

B₄C/6061Al 中子吸收材料微观结构及其力学性能

陈洪胜, 王文先, 李宇力, 张 鹏, 张哲维, 武翹楚, 张琳琳

(太原理工大学 新材料界面科学与工程省部共建教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘 要:采用真空热压后轧制的方法(VHPR)成功制备了混合粒径增强的 B₄C/6061Al 中子吸收材料, B₄C 含量分别为 0%、20%、30% 和 40% (体积分数)。对中子吸收材料的微观组织形貌及其界面行为进行了观察, 对材料的拉伸强度及断口进行了测试分析, 对强化机理进行了讨论。结果表明: 6061Al 基体构成了空间网络结构, 界面结合处为冶金结合, 界面扩散层厚度可达 5 μm, 随着 B₄C 颗粒含量的增加, 中子吸收材料内部小粒径 B₄C 颗粒出现了局部的团聚现象。中子吸收材料的强度呈现先增大后减小的趋势, 断裂方式主要为沿界面开裂和 B₄C 颗粒的解理断裂。中子吸收材料经过多道次的轧制以后, 基体铝晶粒得到细化, 在 B₄C 颗粒周围出现了大的塑性变形区, 轧制同时也提高了 B₄C 颗粒在基体铝中的分布均匀性, 减少材料内部缺陷。

关键词: 真空热压; 轧制; B₄C/6061; 中子吸收; 界面扩散

中图分类号: TL77

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1842-06

基于 B₄C 轻质高强、良好的耐腐蚀、耐磨性能被广泛的应用于耐腐蚀、耐磨损及防弹装甲的零部件中^[1,2]。另外, B₄C 是良好的中子吸收体, B₄C 中 ¹⁰B 的自然丰度为 19.8%, 热中子吸收截面为 3.837×10² Pa, 可以将 B₄C 和石墨粉混合进行高温烧结制成硼碳砖, 用于核电站反应堆外墙^[3]。将 B₄C 粉高温烧结制备的反应堆控制棒用来控制核反应的反应速度。B₄C 粉和 Al 粉混合烧结制备的 B₄C/Al 陶瓷用于干贮存罐中。B₄C/Al 金属基中子吸收材料已经用于核电站乏燃料贮存格架中的中子屏蔽材料, 屏蔽材料在服役过程中服役环境苛刻, 例如材料的辐照损伤、腐蚀破坏以及疲劳失效等^[4-7]。而 B₄C/Al 中子吸收材料中的 B₄C 和基体的界面连接行为严重影响材料的综合性能, 良好的界面结合可以有效的阻止裂纹在材料内部的扩展, 提高材料耐腐蚀性能, 延长材料的服役寿命。

目前, 对于陶瓷金属基复合材料中的陶瓷增强体、材料力学性能的研究较多。如增强体的种类、含量、尺寸形状以及材料在断裂和断裂失效过程中增强体的位向、断裂位置等^[8-10]。本研究针对采用真空热压后轧制方法制备的混合粒径 B₄C 增强 6061Al 材料的界面行为进行了研究, 对材料的微观组织形貌、混合粒径 B₄C 颗粒含量及轧制变形等对材料的拉伸性能的影响进行了分析, 对界面反应产物的 Gibbs 自由能进行

