

TiB₂ 基陶瓷/42CrMo 合金层状复合材料梯度纳米结构组织演化

赵忠民, 彭文斌, 吴宝军, 张 龙

(陆军工程大学石家庄校区, 河北 石家庄 050003)

摘 要: 选用 42CrMo 合金钢板为金属基底, 以 Ti-B₄C 为反应体系, 采用离心反应熔铸工艺成功制备出 TiB₂ 基陶瓷/42CrMo 合金钢梯度纳米结构复合材料。结合 XRD、FESEM 与 HRTEM 分析, 可以认为由于离心反应熔铸工艺诱发热爆反应, 促使液态陶瓷与合金钢发生熔合扩散, 在两者之间生成成分浓度梯度的中间液相, 并在陶瓷凝固与离心力的双重作用下发生陶瓷晶核 Stokes 迁移粗化与合金液相流动汇集, 最终在复合材料层间生成相界尺度呈空间连续梯度演化的梯度纳米复合结构。

关键词: 层状复合材料; 离心反应熔铸工艺; 熔合扩散; 组织演化; 梯度纳米结构层间界面

中图法分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-113-05

为开发出陶瓷/金属应力缓和型复合材料, 各国材料工作者自 20 世纪 80 年代末相继采用新技术、新工艺^[1-4], 先后制备出陶瓷/金属梯度功能材料 (FGM) 块体、涂层及接头。Kieback^[5]指出, 对于陶瓷/金属多相体系, 若在热力学上存在着组元之间的有限互溶性, 就可通过烧结助剂的液相形成过程与后期热处理的相生长机制, 在陶瓷/金属界面上形成组成相体积分数与尺寸均呈连续变化的跨尺度梯度结构, 即陶瓷/金属梯度纳米结构界面^[6], 就可能显著提升复合材料整体性能。

近年来, 陆军工程大学石家庄校区赵忠民等人^[7]基于离心反应熔铸制备 TiB₂-TiC 细晶复相陶瓷, 通过在反应体系底部预置金属 (如 Ti-6Al-V 合金、1Cr18Ni9Ti 不锈钢) 衬底, 又成功制备出陶瓷/金属层状复合材料^[8]。本实验通过离心反应熔铸制备 TiB₂ 基陶瓷/42CrMo 合金钢层状复合材料, 分析层间界面组成、相的尺寸分布与体积分数变化, 探讨复合材料层间梯度纳米结构的尺度演化、形成过程与离心场作用机制, 为制备出高性能陶瓷/金属梯度纳米结构复合材料提供理论与实验参考。

1 实 验

选用 Ti 粉 (粒度 40~70 μm、纯度 99%)、Ni 粉 (粒度 40~70 μm、纯度 99%) 和 B₄C 粉 (粒度 5~10 μm、纯度 92%) 为实验初始粉末, 以 42CrMo 合金钢为金属衬底。其中 Ti 与 B₄C 化学配比如式(1)所示, Ni 粉

质量分数为 10%。



将经表面处理后的 42CrMo 合金钢板 (厚度 10 mm、直径 100 mm) 预置入坩埚底部。经粉体配制、球磨混合、液压压制后, 将粉末压坯放入坩埚内部的合金基板上并固定坩埚于离心机上。启动离心机使坩埚底部离心加速度达到 2000 g (g 为重力加速度, 9.8 m s⁻²) 后, 以通电钨丝局部引燃反应物料, 促使反应体系“热爆”燃烧。待反应结束 2 min 后, 关闭离心机, 并待坩埚冷却至室温, 取出材料样品并加工成对角线为 80 mm 的陶瓷/合金钢层状复合材料正六边形制品, 如图 1 所示。

