

Ti 添加量对 B₄C-Ti 复合陶瓷力学性能的影响

刘为聪^{1,2}, 林旭平^{1,2}, 徐 舜^{1,2}, 张 健²

(1. 清华大学 先进核能技术协同创新中心, 北京 100084)

(2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用热压烧结在 1680 °C 下制备得到了(100-x)B₄C-xTi (x=0~40) (质量分数, %) 陶瓷, 并研究了 Ti (x=0~40) 添加量对 B₄C 陶瓷微观形貌及力学性能的影响。结果表明: Ti 元素可以促进 B₄C 陶瓷的烧结, 其相对密度随 Ti 含量增加先增大后趋于稳定, 当 Ti 添加量达到 40% 时, 样品相对密度约为 99.5%。XRD 结果表明, 样品中除 B₄C 和未反应的 Ti 之外, 还有 TiC 和 TiB₂ 相出现, 且随 Ti 含量增加, 两者的衍射峰逐渐增强; 随 Ti 添加量增加, 样品的抗弯强度、硬度以及断裂韧性均增大, 在 Ti 添加量为 40% 时, 分别达到 481 MPa、8280 MPa、18.55 MPa mm^{1/2}。分析其原因认为, 由于 Ti 与 B₄C 发生界面反应, 在界面处生成 TiC 和 TiB₂ 相过渡层, 联结了 B₄C 基体与 Ti, 起到了桥联增韧的作用, 使材料的力学性能得到改善。

关键词: 界面结合; 增强相; 桥联增韧; 阻断效应

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-245-04

B₄C 作为一种具有高强度、低密度的结构材料, 是一种制造高温结构件的优良材料, 用来制造各种结构材料, 如防弹装甲、高温喷嘴等。同时, B₄C 是一种良好的中子吸收材料, 用来制造核反应堆中子吸收的防护板、屏蔽板等^[1]。但是, 在实际应用中, 还存有一些不足。由于 B₄C 结构内部含有 B-B、B-C 键, 共价键极性很强, 导致 B₄C 材料的烧结温度高、烧结难致密、断裂韧性差等^[2]。

为了改变这一现状, 许多研究人员通过热压烧结^[3]的方式或者向碳化硼中加入添加剂^[4]的方式, 以此来改善材料的表面性能, 促进碳化硼材料的烧结, 进而改善材料的力学性能。其中, G. Arslan 等^[5]研究了在 985~1370 °C 无压的条件下, 通过渗入熔融的 Al, 在 Ar 气氛下压实烧结, 得到的碳化硼-铝复合材料的理论密度达到了 98% 以上。邓建新^[6]等人向 B₄C 中添加 50% 的(W, Ti)C 固溶体, 在氮气为保护气氛、烧结温度为 1900 °C、保温时间为 50 min/32 MPa 的热压条件下制备出了断裂韧性为 3.9 MPa mm^{1/2} 的复合材料。L. Levin 等^[7]通过先向 B₄C 中添加 40% (质量分数) 的 TiO₂, 在 2190 °C 条件下进行无压烧结, 并保温 1 h, 得到 95% 的相对密度, 然后对得到的 B₄C 在 2190 °C 高温条件下, 熔渗单质 Al, 时间 1 h, 所制得的 B₄C 硬度最高达 25 GPa, 弯曲强度达 350 MPa。李文辉^[8]

通过向 B₄C 中添加 3% (质量分数) 的 Al 作为添加剂, 以乙醇为混合助剂进行机械球磨混合后, 再用聚乙烯醇水溶液作为粘结剂进行造粒, 利用 250 MPa 的压力进行模压成型, 接着在 2050 °C 的条件下, 以 15 L/min 的流动性 Ar 为保护气氛进行烧结, 保温 180 min, 制得相对密度为 92.5% 的 B₄C, 抗弯强度为 297 MPa。

本研究基于碳化硼金属复合的思想, 选用金属作为添加剂, 来研究 B₄C 的烧结性能。相比金属 Al 来说, Ti 的比强度高、抗氧化性强、熔点高。因此, 本研究选用金属 Ti 作为添加剂来改变 B₄C 表面结构, 降低 B₄C 的表面能, 实现 B₄C 材料的致密化烧结。

