, 67(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180956>

#### 退火温度调控多层折叠石墨烯力学性能的分子动力学模拟

Manipulations on mechanical properties of multilayer folded graphene by annealing temperature: a molecular dynamics simulation study

物理学报. 2020, 69(19): 196102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200836>