2 结果与讨论

经对陶瓷层的 XRD、FESEM 及 EDS 分析, 发现 TiB₂ 片晶构成陶瓷基体相, TiC 无规则晶或类球晶作为陶瓷第二相, Ni 基合金相则以断续网状成为陶瓷晶间相, 如图 2 所示。因此, 可以认为在自蔓延反应过程中施加高离心力, 促使热爆反应生成, 快速获得全部液态产物, 并经快速凝固直接生成细晶、超细晶 TiB₂ 基复相陶瓷, 如图 2 所示, 因而在陶瓷断裂过程中就因诱发小尺寸 TiB₂ 片晶的裂纹钉扎、裂纹偏转、裂纹桥接与片晶拔出的协同增韧机制, 如图 3 所示, 使得 TiB₂ 基复相陶瓷的维氏硬度、弯曲强度与断裂韧性分别达到 22.5±1.5 GPa、720±36 MPa 与 12.5±1.5 MPa m^{0.5}。

收稿日期: 2017-07-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51072229)

作者简介: 赵忠民, 男, 1968 年生, 博士, 副教授, 陆军工程大学石家庄校区车辆与电气工程系机械工程教研室, 河北 石家庄 050003, 电话: 0311-87994737, E-mail: zhaozm2007@aliyun.com



图 1 陶瓷/合金钢层状复合材料六边形制品

Fig.1 Hexagonal product of laminated composite of ceramic and alloy steel

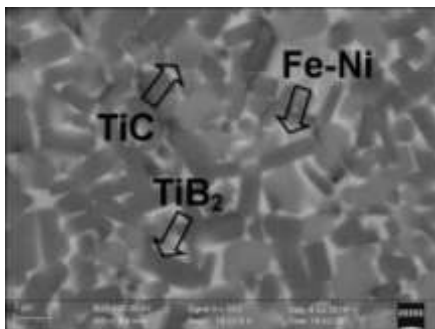


图 2 TiB₂-TiC-Ni 陶瓷基体的 FESEM 显微组织

Fig.2 FESEM microstructures of TiB₂-TiC-Ni ceramic matrix

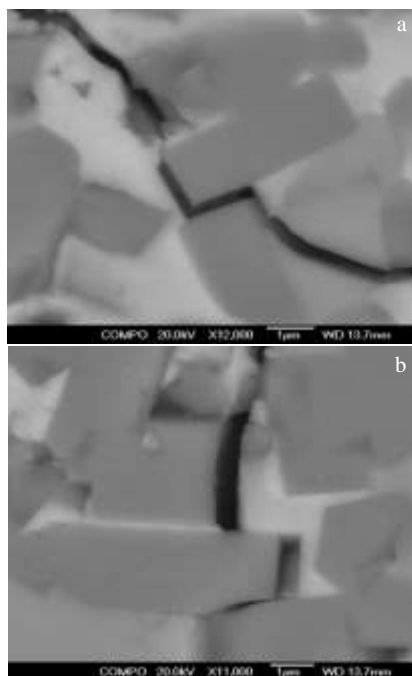


图 3 裂纹扩展路径 FESEM 图像

Fig.3 FESEM images of crack propagation paths: (a) crack deflection and (b) crack bridging and pull-out of the platelets

经以间距各为 0.25 mm、自陶瓷基体到合金钢基底依次进行电火花线切割取样后,进行样品表面 XRD 定性分析发现,虽然各样品表面层均由 TiB₂、TiC 和 Fe-Ni 基合金相组成,但是随着自陶瓷基体到合金钢的 XRD 检测距离增加,TiB₂ 与 Fe-Ni 合金相重叠的第一衍射峰强度却渐呈下降趋势,如图 4 所示。经对陶瓷/42CrMo 合金钢层间观察,发现层间区域由陶瓷基体、过渡区与合金钢基体三层结构组成,如图 5 所示。