1 实 验

所用原料均为市售分析纯粉末, 其中 B₄C 粉末的粒径为 3~5 μm, Ti 粒径为 48 μm。设计样品组成为 (质量分数, %): (100-x)B₄C-xTi, 其中 x=0, 10, 20, 30, 40。按上述配比称取原料, 加入行星式球磨机(QM-SP2)进行球磨, 其中无水乙醇作为介质, 转速为 200 r/min, 球磨时间为 48 h。将球磨后的混合粉料放于真空干燥箱烘干, 过 300 目筛(筛网粒径为 50 μm)后, 将粉料倒入 Φ75 mm 的石墨模具中, 在置于高温热压炉以 Ar 为保护气进行热压烧结, 施加压力为 40 MPa, 烧结温度为 1680 °C, 保温 1 h。将样品分别加工为 35 mm×4 mm

收稿日期: 2017-07-12

基金项目: 国家科技重大专项(2008ZX06901-009)

作者简介: 刘为聪, 男, 1990 年生, 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084, E-mail: liuweicdyq@126.com

×3 mm 和 30 mm×2 mm×4 mm 的试条，最后将规格为 30 mm×2 mm×4 mm 的试条利用内圆切割机床，在试条中间以高为边切割一条宽小于 0.2 mm，深 2 mm 的细缝模拟裂纹，做后续力学性能分析。

利用阿基米德排水法测量样品的密度并计算相对密度；利用岛津的万能电子试验机，采用三点弯曲法对 35 mm×4 mm×3 mm 的试条进行抗弯强度的测试；利用岛津的万能电子试验机，采用单边切口梁法对 30 mm×2 mm×4 mm 的试条进行断裂韧性的测试；利用 D8-advance X 射线衍射仪对样品进行物相分析，设定扫描范围 10°~80°，步长 0.02°，扫描速度为 5°/min。利用 Hitachi S4500 场发射扫描电镜观察样品新鲜断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 (100-x)B₄C-xTi 的物理性能

图 1 是不同 Ti 含量对(100-x)B₄C-xTi 的相对密度的影响曲线。从图中可以看出在 B₄C 中加入金属 Ti 元素后，随着 Ti 含量的增加，B₄C 与金属 Ti 之间的结合程度越来越高，材料的相对密度逐渐提高，当 Ti 含量为 30%时，(100-x)B₄C-xTi 的相对密度达到 99.4%，基本致密。

图 2 是不同 Ti 含量对(100-x)B₄C-xTi 抗弯强度的影响曲线。从曲线上可以看出，B₄C 材料的抗弯强度随着 Ti 含量的增加呈现逐渐增大的趋势；当 Ti 含量在 20%以内时，材料的抗弯强度变化趋势比较平缓，而当 Ti 含量从 20%增加到 30%时，抗弯强度的变化趋势急剧提升。当 Ti 含量为 40%时，(100-x)B₄C-xTi 的抗弯强度为(481±24) MPa。

图 3 是 Ti 含量对(100-x)B₄C-xTi 维氏硬度的影响变化曲线。从曲线中可以看到，在 B₄C 中加入 Ti 以后，材料的硬度发生了变化，而且随着 Ti 含量的不断增加，材料的硬度逐渐增大，其中，Ti 含量从 20%增加到 30%时，材料的硬度变化趋势比较大，从 30%增加

