

TiB₂ 基陶瓷/Ti-6Al-4V 合金梯度纳米复合材料组织演化与力学性能

路晓波, 刘宏波, 刘 锋, 赵忠民

(陆军工程大学石家庄校区, 河北 石家庄 050003)

摘 要: 基于陶瓷/钛合金之间的液态熔合扩散, 采用离心反应熔铸工艺制备出 TiB₂ 基陶瓷/Ti-6Al-4V 合金层状复合材料, 并在层间出现 TiB₂、TiC_{1-x} 呈空间尺度连续梯度演化的梯度纳米复合结构。经层间剪切强度、三点弯曲强度与单边切口梁 (SENB) 断裂韧性测试, 该复合材料层间剪切强度、弯曲强度与断裂韧性分别达到 335 ± 35 MPa、862 ± 45 MPa 与 45 ± 15 MPa m^{0.5}。

关键词: 陶瓷/金属层状复合材料; 离心反应熔铸法; 梯度纳米结构界面; 损伤失效

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-118-05

陶瓷/金属复合装甲根据其结构可以分为三类: 一是陶瓷材料作为面板, 金属材料作为背板, 以粘接剂将两者胶合, 构成陶瓷/金属胶接复合装甲; 二是陶瓷颗粒均匀镶嵌于金属基体上或金属相连续填充于陶瓷网络骨架间形成的陶瓷增强金属基复合装甲; 三是陶瓷相、金属相呈连续梯度演化的复合装甲^[1]。对于传统的陶瓷/金属胶接复合装甲, 因陶瓷面板、胶接层 (膜) 与金属背板存在着较大的声阻抗失配, 在侵彻弹冲击过程中易出现严重的大面积动态损伤, 甚至发生面板与背板的分离失效, 因而在装甲防护上就表现出较低的抗弹性能与极弱的防多发弹打击能力。陶瓷增强金属基复合装甲虽然在厚度方向上消除了造成波阻抗失配的陶瓷/金属层间突变界面, 但是又存在着抗单发弹能力不足的弱点^[2, 3]。陶瓷/金属连续梯度复合装甲由于保持着陶瓷/金属层间声阻抗渐进特性与冶金结合特征, 使得装甲在保持陶瓷面板的低密度、高硬度同时, 又可充分发挥高强韧金属背板的性能优势, 不仅使装甲抗单发弹性能得以提升, 而且更使装甲防多发弹打击能力得到极大改善, 因此该材料装甲概念一经提出, 便成为国际兵器材料科学界的研究热点与发展重点^[2-5]。

本实验通过在 Ti+B₄C+Ni 反应体系底部放入 Ti-6Al-4V 基板, 以离心热爆模式瞬间熔化部分金属衬底, 借助陶瓷/金属液态熔合和原子互扩散机制, 同步实现陶瓷合成与陶瓷/金属层状复合材料制备, 探讨该复合材料层间组织演化对其力学性能、损伤失效的影响, 为发展低成本、高性能的新型陶瓷/金属功能梯度

复合材料装甲提供理论与实验支持。

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%) 为实验粉末。选用直径为 100 mm、厚度为 8 mm 的钛合金圆板作为金属基底, 经表面处理去除油污与杂物后预置入坩埚底部。

将 Ti 粉、B₄C 粉按照式(1)所示的化学摩尔比 3:1 放入高能球磨机:



并按照反应体系成分设计在 Ti-B₄C 体系中加入质量分数为 10% 的 Ni 粉, 启动球磨机将 Ti-B₄C-Ni 混合物进行球磨混合 4 h。接着, 将反应物料从高能球磨机中取出, 用压料机将反应物料液压成坯。并装填入坩埚之中。随后, 将直径为 0.5 mm 的 W 丝缠绕成螺旋状埋入粉料坯体上部并用导线引出。

在离心机悬臂上安装并加固坩埚, 并将自坩埚中引出的导线与离心机接线柱相连。开动离心机直至离心机悬臂两端离心加速度达到预定值 2000 g (g 为重力加速度, 9.8 m s⁻²), 开启点火系统, 促发离心“热爆”反应, 在反应完成后继续运转离心机 2 min, 随即关停离心机。当坩埚温度降至室温后从离心机上取下坩埚, 并自坩埚中取出实验样品, 经电火花线切割加工后获得所需材料制品, 如图 1 所示。

收稿日期: 2017-07-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51072229)

