

B₄C 增强 Al/Ti 叠层复合材料的制备和性能

周秉文^{1,2}, 徐昊¹, 衣云鸽¹, 孟令刚¹, 亚斌¹, 张环月¹, 张兴国^{1,2}

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

(2. 大连理工大学 宁波研究院, 浙江 宁波 315016)

摘要: Al/Ti 叠层复合材料具有密度低、比强度高、比刚度和抗冲击性高等优异性能, 但是金属间化合物(Al₃Ti)的脆性限制了其实际应用。通过引入纤维、陶瓷颗粒可以降低 Al₃Ti 的脆性, 提高 Al/Ti 叠层复合材料的强度和韧性。本研究提出了一种碳化硼(B₄C)增强 Al/Ti 叠层复合材料的可行方法, 以真空热压法制备出 0.2 mm 厚 B₄C 薄片增强的 Al/Ti 叠层复合材料, 并对该材料的界面形貌和扩散层成分进行了分析。通过控制 Al 的液相反应时间, 探究了扩散层厚度对材料冲击韧性和抗弯强度的影响。结果表明: 该材料通过 B₄C 薄片增强, 形成了良好的硬度梯度分布, B₄C 薄片不仅可以直接承载吸能, 还诱导裂纹偏转, 使 Al/Ti 叠层复合材料基体的强韧性均获得提升。在 710 °C 保温 60 min 的样品其冲击韧性为 89 J/cm², 抗弯强度为 756 MPa, 相较扩散层 Al₃Ti 厚度与之接近的 Al/Ti 叠层复合材料基体分别提高 51% 和 38%。在 710 °C 保温 30 min 的样品性能最优, 冲击韧性为 109 J/cm², 抗弯强度为 1167 MPa。

关键词: Al/Ti 叠层复合材料; 颗粒增强; 碳化硼; 扩散界面

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)01-0335-06

Al/Ti 叠层复合材料是依靠 Al/Ti 之间的扩散反应, 形成高强度、高硬度金属间化合物(Al₃Ti)和高韧性 Ti 交互层叠的复合材料。该类复合材料的制备工艺简单, 成本较低, 兼具低密度、高强度等优点, 在航空航天、装甲防护等领域有着广阔的应用前景^[1-3]。但是, 由于金属间化合物 Al₃Ti 的室温塑性差、断裂韧度低、裂纹扩展速率大等缺点, 导致 Al/Ti 叠层复合材料的韧性与实际应用还有一定差距^[4]。因此, 改善 Al/Ti 叠层复合材料的韧性, 就成为其能否投入实际应用的关键。

目前, Al/Ti 叠层复合材料的强韧化研究主要集中在引入纤维或陶瓷颗粒来改善其力学性能。其中, 纤维增强主要是依靠纤维的脱粘和拔出消耗能量, 并对裂纹产生阻碍及桥联等来增强 Al/Ti 叠层复合材料^[5]。Wang 等^[6]采用 0.55 mm 厚的 TC4 和 0.6 mm 厚的 Al, 通过箔-纤维法制备了 NiTi 纤维强化的 Ti/Al₃Ti 叠层复合材料, 其平均抗拉强度为 613 MPa, 相较于基体提升 39%。唐迎春等人^[7]采用箔-纤维法结合真空热压法制备了碳纤维增强 Al/Ti 叠层复合材料, 其抗弯强度为 469 MPa。但以上工作仅能在纵向上提高基体材料的强度和弹性模量, 不具备各项同性的特征。此外, 高强度的陶瓷颗粒增强 Al/Ti 叠层复合材料也是研究的重点, 具有工艺简

