

B₄C/C 功能梯度材料制备及其性能研究

Preparation and Properties of B₄C/C Functionally Graded Material by Hot-press Sintering

张国兵^{1,2}, 郭全贵¹, 刘 朗¹, 史景利¹, 翟更太¹, 宋进仁¹

(1 中国科学院 山西煤炭化学研究所 炭材料重点实验室, 太原 030001; 2 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

ZHANG Guo-bing^{1,2}, GUO Quan-gui¹,

LIU Lang¹, SHI Jing-li¹, ZHAI Geng-tai¹, SONG Jin-ren¹

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2 Graduate school, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

摘要: 采用粉末冶金法中的叠层法在 2000℃、40MPa 的热压烧结条件下设计制备了 B₄C 组分含量变化范围为 10% ~ 50% (质量分数) 的 B₄C/C 功能梯度材料(FGM)。同时, 为了深入考察 B₄C/C FGM 各叠层的性能, 在相同的工艺条件下, 制备了对应不同叠层的 B₄C/C 均质复合材料。性能测试表明随着 B₄C 含量的增加, 对应 B₄C/C 均质复合材料的密度、强度、电阻率、抗氧化性等性能均呈现单调递增的趋势; 同时 B₄C/C FGM 整体表现出低密度和高弯曲强度特征, 分别可达 2.16g/cm³ 和 138MPa。SEM 图和 XRD 特征曲线表明 B₄C/C FGM 梯度特征显著, 抗氧化实验表明 B₄C/C FGM 的抗氧化性也呈现比较明显的梯度变化特征, 有望作为抗等离子体、单壁抗氧化等领域用材料。

关键词: 功能梯度材料; B₄C/C 复合材料; 热压工艺

中图分类号: TB33; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)12-0058-05

Abstract: Crack-free five-layered B₄C/C functionally graded material (FGM) was designed and fabricated by a powder stacking method and hot-pressing process under pressure of 40MPa at 2000℃ with B₄C content changing from 10% (mass fraction) to 50%. Furthermore, in order to study the properties of graded layers of B₄C/C FGM, the corresponding B₄C/C homogeneous composites were fabricated under the same conditions. The structure and some properties of B₄C/C homogeneous composites and FGM were analyzed. The results show that the density, strength, electrical resistivity and oxidation resistance of the homogeneous composites are all improved with the increase of B₄C content. B₄C/C FGM whole has low density and high bending strength, 2.16g/cm³ and 138MPa, respectively. SEM micrographs and XRD patterns show that the structure of the FGM has the excellent gradient characteristic. The oxidation experiment shows that the oxidation resistance of the FGM also has the same characteristic, and would be used for the oxidation resistance or plasma facing component field.

Key words: functionally graded material; B₄C/C composite; hot-pressing

功能梯度材料(Functionally Graded Material, FGM)是 20 世纪 80 年代为适应大温度梯度落差环境所需材料需求而由日本学者首先提出的一类设计制备材料的新概念, 此类材料的基本特征为其组成、结构在空间尺度上(可以为一维、二维、三维)梯度变化导致其性能、功能也呈现梯度变化。这一独特的设计思想为实现两类不同材料的有机一体化连接及其复合性能的最大利用提供了有效的途径。此类材料一定程度上将会有效解决以往叠层黏结材料温变环境下黏结点处由

于相邻两类材料间热膨胀系数的失配而导致较大的热应力问题, 也由此受到了材料学界的普遍青睐, 有着广阔的应用前景^[1,2]。

在诸多材料研究体系中, 高温结构材料一直是众多材料学者研发的一大热点领域。其中, 石墨炭基材料由于其质轻、高导热、耐高温、耐腐蚀及优良的热物理性能一直是宇航、等离子体面壁等领域的首选结构材料, 但其极易被氧化及在等离子体环境下较高的化学溅射产额和辐照升华现象大大限制了其性能的有效

发挥及应用。为此研究人员针对性地对其进行了掺杂或涂层改性,研发了 B、Si 等掺杂石墨以及涂层石墨^[3,4],使其抗氧化及抗化学溅射、抗辐射升华等性能得到较大改善。但是掺杂石墨由于受掺杂量的限制难以完全发挥掺杂组元及石墨炭各自的优越性能,因而其综合性能及功能将大打折扣。而对于涂层石墨,所得涂层较薄,同时涂层与石墨基体间由于热膨胀系数失配将产生较大热应力,致使在温变环境下该涂层将很容易剥离或脱落而使其功能失效^[5-7]。因此这两类材料都难以满足长时间高温氧化或等离子体辐照环境所需结构材料需求,迫切需要研发能满足上述复杂环境需求的新型结构材料。