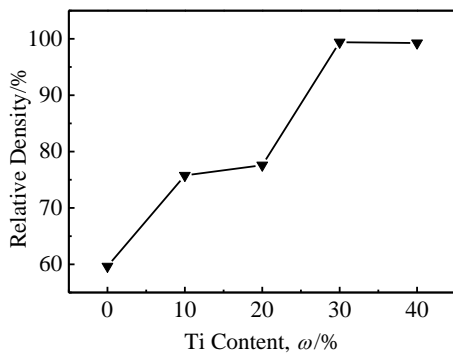


图 1 Ti 含量对(100-x)B₄C-xTi 相对密度的影响

Fig.1 Effect of Ti content on the relative density of B₄C

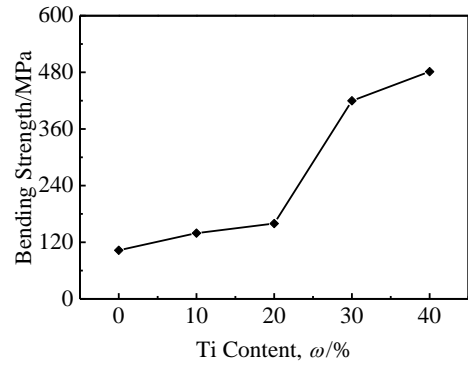


图 2 Ti 含量对(100-x)B₄C-xTi 抗弯强度的影响

Fig.2 Effect of Ti content on the bending strength of B₄C

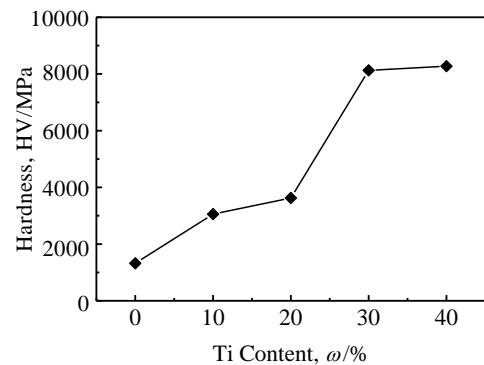


图 3 Ti 含量对(100-x)B₄C-xTi 材料硬度的影响

Fig.3 Effect of Ti content on the hardness of B₄C

到 40%时，硬度的变化趋势比较平缓。当 Ti 含量达到 40%时，(100-x)B₄C-xTi 的硬度为(8280±410) MPa。

图 4 是不同 Ti 含量对(100-x)B₄C-xTi 断裂韧性的影响曲线。从曲线上可以看出，Ti 的加入对可以提高 B₄C 材料的断裂韧性。随着加入 Ti 含量的增加，材料的断裂韧性也在不断的提高。其中，当 Ti 含量从 20%增加到 30%时，B₄C 材料的断裂韧性变化趋势比较大，

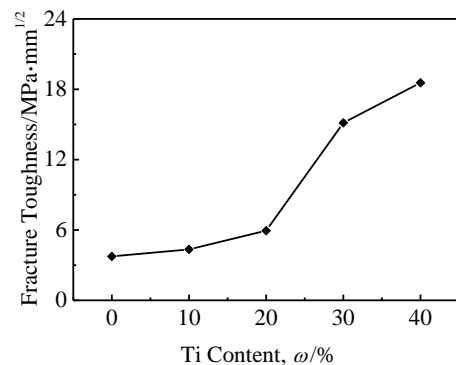


图 4 Ti 含量对(100-x)B₄C-xTi 断裂韧性的影响

Fig.4 Effect of Ti content on the fracture toughness of B₄C

由 5.9 MPa mm^{1/2} 增加到 15.1 MPa mm^{1/2}。当 Ti 含量为 40% 时, (100-x)B₄C-xTi 的断裂韧性达到 (18.55 ± 0.9) MPa mm^{1/2}。

2.2 (100-x)B₄C-xTi 的相组成与微观形貌

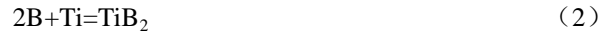
图 5 是不同含量的金属 Ti 与 B₄C 热压烧结后材料的 XRD 图谱。从曲线上可以看出在 B₄C 中加入单质 Ti 元素后, B₄C-Ti 复合陶瓷的衍射峰中出现了 TiC 相和 TiB₂ 相, 而且产生的新相衍射峰强度在不断的加强。这说明在 B₄C 中加入单质 Ti 后, 与 B₄C 发生界面反应, 形成了由共价键结合的 TiB₂ 与 TiC 的中间相, 而且这层中间相层作为桥梁联结了 B₄C 与 Ti, 促进了二者之间的结合, 获得了较强的界面粘结能, 改善了材料表面的润湿性能改善了材料的烧结性能, 使得界面强度提高, 起到了桥联增韧的作用, 使得 B₄C-Ti 材料的抗弯强度、硬度以及断裂韧性随着 Ti 含量的增加不断提高。但是相对陶瓷材料来说, 硬度的变化并不是很明显, 造成这一结果的原因, 应该是 (100-x)B₄C-xTi 中含有未反应的金属钛, 降低了 (100-x)B₄C-xTi 的硬度。

当材料受到一定的外部应力时, 界面将体系中基体承受的外力传递给增强相。同时, 界面增强相与基体间的结合力会阻碍 B₄C-Ti 材料界面处裂纹的扩展、减缓应力集中, 形成阻断效应。并且这种效应则随着 Ti 含量的增加、增强相含量的增加, 阻断效应越明显, 使材料中裂纹的扩展更难发生。要使材料发生断裂就必须施加更大的外部应力, 才能够破坏基体与增强相之间的结合力, 使得裂纹继续扩展。

