

W 含量对自蔓延离心熔铸 TiB₂-TiC-(Ti,W)C 陶瓷组织和性能的影响

陈 硕¹, 张 龙¹, 赵忠民¹, 娄光普¹, 张 昊²

(1. 军械工程学院, 河北 石家庄 050003)

(2. 63981 部队, 湖北 武汉 430311)

摘 要: 通过在(Ti+B₄C)体系中引入(WO₃+Al)燃烧体系, 进而调整两体系的比例, 采用自蔓延离心熔铸工艺成功制备出 W 系列含量的 TiB₂-TiC-(Ti, W)C 复合陶瓷。XRD、FESEM 和 XRD 结果显示: 陶瓷基体主要由 TiB₂、TiC 和(Ti, W)C 固溶体组成, 且随着 W 含量的增加, (Ti, W)C 固溶体体积分数增加, 而 TiB₂ 和 TiC 体积分数减少且晶粒逐渐细化, 同时, 组织分布趋于均匀。力学性能测试表明, 随着 W 含量的增加, TiB₂-TiC-(Ti, W)C 复合陶瓷的相对密度和维氏硬度呈上升趋势, 而陶瓷的抗弯曲强度和断裂韧性先增大后减小, 在 W 含量为 65%时达到最大值, 这是 TiB₂ 作为唯一的增强相体积分数逐渐减少的结果。

关键词: TiB₂-TiC-(Ti, W)C; 复合陶瓷; 自蔓延离心熔铸; 力学性能; 结构转化

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)06-1931-05

过渡金属碳化物由于通过高共价键和小能带间隙相结合, 使其具备高硬度与极高的热稳定性等诸多优异性能。以(Ti, W)C 为代表的过渡金属碳化物被广泛应用于机械切削、矿物开采、抗磨和高温部件制造以及核反应堆等领域^[1]。但是, 由于(Ti, W)C 复合陶瓷具有高熔点, 高的共价键配位与低的自扩散系数, 使其难烧结、难致密化, 制约了该类材料的工程应用^[2]。目前, 该类材料的制备主要采用反应烧结与热压烧结^[3], 但是较高的烧结温度易使陶瓷晶粒异常长大, 显微组织粗化, 致使材料性能恶化且成本偏高。同时, 由于在陶瓷显微组织中缺少有效的增韧机制, 而该类陶瓷广泛采用的高温烧结工艺, 又使得较为成熟的纤维增韧与相变增韧难以应用于陶瓷结构设计上, 致使该类陶瓷的断裂韧性也维持在较低水平^[4]。

自蔓延离心熔铸工艺是一种快速制备陶瓷材料的低成本技术, 是将自蔓延燃烧合成过程与持续动态挤压过程相结合, 一次性同步实现材料合成与致密化的材料制备技术^[5]。近年来, 赵忠民等人^[6]利用自蔓延离心熔铸技术, 以液态成形与快速凝固方式, 成功制备出细晶 TiC-TiB₂ 复相陶瓷。其基本原理为通过自蔓延高温设计获得全部液相产物, 利用 Ti-C-B-Me (Me 为引入的金属元素) 液相产物与液态氧化物的不相溶性

和密度差, 借助超重力迅速形成分层熔体, 最后沉于底部的 Ti-C-B-Me 液相率先发生快速凝固, 进而获得所需的 TiB₂ 基复合陶瓷。

基于自蔓延离心熔铸技术, 本研究在原(Ti+B₄C)体系中引入(WO₃+Al)燃烧体系, 一方面提高体系的绝热温度, 以获得完全的液相产物, 同时, 通过(WO₃+Al)的置换反应向陶瓷体系中引入金属 W, 以期获得(Ti, W)C 陶瓷相。因此, 本实验通过调整(WO₃+Al)体系含量来调整陶瓷中 W 金属含量, 制备出 W 金属系列含量的 TiB₂-TiC-(Ti, W)C 陶瓷, 探究 W 金属含量对 TiB₂-TiC-(Ti, W)C 陶瓷微观组织和力学性能的影响。

