

碳化硼颗粒增强 Cu 基复合材料的研究

Studies of B₄C Particles Reinforced Copper Matrix Composite

李国禄, 姜信昌, 温 鸣, 曹晓明, 吕玉申 (河北工业大学材料学院, 天津 300130)

LI Guo-lu, JIANG Xin-chang, WEN Ming, CAO Xiao-ming, LU Yu-shen
(Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

摘要: 研究了用表面涂覆含钛金属涂层的碳化硼颗粒增强 Cu 基复合材料 [B₄C_p / (TiB₂+ TiN) / Cu], 并与未经涂覆的 B₄C 颗粒增强 Cu 基复合材料 (B₄C_p / Cu) 进行了对比。实验结果表明, 前者的致密度和电导率比后者好。磨损实验结果表明, 使用有涂层颗粒的复合材料的耐磨性比无涂层颗粒的好。通过对复合材料界面和磨损表面的电镜观察表明, B₄C 颗粒经过涂覆处理后, 改善了复合材料的界面粘结性能, 颗粒与基体间有良好的浸润性。

关键词: 碳化硼; 微颗粒; 涂层; Cu 基复合材料; 耐磨性

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 08-0032-04

Abstract: The B₄C particles containing titanium metal coating reinforced copper matrix composite (B₄C_p / (TiB₂+ TiN) / Cu) was investigated and compared with B₄C particles reinforced copper matrix composite (B₄C_p / Cu). The experimental results show that the density and conductance of the former were better than which of the later. The wear experimental results show that the wear resistance of the former is better than that of the later. The interface of composites and worn surface were observed and analyzed. The results indicate that the coating modification of B₄C particles has improved interfacial bonding property of composite. There is good wettability between the particle and matrix.

Key words: boron carbide; ultrafine particles; coating; copper matrix composite; wear resistance

碳化硼的硬度 (HV) 达到 3500 ~ 4500, 是自然界中仅次于金刚石和氮化硼而排列第三的物质, 且具有恒定的高温强度 (> 30GPa), 是一种重要的磨料和耐磨材料。其密度又是陶瓷材料中最低的, 仅为 2.52g/cm³, 比金属铝 (2.7g/cm³) 还低, 仅是 WC 密度 (15.72g/cm³) 的 1/6^[1]。

铜的塑性、导电性、导热性在金属中名列前茅, 又属廉价金属。液态铜在 1100℃ 时, 能溶解 10% 的硼, 随着温度的提高, 硼在铜中的溶解度增加, 有人发现铜的硼化物存在, 但未得到证实^[2]; 碳化硼与大部分金属均发生 B₄C + Me → Me_xB_y + C 石墨反应, 铜又是少数不发生此类反应的金属之一。如能用坚硬的 B₄C 与塑性好的 Cu 组成新材料, 将获得具有高的比强度, 高耐磨性的新材料。

本研究制备了 B₄C 颗粒增强 Cu 基复合材料, 研究了颗粒经过表面金属化处理^[3]与未处理对复合材料界面粘结性能的影响^[4-8]。

1 实验材料及方法

将粒径小于 25μm 的 B₄C 粉末在自制的蒸镀设备上涂覆, 蒸镀组分主要有: Ti 粉, 海绵钛, NaF, NH₄Cl, TiCl₄, TiCl₃, CaCl₂, 盐酸等, 处理温度 950 ~ 1000℃, 时间 3 ~ 6h。然后将未经涂覆的 B₄C_p 和经涂覆的 B₄C_p / (TiB₂+ TiN) 颗粒, 分别按不同体积百分比, 与 Cu 粉 (粒径为 200 目) 湿混, 经 987 MPa 压制, 然后烧结。测试其致密度 (实际密度/理论密度 × 100 % 表示) 及电导率随 B₄C 的体积含量的变化。磨损实验在 MM-200 型摩擦磨损试验机上进行。将上述复合材料制成尺寸为 10mm × 10mm × 6mm 的试块, 使之与尺寸为 φ0 × 10mm 的轴承钢钢环 (GCr15 淬火, HRC62) 对摩。摩擦副的接触形式滑动接触。试验条件为干滑动磨损, 载荷 147N。滑动速率为 0.31m/s, 时间 10min。