作者简介: 路晓波, 男, 1971 年生, 博士, 副教授, 陆军工程大学石家庄校区教学科研处, 河北 石家庄 050003, 电话: 0311-87992411, E-mail: luxiaobo2015@aliyun.com

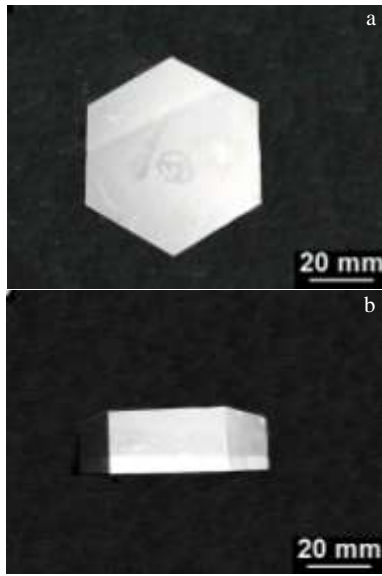


图 1 层状复合材料制品

Fig.1 Laminated composite product: (a) front and (b) lateral

2 结果与讨论

2.1 复合材料层间相组成与显微组织

经 XRD 检测与 FESEM 观察,发现在接近陶瓷基体的层间区域上存在着 TiB₂片晶、TiC_{1-x}球晶、少量的 TiB 片晶及 Ni 基合金断续网络晶间相,如图 3a 所示。在中间过渡区域上则存在着大量的 TiC_{1-x}等轴晶、块状 Ti 基合金以及亚微米或微纳米 TiB 片晶,如图 3b 所示。在靠近钛合金基底区域上仅存在着大块 Ti 相及少量的微纳米 TiB 片晶、TiC_{1-x}等轴晶,如图 3c 所示。同时, TiB₂相尺寸、体积分数随着从陶瓷基体到钛合金基底距离增加而急剧减小,而 TiB 相尺寸、体积分数则出现先增加后减小的变化趋势,分别如图 2、图 3 所示。

基于前期研究^[6-8]可知,高的离心力促使化学“热爆”反应,引发陶瓷与钛合金之间液态熔合,形成多元素成分浓度梯度的中间混合液相。由于在靠近半固

态陶瓷的层间区域中, B、Ti 原子过饱和度最高、TiB₂ 熔化熵最大,故 TiB₂ 率先形核析出。当 TiB₂ 初生相完全析出后,由于层间区域仍存在着钛液相,故随即发生 TiB₂ 与钛液之间的转熔反应,直接生成 TiB 微纳米棒晶,即 $Ti(l) + TiB_2(s) \rightarrow 2TiB(s)$, 强烈促进层间附近陶瓷基体组织细化。但是,由于从半固态陶瓷到钛合金基底 B 原子浓度急剧下降、Ti 原子浓度陡然升高,使得 TiB₂ 经转熔反应后迅速消失, TiB 则呈现出先增加、后减少直至完全泯灭的变化趋势,最终在陶瓷/钛合金层间形成 TiB₂、TiB 呈空间尺度连续梯度演化的梯度纳米复合结构。

2.2 复合材料力学性能与损伤失效

从图 4 复合材料硬度分布曲线中可以看出陶瓷/钛合金层间维氏硬度变化趋势,即陶瓷基体附近的硬度值处于最高值,约为 17.5 GPa。但是随着测试位置向钛合金靠近,界面硬度值几乎呈线性下降。当测试位置达到钛合金附近时,其硬度值基本稳定在 4.1 GPa 左右。因此可认为该复合材料层间硬度近乎呈线性变化。

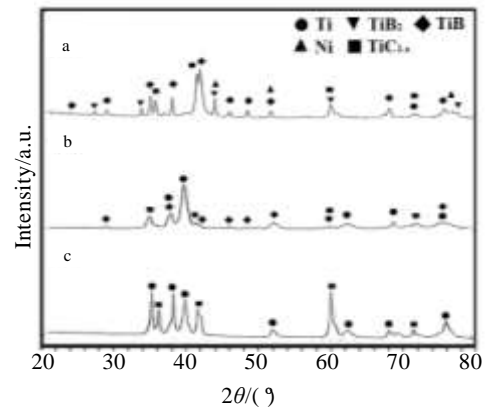


图 2 陶瓷/钛合金层间的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the ceramic/Ti-alloy interlaminar region: (a) nearby the ceramic, (b) the intermediate, and (c) nearby titanium alloy

