

无压浸渗法制备 B₄C / Al 复合材料研究

Fabricating Aluminum Toughed Boron Carbide Composites
by Pressureless Infiltration Technology

李 青, 华文君, 崔 岩, 张少卿 (北京航空材料研究院, 北京 100095)
LI Qing, HU A Wen-jun, CUI Yan, ZHANG Shao-qing
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 采用无压浸渗法, 分别以纯铝、超硬铝 LC4 和铸造铝合金 9Si-3Mg-1Zn 为渗体和碳化硼陶瓷预制体进行复合, 制备出有高陶瓷体分比的 B-Al-C 陶瓷-金属复合材料, 弯曲强度 350~600MPa, 韧性 5~9MPa·m^{-1/2}, 采用扫描电镜, X 射线衍射仪和金相显微镜和透射电镜对材料的微观结构进行分析, 分析结果表明材料界面复合良好, 在碳化硼和铝的界面有薄的 Al₃BC 反应层生成使碳化硼与铝紧密结合, 在复合材料中碳化硼形成连续的骨架结构, 金属相起到增韧、增强的作用。

关键词: 无压浸渗; 陶瓷-金属; 碳化硼颗粒; 显微组织
中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 04-0017-04

Abstract: Cermet composites of high ceramic fraction are made by infiltrating the aluminum (L4) or aluminum alloys (LC4) and casting aluminum alloy into boron carbide ceramic preforms during a pressureless infiltration process. The flexure strength are from 350 to 600 MPa, and the fracture toughness are from 5 to 9 MPa·m^{-1/2}. The microstructures of the composites are observed by an optical microscope, the transmission electronic microscope and the scanning electron microscope and the phases are analyzed by X ray diffractometer. The results indicate that a well interface connect can be achieved. An reaction zone of Al₃BC connect both the aluminum and the ceramic toughly. An connected ceramic frame are formed in the composites and the composites are toughed by the metal.

Key words: pressureless infiltration; cermet; B₄C particle; microstructure

碳化硼是高温半导体材料, 具有优异的综合性能, 低密度 (2.5g/cm³), 高的化学稳定性以及高的耐磨性。由于碳化硼的熔点高 (2450), 所以碳化硼陶瓷很难烧结致密, 高性能的碳化硼陶瓷都是热压烧结的。此外, 由于碳化硼为人造材料, 价格很昂贵, 从而使其应用范围大受限制。

早在 20 世纪 60 年代^[1] 国外已开始了对碳化硼/金属复合材料的研究, 尤其是对 B₄C/Al 复合材料的研究, 以弥补碳化硼单一陶瓷材料韧性不足的缺点。经铝增韧的碳化硼的韧性得到了提高, 同时仍具有轻质、高硬度的特点。通过几十年的努力, 该材料已经在军事、电子等领域有了一定的应用, 但国内有关方

面的报道还很少, 本工作采用近年来新兴的已成功应用于制备 SiC/Al 复合材料^[2] 的无压浸渗技术对 B₄C/Al 复合材料进行了探索性研究。

1 实验

1.1 原材料

选用纯铝和两种系列的铝合金作为浸渗金属, 合金成分如表 1 所示。表中的铸铝合金是由纯铝、纯镁、铝硅和纯锌熔炼而成。

熔炼的工艺: 先融纯铝、铝硅, 加入纯锌、纯镁, 升温至 730~750 , 六氯乙烷精炼去气, 然后静置, 扒渣, 最后浇制成铝镁硅锌合金锭。

表 1 渗体合金的成分
Table 1 Constitutes of infiltrating alloys

基体合金	Zn/ %	Mg/ %	Cu/ %	Mn/ %	Cr/ %	Si/ %	Al/ %	ρ/ (g·cm ⁻³)
LC4	5.0~7.0	1.8~2.8	1.4~2.0	0.2~0.6	0.1~0.25	—	余量	2.85
铸造铝合金	1.38	3.38	—	—	—	9.19	余量	2.67
L4	杂 质					99.3		2.71