单、成本低、微观组织结构均匀、对基体的强化有各向同性等优点^[8]。Pang 等人^[9]采用热压后轧制的方法, 将 0.2 mm 厚的 Ti 箔和 SiC_p/Al 复合箔材制备成了具有 100 nm 厚扩散层的 Ti-SiC_p/Al 层状复合材料, 其抗拉强度为 307 MPa, 并表现出 21% 的断后伸长率。王帅^[10]通过粉末冶金技术获得了块状 SiC_p/Al 复合材料, 将其轧制成 1 mm 厚的 SiC_p/Al 复合箔材后, 与 0.5 mm 厚的 TC4 进行真空热压, 制备出 SiC_p 增强 Al/Ti 叠层复合材料, 发现随着 Al-Ti 扩散反应的进行, SiC 颗粒和氧化物杂质被推移到了 Al 层中部, 并在 Al₃Ti 中心聚集, 材料抗压强度由基体的 1290 MPa 提高到了 1505 MPa, 吸收能从 27.6 MJ/m³ 提高到 37.5 MJ/m³, 抗拉强度较基体无明显变化, 但是断裂应变有所降低。

目前, 针对颗粒强化 Al/Ti 叠层复合材料的研究大多选择 SiC 颗粒, 主要是因为其易于同 Al 发生扩散反应, 形成良好的界面结合^[11,12]。近年来, 随着碳化硼(B₄C)颗粒的广泛应用, 其更高的硬度、强度、弹性模量、高温稳定性及更低的密度, 使之成为 Al/Ti 叠层复合材料更优异的增强体^[13,14]。但对 B₄C 颗粒增强 Al/Ti 叠层复合材料的研究相对较少, 本实验研究了一种基于 B₄C 陶瓷颗粒增强 Al/Ti 叠层材料的可行性方法, 详细分析其

收稿日期: 2021-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(51971049); 中央高校基本科研业务费(DUT19GF110)

作者简介: 周秉文, 男, 1981 年生, 博士, 副教授, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84709348, E-mail: zbw@dlut.edu.cn

制备工艺与综合性能的关系, 希望对提升 Al/Ti 叠层复合材料的强韧性, 提供有益借鉴。

1 实验

B₄C 薄片增强 Al/Ti 叠层复合材料通过叠加复合-真空热压的方式制备。预制的 B₄C 薄片通过 B₄C 粉末与石墨粉混合压制而成, 在 TC4 板上形成 0.2 mm 厚的 B₄C 薄片阵列。将该 TC4 板与 Al 板各 4 层交互堆叠, 使用真空热压机热压成型。Al 板和 TC4 板的尺寸分别为 $\Phi 90 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ 和 $\Phi 100 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 使用前均用砂纸打磨表面去除氧化层, 并在乙醇中超声清洗 15 min。实验工艺参数为: 首先加压 2.5 MPa, 当炉温达到 670 °C 时保温 2 h, 随后降压至 0.5 MPa, 经 10 min 升温至 710 °C 并保温不同时间 (30, 45, 60, 90 min), 再降低炉温至 620 °C, 保持压力为 2 MPa, 时间为 30 min, 以压实样品, 减少孔隙和缺陷。

使用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和电子探针 (EPMA) 分析样品界面组织和微观元素成分。室温三点弯曲试验在万能材料试验机上进行, 弯曲试样尺寸为 80 mm \times 15 mm \times 5 mm, 测试跨距为 60 mm, 加载速率为 0.5 mm/min。依据式(1)计算抗弯强度 σ , 依据式(2)计算应变 ε :

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (1)$$

其中, F 为载荷, l 为跨距, b 和 h 分别为样品宽度和厚度。

$$\varepsilon = \frac{6hd}{l^2} \quad (2)$$

其中, h 为样品厚度, d 为压辊位移量, l 为跨距。

B₄C 薄片增强的 Al/Ti 叠层材料的冲击韧性由摆锤式冲击试验机测得, 试样为夏比 V 型冲击试样, 其尺寸为 55 mm \times 10 mm \times 5 mm, 依据式(3)计算样品的冲击韧性 a_{KV} :

$$a_{KV} = \frac{A_{KV}}{F} \quad (3)$$

其中, A_{KV} 为冲击功, F 为样品横截面积。

2 结果与讨论

2.1 显微结构与界面分析

叠层材料的相组成决定了材料的性能, B₄C 具有极高的硬度和强度, 作为增强体可以在 Al/Ti 叠层材料基体内部产生硬度梯度, 提高基体的强度。复合 B₄C 薄片在 Al/Ti 叠层复合材料中引入了多种界面, 为了确定各界面的成分和性质, 对 B₄C 薄片增强的 Al/Ti 叠层复合材料截面进行了 SEM 观察, 如图 1 所示。

