

自生法制备纳米-微米颗粒增强 B₄C 基复合材料

Preparation of Nano-micro Particles Reinforced B₄C Matrix Composite by *In-situ* Reaction

丁 硕, 温广武, 雷廷权, 周 玉

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

DING Shuo, WEN Guang-wu, LEI Ting-quan, ZHOU Yu

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 采用原位自生法设计并制备了一种新型纳米-微米颗粒增强 B₄C 基复合材料: Al₂O₃-TiB₂/B₄C。理论计算和实验证明, 可在相对较低的温度 (1950 ℃) 下成功实现预期的原位反应, 得到完全致密化的复合材料。复合材料中生成细小均匀的微米级 Al₂O₃ 和 TiB₂ 颗粒增强相, 并在 B₄C 晶粒内部形成 Al₂O₃ 纳米颗粒增强相, 得到晶间/晶内复合增强的组织结构。复合材料具有优异的综合力学性能, 维氏硬度值达到 28.8 GPa, 断裂韧性高达 8.27 MPa·m^{1/2}, 耐磨性能大幅提高, $K_{IC}^{3/4} \cdot H V^{1/2}$ 达到 26, 是一种很有发展潜力的复合材料。还探讨了该种纳米-微米颗粒增强复合材料的韧化机制。

关键词: 碳化硼; 原位反应; 纳米

中图分类号: TQ 174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 05-0014-04

Abstract: A novel nano-micro particles reinforced B₄C matrix composite, Al₂O₃-TiB₂/B₄C, has been designed and fabricated *via in-situ* synthetic reaction. Theoretical calculations and experimental results show that the anticipated *in-situ* reaction can be conducted at relatively low sintering temperature of 1950 ℃, while high density is obtained. In the composite, fine intergranular Al₂O₃ and TiB₂ particles disperse homogeneously in the matrix, while the nano Al₂O₃ particles are uniformly located within the matrix grains. It indicates that the inter-intragranular structure shapes in the composite. The Al₂O₃-TiB₂/B₄C composite is an excellent structural material owing to its outstanding mechanical properties. The Vickers hardness of the composite is 28.8 GPa. The fracture toughness of the composite reaches a high value of 8.27 MPa·m^{1/2}. Compared with pure B₄C, the wear-resisting property is doubled with the value of $K_{IC}^{3/4} \cdot H V^{1/2}$ of 26. Furthermore, the toughening mechanism of the nano-micro composite is discussed.

Key words: boron carbide; *in-situ* reaction; nano

在结构陶瓷材料研究领域, 将纳米级陶瓷颗粒作为弥散相引入微米级陶瓷基体中制得所谓纳米复合陶瓷, 取得了很好的增强增韧效果。随着超细粉末制备技术的飞速发展, 人们可以用多种方法, 如溶胶-凝胶法、微乳液法、自蔓延合成、原位生成法、液相分散包裹法等先进的工艺手段制备单相纳米粉末或直接制成纳米-微米复合陶瓷材料^[1,2]。碳化硼是具有高熔点 (2450 ℃) 和超高硬度的优异结构陶瓷, 在工业、军事等方面获得了广泛的应用。但碳化硼陶瓷断裂韧性很低, 其 K_{IC} 值低于 2.2 MPa·m^{1/2}; 原子之间以牢固的共价键连接, 因而获得高密度的烧结体非常困难。为此, 一些研究人员在碳化硼陶瓷烧结过程中引入各种添加剂, 提出了碳化硼基复相陶瓷的概念^[3]。

本研究采用原位自生法, 设计了 Al₂O₃-TiB₂/B₄C 复合材料, 反应生成细小均匀的微米级 Al₂O₃ 和 TiB₂ 增强相, 起到明显的细晶强化作用, 并在 B₄C 晶粒内部形成 Al₂O₃ 纳米晶内结构, 形成一种晶间/晶内增强组织结构。研究表明, 这种纳米-微米组织结构能大幅度提高材料性能, 复合材料可在较低烧结温度下获得优异的综合力学性能。