选用 $d_{50} = 3.25\mu\text{m}$ 的碳化硼粉末(牡丹江温春磨料厂生产)制备陶瓷预制体。

1.2 碳化硼陶瓷预制体的制备

1.2.1 冷压制备碳化硼预制体

坯体粘结剂为聚乙烯醇(PVA),浓度为2%(质量分数),造粒粒度范围在40~140目,使用的压力为40~100MPa,制备出致密度为55%~65%,厚度为7mm左右的薄块。工艺流程如图1所示:

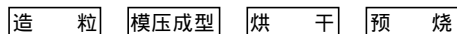


图1 碳化硼预制体制备工艺流程

Fig. 1 The fabricating line of the boron carbide preform

1.2.2 B₄C/Al陶瓷-金属复合材料的制备过程

预制体为经预烧后的7mm厚、 $\phi 50\text{mm}$ 的冷压块。选用粉末实测粒度为 $d_{50} = 3.25\mu\text{m}$ 的工业用碳化硼粉末,预制体致密度在55%~65%之间。浸渗金属为L4、LC4和9Si-3Mg-1Zn铸造铝合金。实验在气氛电阻炉中进行。首先将装有碳化硼预制体和铝或铝合金的氧化铝坩埚置于炉内,抽至10Pa以下真空,充氩气,在氩气保护下快速升温至1200℃,保温0.5h,关电,随炉冷却。待炉内温度降至室温,将复合后的材料取出,即制得B₄C/Al复合材料。

2 实验结果与讨论

2.1 材料的组织与界面分析

用Lecia OMRM/E Q 500MC金相显微镜对材料进行金相分析。所用透射电镜为TEOL JEM-2000FX

分析电镜,其加速电压为160kV,点分辨率为0.14nm,最小束斑0.4nm。使用RIGAKU D/max-2400X射线衍射仪对材料进行X射线衍射分析。

图2是B₄C/Al复合材料的光学显微照片,从图



图2 B₄C/L4陶瓷-金属复合材料光学显微分析照片

Fig. 2 The optical photograph of boron carbide cermet

中可以看出,B₄C/Al复合材料中没有大尺寸的显微缺陷。在制样过程中,软的铝相处易磨损,该处凹陷,在低倍中呈深色照片,而硬的陶瓷相突起,在低倍照片中呈浅亮颜色。从图2可以看出材料的组织分布比较均匀。陶瓷相的形状主要为连接在一起的不规则絮状和少量分离的颗粒状,而铝以连续基体的形式存在。而陶瓷相的组成为多相复合组织,在图2中所示的陶瓷相中至少有两种不同的相,一种为深灰色,深灰色的相为B₄C,而另一种浅白色相为碳化硼与铝的反应产物。

图3为三组复合材料的X射线衍射谱。

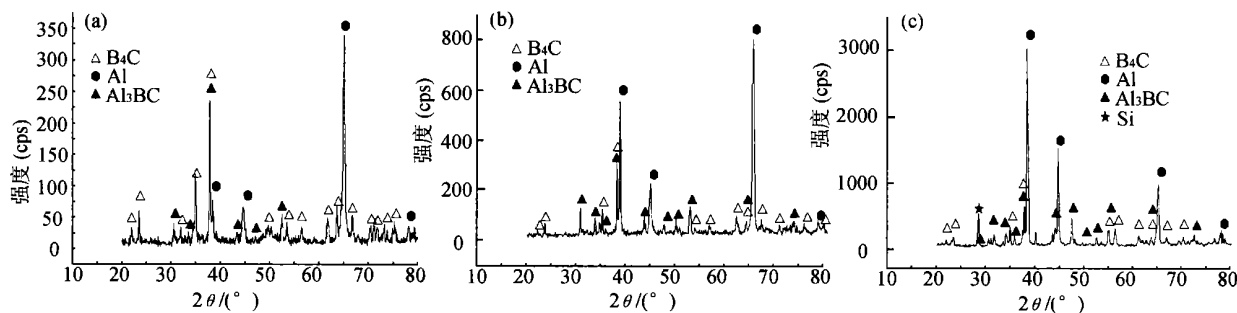


图3 B₄C/Al复合材料的X射线衍射图

(a) B₄C/L4复合材料的X射线衍射谱;(b) B₄C/LC4复合材料的X射线衍射图;(c) B₄C/铸造铝合金复合材料的X射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the boron carbide and aluminum composites