图 1a 为 B₄C 薄片增强的 Al/Ti 叠层材料样品截面

SEM 像。从图中可见, B₄C-Al、Al-Ti 界面都存在扩散层, 取 I、II、III 3 个区域分别对 3 种界面进行观察分析。图 1b 为 Al/Ti/B₄C 界面的 SEM 像, 为了确定各界面的元素组成, 对该区域进行 EPMA 元素面扫描, 如图 2 所示。其中 Al/B₄C 界面处存在约 80 μm 厚的扩散层, 由二次电子像判断, 该扩散层由 2 种物质构成, 根据图 2 中 EPMA 元素面扫描结果, 可以确定该扩散层由 Al、B 和少量 C 元素组成, 参考 Pyzik 等^[15]对 B₄C-Al 体系在各个温度段形成相的研究, 结合元素点分析的原子比, 推测该区域为 AlB₂ 和 Al₄BC 的混合物。在 Al/Ti 界面, 2 种元素呈相互扩散趋势, 由 Kattner 等^[16]对 Al-Ti 体系的热力学分析可知, Al₃Ti 的形成自由能低于该体系 Ti₃Al、TiAl 等其他铝化物, 且该区域的元素点分析结果显示 Al、Ti 原子比接近 3:1, 因此推断该区域为 Al₃Ti。在 Al/Ti/B₄C 交界处, Ti 和 B₄C 同时与 Al 反应, 提高了 Al 原子的扩散速率, 2 种反应相互促进, 使得三者交界处 2 种扩散层的厚度较大。图 1c 显示 B₄C 薄片与 TC4 之间存在 2 层扩散层, 是液态 Al 分别与 B₄C 和 Ti 反应而成, 由于可供反应的 Al 较少, 2 种扩散层也较薄。图 1d 为 B₄C 与 TC4 的界面形貌, 可见 B₄C 结构较为致密, B₄C 中黑色区域的 C 元素原子分数为 93%, 是由 B₄C 粉体中混入的石墨粉获得。

2.2 性能研究

在本实验中, Al 在 670~710 °C 的升温过程中, 经过 5~10 min 开始熔化, 在 710 °C 保温阶段, Al 以液相参与反应, 快速发生扩散, 因此改变 710 °C 保温时间可以有效改变扩散层厚度。由于 Al/Ti 叠层复合材料的性能与扩散层 Al₃Ti 的厚度有很大关系, 所以为了探究扩散层厚度对 B₄C 薄片增强的 Al/Ti 叠层复合材料性能的影响, 分别制备了 710 °C 保温 30, 45, 60, 90 min 的 B₄C 薄片增强的 Al/Ti 叠层复合材料样品, 对 Al-Ti 扩散层厚度 h_1 、Al-B₄C 扩散层厚度 h_2 、冲击韧性 a_{KV} 和抗弯强度 σ 进行测试, 测试结果如表 1 所示。

随着液相 Al 反应时间的增加, Al-Ti、Al-B₄C 2 种扩散层的厚度均有提高, Al-B₄C 扩散层的厚度变化相对不明显, 且在 710 °C 保温 60 min 时达到最大值, 约为 101 μm ; Al-Ti 扩散层的厚度则随着反应时间的延长而增大, 但样品的冲击韧性和抗弯强度随之呈下降趋势。730 °C 保温 30 min 的样品性能最优, 冲击韧性为 109 J/cm², 抗弯强度为 1167 MPa。可见, 在 B₄C 薄片增强的 Al/Ti 叠层材料中, 脆性 Al₃Ti 含量的提高同样会导致材料韧性下降。由图 3 可知, 随着在 710 °C 保温时间的增加和扩散层厚度的提高, 样品在三点弯曲测试中的失效应变减小, 抗弯强度降低, 即样品的塑性和韧性下降。710 °C 保温 90 min 制备的样品, 由于内部没有残留