利用扫描电子显微镜观察颗粒与基体界面状况, 并借助能谱与元素分析考察界面结合情况。

2 实验结果及讨论

2.1 扫描电镜分析

选择 B_4C 颗粒较大的合金, 用扫描电镜研究界面情况。图 1 为 $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$ 材料的界面电

镜照片及 Ti 元素的面分布, 图 2 为 B_4C_p / Cu 的电镜照片及 Ti 元素的面分布。

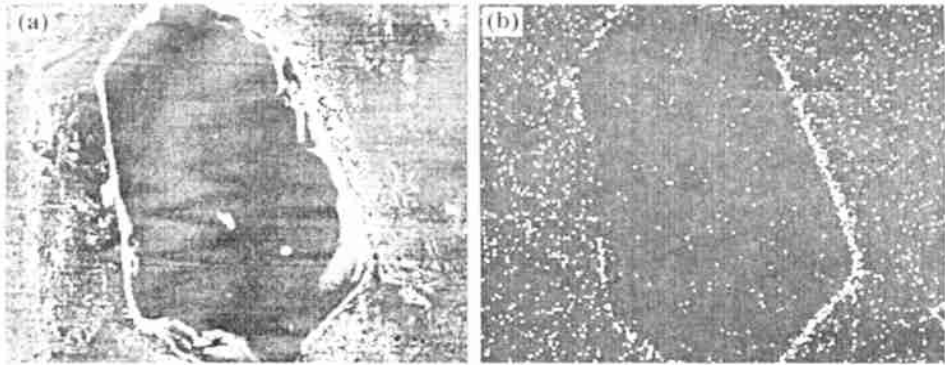


图 1 $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$ 材料的 SEM 照片及 Ti 元素的面分布
(a) 颗粒与基体的形态; (b) a 中表面 Ti 元素面分布
Fig. 1 SEM photograph and Ti element distribution of $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$
(a) morphology of particle and matrix; (b) Ti distribution of surface in a

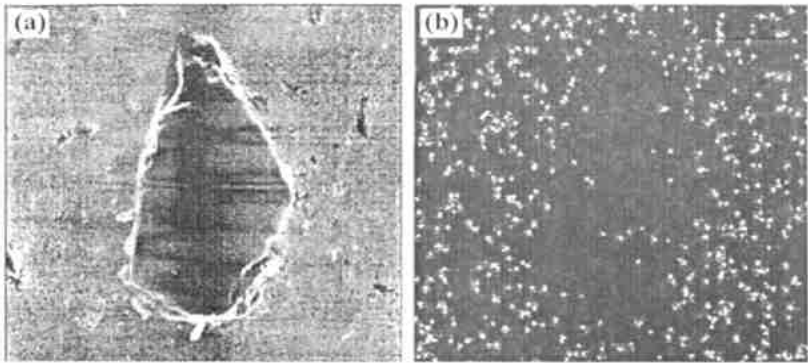


图 2 B_4C_p / Cu 材料的 SEM 照片及 Ti 元素的面分布
(a) 颗粒与基体的形态; (b) a 中表面 Ti 元素面分布
Fig. 2 SEM photograph and Ti element distribution of B_4C_p / Cu
(a) morphology of particle and matrix; (b) Ti distribution of surface in a

对比图 1a 与图 2a 的结果可见, 有金属涂层的 $B_4C_p / (TiB_2 + TiN)$ 与 Cu 的界面有明显的亮环; 对比 Ti 的面分布 (图 1b 与图 2b), 在 $B_4C_p / (TiB_2 + TiN)$ 与 Cu 的界面, 钛存在明显富集层, 而在 B_4C_p / Cu 的界面上并无钛的富集层。

对 B_4C_p / Cu 界面反复进行能谱测试, 均未发现能谱中有明显的 Ti 元素峰出现。图 3 为 $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$ 的边界能谱测试结果, 发现有明显的含 Ti 峰出现。

以上结果表明, 含钛金属涂层的 B_4C 粒子, 与 Cu 结合时其界面有明显的含钛区, 这与 X 射线物相分析及差热分析的结果是相互引证的^[3]。这层金属涂层的存在, 无疑有利于 B_4C_p 与 Cu 界面的结合, 成为 B_4C