了计算, 为制备结构/功能一体化的 B₄C/6061Al 中子吸收材料奠定基础。

1 实 验

本试验选用粒径为 13 μm 的 6061Al 合金粉末作为基体材料, 其化学成分见表 1。平均粒径为 $d=23 \mu\text{m}$ 混合粒径的 B₄C 颗粒为中子吸收体, 其化学成分见表 2。分别制备了 B₄C 含量(体积分数, 下同)为 0%、20%、30% 和 40% 的铝基中子吸收材料。试验前对 B₄C 粉末进行 450 °C、60 min 的预氧化处理, 然后将 2 种粉末进行高速球磨混合, 使得颗粒混合均匀, 混合时间为 40 min, 球磨转速为 1500 r/min, 球磨后混合粉末的形貌如图 1 所示。对混合均匀的粉末在石墨模具中进行真空高温热压, 热压温度为 (640±5) °C, 压力为 (100±20) MPa, 时间为 150 min 制备出尺寸为 90 mm×90 mm×20 mm 的热压坯料。在大气环境下, 对热压坯料进行多道次的轧制, 轧制温度为 (500±15) °C, 最终获得轧制厚度为 4 mm 厚的中子吸收板材, 对轧制后的板材进行 530 °C、120 min 固溶处理后进行水淬处理, 然后进行 185 °C、120 min 的时效热处理。

采用配有能谱 EDS 的扫描电镜 SEM (JSM-6700F)、透射电镜 TEM (JEM-2100F) 对中子吸收材

收稿日期: 2015-07-18

基金项目: 山西省科技攻关项目 (20130321024)

作者简介: 陈洪胜, 男, 1987 年生, 博士生, 太原理工大学材料科学与工程学院 新材料界面科学与工程省部共建教育部重点实验室, 山西 太原 030024, E-mail: chs4321@126.com

料的微观组织形貌进行观察, TEM 观察时的加速电压

表 1 6061 铝合金化学成分

Table 1 Chemical compositions of 6061Al alloy (ω/%)								
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.6	0.7	0.25	0.15	0.8	0.1	0.25	0.15	Bal.

表 2 B₄C 化学成分

Table 2 Chemical compositions of B ₄ C (ω/%)						
B	C	Ca	Fe	Si	F	Cl
80.0	18.1	0.3	1.0	0.5	0.025	0.075

为 200 kV。采用万能拉伸试验机(DNS200)对不同 B₄C 含量的中子吸收材料的拉伸性能进行测试, 拉伸应变率为 10⁻¹ s⁻¹, 并对拉伸断口进行了 SEM 观察, 结合能谱 EDS 对 B₄C/6061Al 的物相进行了分析, 对 B₄C 颗粒在 6061Al 基体中的强化机理进行了讨论, 对不同 B₄C 含量中子吸收材料屈服强度的理论计算值和试验值进行了对比分析。

2 结果与分析

2.1 微观组织形貌分析

图 1 为高速球磨后混合粉末的 BSE 微观组织形貌, 高速球磨后 B₄C 颗粒与 6061Al 混合均匀。图 2 为不同含量的 B₄C/6061Al 中子吸收材料热轧后的 BSE 显微组织。由图 2 可以看出, B₄C 颗粒在基体中均匀分布, 小颗粒分布在大颗粒之间, 没有出现大面积的团聚现象, 材料的组织致密, 无明显的缺陷, 6061Al 基体构成了空间连续的网络结构。通过 SEM 对 30%B₄C/6061Al 中子吸收材料内部的微观组织进行了进一步的观察。

B₄C 含量为 30% 中子吸收材料的 SEM 形貌如图 3 所示。由图 3 可以看出在 B₄C 颗粒周围呈现灰白色, 同时存在着微小的白色颗粒体, 这是因为在界面处存在着强烈的元素扩散现象和有一定的物相生成, 形成了一定厚度的界面扩散层。对中子吸收材料内部组织进行 EDS 线扫描分析, 扫描路径如图 3, 结果如图 4

所示, Al、B 等元素浓度在界面结合处呈现圆滑过渡, 在 B₄C 颗粒四周形成了浓度梯度不同的 Al、B 等元素扩散层, 扩散层深度约为 5 μm, 在界面结合处同时存在着 Mg、C 等元素的扩散, 这表明 B₄C 颗粒和 Al 的界面间形成了冶金结合, 有利于提高界面结合强度。在界面结合处 B、C 峰的变化较陡, 峰谷间的转化较快, 而 Mg 元素在界面结合处存在着聚集现象, 这主要是由于 Mg 元素易于富集在液态 Al 的表面, 降低界面张力, 利于提高界面润湿性。为了进一步的分析材料内部的协调变形机制及界面结合, 对材料的微观组织形貌进行了 TEM 观察并进行了 EDS 分析。结果表明颗粒与铝基体界面之间形成连续致密的界面连接区, 颗粒周围存在着较大的塑性变形区^[11], 同时基体 Al 的晶粒被细化, 如图 5a 中所示, 在细晶粒区出现了较多的位错, 对位错区域进行了进一步的观察, 可以清晰看到 Al 的晶界和位错, 如图 5b 所示。