经对靠近陶瓷基体的界面区域、中间过渡区与靠近合金钢基体的界面区域 FESEM 高倍观察,发现在靠近陶瓷基体的过渡区域上,TiB₂ 片晶仍为基体相,TiC_{1-x} 无规则晶为第二相,Fe-Ni 基合金相则以连续网状薄带构成陶瓷晶间相,如图 6a 所示。但是随着逐渐靠近合金钢基底,TiB₂、TiC 尺寸与体积分数均急剧下降,呈现出明显的多尺度界面特征,如图 6b 所示。直至在靠近合金钢基底附近的中间过渡区上仅存在着少量的 TiC_{1-x} 微纳米粒子,如图 6c 所示。并经 HRTEM 分析,镶嵌于 Fe-Ni 合金基体的 TiB₂ 微纳米晶、纳米晶与之呈半共格界面关系,如图 7 所示。

结合前期研究^[9]可知,由于在离心反应熔铸过程中,液态陶瓷与合金钢经熔合扩散形成多元素原子浓度梯度的中间液相,如图 8 所示。故随着 TiB₂、TiC 形核、长大,在高离心力引发的 Stokes 流驱使下发生上浮并相互追逐、碰撞,如公式 2 所示:

$$v_c = \frac{xg(\rho_{Me} - \rho_c)d_c}{9\mu_{Mc}} \quad (2)$$

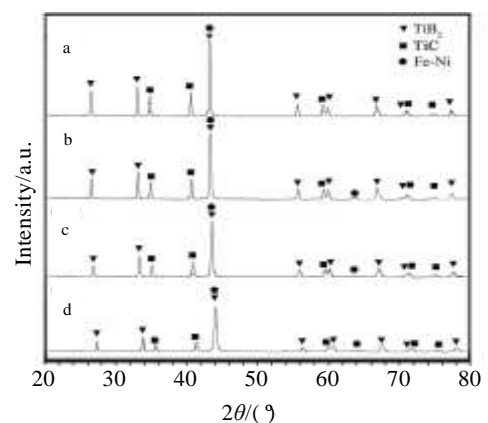


图 4 陶瓷/合金钢界面 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the intermediate between the ceramic and stainless steel: (a) ceramic matrix, (b) area of 0.25 mm away from the ceramic, (c) area of 0.5 mm away from the ceramic, and (d) area of 0.75 mm away from the ceramic

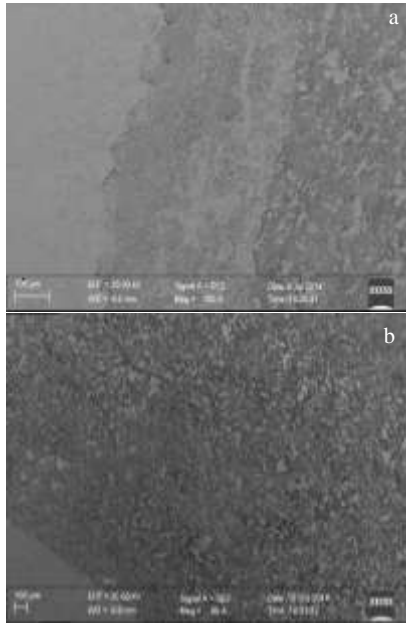


图 5 陶瓷/合金钢层间过渡区 FESEM 显微组织

Fig.5 FESEM images of the laminated intermediate between the ceramic and the alloy steel: (a) the area from the steel substrate to the intermediate and (b) the area from the ceramic matrix to the intermediate

式中, v_c 为陶瓷粒子在 Fe-Ni 合金液内部的上浮速率, x 为离心加速度系数, g 为重力加速度 (9.8 m s^{-2}), ρ_{Me} 和 ρ_c 分别为 Fe-Ni 合金液与陶瓷粒子的密度, d_c 为陶瓷粒子直径, μ_{Me} 为 Fe-Ni 合金液动力学粘度。

这就使得 TiB₂、TiC 粒子因碰撞粗化而加快上浮, 同时 Fe-Ni 合金液也在高离心力作用下持续向金属基底流动、汇集, 如图 9 所示, 最终在陶瓷晶间生成 Ni 基合金微米、微纳米晶带或纳米薄膜, 分别如图 2、图 6a 所示。