受功能梯度材料概念的启发,若设计制备块体碳化物/炭功能梯度材料,有望有效解决上述掺杂石墨及涂层石墨之不足,获得具有优良性能和功能的高温结构材料。同时考虑到 B₄C 陶瓷高的中子俘获截面、良好的抗氧化、抗等离子体辐照等优越性能及与炭较匹配的热膨胀系数和相容性特征^[8,9],本工作采用粉末冶金法中的叠层法和热压烧结工艺初步设计制备了 B₄C/C 功能梯度材料。同时,本工作考虑到粉末叠层梯度材料是由各梯度层机械叠合而后烧结而成,显然,各梯度叠层的性能好坏很大程度上决定了所得梯度材料整体性能的好坏,所以在制备目标样品之前,有必要对各梯度叠层材料的性能进行一些分析表征,通过比较也可大体获知所得梯度材料的结构性能梯度特征。因此本工作同时制备了对应不同配比的 B₄C/C 均质复合材料,并对所得梯度和均质目标材料的常规性能、抗氧化及微观结构进行了分析表征。

1 实验

1.1 原料

B₄C:北京正大华艺有限公司,纯度:98.5%(质量分数),粒度:200 目以上;焦粉:内蒙古兴和石墨厂,粒度:200 目;黏结剂:太钢沥青,软化点:106℃,粉碎过 100 目筛。

1.2 材料设计

考虑到纯炭层强度低、抗氧化性能差和纯及富 B₄C 陶瓷层质脆、抗热震性差、难加工等不足以及 B₄C/C 复合材料高强度、良好的抗氧化、抗热震等优越性能,本工作一改以往梯度层各组分含量一般从 0% (质量分数,下同)到 100% 梯度变化的设计思路,设计制备了 B₄C 含量从 10% 到 50% 梯度变化的五层 B₄C/C 功能梯度块体材料,几何尺寸为 $\phi 50\text{mm} \times 15\text{mm}$,各梯度层的厚度相同。其中,各梯度叠层料的沥青黏结

剂含量由焦粉用黏结剂含量和 B₄C 用黏结剂含量两部分计算而得:焦粉用黏结剂含量采用常规配比,即焦粉:沥青=3:1;对于 B₄C 用黏结剂含量,由于 B₄C 组分在热压烧结最高温度下的软化、蠕变、自烧结性等特征,因而其在较少黏结剂含量的情况下即可实现烧结致密化,所以实验将 B₄C 组分与沥青黏结剂配比定为 B₄C:沥青=4:1。基于上述配比,实验设计了 B₄C 质量分数分别为 10%、20%、30%、40%、50% 的五层梯度叠层预备料,具体各层组分分配比如表 1 所示。

表 1 B₄C/C FGM 梯度叠层料各组分分配

Table 1 Compositional distribution of each graded layer of B₄C/C FGM

Mark of graded layers	Compositional distribution (mass fraction/%)		
	B ₄ C	Petroleum coke	Coal tar pitch
GB10	10	65.6	24.4
GB20	20	56.3	23.7
GB30	30	46.9	23.1
GB40	40	37.5	22.5
GB50	50	28.1	21.9

1.3 材料制备

首先将不同配比(表 1)的 B₄C、焦粉、沥青黏结剂三种原料放入高混机中混匀,随后将其在 130℃ 的炼胶机上混捏,接着破碎至 100 目获得几种不同比例的叠层预备料,然后在石墨模具中依序逐层充填,最后在 2000℃、40MPa 条件下进行热压烧结获得目标样品。

同时,在相同的工艺条件下制备了对应不同配比的 B₄C/C 均质复合材料,为便于讨论,本工作按 B₄C 含量递增次序将所得 B₄C/C 均质材料依次标记为:GB10、GB20、GB30、GB40 及 GB50。