1 实验

本研究设计原位反应生成的增强相为 TiB₂ 和 Al₂O₃, 预期结果如表 1 所示。

首先利用热力学理论^[4]计算了式 (1) 的 Gibbs 自

表 1 预期实验结果
Table 1 Anticipative result

材料代号	T B1
基体	85% B ₄ C (体积分数)
添加剂	4.97% Al, 9.94% TiO ₂ (体积分数)
预期产物	8.17% TiB ₂ , 6.83% Al ₂ O ₃ (体积分数)
预期的化学反应方程式	2Al+ 2TiO ₂ + B ₄ C → Al ₂ O ₃ + 2TiB ₂ + CO (l)

由能 G 与反应生成焓 H , 计算结果如图 1, 2 所示。该反应的 Gibbs 自由能 G 都为负值, 并且随温度升高而降低, 说明在热力学上反应比较容易发生。反应生成焓 H 比较大, 说明反应过程有较大的热效应, 并且为吸热反应。实验采用的原材料粉末: 3~5 m 的碳化硼陶瓷粉, 1~2 m 的 TiO₂ 粉, 3~4 m 的 Al 粉。根据表 1 设计反应相配比, 将粉末连续干混 24h 后装模, 真空无压烧结。参考热力学计算结果, 以及低温烧结 B₄C 复合陶瓷的最低要求, 将试验粉体分别在 1200 , 1500 , 1800 , 2000 的温度下保温 1h, 然后冷却到室温进行 X 射线衍射分析, 获得的 XRD 物相鉴定结果如表 2 和图 3 所示。结果表明, 在 1200

以前, TiO₂ 已经完全原位反应生成 TiB₂, TiO₂ 中的 O 原子提供给 Al, 和 B₄C 共同反应生成 Al₁₈B₄O₃₃。1500 时无进一步化学反应。在 1800 除了一直存在的 TiB₂ 之外, 可能依然存在的 Al₁₈B₄O₃₃ 由于含量很少而无法产生衍射峰, 其中的一部分 Al₁₈B₄O₃₃ 转变为 AlB₂, 同时不排除是其它复杂中间化合物的可能。2000 出现了 -Al₂O₃ 衍射峰, 说明 1800 出现的中间化合物最终转化为 -Al₂O₃。最终得到了稳定的 B₄C, TiB₂, -Al₂O₃ 三相。通过以上理论和实验的探索, 可以制定出科学合理的材料制备工艺, 热压条件定为: 1950 ×25MPa ×1h, 升温速率为 20 /min。在 Instron-1186 型电子拉伸试验机上通过三点弯曲法、SENB 法测定材料的弹性模量、弯曲强度、断裂韧性, 测定材料的维氏硬度; 进行电子探针、TEM 观察分析, 测定 EDAX 能谱; 在美国 AST- X2001 X-应力分析仪上测定材料的平面残余应力。

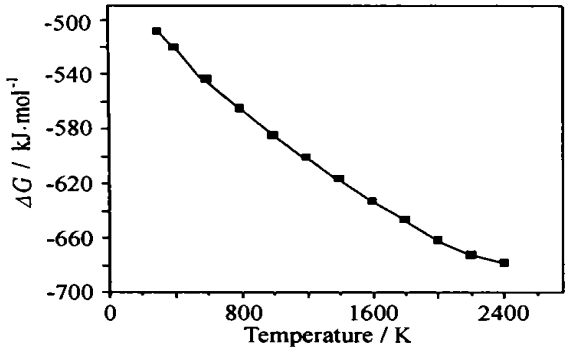


图 1 反应形成的 Gibbs 自由能 G 随温度的变化
Fig.1 Variation of Gibbs free energy G with temperature