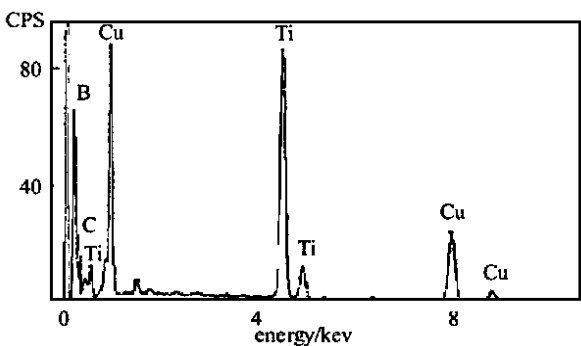


图 3 $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$ 边界谱
Fig. 3 EDX spectrum of boundary of $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$

颗粒与基体 Cu 之间连接的“桥梁”, 将对复合材料的

物理机械性能产生重要的影响。

2.2 材料的致密度和电导率

图4和图5分别给出了复合材料的致密度和电导率随 B_4C_p 和 $B_4C_p/(TiB_2+TiN)$ 颗粒的体积分数的变化情况。

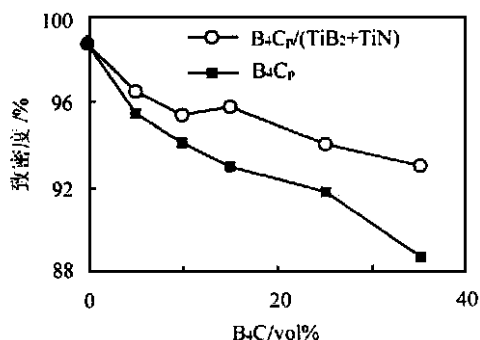


图4 B_4C/Cu 材料致密度与 B_4C 体积分数的关系

Fig. 4 Variation of density of composites with volume fraction of B_4C particles

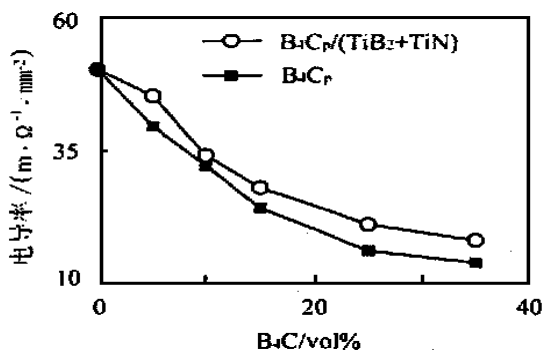


图5 B_4C/Cu 材料电导率与 B_4C 体积分数的关系

Fig. 5 Variation of conductance of composites with volume fraction of B_4C particles

从图4和图5可见, B_4C/Cu 材料的致密度和电导率, 均随 B_4C 体积分数的增加而下降。但所加颗粒不同 [B_4C_p 与 $B_4C_p/(TiB_2+TiN)$], 下降幅度不同。显然带有含钛金属涂层 B_4C 粒子, 不论对 B_4C/Cu 材料的致密度还是电导率都有较大的贡献。这是因为颗粒表面被金属化后, 颗粒间的摩擦阻力减小, 在压实的过程中颗粒易于运动, 颗粒间的空隙较小, 致密度较高。而颗粒表面被金属化后自然要减小界面电阻, 所以电导率得以提高。这从一个侧面反应了 $B_4C_p/(TiB_2+TiN)/Cu$ 界面结合较 B_4C_p/Cu 材料好。