如图 6 所示, 在 B₄C 中加入不同含量的金属 Ti 后, (100-x)B₄C-xTi 的 BS-SEM 照片。从图中可以看

出在 B₄C 中加入 Ti 后, 有白色的物质形成。而且这种白色物质的数量, 随着 Ti 含量的增加不断增多, 且均匀分布。根据前面的材料的 XRD 曲线可知, 这种白色物质很可能是未反应的金属 Ti。由于 Ti 与 B₄C 发生界面反应, 形成的 TiB₂ 与 TiC 相中间过渡层, 包覆在 B₄C 颗粒的表面, 阻断了 B₄C 与 Ti 继续反应。随着 Ti 含量的增加, 多量的金属 Ti 被中间相包裹在中间, 没有进一步发生反应。

在高温下, 单质元素与 B₄C 接触发生反应:



金属 Ti 熔化成液体, 铺展包覆在 B₄C 颗粒的表面, 先与 B₄C 发生反应形成 TiB₂ 和 TiC, 多量的 Ti 又与游离硼发生反应形成 TiB₂, 与游离碳发生反应形成 TiC。如图 7 所示, B₄C 与金属 Ti 接触后发生界面反应, 形

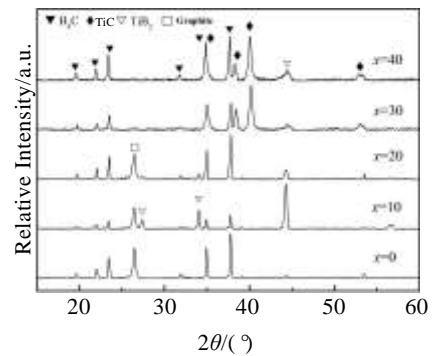


图 5 不同 Ti 含量的 B₄C 材料 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of B₄C with different Ti contents

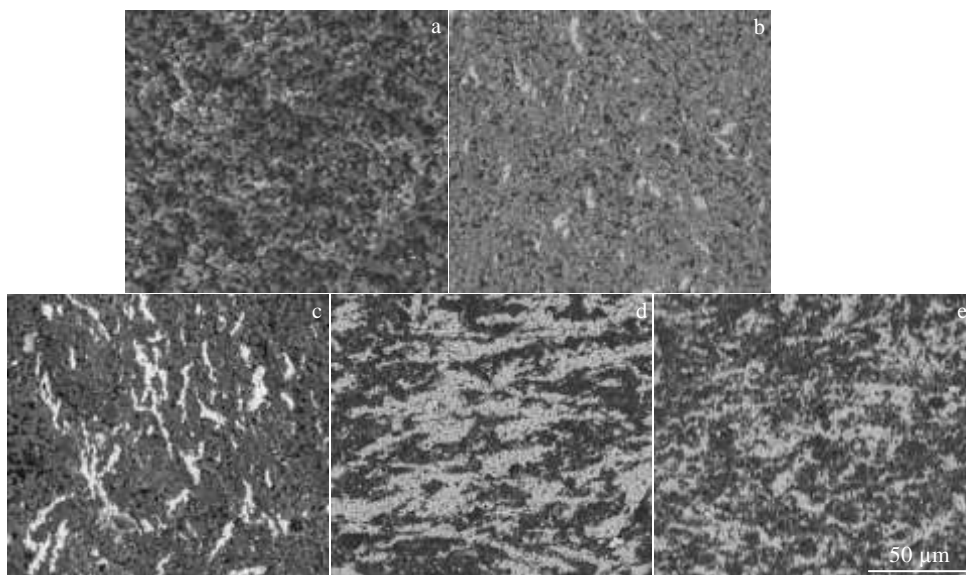
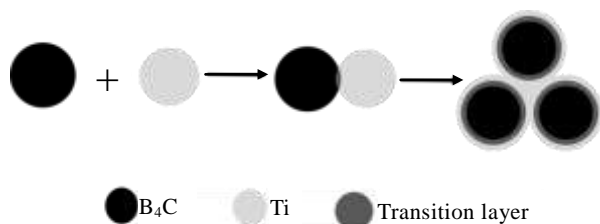