(a) XRD pattern of B₄C/L4 composites; (b) XRD pattern of B₄C/LC4 composites; (c) XRD pattern of B₄C/casting alloy composites

从X射线衍射分析的结果来看,在无压浸渗制备以上三种复合材料的过程中,都有一定量的Al₃BC生成。图4可见在碳化硼颗粒间的铝带中有多个小的圆形新相生成,选区电子衍射花样的分析结果表明,该

析出相为Al₃BC。在光学显微镜中观察到的浅白色相即为Al₃BC。

2.2 力学性能实验及结果

力学性能试验设备为MT300试验机,强度测定

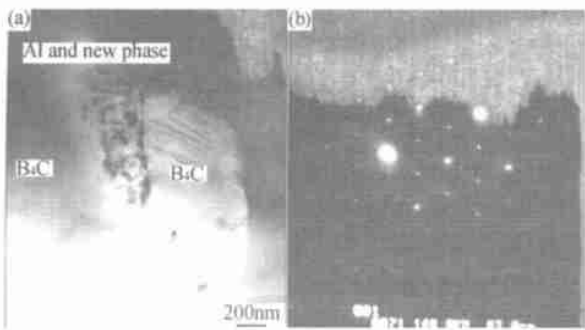


图 4 复合材料界面区形貌及 Al₃BC [011] 向的电子衍射花样
(a) 复合材料界面区形貌; (b) Al₃BC 选区电子衍射花样
Fig. 4 The morphology of the composites interface and the diffraction graph of Al₃BC from the direction [011]

采用三点弯曲方法, 试样的尺寸为 3mm × 4mm × 36mm, $L = 29.86\text{mm}$ 使用单边切口梁法测定复合材料的断裂韧性, 试样尺寸为 2.5mm × 5mm × 26mm, 其中 $L = 20\text{mm}$, $B = 2.5\text{mm}$, $a = 2\text{mm}$, 测定结果见表 2。

2.3 力学性能结果分析及讨论

在陶瓷-金属复合材料中, 非金属成分使陶瓷-金

属复合材料具有所要求的硬度、热强性和耐磨性, 而金属相把陶瓷-金属复合材料中的固体微粒组合在均匀的物料中, 使材料保证有必要的强度和可塑性。因此陶瓷-金属复合材料的性能取决于金属的性能、陶瓷的性能、两者的体积百分数、两者的结合性能以及相界面的结合强度。

表 2 B₄C/ Al 复合材料力学性能测试结果
Table 2 The mechanical properties of the B₄C/ Al composites

材料种类	三点弯曲强度 / MPa	平面断裂韧性/ (MPa · m ^{-1/2})	硬度 HRA
B ₄ C/ L4	601. 6	9. 2	66. 6
B ₄ C/ LC4	593. 5	8. 1	70. 5
B ₄ C/ 铸造铝合金	356. 9	5. 0	76. 5

把不同组的材料的力学性能进行比较发现, 其中 B₄C/ L4 和 B₄C/ LC4 的强度相近, B₄C/ 铸造铝合金的强度远低于其他两组材料的强度。图 5a 为 B₄C/ 铸造铝合金的断口形貌, 材料的断口较平齐, 在断面上只有很少的撕裂棱, 而且金属撕裂棱是不连续的, 断裂方式主要为沿陶瓷骨架的穿晶断裂。