1.4 性能测试

本实验采用 HS-19A 型肖氏硬度仪测定材料的显微硬度;样品弯曲强度在 CMT 4303 微机控制电子万能试验机上依据国标 GB6569—86 用三点弯曲法予以表征,测试支点的跨距为 30mm,加载速率为 0.05mm/min,每个样品均取三个平行试样的平均值作为该样品的抗弯强度值,均质样品尺寸为 5mm×5mm×40mm,加载方向为垂直压面方向;梯度样品尺寸为 5mm×15mm×40mm,加载方向为沿梯度叠层方向,且富 B₄C 陶瓷层朝上放置;用山西煤化所自行研制的 GM-II 型多功能电阻率测定仪测定材料的电阻率;样品各梯度层的微观结构特征及组织形态变化采用 LEO438VP 型扫描电子显微镜观察分析;用 Rigaku D/max-rb 型 X 射线衍射仪对材料的物相组成

及炭与碳化硼两组分的相对含量进行了分析估算。

2 结果与讨论

2 1 密度与抗弯强度特征

从表 2 数据可以看出, B₄C/C 均质复合材料的密度和抗弯强度随着 B₄C 含量的增加均呈现单调递增趋势, 且在 B₄C 含量较小时增幅较大, 当 B₄C 含量超过 40% 时, 增幅渐趋平缓。这一结论与常规方法所得材料^[10] 有所区别, 主要归结于 B₄C 本身较高密度、高强度及热压烧结较易实现致密化的缘故。同时可以看出, B₄C/C FGM 也得到了较好的烧结, 制得了低密度、高强度的目标材料。

2 2 硬度特征

从表 2 数据可以看出, B₄C/C 均质复合材料的硬

度随着 B₄C 含量的增加呈现出先减小后增大的趋势, 而并非所推想的单调递增趋势。究其原因可以这样认为: B₄C/C 均质复合材料的硬度是由炭组分的硬度和 B₄C 组分的硬度综合来决定的。首先, 纯炭组分的石墨化程度不高, 其本身有较大的硬度; B₄C 的加入一方面对炭组分起到了催化石墨化的效应, 使炭组分的硬度下降; 另一方面其本身的高硬度性能又对材料的硬度起到了提升作用。因此当 B₄C 含量为 10% 及 20% 这些较低含量时, 前者的作用大于后者, 因而使所得材料总体的硬度呈下降趋势; 到含量为 20% 时降到最低点; 随着 B₄C 含量的继续增大, B₄C 本身在材料整体骨架中的份额逐步增大, 其本身的高硬度对材料总体硬度的提升作用开始占据主导地位, 因而使材料总体的硬度又呈现逐步增大的趋势。B₄C/C 梯度材料沿梯度层厚度方向的硬度变化也基本呈现上述特征。

表 2 B₄C/C 均质复合材料及梯度材料常规性能

Table 2 Conventional properties of B₄C/C homogeneous composites and the FGM

Material	Mass fraction of B ₄ C / %	Density/(g · cm ⁻³)	Bending strength/ MPa	Electrical resistivity /(μΩ · m)	Shore hardness
GB10	10	1.99	102	6.5	45
GB20	20	2.07	126	7.3	39
GB30	30	2.18	164	8.4	41
GB40	40	2.30	195	9.8	50
GB50	50	2.36	206	13.8	63
FGM	10-50	2.16	138	11.6	44-64

2 3 电阻率特征

由表 2 的数据可知: 随着 B₄C 含量的增大, B₄C/C 均质复合材料的电阻率呈现单调递增趋势。究其原因, 这一特征也是由于 B₄C 对炭材料的催化石墨化效应与 B₄C 本身的高电阻性综合作用的结果。这一结论与文献[11, 12] 的相关报道相一致: 当 B₄C 含量很小时, B₄C 的掺入促进了炭的有序排列和石墨晶体尺寸的增长, 其本身的高电阻率(0.44 Ω · cm) 难以体现出来, 因而所得材料电阻率较纯炭材料的电阻率有所降低, B₄C 含量增加到 10% 时, 对应材料电阻率达到了最小值。随着 B₄C 含量的进一步增大, 其高电阻性特征逐渐显现出来, 致使随后所得材料总体的电阻率又呈现递增趋势。B₄C/C FGM 整体的电阻率则是各梯度层电阻率梯度变化综合作用的结果, 该材料电阻率的梯度变化有望作为要求梯度变化温度场的加热体用材料应用。

2 4 抗氧化性能特征

氧化实验在开口电阻炉中进行, 实验条件: 800℃ 恒温氧化, 每隔 2h 取出在干燥器内冷却 0.5h 后称重。

均质材料的抗氧化性用试样的氧化失重率 L_m 来表征,

其中, $L_m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$, m_0 为试样氧化前的质量, m_1 为试样氧化后的质量; 对于 B₄C/C FGM 的抗氧化性则采用对应各梯度层区域的线氧化速率来表征。