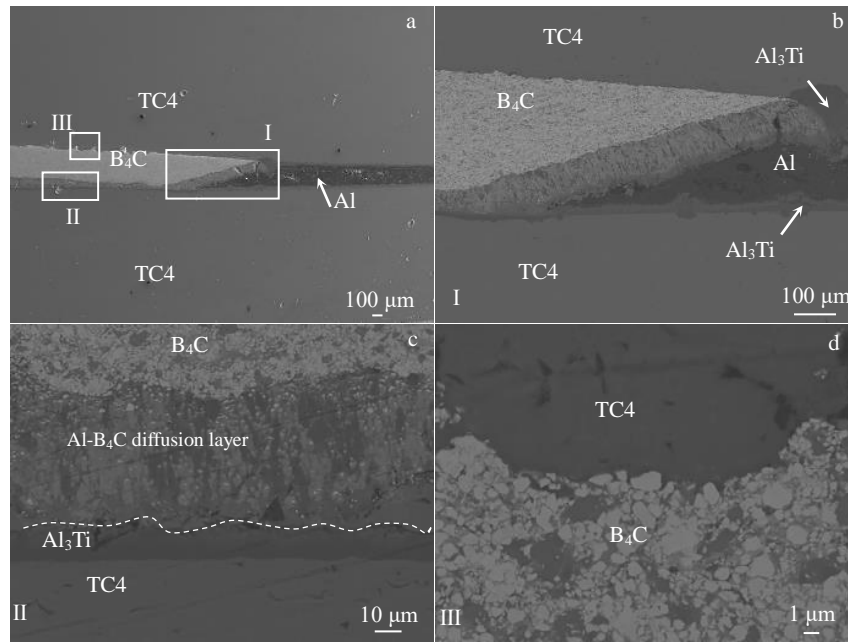


图 1 B₄C 薄片增强 Al/Ti 叠层材料样品截面 SEM 像

Fig.1 SEM images of cross section of B₄C sheets reinforced Al/Ti laminate composite (a) and interfaces of area I (b), II (c), and III (d) marked in Fig.1a (area I-Ti/Al/B₄C interface, area II-B₄C/Al interface, area III-B₄C/Ti interface)

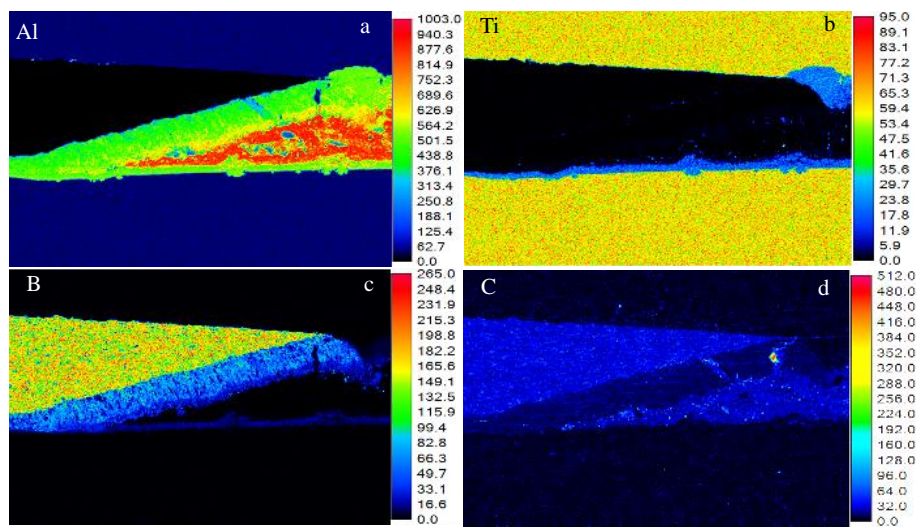


图 2 图 1b 的 Ti/Al/B₄C 界面 EPMA 元素面扫描

Fig.2 EPMA element mapping of Ti/Al/B₄C interface in Fig.1b: (a) Al, (b) Ti, (c) B, and (d) C