1 实 验

实验原料采用粒度小于 3 μm、纯度大于 98%的 B₄C 粉, 粒度小于 43 μm、纯度大于 99%的 Ti 粉及粒度同在 30~63 μm 之间的化学纯 Al 粉和 WO₃ 粉。反应物料配制方法基于热力学基本原理, 分别配制 (Ti+B₄C) 和 (WO₃+Al) 2 种体系, 其中 (Ti+B₄C) 和 (WO₃+Al) 分别按摩尔比 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 配制 (物料总量 1500 g), 2 种体系反应方程式如下:



收稿日期: 2017-06-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51072229)

作者简介: 陈 硕, 男, 1991 年生, 硕士, 军械工程学院特种陶瓷实验室, 河北 石家庄 050003, 电话: 0311-87994737, E-mail: 1136445516@qq.com

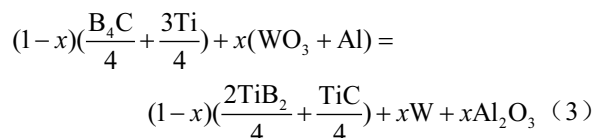
将 2 种体系物料分别放入高能球磨机进行球磨、混合 4 h。将混合均匀的反应物料装填于石墨坩埚并用压料机将其压实成坯。为了确保反应产物中 Al_2O_3 夹杂的上浮去除以及铝热剂产生的大量热量预热燃烧波前沿,使自蔓延反应更迅速地进行,压制过程将 (WO_3+Al) 体系置于 $(Ti+B_4C)$ 体系的上部。为了提高燃烧合成的绝热温度,将装填反应压坯的坩埚放入 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中进行预热处理 2 h。然后,将坩埚固定于悬臂离心机上,启动离心机,使坩埚底部的离心加速度达到 2000 g (g 为重力加速度, $9.8\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$),通电钨丝局部加热并引燃上部反应物料,借助高速运转的离心机,诱发 SHS“热爆”合成^[7]。待反应结束 1 min 后,关闭离心机并取下坩埚,待坩埚冷却至室温后,从坩埚中取出陶瓷样品。

以 Rigaku RINT X 射线衍射仪进行陶瓷物相分析,以 Ultra55 型场发射扫描电镜(FESEM)进行陶瓷显微组织、断口形貌与裂纹扩展路径观察,并以 Link ISIS-300 EDS 能谱仪进行陶瓷微区成分分析(EPMA)。用 Archimedes 法测试陶瓷的密度并计算其相对密度。用 HVS-50 型 Vickers 硬度仪测量陶瓷的硬度(HV)与断裂韧性(K_{IC}),所用载荷为 1.96 N ,加载时间为 15 s 。用 EZ-100 万能材料试验机三点弯曲法测量陶瓷弯曲强度,样品尺寸为 $36\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,跨距为 30 mm ,加载速率 0.5 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 W 含量对燃烧体系绝热温度的影响

通过对反应体系组元间的数学计算并在完全去除 Al_2O_3 夹杂的情况下,理论上各系列 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 复合陶瓷中 W 的质量分数分别为 23%、32%、48%、65%、73%。自蔓延高温合成很大的一个优势是利用化学反应自身放热,完全不需要外热源。假设本实验维持燃烧反应进行所需的热量完全由反应式(1)和反应式(2)燃烧放热提供,且反应放出的热全部用于加热生成物,继而得到如下化学反应式:



采用计算机软件辅助并参照各物质相关热力学参数,可以计算出不同 W 含量下(即 $x=25\%$ 、 33.3% 、 50% 、 66.7% 、 75% 时)反应式(3)的绝热温度,结果如图 1 所示。从图中可以看出,随着 W 含量的增加,燃烧体系的绝热温度逐渐增高,且远远高于 1800 K ,燃烧合成反应能达到自我维持并保证持续燃烧^[8]。