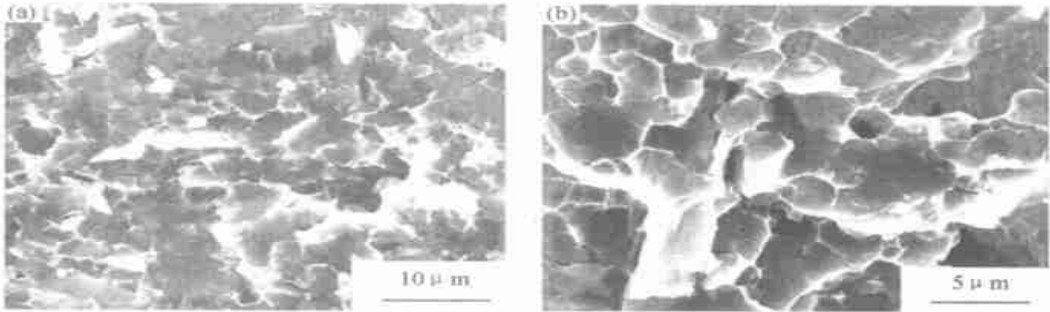


图 5 复合材料的断口形貌 (a) B₄C/ 铸造铝合金的断口形貌; (b) B₄C/L4 的断口形貌
Fig. 5 The fracture morphology of the composites (a) B₄C/ casting alloy composites; (b) B₄C/ L4 composites

比较 B₄C/ L4 和 B₄C/ LC4, 就浸渗金属的强度而言, LC4 比高于 L4, 但复合后两者的强度的差别不是很明显。对 B₄C/ LC4 进行断口观察, 发现在 B₄C/ LC4 复合材料中气孔等缺陷的分布较为集中, 且尺寸较大, 图 6 为 B₄C/ LC4 复合材料断口上一处较大的缺陷的形貌, 从图中可见, 该区的浸渗不是很均匀。

而在强度较高的 B₄C/ L4 中, 集中的缺陷是不存在的, 如图 5b 所示, 只有少量的分散的微小孔洞。这就说明 LC4 对预制体的浸渗效果不如纯铝的好。从理论上分析, 首先在相图上, LC4 含有合金成分, 存在固液混合区, 流动性不如纯铝的好, 从合金与材料的润湿性研究^[3]认为除硅、磷、硫以外的其它元素对碳

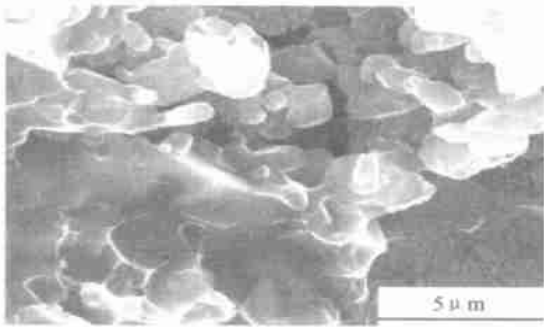


图 6 B₄C/ LC4 断口缺陷形貌
Fig. 6 The fracture morphology of B₄C/ LC4 composites

碳化硼与铝润湿性并没有明显的贡献,即合金 LC4 的合金成分可能不会带来金属和预制体之间的润湿性的进一步提高。综上所述, $B_4C/LC4$ 复合材料的强度没有明显高于 $B_4C/L4$ 材料的原因很可能是由于 LC4 的流动性不如纯铝好,铸造性比纯铝差。

硬度的实验结果表明,虽然锌、镁、铜等合金元素在 1200 °C 高温下有一定的损失,其对铝的强化效果还是有的, $B_4C/LC4$ 材料的硬度仍然优于 $B_4C/L4$ 材料,但已有明显的下降,造成 $B_4C/LC4$ 材料的硬度低于 $B_4C/$ 铸造铝合金材料(材料的基体合金的硬度顺序是: $LC4 >$ 铸造铝合金 $> L4$),而重熔、浸渗过程对铸造合金的影响相对变形合金应小些,且在 $B_4C/$ 铸造铝合金材料中还有一定的硬质硅相,综合作用使之硬度相对其他两种合金还要略高。

3 结论

- (1) 经无压浸渗制得的 $B_4C/$ 铸造铝合金、 $B_4C/L4$ 、 $B_4C/LC4$ 复合材料具有较为均匀、致密的组织。
- (2) 在无压浸渗制备 B_4C/Al 复合材料过程中,在

(上接第 11 页)