表 1 710 °C 保温不同时间制备的 B₄C 薄片增强 Al/Ti 叠层材料性能

Table 1 Properties of B₄C sheets reinforced Al/Ti MIL prepared at 710 °C for different time

Time/min	$h_1/\mu\text{m}$	$h_2/\mu\text{m}$	$a_{kv}/\text{J cm}^{-2}$	σ/MPa
30	20	77	109	1167
45	35	89	84	980
60	54	101	89	756
90	309	91	43	331

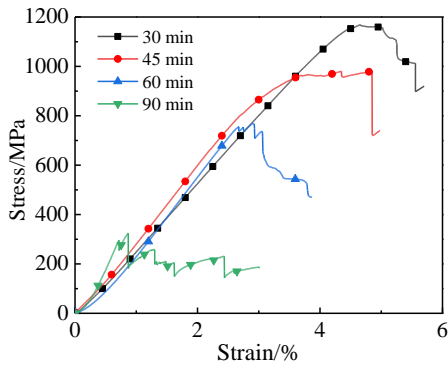


图3 在 710 °C 保温不同时间制备的 B₄C 薄片增强 Al/Ti 叠层材料三点弯曲应力-应变曲线

Fig.3 Three point bending stress-strain curves of B₄C sheets reinforced Al/Ti MIL prepared at 710 °C for different time

的 Al，硬质相的比例大幅提高，所以发生相同应变所需的应力显著提高。但是，由于生成的金属间化合物内部存在很大缺陷，样品抗弯强度明显下降。

当在 710 °C 保温时间达到 90 min 时，如图 4 金相显示，Ti 层间的 Al 已经完全反应成 Al₃Ti。在 Al-Ti 反应体系中，二者互为扩散单元，但 Al 原子向 Ti 的扩散速率更快，表现为 Al₃Ti 界面从两侧的 Ti 层向 Al 层中心推移^[17,18]。伴随这一进程，原材料中的空位缺陷和杂质氧化物在 Al₃Ti 中心线富集，最终形成缺陷。另外由于没有塑性的 Al 残留，导致在炉温 620 °C 加压消除孔隙的过程中，脆性的扩散层还受压产生了纵向裂纹，这些缺陷严重影响了材料的层间结合性能，表现为样品在冲击和弯曲时更容易分层失效。这一现象也与 Price 等^[19]的研究结果“残余铝层能够减少裂纹在中心线处的萌生，

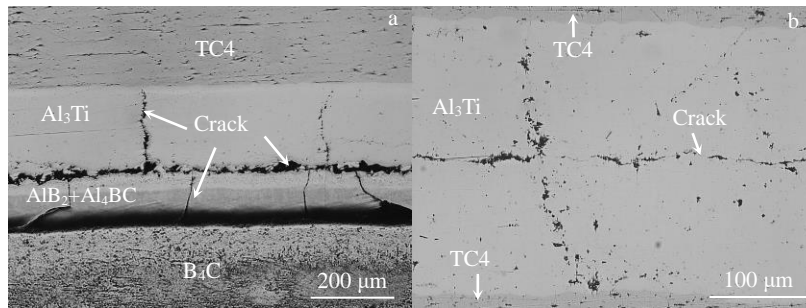


图 4 在 710 °C 保温 90 min 样品的 Ti-B₄C 和 Ti-Ti 层间形貌

Fig.4 Ti-B₄C (a) and Ti-Ti (b) interlaminar morphologies in samples prepared at 710 °C for 90 min