2.3 磨损实验

图6为不同体积分数的 B_4C_p/Cu 材料与 $B_4C_p/(TiB_2+TiN)/Cu$ 材料的磨损试验结果, 由于 Cu 的

磨损较大, 为 $\Delta V = 33.3 mm^3$, 而未列入图中。

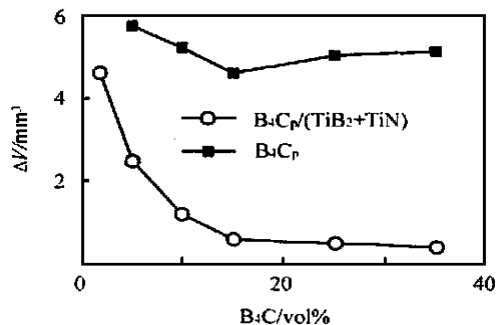


图6 磨损体积与 B_4C_p 体积分数的关系

Fig. 6 Variation of wear volume with volume fraction of B_4C particles

从图中可见, 随着 B_4C_p 的加入, 材料的耐磨性比纯基体提高, 有涂层的 B_4C_p/Cu 材料比未处理的耐磨性提高3~10倍。这是因为在滑动摩擦条件下, 在一定的正压力和摩擦力作用下而导致 B_4C 颗粒与 Cu 界面处产生一相应的剪切应力。当此剪切应力小于界面的剪切强度, B_4C_p 被基体所把持, 摩擦表面为 B_4C_p 微凸体与对磨环的接触, 材料表现出较好的耐磨性。当剪切应力大于界面剪切强度时, 造成颗粒大量脱落, 构成三体磨粒磨损, 材料的耐磨性下降。因此说明基体 Cu 对 $B_4C_p/(TiB_2+TiN)$ 颗粒有很高把持力, 即 $B_4C_p/(TiB_2+TiN)/Cu$ 界面有良好的结合。

2.4 磨损表面的电镜观察

图7为 $B_4C_p/(TiB_2+TiN)/Cu$ 磨损表面的电镜观察结果。与基体界面结合良好的 B_4C 颗粒, 对与其对磨的淬火轴承钢磨环, 先是产生犁削作用, 后将犁削下来的轴承钢磨屑, 压碾到已被磨掉基体 Cu 的复合材料的界面上, 产生了轴承钢磨屑向复合材料表面上的转移, 图7a中SEM像可见压碾到表面的严重形变的钢屑, 图7b为磨损表面 Fe 元素的面分布, 图7c为 Cu 元素的面分布, 对比可见, 磨损表面上几乎被 Fe 占据了, Fe 少处 Cu 多, Fe 多处 Cu 少。图8为磨损表面的能谱分析结果, 可见明显的 Fe 元素峰。由于这种转移, 实际上摩擦副已由复合材料与 $GCr15$ 对磨变成附着在复合材料表面上的高形变的 $GCr15$ 转移层和 B_4C 颗粒与钢环的对磨, $B_4C_p/(TiB_2+TiN)$ 体积分数越大, 刮削并压碾到 $B_4C_p/(TiB_2+TiN)/Cu$ 上的 $GCr15$ 磨屑越多, 以至铜(红)色的磨损面变成铁(白)色的磨损面, 由于 $B_4C_p/(TiB_2+TiN)$ 与 Cu 结合良好, 支承磨面的 $B_4C_p/(TiB_2+TiN)$ 颗粒磨损极微, 使 $B_4C_p/(TiB_2+TiN)/Cu$ 的磨损极小。

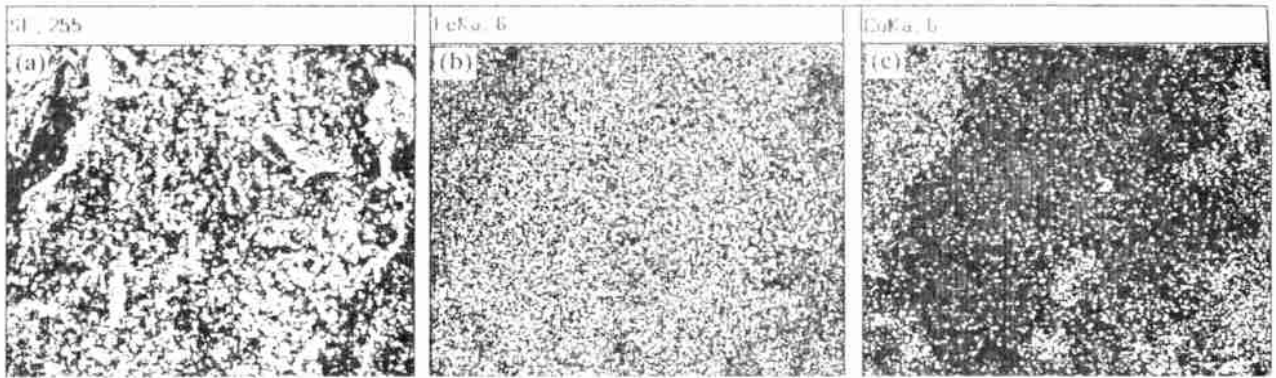


图 7 $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$ 的磨损形貌与元素面分布 (700 \times)