图 1 为 B₄C/C 均质复合材料的氧化失重率 L_m 与氧化时间 t 的关系曲线, 图 2 为 B₄C/C FGM 沿平行叠层方向的线氧化速率曲线。由图 1, 2 可以看出, B₄C 的掺入对提高复合材料的抗氧化性效果显著, 且随 B₄C 添加量的增加, 梯度层的氧化失重量逐步减少甚至不再失重或增重。这一特征也是两方面共同作用的结果: 一方面材料的炭组分与氧发生反应产生氧化失重; 另一方面 B₄C 组分也与氧发生反应生成 B₂O₃ 玻璃状薄膜, 覆盖在炭基表面, 减少炭与氧的接触氧化, 抑制前面的氧化失重, 也即形成自愈合抗氧化, 同时 B₄C 组分氧化生成 B₂O₃ 产生氧化增重^[13]。这样, 当 B₄C 含量较少时, 前者占据主导地位, 导致梯度层总体表现为氧化失重; 随着 B₄C 含量的增大, 后者先逐步与前者持平, 氧化失重量也逐步减小; 到后来 B₄C 含

量继续增大时, 后者的氧化增重超过了前者的失重, 致使该类梯度层总体表现为氧化增重。显然, 对于 B₄C/C 梯度材料, 其沿梯度层厚度方向的线氧化速率呈现比较明显的梯度变化特征。在富 B₄C 一侧, B₄C/C FGM 的抗氧化性能优越, 可以看出, 此类材料若是应用于面壁材料抗氧化领域则可充分发挥其功能优势, 此外, 富陶瓷一侧也可充分利用 B₄C 陶瓷的抗等离子体溅射、耐磨、抗冲刷等优越性能获得相关应用。

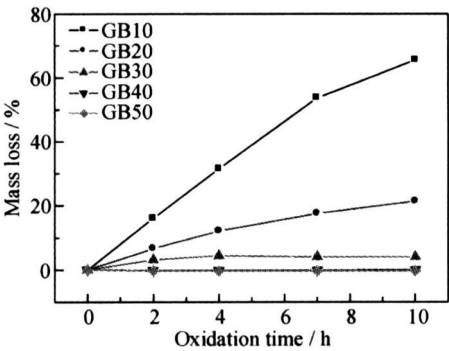


图 1 B₄C/C 均质复合材料 800℃ 恒温氧化曲线
Fig. 1 Isothermal oxidation curves of the B₄C/C homogeneous composites in air at 800℃

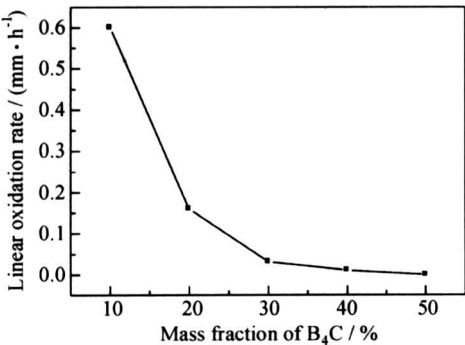


图 2 B₄C/C FGM 沿平行叠层方向不同层区域的线氧化速率(800℃ 恒温氧化)
Fig. 2 Linear oxidation rate at each graded layers of B₄C/C FGM

2 5 B₄C/C FGM 各梯度层物相分析

图 3 为 B₄C/C FGM 不同梯度层区域的 XRD 特征曲线, 从图 3 可以看出, B₄C 特征峰的峰强沿梯度层厚度方向呈单调递增趋势, 相对而言, 炭组分的特征峰的峰强则沿梯度层厚度方向呈单调递减趋势。这一特征说明 B₄C/C FGM 在梯度层厚度方向上 B₄C 组分的含量逐步增大, 而炭组分的含量相对呈递减趋势, 这同最初的梯度叠层设计相一致, 所得材料呈现出良好的结构、性能梯度性。