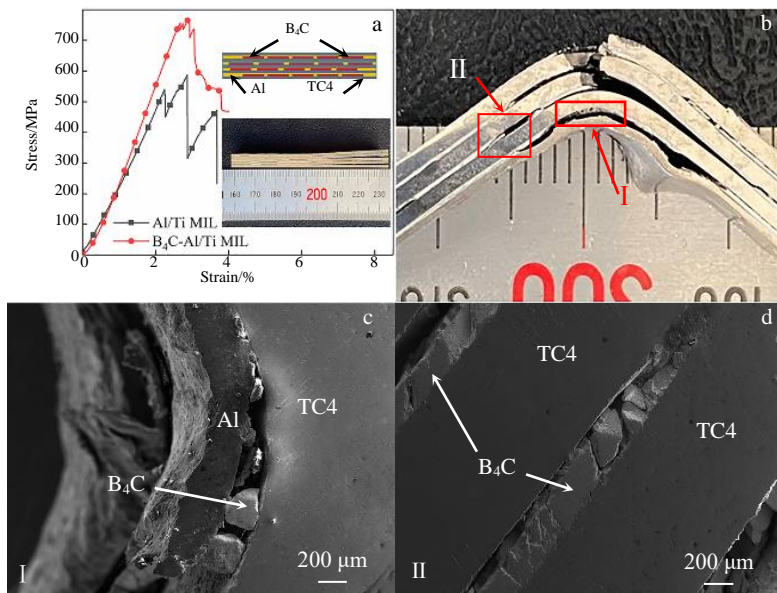


图 5 B₄C 薄片强化 Al/Ti 叠层复合材料与未强化基体的三点弯曲应力-应变曲线以及冲击试样断口形貌

Fig.5 Three point bending stress-strain curves of B₄C sheet reinforced Al/Ti composite and unreinforced substrate (a), impact specimen of B₄C sheet reinforced Al/Ti composite (b), and fracture morphologies of the impact specimen of B₄C sheets reinforced Al/Ti composite of area I (c) and II (d) marked in Fig.5b

残余铝的体积分数能够对强度、韧性和刚度等性能产生很大影响”相符,并且说明在冲击韧性和抗弯强度性能中,残余的铝对样品性能起积极作用。

为了验证 B₄C 薄片对基体的强化效果,取 710 °C 保温 60 min 制备的样品作参考,通过真空热压法制备了扩散层 Al₃Ti 厚度与之接近的 Al/Ti 叠层复合材料基体,对比二者性能。测得基体材料的冲击韧性为 59 J/cm²,抗弯强度为 548 MPa,三点弯曲应力-应变曲线如图 5a 所示。B₄C 薄片增强的 Al/Ti 叠层复合材料室温冲击韧性为 89 J/cm²,相较基体提升了 51%。观察冲击试样断口的 SEM 像(图 5b~5d)可以发现:最外层受到冲击的 B₄C 陶瓷薄片直接承受载荷,局部产生的应力集中使其发生破碎吸能强化,内部 B₄C 陶瓷片与 TC4 和 Al 形成硬度梯度错配,诱导裂纹偏转,且 TC4 和 Al 同时产生塑性变形,最终使整体复合材料获得韧性提升^[20,21]。三点弯曲性能测试中, B₄C 增强的 Al/Ti 叠层材料弯曲失效方式表现为:不同取向的 B₄C 陶瓷片使裂纹偏转并阻碍裂纹扩展,Al 与 B₄C 陶瓷片形成脱粘分层失效。B₄C 陶瓷片增强的 Al/Ti 叠层复合材料与其基体的应力-应变对比曲线如图 5a 所示,其抗弯强度为 756 MPa,相较基体提升 38%。

3 结 论

1) 利用真空热压法可以制备 B₄C 陶瓷薄片增强 Al/Ti 叠层复合材料,该材料中 Ti-Al, Al-B₄C 界面都存在扩散层,扩散层相成分分别为 Al₃Ti 和 AlB₂、Al₄BC。

2) 随着在 710 °C 保温时间延长, Al-B₄C 界面扩散层厚度变化不明显, Ti-Al 界面扩散层厚度明显增加,样品性能下降, 710 °C 保温 30 min 样品具有最优性能,冲击韧性为 109 J/cm²,抗弯强度为 1167 MPa。

3) 在 710 °C 保温 90 min 时,由于 B₄C 薄片增强的 Al/Ti 叠层复合材料中的 Al 完全反应,扩散层存在严重缺陷,导致样品性能显著降低。