(a) 磨损表面形貌; (b) 磨损表面 Fe 的面分布; (c) 磨损表面 Cu 的面分布

Fig. 7 Worn morphology of $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$ and element distribution of Fe-Cu on worn surface

(a) worn surface morphology; (b) Fe distribution on worn surface; (c) Cu distribution on worn surface

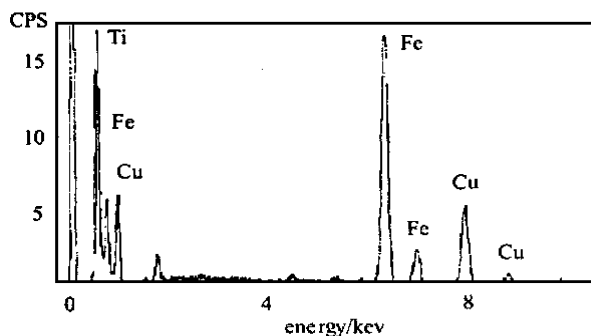


图 8 $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$ 磨损表面的能谱

Fig. 8 EDX spectrum of worn surface of $B_4C_p / (TiB_2 + TiN) / Cu$

- [6] 小石真纯. カプセル化法による微粉体の表面改性技術と效用 [J]. 化学工学, 1982, 46 (10): 547.
- [7] Sanjurjo A, Mckubre M C H, Craig G D. Chemical vapor deposition coatings in fluidized bed reactors [J]. Surface and Coating Technology, 1989, 39 (40): 691.
- [8] Wood B J, Sanjurjo A, Tong G T et al. Coating particles by chemical vapor deposition in fluidized bed reactors [J]. Surface and Coating Technology, 1991, 49: 228.

收稿日期: 2000-05-10

作者简介: 李国禄 (1966-), 男, 黑龙江人, 汉族, 1999 年在清华大学获得博士学位, 现在河北工业大学材料学院工作, 主要从事的研究领域: 智能材料, 复合材料和材料表面工程等, 联系地址: 天津市红桥区丁字沽一号路河北工业大学材料学院 (300130)。

* * * * *

(上接第 31 页)

acterization of Eu, Dy codoped $SrO-Al_2O_3$ phosphors[J]. J Ceram Soc Jpn, 1996, 104: 322-326.

- [6] Jia W Y, Yuan H B, Yen W M. Phosphorescent dynamics in $SrAl_2O_4$ single crystal fibers [J]. J Luminescence, 1998, (76): 424-426.
- [7] Matsuzawa T, Nabae T, et al. Effects of composition on the long phosphorescence $SrAl_2O_4$: Eu, Dy phosphor crystals [J]. J of Electrochem Soc, 1997, 144 (9): L243-L245.

基金项目: 国家自然科学基金 (59872016)

收稿日期: 2000-02-18

作者简介: 林元华 (1973-), 男, 清华大学材料系在读博士生, 主要从事纳米功能陶瓷及发光材料方面的研究工作, 联系地址: 清华大学材料科学与工程系 (100084), E-mail: ZZT@mail.tsinghua.edu.cn。

参考文献

- [1] 唐国宏等. 碳化硼超硬材料综述 [J]. 材料导报, 1994, 4: 69.
- [2] 李荣久主编. 陶瓷-金属复合材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [3] 师昌绪. 材料科学生长点 [J]. 材料科学进展, 1992, 2: 102.
- [4] 洪若瑜等. 超细颗粒流态化 CVD 包覆研究进展及面临的重要课题 [J]. 自然科学进展, 1996, 3: 276.
- [5] 田明波等. 薄膜科学与技术手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.