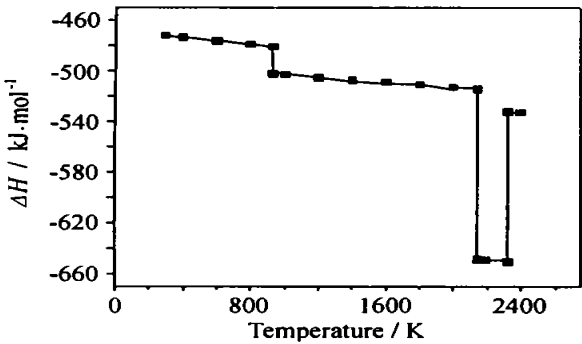


图 2 反应生成焓 H 随温度的变化
Fig.2 Variation of formation enthalpy H with temperature

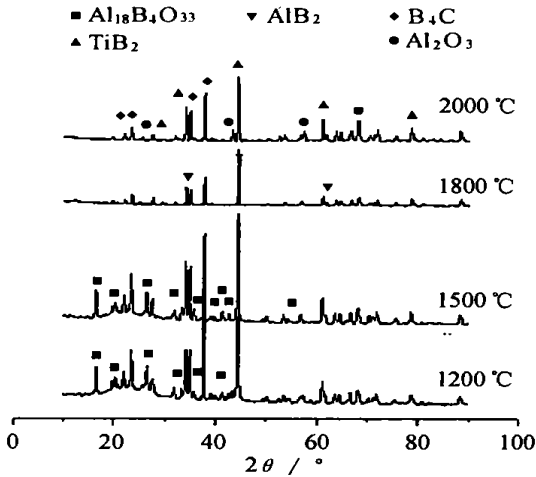


图 3 不同烧结温度的物相 XRD 衍射图
Fig.3 XRD patterns of composites at different temperatures

表 2 不同烧结温度下样品的物相组成
Table 2 Phases at different temperature

	T B1
1200	B ₄ C, TiB ₂ , Al ₁₈ B ₄ O ₃₃
1500	B ₄ C, TiB ₂ , Al ₁₈ B ₄ O ₃₃
1800	B ₄ C, TiB ₂ , AlB ₂ (possible), Al ₁₈ B ₄ O ₃₃ (possible)
2000	B ₄ C, TiB ₂ , Al ₂ O ₃

2 结果与讨论

图 4 为 Al₂O₃-TiB₂/B₄C 中的 Ti, Al 元素电子探针面扫描图像, 可观察 TiB₂, Al₂O₃ 相在材料中的分布状态。图 4b 显示 TiB₂ 为白色细小等轴晶粒, 尺寸

为 2~4 μm; 图 4c 显示 Al₂O₃ 晶粒稍大且多呈不规则形状, 粒径约为 3~5 μm。可见原位反应在基体晶粒之间形成比较细小均匀的微米级 Al₂O₃ 和 TiB₂ 组织, 电子探针分析的分辨率只有 1 μm 左右, 不易发现纳米

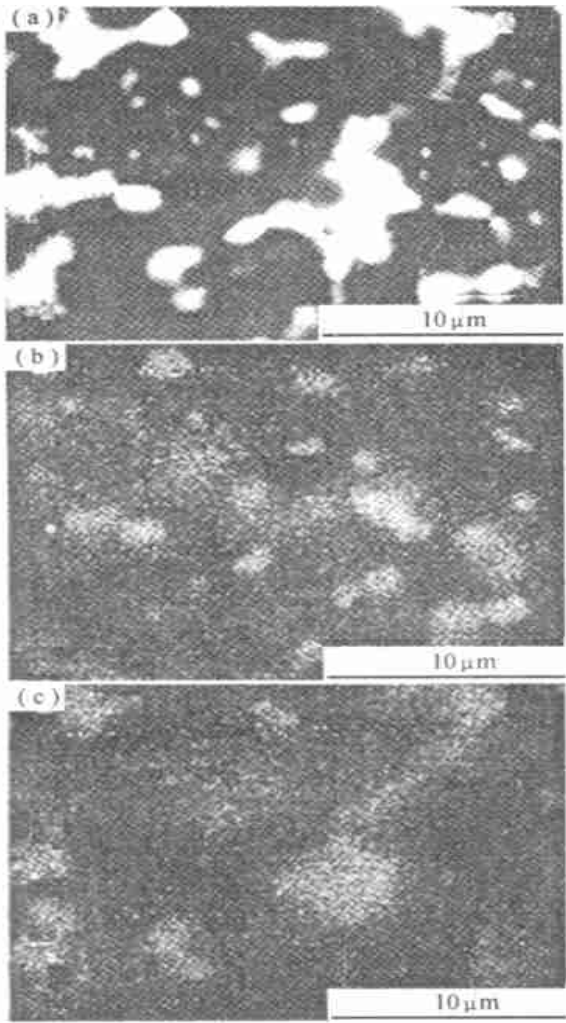


图 4 Al₂O₃-TiB₂-B₄C 材料

(a) 中的 Ti (b)、Al (c) 元素的面分布

Fig. 4 Elemental maps of Ti (b) and Al (c) in Al₂O₃-TiB₂-B₄C composites (a)