4) B₄C 薄片增强的 Al/Ti 叠层复合材料,通过 B₄C 薄片直接承载吸能和形成硬度梯度诱导裂纹偏转的方式强化基体。对比扩散层 Al₃Ti 厚度与之接近的 Al/Ti 叠层复合材料基体,样品的冲击韧性可达 89 J/cm²,抗弯强度可达 756 MPa,相对于基体分别提高了 51% 和 38%。

参考文献 References

[1] Vecchio K S. *JOM*[J], 2005, 57(3): 25

- [2] Rawers J C, Alman D E. *Composites Science and Technology*[J], 1995, 54(4): 379
- [3] Harach D J, Vecchio K S. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32(6): 1493
- [4] Wood M, Ward-Close M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 192-193: 590
- [5] Zhang W, Yang Y Q, Zhao G M et al. *Intermetallics*[J], 2013, 33: 54
- [6] Wang E H, Tian Y, Wang Z Q et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 696: 1059
- [7] Tang Yingchun(唐迎春), Luo Lei(罗 磊), Luo Liangshun(骆良顺) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3693
- [8] Chen Yuyong(陈玉勇), Niu Hongzhi(牛红志), Tian Jing(田 竞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(11): 2060
- [9] Pang J C, Fan G H, Cui X P et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 582: 294
- [10] Wang Shuai(王 帅). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016
- [11] Wu H, Fan G H, Cui X P et al. *Micron*[J], 2014, 56: 49
- [12] Pang Jincheng(逢锦程). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013
- [13] Long Liang(龙 亮), Liu Binggang(刘炳刚), Luo Hao(罗 昊) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2019, 33(1): 184
- [14] Liu Weicon(刘为聪), Lin Xuping(林旭平), Xu Shun(徐 瞬) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 245
- [15] Pyzik Aleksander J, Beaman Donald R. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1995, 78(2): 305
- [16] Kattner U R, Lin J C, Chang Y A. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1992, 23(8): 2081
- [17] Peng L M, Wang J H, Li H et al. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(3): 243
- [18] Jiang S Y, Li S C, Zhang L. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(12): 3545
- [19] Price Richard D, Jiang Fengchun, Kulin Robb M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(7-8): 3134
- [20] Rohatgi A, Harach D J, Vecchio K S et al. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(10): 2933
- [21] Cao Y, Guo C H, Zhu S F et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 637: 23

Preparation and Properties of B₄C Reinforced Al/Ti Laminated Composites

Zhou Bingwen^{1,2}, Xu Hao¹, Yi Yunge¹, Meng Linggang¹, Ya Bin¹, Zhang Huanyue¹, Zhang Xingguo^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Ningbo Research Institute, Dalian University of Technology, Ningbo 315016, China)

Abstract: Al/Ti laminated composite possesses remarkable properties, such as low density, high specific strength, high specific stiffness and high impact resistance. But its application has been limited because of the brittleness of Al₃Ti. Its strength and toughness can be improved by introducing fibers and ceramic particles. In the present study, a feasible method of boron carbide (B₄C) reinforced Al/Ti laminated composite was proposed, and 0.2 mm thick B₄C sheets reinforced Al/Ti laminated composite was prepared by vacuum hot pressing method. And the interface morphology of the material and the composition of the diffusion layer were analyzed. The influence of diffusion layer thickness on the impact toughness and flexural strength of Al/Ti laminated composite was investigated by changing the liquid reaction time of Al. The results show that the material is reinforced by B₄C sheet, forming a good property gradient. B₄C sheets strengthen the substrate of the Al/Ti laminated composite through directly receiving loads and deflecting crack. The impact toughness and bending strength of sample prepared at 710 °C for 60 min are 89 J/cm² and 756 MPa, respectively, which are increased by 51% and 38% compared with the Al/Ti laminated composite substrate whose Al₃Ti diffusion layer thickness is close to itself. The sample prepared at 710 °C for 30 min has the best property, with the impact toughness of 109 J/cm² and the bending strength of 1167 MPa.

Key words: Al/Ti laminated composite; particle reinforcement; B₄C; diffusion interface

Corresponding author: Zhang Xingguo, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84706183, E-mail: zxgwj@dlut.edu.cn