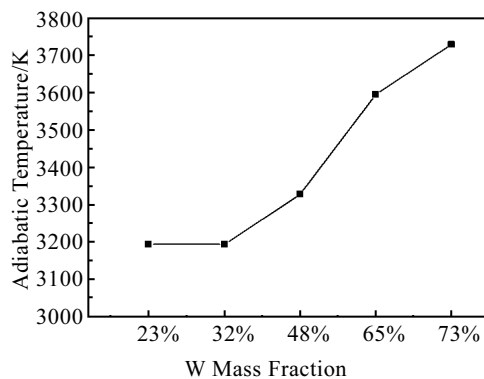


图 1 采用公式(3)计算不同 W 质量分数时反应体系的绝热温度

Fig.1 Adiabatic temperature of reaction system with different mass fraction of W calculated based on Eq. (3)

2.2 W 含量对 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 陶瓷相组成的影响

图 2 为不同 W 含量制备出的 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 复合陶瓷 XRD 图谱。从图中可以发现,陶瓷基体主要存在 TiB_2 和 TiC 相。当 W 含量较低时(23%, 32%),陶瓷中存在着少量的 Al_2O_3 ,而当 W 含量较高时(73%),发现少量的 WB 相。当 W 含量较低时,由上文可知,燃烧体系的绝对温度较低,熔体液相停留时间相对较短且粘稠度较高, Al_2O_3 未能全部上浮实现分离,故一部分 Al_2O_3 残留在陶瓷中。而 W 含量过高时,熔体中 W 浓度较高,熔体局部存在着富 W、B 原子的区域,进而在快速凝固后期,少量的 WB 从剩余

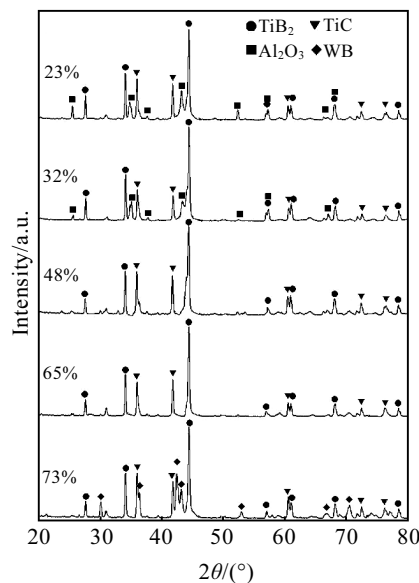


图 2 不同 W 含量的 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 陶瓷粉末 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ ceramics with different mass fraction of W

熔体析出。并且, 根据 Ti-W 平衡相图^[9], W 可以通过扩散与 TiC 形成固溶体, 且 W^{4+} 与 Ti^{4+} 的半径分别为 0.070 nm 与 0.068 nm, 使得 (Ti, W)C 固溶体与 TiC 相具有相同的晶格点阵(面心立方结构)和相近的晶格常数。同时, Rudy 等^[10]认为, 面心立方的 TiC 均匀相区延伸到六方 WC, 在 2535 °C 以上, TiC 与 WC 之间存在着完全混溶区, 能够形成 (Ti, W)C 固溶体, 且其晶体结构仍旧保留 TiC 的面心立方结构。因而, 这是在 XRD 分析中只检测到 TiC, 而未检测出 WC 及 (Ti, W)C 固溶体的原因。

2.3 W 含量对 $\text{TiB}_2\text{-TiC-(Ti, W)C}$ 陶瓷显微组织的影响

图 3 为不同 W 含量的 $\text{TiB}_2\text{-TiC-(Ti, W)C}$ 陶瓷 FESEM 显微组织照片。从中可以看到, 各样品陶瓷物相组成基本一致, 其中陶瓷基体上主要分布着黑色的棒晶组织, 灰色的球状不规则晶和分布在两者之间的白色组织。通过对各组织区域进行 EDS 分析, 可以认为, 黑色棒晶组织为 TiB_2 , 灰色的不规则晶为 TiC, 而填充于 TiB_2 、TiC 晶间的白色组织则为 (Ti, W)C_{1-x} 固溶体。