2.2 拉伸性能测试

不同 B₄C 含量的中子吸收材料的屈服强度(YT)、抗拉强度(UST)及断后伸长率列于表 3。由表 3 可知, 与 6061Al 基体材料相比, B₄C 颗粒的加入对基体材料起到了强化作用, 中子吸收材料的抗拉强度和屈

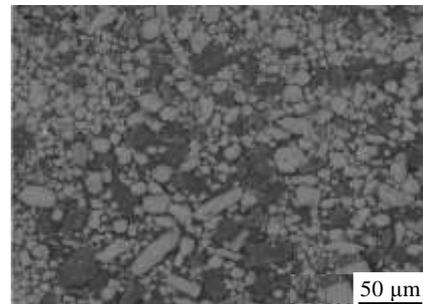


图 1 30% B₄C/6061Al 混合粉末球磨后 BSE 照片
Fig.1 BSE image of 30% B₄C/6061Al mixed particles after milling

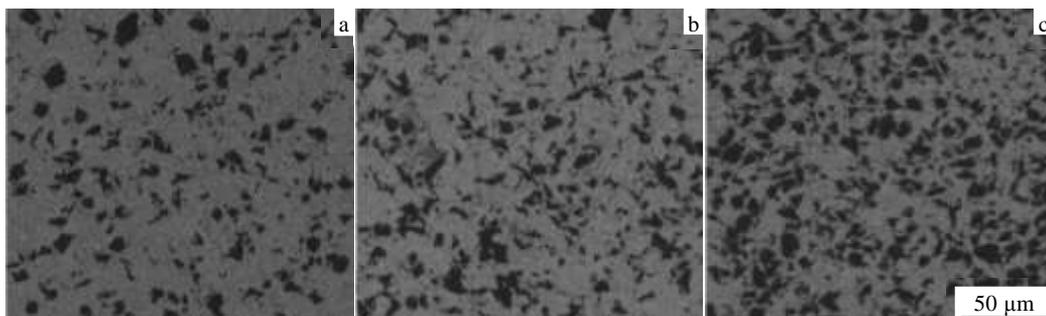


图 2 不同 B₄C 含量的 B₄C/6061Al BSE 显微组织

Fig.2 BSE microstructures of B₄C/6061Al with different B₄C contents: (a) 20%, (b) 30%, and (c) 40%

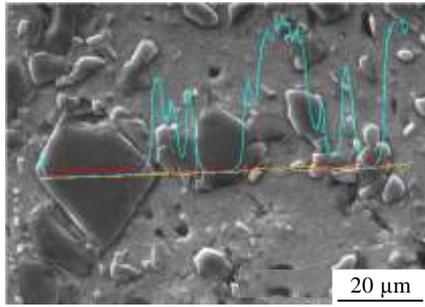


图 3 30%B₄C/6061Al 的 SEM 微观形貌
Fig.3 SEM micrograph of 30%B₄C/6061Al

服强度均高于未添加颗粒的 6061Al 基体。随着颗粒含量的增加,中子吸收材料的 YT 和 UST 值均增加,材料的伸长率降低。当 B₄C 含量达到 40%时,材料的 YT 和 UST 值下降,这是由于当 B₄C 含量达到一定值时,在材料内部颗粒之间出现了小的 B₄C 颗粒的聚集,同时材料在轧制过程中 B₄C 颗粒断裂严重,变形过程中铝基体不能及时填充到断裂裂纹的内部,如图 6 所示,在中子吸收材料内部形成了许多微小的裂纹源,材料在承受拉伸载荷的过程中,裂纹处的应力集中较大,使得裂纹在这些区域扩展,小的裂纹扩展相交成大裂纹,最终导致中子吸收材料的失效,材料的整体强度降低。