图 6 不同 Ti 含量的 B₄C 材料 BS-SEM 照片

Fig.6 BS-SEM images of B₄C with different Ti contents: (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, and (e) 40%

图 7 Ti 与 B₄C 发生界面反应的机理Fig.7 Mechanism of interface reaction between B₄C and Ti

成 TiB₂ 和 TiC 新相, 随着反应的继续进行, 形成的新相越来越多, 而且形成的新相组成一层中间过渡层包覆在 B₄C 颗粒的表面, 形成壳层结构。这层中间过渡层类似一座桥梁, 联结着 B₄C 与 Ti 之间的接触, 使得材料的性能发生变化^[9-12]。

3 结 论

1) 在 B₄C 中添加 Ti, 能够有效降低 B₄C 的烧结温度, 促进 B₄C 的烧结; 当 Ti 含量为 40% 时, B₄C 的相对密度为 99.5%、抗弯强度为 (481 ± 24) MPa。

2) Ti 与 B₄C 发生界面反应, 形成 TiB₂、TiC 相, 这可能是提高 B₄C-Ti 材料的抗弯强度、断裂韧性的原因之一。

3) Ti 与 B₄C 发生反应形成的 TiC 和 TiB₂ 包覆在 B₄C 颗粒表面, 形成壳层结构的中间过渡层, 联结了基体与增强相, 阻碍了裂纹的扩展, 促进了 B₄C 的烧结, 起到了相增强和桥联增韧的作用。

参考文献 References

- [1] Yang Guoliang(杨国良), Lin Wensong(林文松), Wang Jieli(王婕丽) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2014, 28(3): 37
- [2] Yang Baoju(杨宝菊), Yin Yansheng(尹衍升), Lin Changjiang(李长江) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)*[J], 2009, 28(b08): 98
- [3] Yue X Y, Wang J J, Li X M *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 559: 718
- [4] Liang Y H, Wang H Y, Yang Y F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 462: 113
- [5] Arslan G, Kara F, Turan S. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2003, 23(8):1243
- [6] Deng Jianxin(邓建新), Zhou Jun(周 军). *Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)*[J], 2002, 21(1):16
- [7] Levin L, Frage N, Dariel M P. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2000, 18: 131
- [8] Li Wenhui(李文辉), Li Wenxin(李文新). *Journal Harbin University Science & Technology(哈尔滨理工大学学报)*[J], 2002, 7(2): 73
- [9] Mehri M, Taheri-Nassaj E, Sglavo V M *et al. Ceramics International*[J], 2009, 35: 831
- [10] Heydari M S, Baharvandi H R. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 51: 61
- [11] Zhang C P, Ru H Q, Wang W *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2014, 50(10): 3286
- [12] Cao Y X, Huang C B, Liu W *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2014, 23(4): 716

Effect of Ti Doping on the Mechanical Properties of B₄C Composite Ceramics

Liu Weicon^{1,2}, Lin Xuping^{1,2}, Xu Shun^{1,2}, Zhang Jian²

(1. Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The (100-x)B₄C-xTi (wt%) (x=0~40) ceramics were prepared by hot press sintering at 1680 °C, and the effect of Ti doping (x=0~40) on the microstructure and the mechanical properties of B₄C ceramic was investigated. The results show that Ti promotes the sintering of B₄C ceramic; its relative density increases firstly, and then it tends to be stable. The relative density of the sample is 99.5%, when Ti doping amount gets up to 40 wt%. The XRD results show that in addition to the B₄C and unreacted Ti, there are TiB₂ and TiC phase, and with the increase of Ti content, the diffraction peaks of those two phase gradually increase. With increase of Ti content, the bending strength, hardness and fracture toughness of samples increase. When the doping amount is 40 wt%, they reach (481 ± 24) MPa, (8280 ± 410) MPa, (18.55 ± 0.9) MPa·mm^{1/2}, respectively. The reason is that Ti interface reaction with B₄C generates TiC and TiB₂ phase transition layer in the interface, which connects the B₄C substrate and Ti, and plays an important role in bridging toughening; thus mechanical performance of the material is improved.

Key words: interface bonding; reinforced phase; bridging toughening; blocking effect

Corresponding author: Lin Xuping, Ph. D., Associate Professor, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-89796117, E-mail: xplin@mail.tsinghua.edu.cn