通过对比图 3 中不同 W 含量的 $\text{TiB}_2\text{-TiC-(Ti, W)C}$ 陶瓷 FESEM 显微组织, 发现随着 W 含量的增加, 陶瓷基体上白色固溶体 (Ti, W)C 体积分数明显增加, 并且在陶瓷基体内的分布趋于均匀, 而 TiB_2 棒晶和 TiC 球晶的含量逐渐降低, 但其晶粒逐渐细化, TiB_2 棒晶

长/径比逐渐减小, 尺寸趋于微纳米级。

2.4 W 含量对 $\text{TiB}_2\text{-TiC-(Ti, W)C}$ 陶瓷结构转化的影响

根据前期研究可知^[6], 当反应体系自上部被引燃后, 率先发生反应式(1)的铝热燃烧反应, 反应伴随着大量的热, 所以生成液态的 Al_2O_3 和液态 W。由于密度差, 两液态产物在较高的离心作用下, 液态的 Al_2O_3 上浮, 而液态 W 下沉。反应生成的高温熔体迅速铺展并加热下层未反应物料, 即反应前沿的 Ti 粉和 B_4C 粉, 从而获得 Ti-B-C-W 液态产物。根据 Ti-B-C-W 体系标准吉布斯自由能计算结果, 如图 4 所示, 得出在高温下各反应产物形成的顺序为 TiB_2 , TiC, TiB, W_2C , WB, WC。因此, 在热力学上, TiB_2 优先生成, 其次应为 TiC。随着 TiB_2 不断地析出长大, Ti 和 B 原子不断被消耗, 剩余熔体中富集大量的 W。由于 TiC 与 WC 之间存在均一液相区, 且 C 原子在液相的扩散系数要高于 B 原子, 因而伴随着 TiB_2 初生相析出, (Ti, W)C 固溶相也随之析出。由于 (Ti, W)C 与 TiC 同为面心立方结构, 在结晶学上具有各向同性特性, 使得 (Ti, W)C 在各低指数面的生长速率相当, 并因受生长空间所限, 遂发育成充斥于 TiB_2 相与 TiC 相间的不规则形状 (Ti, W)C 相。

随着 W 含量的增加, 熔体中的 W 原子浓度逐渐升高, 一方面导致 Ti、B、C 的浓度逐渐降低, 增大了 B、C 原子的平均扩散自由程, 致使 TiC、 TiB_2 的