从图谱可以看出,在 650 °C 以下的温度,合成的主要以焦绿石相为主,较难得到单一钙钛矿相,在 750 °C、800 °C、850 °C、900 °C 温度下,通过适当的合成工艺,可以合成单一钙钛矿相 0.67PMN-0.33PT。也就是说,在低于氧化铅的熔点(880 °C)温度下,可以合成单一钙钛矿相 0.67PMN-0.33PT,这样可以大大减少氧化铅的挥发量,也就减少了氧化铅对环境的污染,这对将来实行工业化生产是有重要的实际意义。

3 结论

用先驱体法采用适当的工艺可以合成单一钙钛矿相的 0.67PMN-0.33PT。由于动力学和热力学上的原因,氧化铅和氧化镁少量过量有利于合成单一钙钛矿相 0.67PMN-0.33PT。在低于氧化铅熔点温度下,采用 MgO 过量 2%~4%, PbO 过量 5%~7% 可以合成单一钙钛矿相的 0.67PMN-0.33PT 粉料。

参考文献

- [1] L E Cross. Relaxor Ferroelectrics [J]. *Ferroelectrics*, 1987, 76: 241-267.
- [2] Service R E. Shape-changing Crystals Get Shifter[J]. *Science*, 1997, 275: 1878
- [3] Yahachi Yamashita, Kouichi Hadara, Yasuharu Hosono, et al.

碳化硼与铝界面,铝金属侵蚀碳化硼陶瓷形成富铝的中间产物 Al_3BC ,该产物沿 B_4C 颗粒的边缘生长。产物层较薄,增强了碳化硼与铝的界面结合。

(3) 材料的断口形貌观察表明,材料的破坏形式主要为沿陶瓷骨架的穿晶断裂,铝金属起到增韧的作用。

参考文献

- [1] Halverson, et al. Boron-carbide-aluminum and boron-carbide-reactive metal cermets [P]. U S Patent 4605440, 1986.
- [2] 崔岩,张少卿. 高分 SiC_p/Al 复合材料无压浸渗净形制备加工技术研究,2000 年材料科学与工程新进展[M]. 北京:冶金工业出版社,2000. 1591-1594.
- [3] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 北京:冶金工业出版社,1995.

收稿日期: 2002-04-22; 修订日期: 2002-09-10

作者简介: 李青(1977-),女,硕士,在先进复合材料国防科技重点实验室从事陶瓷-金属复合材料方面研究工作,联系地址:北京 81 信箱 1 分箱(100095)。

Effect of B-site Ions on the Electromechanical Coupling Factors of $Pb(B_1B_2)O_3-PbTiO_3$ Single Crystal [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37: 5288-5291.

- [4] Xu G, Luo H, Wang P and Yin Z. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Novel Relaxor Ferroelectric Single Crystals PMNT [J]. *Chin Sci Bull*, 2000, 45 (6): 491.
- [5] Ravindranathan P, Komarneni S, Choi S C, et al. Sol-Gel process for the preparation of fine electroceramics powder[J]. *Ferroelectrics*, 1988, 87: 133-140.
- [6] Ardendt R J, Rosolowski J H, Szymaszek J W. Lead zirconate titanate ceramics from molten salt solvent synthesized powder [J]. *Mater Res Bull*, 1979, 14 (5): 703-709.
- [7] Suzuki M, Vedaira S, Masuga H, et al. Hydrothermal synthesis of lead titanate fine powder [J]. *Ceram Powder Sci*, 1987: 33-34.
- [8] S Ln Swartz and T n R Shrout. *Mat Res Bull*, 1982, 17: 1245-1250.
- [9] Halliyal A, Kurmar U, Newnham R E, et al. *Am Ceram Soc Bull*, 1987.
- [10] Isupov V A. Some aspects of the physics of piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystal [J]. *Ferroelectrics*, 1983, 46: 217-226.

收稿日期: 2003-01-10

作者简介: 钟海胜(1976-),男,武汉理工大学材料复合国家重点实验室硕士,联系地址:北京清华大学化学系晶体所李强转(100084)。