级 Al₂O₃ 的存在。图 5 为材料的 TEM 图像。图 5a 中深灰色基体为 B₄C, 其衍射斑点如图 6a 所示。粒径 1~2 μm 的黑色颗粒为 TiB₂, 灰白色颗粒为 Al₂O₃, 混杂在 B₄C 基体中; TiB₂, Al₂O₃ 的 EDA X 能谱图如图 6b 所示。图 5b 分析表明, 在 B₄C 晶粒内部生成了纳米级的 Al₂O₃ 晶粒和部分亚微米级 Al₂O₃ 颗粒, 最小粒径在 50nm 左右, 部分纳米 Al₂O₃ 晶粒靠近 B₄C 晶界区域分布。未发现在 B₄C 内部产生纳米 TiB₂ 颗粒, 联系前文所述原位反应机理得知, 由于 TiB₂ 原位反应比较迅速, 在 1200 或更低的温度下就完成了 TiO₂ 与 B 的置换反应, 生成细小均匀的微米 TiB₂, 而

在这个温度下, B₄C 还没有开始致密化进程, 晶粒表面尚未完全接触, TiB₂ 夹杂在 B₄C 晶粒之间长大, 在随后升高的温度中逐渐形成了 B₄C-TiB₂-B₄C 晶间结构。而 Al 形成 Al₂O₃ 的过程经过若干中间不稳定相, 在 1800~2000 之间才基本完全反应。原位析出的

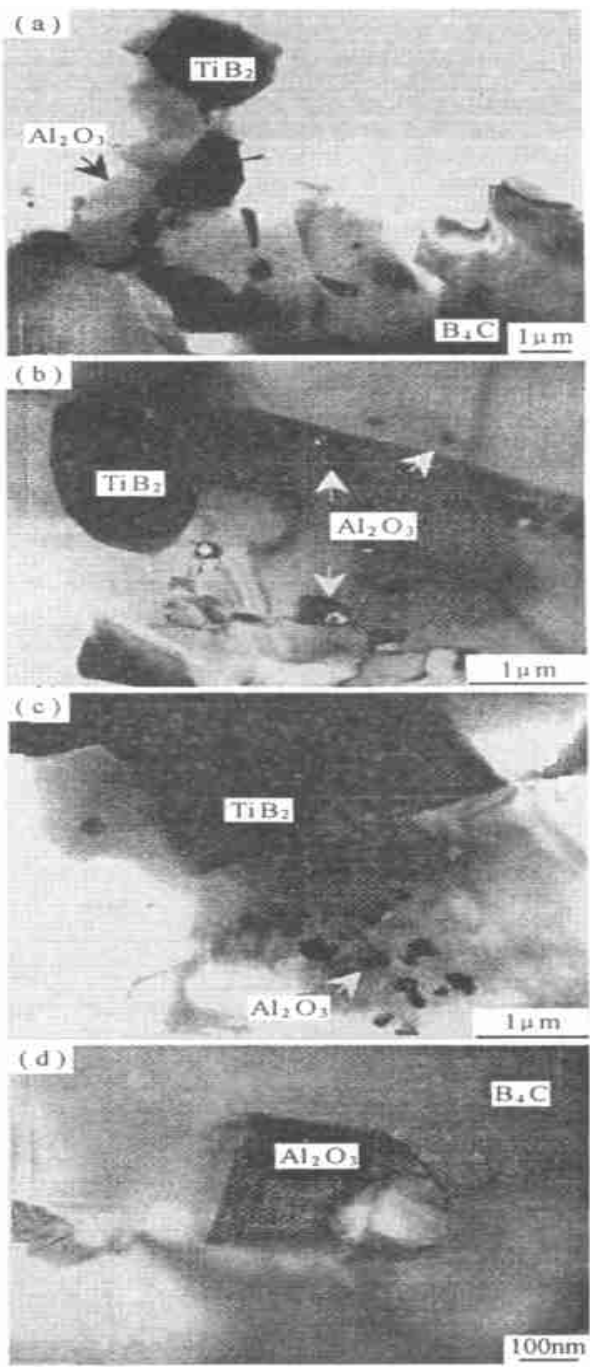


图 5 Al₂O₃-TiB₂-B₄C 复合材料的 TEM 明场像

Fig. 5 TEM micrograph revealing the phases distribution in Al₂O₃-TiB₂-B₄C material