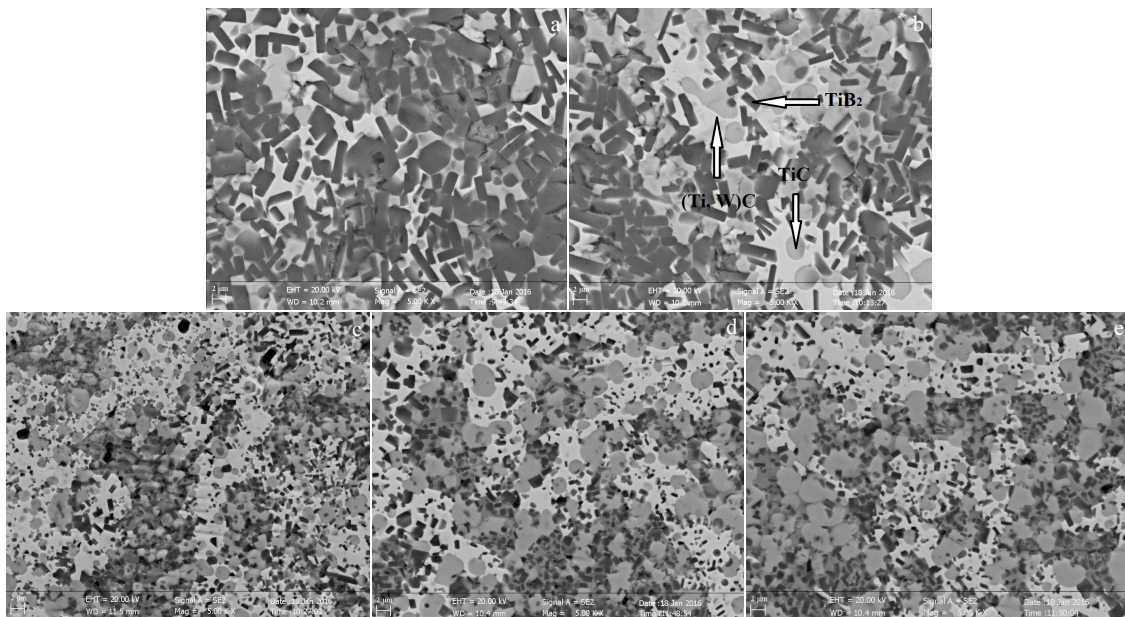


图 3 不同 W 含量的 $\text{TiB}_2\text{-TiC-(Ti, W)C}$ 复合陶瓷的 FESEM 照片

Fig.3 FESEM micrographs of $\text{TiB}_2\text{-TiC-(Ti, W)C}$ composite ceramics with different mass fraction of W: (a) 23%, (b) 32%, (c) 48%, (d) 65%, and (e) 73%

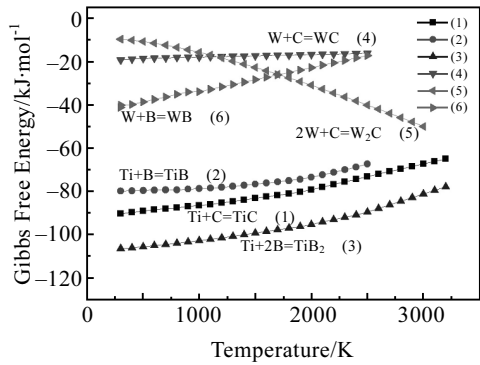


图 4 各反应 Gibbs 自由能随温度变化

Fig.4 Change of Gibbs free energy of the reactions with the temperature

形核、长大过程受到抑制，进而出现微纳米级晶粒；另一方面，W 原子的浓度将迅速达到 W 固溶 TiC 中的临界值，使得大量的、富 W 的 $(Ti, W)C_{1-x}$ 固溶相形成于 TiC 与 TiB_2 晶间；并且，随着绝热温度的升高，熔体中液相时间增长，从而使得组织趋于均匀。但是，当 W 含量过高时，由于 W 的高熔点，使得合金液相驻留时间又有所降低，合金液相成分不均匀性增大，致使熔体局部存在着富 W、B 原子的区域，进而在凝固后期，少量的 WB 从剩余熔体析出。

2.5 W 含量对 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 陶瓷力学性能的影响

图 5 为不同 W 含量的 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 陶瓷的相对密度与维氏硬度的变化趋势。从图 5 可以看出，材料的相对密度和维氏硬度随着 W 含量的增加而上升。这是因为随着体系中 (WO_3+Al) 剂占比的增加，燃烧绝热温度升高，陶瓷熔体液相时间增加，并且 W 含量的增加能扩大 Ti-W-C-B 液相与 Al_2O_3 液相之间的比重差异，促进低密度氧化物的液相分离与气相逸出，