由于 C、B、Ti 原子浓度从半固态陶瓷至合金钢基底急剧降低, 在远离半固态陶瓷的区域内, TiB₂、TiC 经形核析出后难以长大, 故该区域的 TiB₂、TiC 因粒子尺寸小、Stokes 迁移速率低而滞留于 Fe-Ni 合金液中, 遂在 Fe-Ni 合金基体上呈现出与之呈半共格界面关系的 TiB₂、TiC_{1-x} 微纳米晶或纳米晶, 如图 7 所示, 进而在陶瓷/42CrMo 合金钢层间形成相界尺度呈空间连续梯度演化的梯度纳米复合结构。

因此, 可以认为, 正由于在陶瓷晶界上生成 Fe 基合金相微纳米晶带或纳米薄膜, 且在远离陶瓷基体的中间过渡区上又生成与 Fe-Ni 合金基体保持半共格关系的 TiB₂、TiC 微纳米晶或纳米晶, 使得陶瓷/合金钢层间

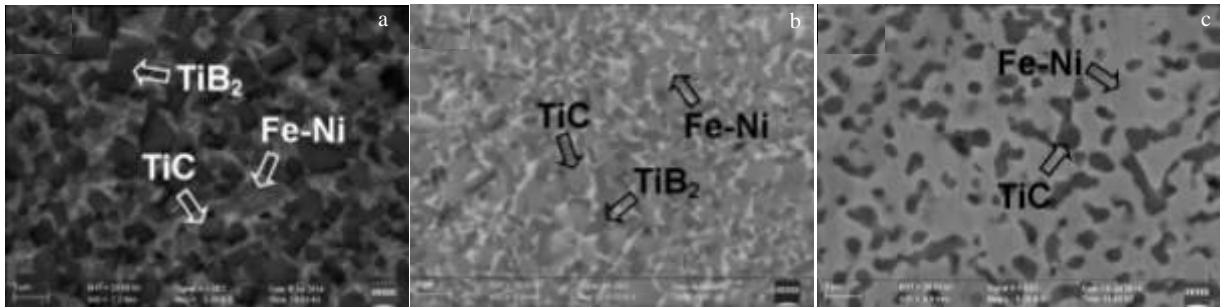


图 6 层状复合材料界面区域 FESEM 图像

Fig.6 FESEM images of the interfacial regions of the laminated composite: (a) the area nearby TiB₂-TiC-Ni ceramic matrix, (b) the area of intermediate, and (c) the area nearby alloy steel substrate

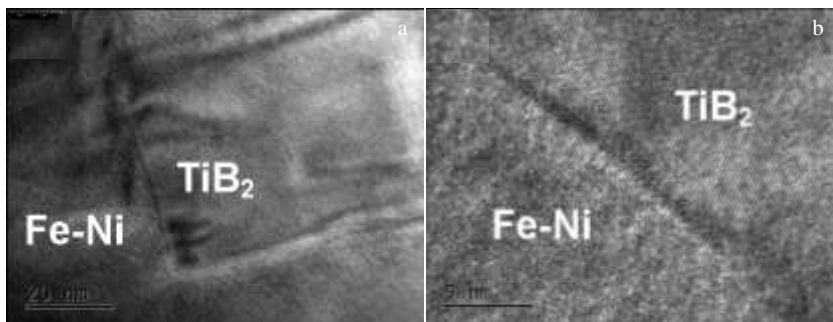


图 7 中间过渡区上 TiB₂ 纳米晶与 Fe-Ni 合金相界面 HRTEM 图像

Fig.7 HRTEM images of the interfacial microstructure of TiB₂ nanocrystalline and Fe-Ni alloy in the intermediate: (a) TiB₂ nanocrystalline and (b) phase interface