2 6 B₄C/C FGM 微观结构组织特征

图 4 为 B₄C/C FGM 不同梯度层内局部区域的微观结构扫描电镜照片, 从图 4 可以看出, 该材料各梯度

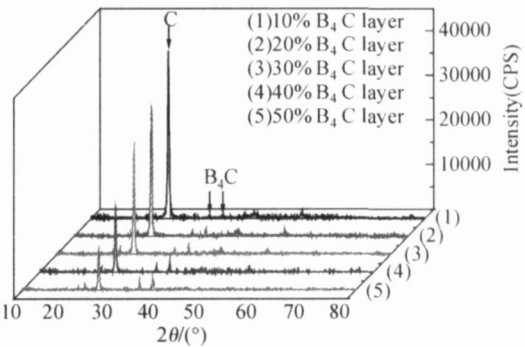


图 3 B₄C/C FGM 沿梯度层方向不同层区域的 XRD 特征曲线
Fig. 3 XRD patterns at each graded layers of B₄C/C FGM

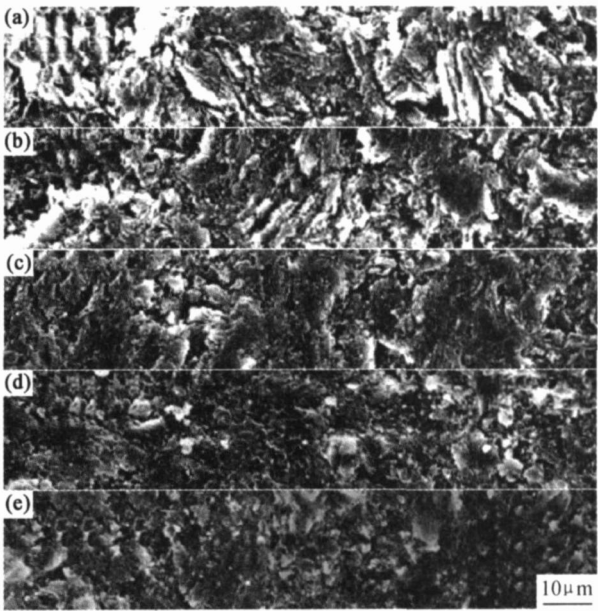


图 4 B₄C/C FGM 沿梯度层方向不同层内局部区域的微观结构扫描电镜图
(a) B₄C 含量为 10% 的梯度层; (b) B₄C 含量为 20% 的梯度层; (c) B₄C 含量为 30% 的梯度层; (d) B₄C 含量为 40% 的梯度层; (e) B₄C 含量为 50% 的梯度层
Fig. 4 SEM microstructure at each graded layers of B₄C/C FGM
(a) 10%B₄C layer; (b) 20%B₄C layer; (c) 30%B₄C layer; (d) 40%B₄C layer; (e) 50%B₄C layer

层区域的微观结构呈现比较明显的梯度变化, 但同时也发现所得材料各梯度层间及各组分间结合完整, 未发现任何裂纹产生, 这可归因于 B₄C 与炭较小的热膨胀系数差异以及两组分间较好的物理化学相容性。进一步分析各梯度层微观结构发现, 对 B₄C 含量比较少的层区域, 炭相为连续相, B₄C 相为分散相; 在烧结温度下, 由于 B₄C 组分对炭组分的催化石墨化效应使炭石墨微晶颗粒逐步连续长大, 从图 4 也可以看到有较大石墨片层颗粒产生; 同时, 由于炭组分熔点高且该区域绝大多数都为炭组分, 致使该区域烧结不够致密, 炭及石墨颗粒间结合紧密性比较差, 有不少空隙存在。

随着 B_4C 含量的逐步增加, 炭连续相逐步被 B_4C 相隔离分散, 片层石墨微晶长大现象逐步受阻, 包覆在炭颗粒周围的 B_4C 颗粒与炭石墨颗粒间开始发生晶界扩散反应而产生共熔效应并逐步占据主导, 从而渐渐促进了两组分及材料整体的致密烧结。到富 B_4C 侧对应区域, 在上述效应基础上, B_4C 组分在浓度差以及其在烧结温度下较高的扩散迁移渗透效应作用下进一步向炭颗粒内部扩散熔渗, 从而使该区域各组分颗粒间结合紧密, 空隙大大降低, 基本实现了致密烧结^[14]。显然, 该材料组成结构的梯度变化致使其性能及功能也呈现比较明显的梯度变化特征。

3 结论

(1) 采用热压工艺和粉末冶金法中的叠层法, 通过合理设计, 成功制备了 B_4C/C 均质复合材料及功能梯度材料。

(2) B_4C/C 均质复合材料的密度、强度、电阻率等性能随 B_4C 含量的增加而呈现出了明显的梯度递增趋势, 这可归因于所得各材料组成结构的差异。由此也可推断所得 B_4C/C 叠层梯度材料整体结构、性能呈现良好的梯度性, 此外, 从所得梯度材料沿梯度层方向不同区域的 XRD 特征曲线、微观结构扫描电镜图及线氧化速率也证实了这一结论。