Al₂O₃ 晶核, 在长大的过程中, 一部分受到 B₄C 晶粒致密化过程的影响, 被界面推动力推动逐渐扩散入 B₄C

晶粒内部，纳米尺寸的 Al₂O₃ 晶核被包裹入 B₄C 内部，不再长大，形成稳定的晶内纳米 Al₂O₃ 结构。微米级尺寸的 Al₂O₃ 颗粒滞留在 B₄C 晶粒之间并在高温下软化，起烧结助剂的作用，在冷却过程中，Al₂O₃ 和基体紧密结合，形成稳定的晶间增强相。图 5c 为 B₄C 晶粒内部均匀分布的 Al₂O₃ 纳米晶粒，其粒径在 40~100nm 左右。图 5d 为 B₄C 内部 Al₂O₃ 晶粒的放大形貌，经 EDAX 微区能谱分析，该相成分主要为 Al，此外含 C 成分较多，这是由于 Al₂O₃ 存在于 B₄C 内部，C 和 Al₂O₃ 之间的互相扩散所导致。最终形状规则的 Al₂O₃ 纳米颗粒与基体紧密结合，可见原位反应产生的纳米颗粒与基体有良好的适配性与相容性。

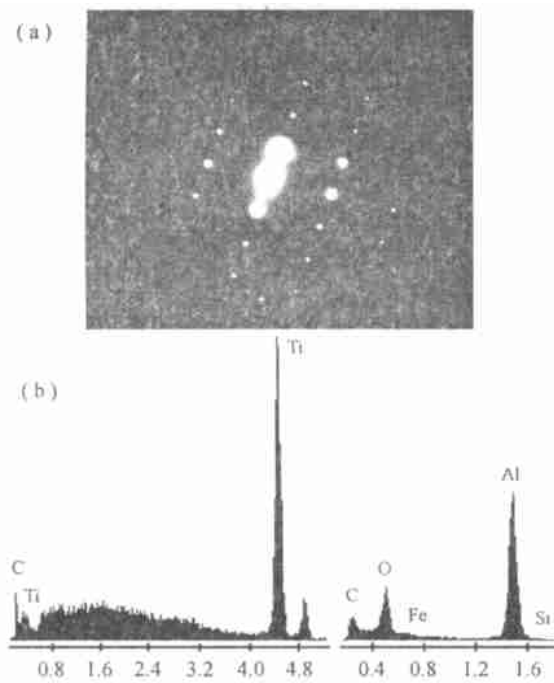


图 6 复合材料中 B₄C 基体衍射斑点
(a) 与 TiB₂、Al₂O₃ 的 EDAX 能谱 (b)

Fig. 6 SAD pattern of B₄C (a) and EDAX analysis of selected areas for TiB₂ and Al₂O₃ (b)

表 3 复合材料的室温力学性能数据

Table 3 Mechanical properties of composite

材料编号	TB1	Pure B ₄ C
致密度 / %	99.6	100
抗弯强度 σ_f / MPa	459 ± 28.5	275 ± 25
断裂韧性 K_{IC} / MPa · m ^{1/2}	8.27 ± 1.34	3.0 ± 0.5
弹性模量 E / GPa	430 ± 5.0	447 ± 2.5
维氏硬度 HV / GPa	28.8 ± 3.1	34.2 ± 5.8
耐磨性 $K_{IC}^{3/4} \cdot HV^{1/2}$	26	13
残余压应力 σ_R / MPa	-108.8 ± 0.0	-1.1 ± 0.3

表 3 是材料的力学性能数据，其中纯 B₄C 为致密度接近 100% 的高性能陶瓷，其力学性能数据接近纯 B₄C 材料的理想值。Al₂O₃-TiB₂/B₄C 材料基本完全致密，获得优异的综合力学性能：维氏硬度值接近纯 B₄C 指标；耐磨性能用 $K_{IC}^{3/4} \cdot HV^{1/2}$ 的平均值估算，达到 26，提高 1 倍；断裂韧性高达 8.27MPa · m^{1/2}。通常 B₄C-TiB₂ 复合材料的致密化温度在 2100 以上，而本实验烧结温度仅为 1950 。