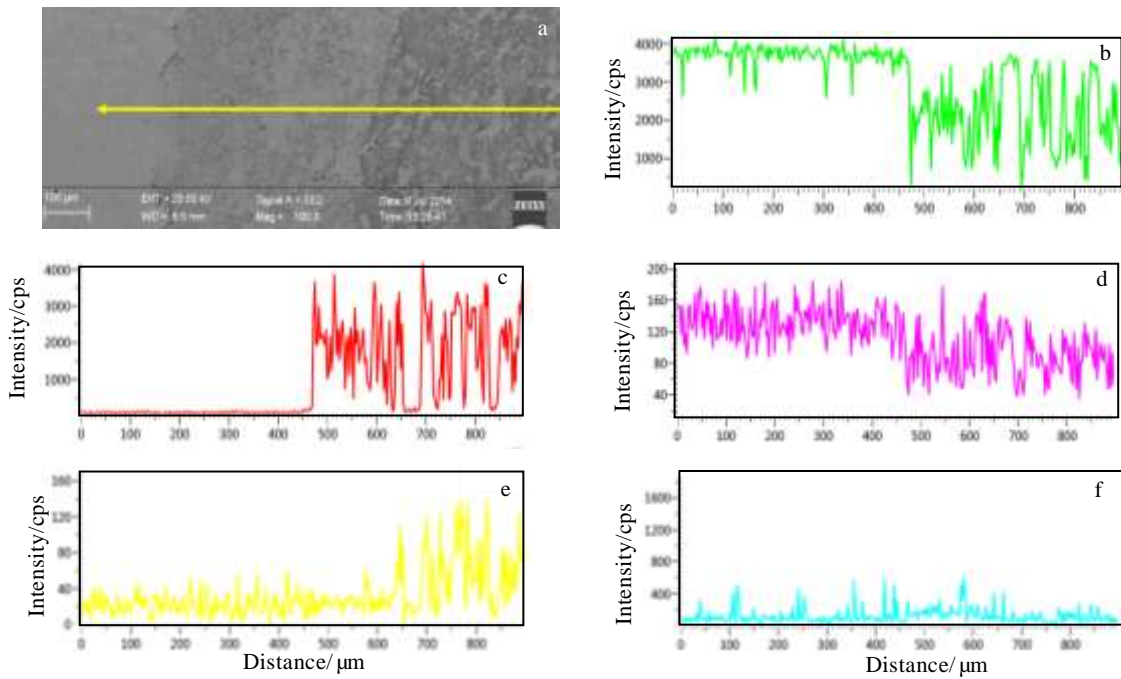


图 8 从陶瓷过渡区直至合金钢基底的成分分布 EDS 线扫描能谱

Fig.8 EDS line-scanning spectra of constitutional distribution from the ceramic-based intermediate to steel substrate:

(a) SEM image, (b) Fe, (c) Ti, (d) Ni, (e) B, and (f) C

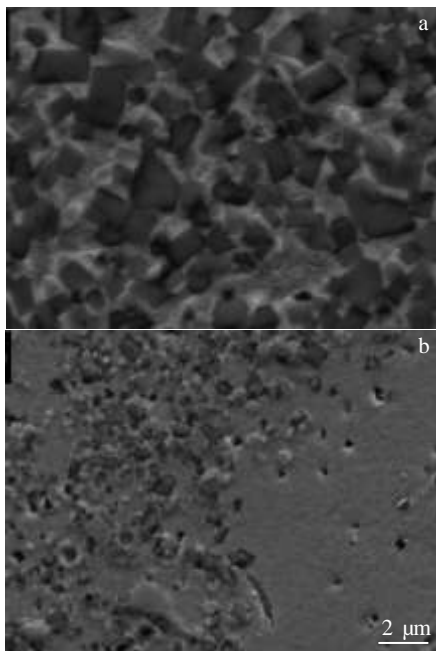


图 9 分布于中间过渡区上的陶瓷粒子 FESEM 形貌

Fig.9 FESEM images of the ceramic particles embedded in the intermediate: (a) the intermediate nearby the ceramic matrix and (b) the intermediate away from the ceramic matrix