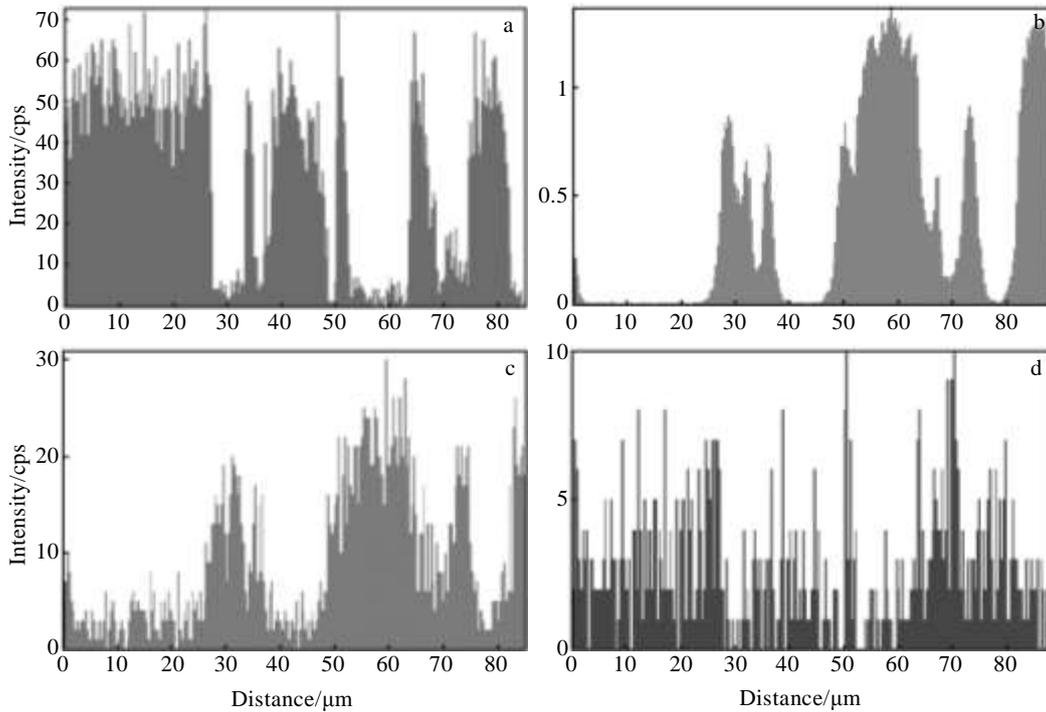


图 4 30%B₄C/6061Al 的 EDS 元素线扫描
Fig.4 EDS element line scanning of 30% B₄C/6061Al: (a) B, (b) Al, (c) Mg, and (d) C