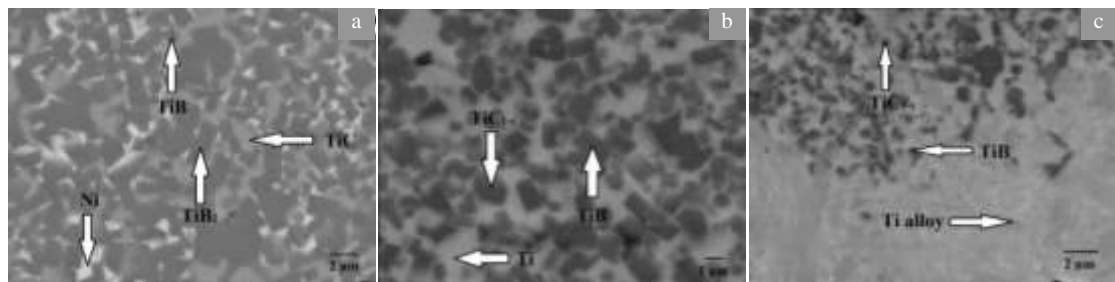


图 3 陶瓷/钛合金层间显微组织的 FESEM 图像

Fig.3 FESEM images of the ceramic/Ti-alloy interlaminar microstructures: (a) nearby ceramic matrix, (b) the interlaminar area of intermediate, and (c) nearby titanium alloy

陶瓷/钛合金层间剪切载荷-位移曲线如图 5 所示。可以看出，层间位移量随着层间承载增加而近乎呈线性增大，当层间位移达到 0.53 mm 时界面承载处于最高值 10.7 kN，随后层间承载能力丧失、层间位移消失，说明该材料层间已发生剪切失效。因此陶瓷/钛合金层间剪切载荷-位移曲线可认为近乎呈线性关系变化。经三点弯曲测试，发现该复合材料弯曲载荷-位移曲线更类似于脆性材料，即材料承载与其位移也近乎呈线性关系，未表现出明显的失效延迟现象，如图 6 所示。最终该复合材料仅表现出层间横向部分解离、断裂的失效特征，如图 7 所示。经测试，该材料层间剪切强度、弯曲强度与断裂韧性分别达到 $335 \pm 35 \text{ MPa}$ 、 $862 \pm 45 \text{ MPa}$ 与 $45 \pm 15 \text{ MPa m}^{-0.5}$ 。

FESEM 像显示陶瓷/钛合金层间剪切断裂呈凸凹不平状，如图 8 所示。由于陶瓷/钛合金层间形成以 TiB_2 、 TiB 与 Ti 相呈空间尺度连续梯度变化的梯度纳米复合结构，因而当层间剪切应力增大到一定程度后，层间剪切断裂转化为 TiB_2 、 TiB 微纳米晶或纳米晶的晶间开裂，产生以陶瓷显微结构为主导的强烈自增韧机制（如

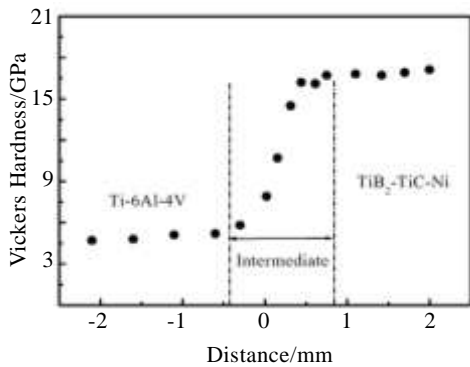


图 4 从钛合金到陶瓷之间维氏硬度值分布曲线

Fig.4 Distribution curve of Vickers hardness values from the titanium alloy to the ceramic