呈现出相界尺度呈空间连续梯度变化的组织演化。这就预示着该复合材料在空间成分、结构与尺寸的梯度变化必然有别于不同特征尺寸结构的简单混合或复合。经不同特征尺寸结构之间的相互协同,诱发相应的多重耦合补强增韧机制,最终使得该复合材料呈现出迥异于传统陶瓷/金属层状复合材料的力学行为。

3 结 论

1) 选用 42CrMo 合金钢板为金属基底,以 Ti-B₄C 为反应体系,采用离心反应熔铸工艺可以制备出具有中间过渡区的 TiB₂基陶瓷/42CrMo 合金钢三层结构复合材料。

2) 由于在离心反应熔铸过程中液态陶瓷与合金钢发生熔合扩散,在两者之间形成具有 Ti、B、C、Fe、Ni 各自原子浓度梯度的中间液相,进而在离心力诱发的陶瓷晶核 Stokes 迁移与陶瓷凝固引起的合金液相流动之双重作用下,形成陶瓷晶核从半固态陶瓷附近微米、亚微米尺度到金属基底附近微纳米、纳米尺度的梯度尺度变化,最终在复合材料层间生成相界尺度呈空间连续梯度演化的梯度纳米复合结构。

参考文献 References

[1] Feng H B, Meng Q C, Zhou Y *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2005,

- 397: 92
- [2] Li J N, Chen C Z, He Q S. *Mater Chem Phy*[J], 2012, 113: 741
- [3] Yun E, Lee K, Lee S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 184(1): 74
- [4] Guo Shaoqing(郭绍庆), Yuan Hong(袁 鸿), Gu Weihua(谷卫华)*et al.* *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报) [J], 2006, 23(1): 92
- [5] Kieback B, Neubrand A, Riedel H. *Mater Sci Eng A*[J], 2003, 362: 81
- [6] Lu Ke(卢 柯). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报) [J], 2015, 51(1): 1
- [7] Zhao Z M, Zhang L, Song Y G *et al.* *Scripta Mater*[J], 2009, 61: 281
- [8] Zhao Zhongmin(赵忠民), Zhang Long(张 龙), Wang Minquan(王民权). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S1): 383
- [9] Yin Dejun(尹德军), Zhao Zhongmin(赵忠民), Zhang Long(张龙) *et al.* *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报)[J], 2015, 32(6): 1824

Microstructure Evolution of Graded Nano-structure in the Laminated Composite of TiB₂-based Ceramic and 42CrMo Steel

Zhao Zhongmin, Peng Wenbin, Wu Baojun, Zhang Long
(Shijiazhuang School, Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: Taking 42CrMo alloy steel as the metal substrate and Ti-B₄C as the reactive system, the laminated composites of TiB₂-based ceramic and 42CrMo alloy steel with the nano-structured gradient were achieved by centrifugal reactive casting processing. Based on XRD, FESEM, and HRTEM, it is considered that because of thermal explosion induced by centrifugal reactive casting processing, fusion-induced interdiffusion is initiated between the full-liquid ceramic and alloy steel, resulting in the formation of the intermediate liquid between the liquid ceramic and the steel substrate. Subsequently, the strong Stokes flow under high centrifugal force promotes the ceramic nuclei to collided with others, thereby accelerating the coarsened ceramic particles to float up; meanwhile, the alloy-enriched liquid also flows and converges toward the steel substrate. Finally, in the interlaminar region of the composite there develop a nano-structured graded microstructure that the spatial size of ceramic/alloy phase boundary is continuously graded from the ceramic to the steel.

Key words: laminated composite; centrifugal reactive casting processing; fusion-induced interdiffusion; microstructure evolution; nano-structured graded interlaminar interface

Corresponding author: Zhao Zhongmin, Ph.D., Associate Professor, Teaching and Research Section of Mechanical Engineering, Department of Vehicle and Electric Engineering, Shijiazhuang School, Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, P. R. China, Tel: 0086-311-87994737, E-mail: zhaozm2007@aliyun.com