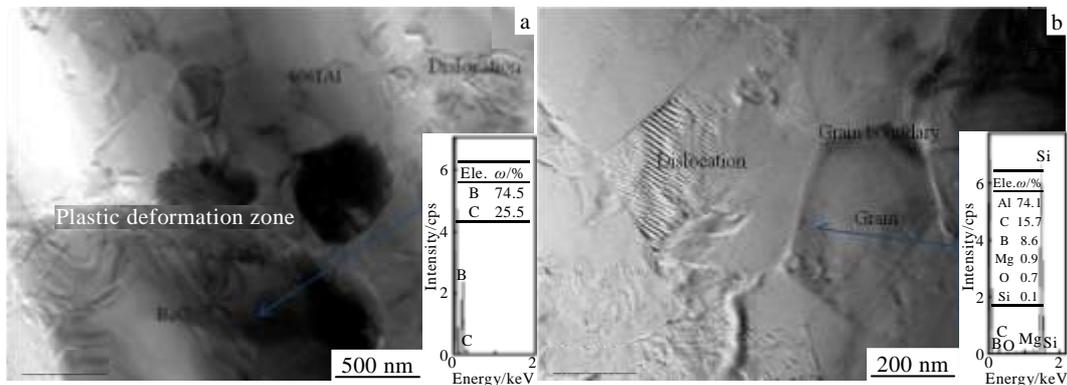


图 5 30%B₄C/6061Al TEM 微观形貌和 EDS 能谱

Fig.5 TEM micrographs and EDS of 30% B₄C/6061Al: (a) micro-B₄C and interface and (b) 6061Al matrix

表 3 6061Al 和 B₄C/6061Al 的抗拉强度

Table 3 Tensile strength of 6061Al and B₄C/6061Al

B ₄ C content/vol%	YS/MPa	UTS/MPa	Elongation/%
0	103	132	8.1
20	159	208	5.3
30	184	256	3.8
40	163	227	2.7

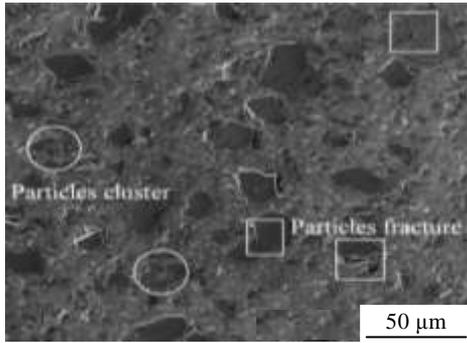


图 6 40%B₄C/6061Al SEM 微观形貌

Fig.6 SEM micrograph of 40% B₄C/6061Al

对 30%B₄C/6061Al 中子吸收材料的拉伸断口进行 SEM 分析, 其结果如图 7 所示。可见, 混合粒径配级 B₄C/6061Al 中子吸收材料内部致密, 没有明显的空隙存在, 断口处留下了 B₄C 颗粒脱离后的轮廓, 对断口部位进行 EDS 线扫描, 可以看出在 B₄C 颗粒表面有 Al 元素存在, 这表明 B₄C 颗粒和 Al 之间存在着界面扩散层, 同时也表明材料在断裂的过程中主要是由于 B₄C 颗粒和 Al 基体的脱粘造成, 裂纹主要沿着 B₄C/6061Al 的界面进行扩展。在 B₄C 颗粒周围形成了许多 6061Al 基体的凸起, 形成类似于韧窝的形貌, 这是由于 6061Al 基体具有一定的韧性, 表现出了撕裂的特征。

2.3 强化机理分析

图 5a 表明 B₄C 颗粒和 Al 的界面结合良好, 在界面结合处未出现空洞现象, 由图 3 可以看出在界面处出现了 Mg 的聚集, 这有利于界面的结合。材料在制备过程中不免引入氧元素, 使得铝颗粒表面被氧化, 如式(1)所示, 阻碍界面反应的进行, Mg 的存在可以有效去除铝颗粒表面的 Al₂O₃ 氧化膜, 如式(2)所示, 使得 B₄C 颗粒与新鲜 Al 液接触, 发生式(3)反应生成 Al₄C₃。B₄C 颗粒表面预氧化时发生(4)的反应, 生成低熔点的 B₂O₃, 在界面结合处生成 B₂O₃·Al₂O₃, 有利于界面反应的进行。Lee 的研究也表明在界面结合处形成的 MgO 相可以有效防止脆性相 Al₄C₃ 的生成^[12,13]。在 B₄C 颗粒表面生成一层低熔点的 B₂O₃ 同时通过式

(2)、式(5)的反应:

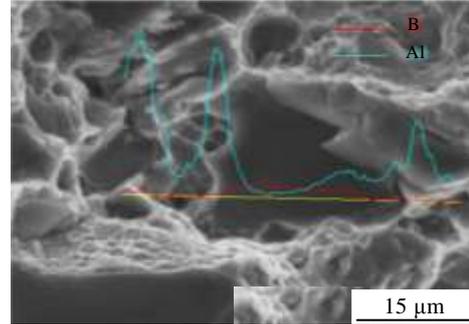


图 7 30%B₄C/6061Al 断口 SEM 微观形貌

Fig.7 SEM fracture micrograph of 30% B₄C/6061Al



可以在 B₄C 颗粒与 Al 颗粒之间形成一层 MgO 的过渡层。从反应热力学方面对各式发生反应的 Gibbs 自由能进行了计算。反应的 Gibbs 自由能越小, 发生反应的可能性越大, 结果如图 8 所示。此外, 由于 B₄C 的热膨胀系数为 4.4×10⁻⁶ K⁻¹, 6061Al 的热膨胀系数为 23.6×10⁻⁶ K⁻¹, 两者相差约 5 倍。中子吸收材料在制备时经过真空热压和加热轧制 2 个阶段, 材料不断的加热冷却, 使得 B₄C 颗粒周围界面处 Al 基体中的热错配位错密度增加, 对材料起到强化作用。但材料在

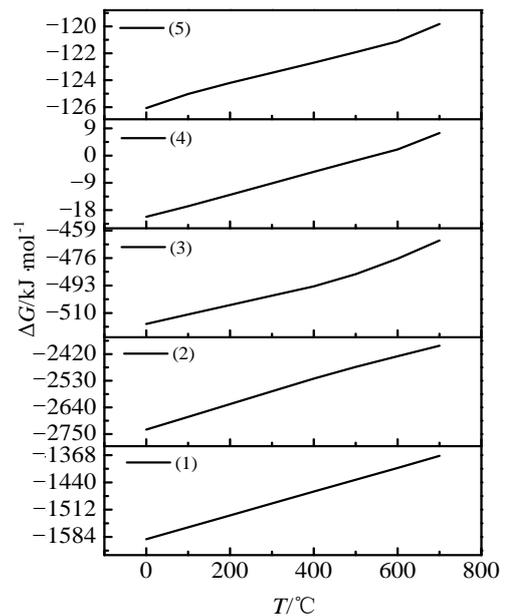


图 8 反应的标准 Gibbs 自由能随温度的变化

Fig.8 Temperature dependence of standard Gibbs energies for different reactions

强化的同时开始脆化, 30%B₄C 中子吸收材料的伸长率仅为 2.5%。由材料的热配错密度引起屈服强度 $\Delta\sigma_1$ 的提高可通过式(6)进行计算^[14,15]:

$$\Delta\sigma_1 = KGb\sqrt{\frac{12f\Delta\alpha\Delta T}{bd}} \quad (6)$$

式中, K 为比例常数约为 1.25, $\Delta\alpha$ 为 B₄C 颗粒与基体的热膨胀系数差值为 $19.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ΔT 为材料制备过程与室温温度的差值, 其中包括材料的热压 $\Delta T_1=908 \text{ K}$ 和轧制 $\Delta T_2=738 \text{ K}$ 2 个过程, 此处取均值 $\Delta T=823 \text{ K}$ 。 G 剪切模量可通过 $G=E/2(1+\nu_m)$ 进行计算, $G=52.23 \text{ GPa}$, b 是柏氏矢量为 0.286 nm , d 和 f 为 B₄C 颗粒的平均粒径 $d=23 \mu\text{m}$ 和颗粒含量。经理论计算含量分别为 20%、30% 和 40% 的中子吸收材料屈服强度分别提高为 44.85、54.93、63.42 MPa。同时中子吸收材料内部 B₄C 颗粒的加入, 有利于承载传递载荷, 颗粒承载载荷传递提高中子吸收材料屈服强度 $\Delta\sigma_2$ 可通过式(7)进行计算^[16]:

$$\Delta\sigma_2 = 0.5\sigma_m f \quad (7)$$

式中, σ_m 为对比材料 6061Al 的屈服强度 103 MPa, 颗粒承载载荷传递提高材料的屈服强度主要由颗粒含量所决定, 对 20%、30% 和 40% 含量的中子吸收材料经理论计算屈服强度提高值分别为 10.30、15.45 和 20.60 MPa。材料在轧制过程中, Al 颗粒不断的被 B₄C 颗粒剪切细化, 达到了纳米级别, 在纳米颗粒晶界处产生了大量的位错, 如图 5 所示。随着 B₄C 含量的增加, 材料在轧制过程中颗粒对基体的剪切细化现象越明显。同时, 轧制过程中也会导致 B₄C 颗粒的断裂, 使得大的 B₄C 颗粒破碎成细小的颗粒, 当细小的 B₄C 颗粒位于基体 Al 晶粒的内部时, 基体 Al 中的位错在运动过程中遇到 B₄C 颗粒时, 位错被钉扎, 形成位错环, 小 B₄C 颗粒的增多, 颗粒的弥散程度增加, 有助于提高材料的强度, 强化机理等同于 Orowan 强化, 对于 B₄C/6061Al 中子吸收材料的 Orowan 强化 $\Delta\sigma_3$ 可通过式(8)进行计算^[17,18]:

$$\Delta\sigma_3 = \frac{0.13Gb}{\lambda} \ln \frac{d}{2b} \quad (8)$$

式中, λ 为颗粒之间的距离。随着 B₄C 颗粒含量的增加, 颗粒之间的距离减小, 对于 20%、30% 和 40% 含量的中子吸收材料颗粒之间的距离取平均值分别为 13、7 和 3 μm , 中子吸收材料屈服强度的提高值分别为 1.57、2.92、6.82 MPa。

由以上分析可知, 中子吸收材料的强度随着 B₄C

颗粒含量的增加而增大, B₄C 粒径的减小而升高, 多道次的轧制使得基体晶粒得到细化对中子吸收材料强

表 4 中子吸收材料屈服强度的计算值和试验值结果

Table 4 Comparison of the yield strength between theoretic and experiment values (MPa)

B ₄ C content, $\psi/\%$	$\Delta\sigma_1$	$\Delta\sigma_2$	$\Delta\sigma_3$	Theoretic value	Experiment value
20	44.85	10.30	1.57	56.72	56
30	54.93	15.45	2.92	73.3	81
40	63.42	20.60	6.82	90.84	60

度的提高也起到了一定的作用。但是当中子吸收材料内部颗粒含量超过一定值时, 导致材料内部的缺陷如小 B₄C 颗粒的聚集、大 B₄C 颗粒的破碎裂纹等增多, 中子吸收材料的强度反而下降, 不同 B₄C 含量中子吸收材料的计算值和试验值列于表 4。

3 结 论

1) 采用 VHPR 方法制备了不同 B₄C 含量的 B₄C/6061Al 中子吸收材料, 随着 B₄C 含量的增加, 小粒径 B₄C 颗粒出现了局部的团聚现象, 小的 B₄C 颗粒分布在大颗粒之间, 6061Al 基体构成了空间网络状结构。

2) 在 B₄C 和 6061Al 的界面处出现了约为 5 μm 的元素扩散层, 界面出现了 Mg 元素的聚集, 有利于界面结合, 在 B₄C 颗粒周围出现了 Al 基体大的塑性变形区, 界面处产生了 B 和 MgO 的产物, 抑制了界面脆性相 Al₄C₃ 的生成。

3) 随着 B₄C 含量的增加, 中子吸收材料的强度呈现先增大后减小的趋势, 断口处出现了 Al 的拉伸韧窝, 断裂形式主要为颗粒与基体的界面脱离。B₄C 含量增加到 40% 时, 小 B₄C 颗粒的聚集和 B₄C 颗粒的解理断裂, 导致中子吸收材料的抗拉强度降低。