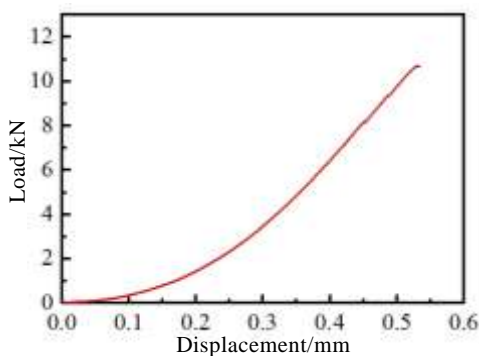


图 5 陶瓷/钛合金层间剪切载荷-位移曲线

Fig.5 Shear load-displacement curve of the ceramic/Ti-alloy interlaminar

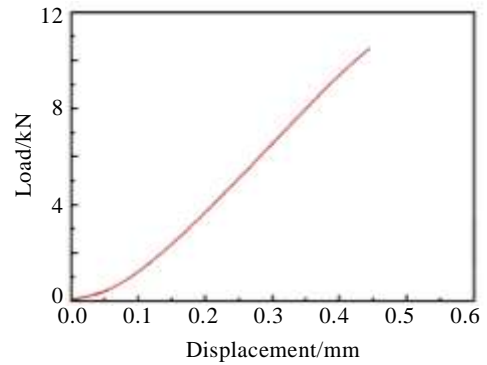


图 6 复合材料弯曲强度测试时拉伸载荷-位移曲线

Fig.6 Tensile load-displacement curve during measuring flexural strength of the composites



图 7 复合材料三点弯曲强度测试后的失效样品

Fig.7 Failed sample of the composites after measuring flexural strength

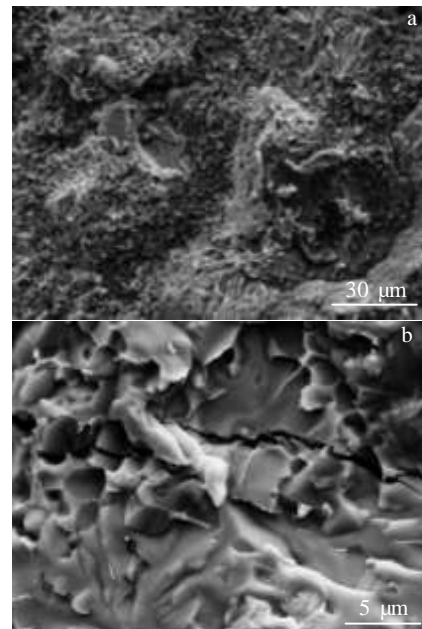


图 8 陶瓷/钛合金层间剪切断口 FESEM 图像

Fig.8 FESEM images of the ceramic/Ti-alloy interlaminar shear fractographs: (a) low magnification and (b) high magnification

裂纹偏转、裂纹桥接及棒晶拔出等机制),如图 9 所示,故该复合材料仍保持着较高的层间剪切强度。

由于该材料是经钛合金基底表面熔化、陶瓷/钛合金液态熔合后快速凝固生成的,因而靠近层间的钛合金基体出现粗大的铸态组织及缩松、缩孔等凝固缺陷,如图 10 所示。因此,在该复合材料三点弯曲测试过程中,靠近层间区域的陶瓷基体不得不通过晶间断裂,

协同陶瓷/钛合金之间的层间位移,故又产生出以陶瓷基体显微结构为主导的强烈自增韧机制,如图 11 箭头所示。相比于陶瓷/合金钢梯度纳米复合材料,由于陶瓷/钛合金层间显微结构缺乏增韧效应更为强烈的延性相增韧机制,故材料失效仅表现出部分层间开裂、陶瓷碎裂的破坏形式,如图 7 所示,难以呈现出类似金属的典型塑性变形力学行为特征。

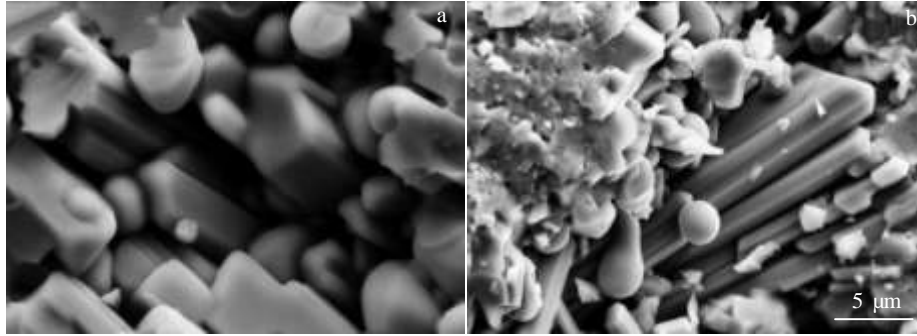


图 9 复合材料层间剪切断裂与增韧机制

Fig.9 Interlaminar shear fracture and toughening mechanisms of the composite: (a) intercrystalline fracture and pull-out of titanium diboride platelets and (b) intercrystalline fracture and pull-out of rod-like titanium monoboride grains