(3) B_4C/C 功能梯度材料电阻率、硬度、耐磨性、抗氧化、抗等离子体溅射等性能的梯度变化可能使此类材料获得比较广泛的应用。

参考文献

- [1] 徐智谋, 郑家燊, 张联盟. 新型功能梯度材料研究现状及发展方向[J]. 材料导报, 2000, 14(4): 13- 15.
- [2] KIMIO FUJII, REIJI YAMADA. Thermal shock resistance of SiC compositionally graded C/C composites[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258- 263: 1953- 1959.

- [3] ZHEN K S, ZENG Y X, XI W D, et al. Plasma surface engineering in first wall of tokamak[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 131(1- 3): 109- 115.
- [4] ANATOLIY NECHEPURENKO, SERGEY SAMUN. Oxidation protection of graphite by BN coatings[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 154(1): 162- 164.
- [5] 李德湛, 李银奎, 张红萍, 等. 化学气相沉积法碳纤维表面连续涂覆 B_4C 的研究[J]. 材料工程, 2000, (8): 18- 20.
- [6] FERRO Y, JELEA A, MARINELLI F, et al. Density functional theory and molecular dynamic studies of hydrogen interaction with plasma-facing graphite surfaces and the impact of boron doping[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 337- 339: 897- 901.
- [7] FAN Z J, SONG Y Z, LI J G, et al. Oxidation behavior of fine-grained SiC- B_4C /C composites up to 1400℃[J]. Carbon, 2003, 41(3): 429- 436.
- [8] 范壮军, 李建刚, 翟更大, 等. 球磨时间对硼掺杂石墨材料抗氧化行为的影响[J]. 新型炭材料, 2003, 18(1): 60- 64.
- [9] 郭全贵, 宋进仁, 刘朗, 等. B_4C -SiC/C 复合材料高温自愈合抗氧化性能研究: I 复合材料恒温氧化行为研究[J]. 新型炭材料, 1998, 13(1): 1- 6.
- [10] 李继光. 高密度高强度 C/ B_4C 复合材料的研究[J]. 炭素, 1995, (1): 10- 12.
- [11] 宋进仁, 翟更大, 刘朗. 炭/陶复合材料的研究[J]. 炭素, 1996, (2): 22- 24.
- [12] GUO Q G, LIU L. The primary results for the mixed carbon material used for high flux steady-state tokamak operation in China[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 290- 293: 191- 195.
- [13] 吴桢干, 顺明元, 张国定. 碳化硼的氧化特性研究[J]. 材料工程, 1997, (2): 30- 32.
- [14] 尹邦跃, 王零森, 方寅初. 纯 B_4C 和掺碳 B_4C 的烧结机制[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(1): 68- 71.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10205023)

收稿日期: 2007-02-06; 修订日期: 2007-09-27

作者简介: 张国兵(1980—), 男, 博士研究生, 主要从事炭/陶功能梯度材料的研究, 联系地址: 山西省太原市桃园南路 27 号中科院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室 106 室(030001)。E-mail: zgb0929@163.com

欢迎订阅 2008 年度《材料工程》

《材料工程》创刊于 1956 年, 由中国航空工业第一集团公司北京航空材料研究院主办, 是国内外公开发行的技术刊物。《材料工程》主要刊登有关材料科学与工程方面的学术论文, 同时刊登综合性评述, 报道新材料、新工艺、新产品信息, 及时、准确反映国内材料领域最新成就和最新进展。《材料工程》是美国工程索引(EI)收录期刊, 是中国科技论文统计分析用刊, 同时入选《中文核心期刊要目总览》、中国科学引文数据库、中国学术期刊综合评价数据库、中国学术期刊(光盘版)及万方数据网和中国期刊网。在国内外材料科技期刊中具有一定的地位和影响。本刊设有“测试与表征”、“表面工程”、“工艺”、“综述”等栏目。同时欢迎国内外厂商刊登广告, 价格优惠。

《材料工程》为月刊, 大 16 开本, 精美印刷, 每期 15.00 元, 全年 12 期 180 元。需订阅者可向本刊编辑部索取订单, 或直接汇款至编辑部即可。

地 址: 北京 81 信箱 62 分箱《材料工程》编辑部

邮 编: 100095

电 话: (010) 62496276