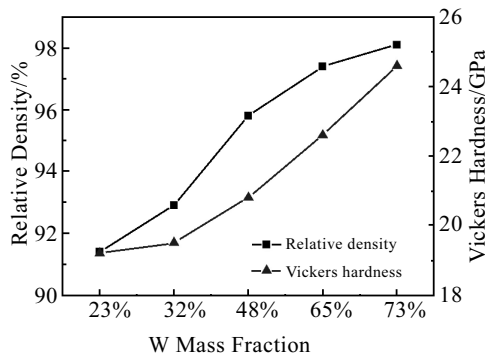


图 5 W 含量对 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 相对密度与维氏硬度的影响
Fig.5 Effects of W content on relative density and Vickers hardness of $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ ceramics

从而获得高致密度 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 陶瓷。同时，随着 W 含量的增加， $(Ti, W)C$ 固溶体体积分数逐渐增长，由于其理论硬度较高，故而硬度也随之上升。

图 6 是不同 W 含量的 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 陶瓷的抗弯曲强度与断裂韧性。从图中可知， $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 陶瓷的抗弯曲强度和断裂韧性均随着 W 含量的增加先增大后减小，在 W 含量达到 65% 时达到最大值。如前所述，随着 W 含量的增加，陶瓷致密度逐渐增大，陶瓷内 TiB_2 和 TiC 晶粒逐渐细化，并且晶粒尺寸趋于微纳米级，高模量的 TiB_2 小尺寸棒晶作为 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 陶瓷唯一的增强补强相，对陶瓷有巨大的增韧贡献。如图 7a 所示，当裂纹绕过 TiB_2 棒晶继续扩展时，进而诱发 TiB_2 棒晶的桥接增韧机制(图 7a 中箭头 A)，当次生裂纹扩展至 TiB_2 棒晶端部时，继而又诱发 TiB_2 棒晶拔出机制(图 7a 中箭头 B)。同时，随着 W 含量增高， TiB_2 晶粒逐渐细化且在陶瓷内分布越发均匀，故而使 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 陶瓷的抗弯曲强度与断裂韧性逐

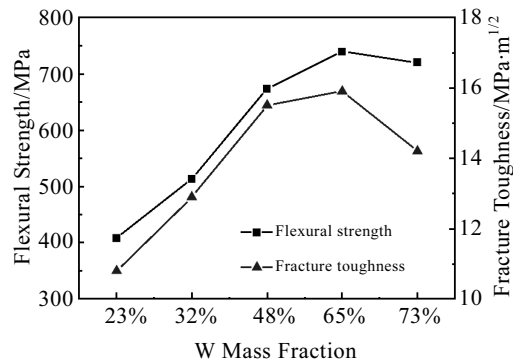


图 6 W 含量对 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 陶瓷抗弯曲强度与断裂韧性的影响
Fig.6 Effects of W content on flexural strength and fracture toughness of $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ ceramics

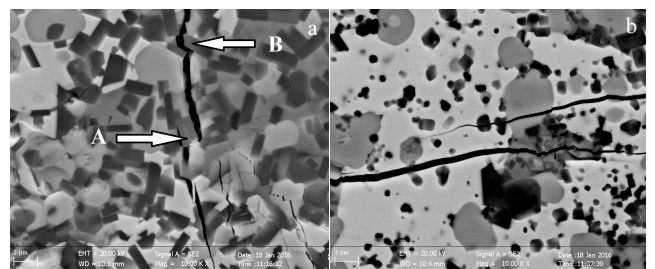


图 7 不同 W 含量的 $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ 陶瓷裂纹扩展路径 FESEM 照片
Fig.7 FESEM images of crack propagation paths of $TiB_2-TiC-(Ti, W)C$ ceramics with different W contents: (a) 32% and (b) 73%

渐增强。但当 W 含量过高时, TiC 与 TiB₂ 的摩尔分数大幅减少, 而又伴随着 WB 脆性相的生成, 同时, 从图 7b 可以观察到裂纹直接贯穿(Ti, W)C 白色组织, 主要是穿晶断裂模式, 故而使陶瓷韧性有所下降。