主要增强相 TiB₂ 和 Al₂O₃ 的热膨胀系数分别为 $8.1 \times 10^{-6}/K$ 和 $8.6 \times 10^{-6}/K$ ，与 B₄C 的热膨胀系数 $4.5 \times 10^{-6}/K$ 相差较大，材料在从高温向低温冷却的过程中，产生明显的残余热应力。采用应力分析仪分别测定纯 B₄C 和复合材料中的热应力，结果显示原位反应生成的增强相对基体产生极大的压应力，导致裂纹偏转。在裂纹扩展图 7 中可见，裂纹扩展路径曲折，裂纹在绕过增强相颗粒的同时还穿过部分颗粒增强相。这些裂纹偏转机制都消耗了裂纹扩展能量，增强了材料的强度和韧性。

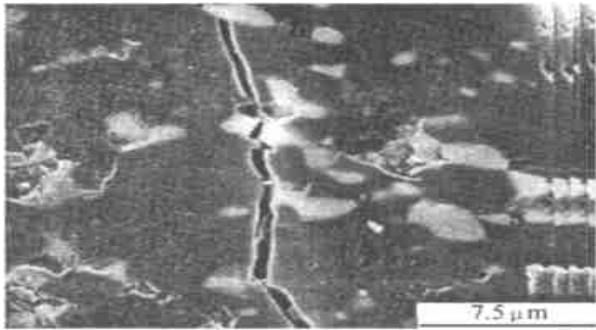


图 7 复合材料裂纹扩展路径

Fig. 7 Crack path of composite

材料中 B₄C 晶粒内部的 Al₂O₃ 纳米相也是导致该材料高韧性的主要原因。由于残余热应力以压应力的方式作用在两相界面上，使两相界面结合牢固，这就可能实现“内晶型”纳米粒子对穿晶裂纹的二次偏转而耗散能量，从而提高材料的韧性。这种“内晶型”结构使主晶粒内部产生大量次界面和微裂纹，造成基质颗粒潜在分化，从而使主晶界的作用有所减弱，诱发穿晶断裂。同时，晶内与晶界的纳米粒子使陶瓷基体产生大量位错群，位错群又往往被纳米粒子“钉扎”，使裂纹扩展受到阻碍或发生偏折，提高了材料的断裂能。通过以上实验分析并结合纳米复相材料韧化理论，可得出本研究晶内纳米增强相的主要韧化机理为：(1) 细化基体颗粒；(2) 晶内纳米粒子使基体颗粒内部形成次界面，并同晶界纳米相一样具有钉扎位错的作用；(3) 纳米粒子周围基质形成压应力导

很高,而W的含量很低,因此可能是石墨状态的C。但因其数量很少,故XRD不能检测出来。 W_2C 是脆性很大的硬质相,其形貌与WC很难区分开。虽然 W_2C 的硬度高于WC,但它的出现将降低涂层的韧性和内聚强度,对涂层的性能产生不利的影响。

在Fe-Al/WC复合涂层的X射线衍射谱上 Fe_3Al 和FeAl的超点阵衍射线很微弱,这可能是由于涂层中 Fe_3Al 和FeAl相的有序程度较低,或是由于高速电弧喷涂过程的快速冷却和凝固所产生的晶粒尺寸极小的缘故。用FeAl(220)和 Fe_3Al (440)测得的FeAl和 Fe_3Al 相的点阵常数分别为0.28959nm和0.57919nm。

4 结论

(1)采用粉芯丝材通过高速电弧喷涂技术原位合成的Fe-Al/WC复合涂层的成分为Fe-13.87Al-17.27C-3.35W-2.59Ni-1.27Cr-18.14O(原子分数,%),主要相是 Fe_3Al ,FeAl和 γ -Fe相,还有少量WC, W_2C 及 Al_2O_3 硬质相。

(2)TEM观察的涂层的扁平颗粒内是微晶组织,晶粒尺寸150nm左右;在一些区域还发现有非晶组织。可以推断熔滴在高速电弧喷涂雾化和沉积过程中达到了很高的冷却速度。