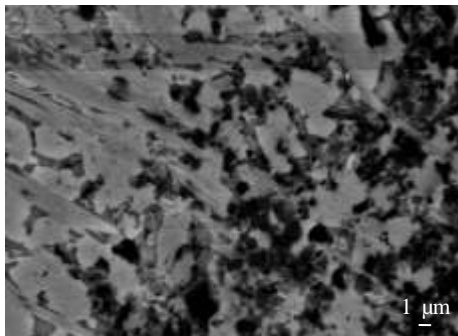


图 10 层间附近钛合金显微组织 FESEM 图像

Fig.10 FESEM image of titanium alloy microstructures nearby the interlaminar region

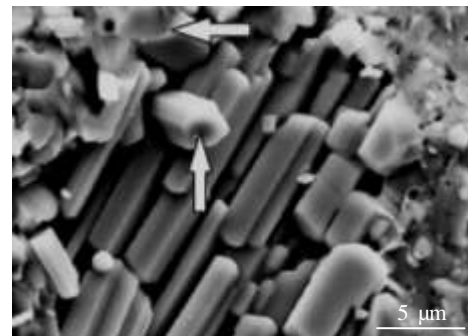


图 11 复合材料弯曲强度测试后拉伸失效样品断口 FESEM 图像

Fig.11 FESEM image of tension-failed sample fracture of the composites after measuring flexural strength

3 结 论

1) 基于陶瓷/钛合金的液态熔合与扩散,采用离心反应熔铸工艺可以制备出 TiB_2 、 TiB 呈空间尺度连续梯度演化的陶瓷/钛合金层状复合材料,且其层间剪切强度、弯曲强度与断裂韧性分别达到 $335 \pm 35 \text{ MPa}$ 、 $862 \pm 45 \text{ MPa}$ 与 $45 \pm 15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{-0.5}$ 。

2) 由于层间剪切断裂主要为 TiB_2 、 TiB 微纳米晶或纳米晶的晶间断裂,产生以陶瓷基体显微结构为主导的强烈自增韧机制,故使该复合材料仍保持较高的层间剪切强度。

3) 在材料三点弯曲测试过程中,为协同陶瓷/钛合金之间的层间位移,陶瓷基体也不得不通过自身强烈的自增韧机制,抵抗层间解理开裂,故该复合材料最终仅表现出部分层间开裂、陶瓷碎化的失效特征。

参考文献 References

- [1] Orphal D L. *Inter J Impact Eng*[J], 2006, 33: 496
- [2] Lundberg P, RenstroKm R, Lundberg B. *Inter J Impact Eng*[J], 2000, 24: 259
- [3] Zeng Yi (曾毅), Zhao Baorong (赵宝荣). *Armour Protection Materials Technology*(装甲防护材料技术)[M]. Beijing:

- National Defence Industry Press, 2014: 111
- [4] Chin Ernest S C. *Mater Sci Eng A*[J], 1999, 259(2): 155
- [5] Pettersson A, Magnusson P, Lundberg P *et al. Inter J Impact Eng*[J], 2005, 32: 387
- [6] Zhao Z M, Zhang L, Song Y G *et al. Scripta Mater*[J], 2008, 58(3): 207
- [7] 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
- [8] Huang Xuegang, Zhao Zhongmin, Zhang Long. *Mater Sci Eng A*[J], 2013, 564: 400

Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Laminated Composites of TiB₂-based Ceramic and Ti-6Al-4V Alloy with Nano-Structured Gradient

Lu Xiaobo, Liu Hongbo, Liu Feng, Zhao Zhongmin

(Shijiazhuang School, Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: Based on fusion bonding and atomic interdiffusion between the liquid ceramic and molten Ti-based alloy, the laminated composites of TiB₂-based ceramic and Ti-6Al-4V alloy were achieved by centrifugal reactive casting, and within the interlaminar region the composite microstructures of nano-structured gradient developed with the continuously-graded evolution of TiB₂ and TiB in spatial size. Interlaminar shear strength, flexural strength and fracture toughness reach to 335±35 MPa, 862 ±45 MPa and 45±15 MPa m^{0.5}, respectively.

Key words: ceramic/metal laminated composites; centrifugal reactive casting; nano-structured gradient interface; damage and failure

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