4) 中子吸收材料的轧制, 提高了 B₄C 颗粒在基体 Al 中的弥散程度, 提高了材料的致密度, 同时对基体铝的晶粒细化, 使基体 Al 的晶粒达到亚微米级。同时使得 B₄C 颗粒的强化效果提高。

参考文献 References

[1] Baradeswaran A, Elaya P A. *Composites: Part B*[J], 2013, 54: 146
 [2] Shi Jianmin(石建敏), Lei Jiarong(雷家荣), Zhang Ling(张玲) *et al. Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学与技术)[J], 2012,44: 159
 [3] Zhang Peng, Li Yuli, Wang Wenxian *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 437: 350
 [4] Kang P C, Cao Z W, Wu G H *et al. Int Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2010, 28: 297

- [5] Huang Yiping, Zhang Weijiang, Liang Lu *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2013, 220: 143
- [6] Barick P, Jana D C, Thiyagarajan N. *Ceramics International*[J], 2013, 39: 763
- [7] Yang Wendou(杨文斗). *The Reactor Material Science(反应堆材料学)*[M]. Beijing: Atomic Press, 2009: 132
- [8] Wang Zhangwei, Song Min, Sun Chao *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 528: 1131
- [9] Deng Kunkun, Shi Juyan, Wang Cuiju *et al.* *Composites: Part A*[J], 2012, 43: 1280
- [10] Onoro J, Salvador M D, Cambronero L E G. *Mater Sci Eng A*[J], 2009, 499: 421
- [11] Wang X J, Nie K B, Sa X J *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2012, 534: 60
- [12] Lee J C, Ahn J P, Shim J H *et al.* *Scripta Metall*[J], 1999, 41(8): 895
- [13] Lee J C, Ahn J P, Shi Z L *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32(6): 1541
- [14] Goh C S, Wei J, Lee L C *et al.* *Acta Mater*[J], 2007, 55: 5115
- [15] Habibnejad K M, Mahmudi R, Poole W J. *Mater Sci Eng A*[J], 2009, 519: 198
- [16] Trojanova Z, Drozd Z, Kudela S *et al.* *Compos Sci Technol*[J], 2007, 67: 1965
- [17] Miller W S, Humphreys F J. *Scripta Metall*[J], 1991, 25: 33
- [18] Nguyen Q B, Gupta M. *Comp Sci Technol*[J], 2008, 68: 2185

Microstructure and Mechanical Properties of B₄C/6061Al Neutron Absorber Material

Chen Hongsheng, Wang Wenxian, Li Yuli, Zhang Peng, Zhang Zhewei, Wu Qiaochu, Zhang Linlin

(Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: B₄C/6061Al neutron absorber materials with four volume fractions (0%, 20%, 30% and 40%) were fabricated by vacuum hot pressing and following hot rolling (VHPR) in atmospheric environment. Microstructure and interface behavior of the neutron absorber materials were studied. Besides, the tensile strength, fracture behavior and strengthening mechanism of the materials were also investigated. The results show that the space network of the matrix is constructed by 6061Al. The interface reaches metallurgical bonding state and the thickness of the diffusion layer is about 5 μm. With the increase of the volume fraction of B₄C, some small B₄C particles agglomerate locally, and the tensile strength firstly increases and then decreases. The main fracture behaviors are interface fracture and cleavage fracture of B₄C particles. After multi-pass hot rolling, the grains of the matrix materials are refined and the distribution of B₄C particles is also improved; in addition, internal defects are reduced and plastic deformation zones around B₄C particles also form after hot rolling.

Key words: vacuum hot pressing; rolling; B₄C/6061Al; neutron absorber; the diffusion layer

Corresponding author: Wang Wenxian, Professor, College of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010076, E-mail: Wangwenxian@tyut.edu.cn