3 结 论

1) 采用自蔓延离心熔铸工艺可以制备出不同 W 含量的 TiB₂-TiC-(Ti, W)C 复合陶瓷。复合陶瓷主要由 TiB₂ 相、TiC 相和(Ti, W)C 固溶体组成。W 含量较低时存在少量的 Al₂O₃, 而 W 含量较高时发现少量的 WB 脆性相。

2) 随着 W 含量的增加, (Ti, W)C_{1-x} 体积分数增加, 而 TiB₂ 和 TiC 体积分数降低, 但其晶粒明显细化达到微纳米级, 并且组织分布趋于均匀。同时, 陶瓷的相对密度与维氏硬度随着 W 含量的增加而升高。

3) 高模量小尺寸的 TiB₂ 棒晶诱发的裂纹偏转与桥接极大提高了 TiB₂-TiC-(Ti, W)C 陶瓷的韧性。随着 W 含量的增加, 陶瓷的抗弯曲强度和断裂韧性先增大后减小, 在 W 含量为 65% 时达到最大值。

参考文献 References

[1] Pan Chuanzeng(潘传增), Zhang Long(张 龙), Zhao Zhong-

min(赵忠民) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2010, 38(8): 1463

[2] Pan Chuanzeng(潘传增), Zhao Zhongmin(赵忠民), Zhang Long(张 龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S1): 358

[3] Li Jinfeng(李劲风), Zhang Zhao(张 昭), Zhang Jianqing(张鉴清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(1): 64

[4] Vallauri D, Atias I C, Adrian A. *J Eur Ceram Soc*[J], 2008, 28(8): 1697

[5] Zhao Z M, Zhang L, Song Y G *et al. Scripta Materialia*[J], 2009, 61: 281

[6] Huang Xuegang(黄雪刚), Zhang Long(张 龙), Zhao Zhongmin(赵忠民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 199

[7] Mossino P. *Ceram Inter*[J], 2004, 30: 311

[8] Merzhanov A G. *Ceram Inter*[J], 1995, 21: 377

[9] Dai Yongnian(戴永年). *Phase Diagram of Binary Alloy System* (二元合金相图)[M]. Beijing: Science Press, 2009: 1250

[10] Rudy E. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1973, 33(3): 327

Effects of W Content on Microstructure and Properties of TiB₂-TiC-(Ti, W)C Composite Ceramic Prepared by SHS Centrifugal Casting

Chen Shuo¹, Zhang Long¹, Zhao Zhongmin¹, Lou Guangpu¹, Zhang Hao²

(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

(2. Unit No. 63981, Wuhan 430311, China)

Abstract: By introducing (WO₃+Al) thermites into the (Ti+B₄C) combustion system and adjusting the proportion of the two systems, TiB₂-TiC-(Ti,W)C composite ceramics with different W mass fraction were prepared by SHS centrifugal casting. XRD, FESEM and EDS results show that the ceramic matrix is mainly composed of TiB₂, TiC and (Ti, W)C. As W content increases, the volume fraction of (Ti, W)C increases, while the volume fraction of TiB₂ and TiC decrease, whose grains are refined and distributed uniformly. Mechanical properties tests show that relative density and Vickers hardness of the ceramics rise as the W content increases. However, flexural strength and fracture toughness of the ceramics first increase and then decrease, which achieve maxima when the W content is 65%. This is due to the decrease in volume fraction of TiB₂ platelet which is the unique reinforced phase of the TiB₂-TiC-(Ti, W)C composite ceramic.

Key words: TiB₂-TiC-(Ti, W)C; composite ceramics; SHS centrifugal casting; mechanical properties; microstructure transformation

Corresponding author: Zhao Zhongmin, Ph. D., Associate Professor, Special Ceramics Laboratory, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, P. R. China, Tel: 0086-311-87994737, E-mail: zhaozoom@sina.com