(3)涂层具有较高的结合强度和显微硬度,以及较低的密度和孔隙率。

参考文献

- [1] C G McKamey, J H DeVan, P E Tortorelli, V K Sikka. A review of recent developments in Fe_3Al -based alloys [J]. J Mater Res, 1991 (6): 1779—1808.
- [2] 田保红,胡军志,徐滨士.高速电弧喷射沉积 Fe_3Al 涂层研究[J].金属热处理,2000,(7):24.
- [3] J R Blackford, et al. C M Sellars. Spray deposition of iron aluminide [J]. J Mater Sci, 1998, 33: 4417—4423.
- [4] T Grosdidier T, H L Liao, A Tidu. X-Rays and TEM characterization of nanocrystalline iron aluminide coatings prepared by HVOF thermal spraying [A]. Proceedings of 2000 NTSC [C], 2000: 1341—1344.
- [5] 徐滨士,梁秀兵,马世宁.新型高速电弧喷涂枪的开发研究[J].中国表面工程,1998,11(3):16—19.
- [6] G W Du, Z Wang, J M Xiao. Phase transformations in Fe-28Al alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 31(4): A151—155.
- [7] Edris H, Mccartney D G, Sturgeon A J. Microstructural characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings of Inconel 625. Journal of Materials Science. 1997, 32: 863—872.
- [8] J M Guilemany, J M de Paco, J Nutting, J R Miguel. Characterization of the W_2C phase formed during the high velocity oxygen fuel spraying of a WC+12Pct Co powder [J]. Metall Trans, 1999, 30A: 1913—1921.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50005024)

收稿日期:2002-01-21; 修订日期:2001-03-09

作者简介:朱子新(1968-),男,河北承德人,副教授,博士研究生,主要研究方向为热喷涂涂层的组织和性能,联系地址:北京长辛店杜家坎21号装甲兵工程学院院士办公室。

* * * * *

(上接第17页)

致穿晶断裂并使穿晶裂纹二次偏转;(4)纳米颗粒与基体形成共格关系,结合牢固^[5—8]。

3 结论

经理论计算和前期实验,在1950℃成功实现预期的自生反应,制备出低温下完全致密化的 Al_2O_3 -TiB₂/B₄C复合材料,得到晶间增强的微米级 Al_2O_3 -TiB₂颗粒和晶内的 Al_2O_3 纳米颗粒增强相。复合材料具有优异的综合力学性能,其纳米-微米颗粒增韧机制主要为热膨胀系数失配引起的裂纹偏转以及内晶型纳米粒子对穿晶裂纹的二次偏转、钉扎位错、与基体共格结合等断裂能损耗机制。

参考文献

- [1] 王昕.纳米复合陶瓷材料研究进展[J].复合材料学报,1999,16(1):105—110.
- [2] P sajjalik. SiC/Si₃N₄ nano/micro-composites processing, RT and HT mechanical properties [J]. J of Eur Ceram Soc, 2000, 20: 453—462.
- [3] U S Patent No 507594. Process for the Production of Dense Boron Carbide and Transition Metal Carbides [P]. July 26, 1995.
- [4] 梁英教,车萌昌.无机物热力学数据手册[M].沈阳:东北大学出版社,1993.
- [5] Yoshiaki KINEMUCHI, et al. In-situ Formation of Si₃N₄-Nano SiC Composite [J]. Nano Structured Materials. 1997, 9: 23—32.
- [6] 新原皓一. 复合体 构造制御 机械的性质 [J]. 粉体 粉末冶金, 1990, 37(2): 348—351.
- [7] 王宏志,高濂,陈红光. Al_2O_3 基复合材料中纳米SiC对微观结构的影响[J].无机材料学报,1998,13(4):603—607.
- [8] Balmer M L, et al. Development of Nano Composite Microstructures in ZrO₂-Al₂O₃ via The Solution Precursor Method [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(6): 1489—1494.

收稿日期:2001-11-08; 修订日期:2002-03-09

作者简介:丁硕(1977-),男,黑龙江省哈尔滨市人,材料科学专业博士研究生,研究方向为纳米结构陶瓷材料,联系地址:哈尔滨工业大学1074#(150001)