

Preparation of Cu/Ni Toughened B₄C Matrix Composite Materials

Bo Wang, Danyang Shen, Xiang Huang*, Qiang Zhen, Qianjiang Yang

Institute of Materials Sciences and Engineering, Ocean University of China, Qingdao
Email: *materials@mail.ouc.edu.cn

Received: Oct. 14th, 2011; revised: Nov. 19th, 2011; accepted: Nov. 22nd, 2011

Abstract: Boron carbide (B₄C) is an important ceramic material with excellent physical and chemical properties, such as a low density (2.52 g/cm³) and high melting point (2450°C). However, its two major drawbacks are the low fracture toughness and the very high sintering temperature for pure boron carbide ceramics, which restrict its application. To handle with the weakness, B₄C coated by Cu/Ni alloy was prepared by homogeneous precipitation preparation method in this paper. This kind of composite material had both advantages of B₄C and Cu/Ni alloy. Effects of B₄C surface pre-treatment, metal ion concentration in the starting solution, Cu/Ni composite powder in proportion of composite powder on the rate of coverage were investigated. What's more, the effect of sintering temperature on Cu/Ni-B₄C metal ceramic composites was also analyzed.

Keywords: Boron Carbide; Heterogeneous Sepodition; Densification; Sintering Temperature

Cu/Ni 增韧 B₄C 基复合材料制备技术

王 波, 沈丹阳, 黄 翔*, 甄 强, 杨黔江

中国海洋大学材料科学与工程研究院, 青岛
Email: *materials@mail.ouc.edu.cn

收稿日期: 2011 年 10 月 14 日; 修回日期: 2011 年 11 月 19 日; 录用日期: 2011 年 11 月 22 日

摘 要: 碳化硼是一种重要的特种陶瓷材料, 具有低密度(2.52 g/cm³)、高熔点(2450°C)等优异的物理化学性能。但由于其烧结温度过高、难以致密化及韧性低等缺点, 限制了它的应用。针对该问题研究通过非均相沉淀法制备了兼具 B₄C 结构陶瓷超轻高强与 Cu/Ni 合金优良抗生物污损两大优势性能的 Cu/Ni 增韧 B₄C 基陶瓷-金属复合材料。探究了 B₄C 表面预处理、溶液中金属离子浓度、Cu/Ni 在复合粉体中比例因素对复合粉体中 Cu/Ni 对 B₄C 的包覆的影响。此外, 简单地分析了烧结温度对 Cu/Ni-B₄C 金属陶瓷复合材料的致密化程度的影响。

关键词: 碳化硼; 非均相沉淀; 合金包覆; 烧结温度

1. 引言

碳化硼是一种重要的特种陶瓷材料, 具有高硬度、密度小、熔点高, 化学性质稳定等特点, 现已被国内外广泛用作防弹、防辐射、特种耐酸碱侵蚀材料、切割研磨工具以及原子反应堆控制和屏蔽材料等^[1-3]。

*通讯作者。

碳化硼是共价键很强的陶瓷材料, 共价键占 90% 以上, 而且碳化硼的塑性差, 晶界移动阻力很大, 固态时表面张力很小, 从而决定了碳化硼是一种极难烧结的陶瓷材料。常压于 2300°C 烧结通常只能获得低于 80% 的相对密度, 制品力学性能低, 不能满足工程应用的要求^[4]。通常用添加烧结助剂的方法改善碳化硼的烧结行为, 获得更为廉价、实用的碳化硼制品。

Jinkwan Jung^[5]等人研究了碳化硼-铝复合材料,其通过添加助剂等方法研究了不同情况下碳化硼化合物的烧结行为,J.R.丁格尔夫波夫^[6]在其著作中对氧化物基和碳化物基两种高温金属陶瓷的成型制备等做了详细的介绍。

根据金属和合金在海水中的电位序列表,铜基合金属于稳定性材料,这就使得它们具有良好的固有耐腐蚀性能。同时铜含量高于 70%(重量)的合金,对海洋污损生物具有毒性。它们能通过电化学腐蚀保持不间断地向周围海水释放有毒性的铜离子,从而使得铜合金就能够维持抗生物污损性能。

在海洋应用方面,最成功的铜合金是铜镍合金(即白铜类)^[7,8]。这种材料已成为船用热交换器管路的标准材料。在全部商品铜合金中,含镍量为 10%~30%,腐蚀速度范围从 0.5 至 1.5 密耳/年的铜镍合金,具有最好的强度、耐腐蚀性和抗生物污损的综合性能。90~10 铜镍合金(铜 90%、镍 10%)已成功用来建造在热带水域服役的 60~100 英尺级小型船壳体。

Cu/Ni 增韧 B₄C 基陶瓷-金属复合材料的提出,可通过在陶瓷基体中添加金属元素实现液相烧结而圆满解决 B₄C 陶瓷难于烧结这一命题,并且所得陶瓷-金属复合材料可同时兼具 B₄C 结构陶瓷超轻高强与 Cu/Ni 合金优良抗生物污损两大优势性能,可望在海水淡化、跨海大桥、海底隧道、海洋船舶、大洋深潜、深海工作站等领域发挥关键作用。

本文中实验在金属铜、镍质量比为 70:30, Cu/Ni 复合粉体与 B₄C 粉体两者体积比分别为 10:90 和 15:85 的条件下进行研究,对所获得的样品用 XRD 和 TEM 进行物相分析与形貌表征,结果表明, Cu、Ni 纳米粒子能够包覆在 B₄C 粉体表面,并且降低了 B₄C 陶瓷的烧结温度,但陶瓷的致密性以及金属和陶瓷的润湿性还不够理想,为最终制得 Cu/Ni 增韧 B₄C 基陶瓷-金属复合材料作了初步有益的尝试。

2. 试验部分

2.1. 实验所用药品

CuCl₂·2H₂O(分析纯)、NiCl₂·6H₂O(分析纯)、平平加 O、N₂H₄·H₂O(分析纯)、NaOH(分析纯)、B₄C 粉体(牡丹江金刚钻碳化硼有限公司)、C₂H₅OH(分析纯)。

2.2. 样品制备基本流程

2.2.1. B₄C 粉体表面预处理

1) 表面酸处理

将 B₄C 粉体加入 6 M 盐酸溶液中,磁力搅拌 1.5~24 小时,然后减压过滤,水洗 3 遍,乙醇清洗 2 遍,取滤饼于 70℃ 真空干燥 12 小时,备用。

2) 表面敏化处理

称取适量 SnCl₂ 固体加入到 6 M 盐酸溶液中(浓度:10 克/升),磁力搅拌,待 SnCl₂ 溶化后,加入 B₄C 粉体,继续搅拌 30~60 分钟。然后减压过滤,水洗 3 遍,乙醇清洗 2 遍,取滤饼备用。

2.2.2. 配置 CuCl₂、NiCl₂、B₄C 悬浊液

将称量好的 CuCl₂·2H₂O、NiCl₂·6H₂O 放入大烧杯中,加水搅拌溶解完全;加入一定量的表面活性剂(平平加 O),磁力搅拌至完全溶解。然后将步骤 2.2.1 中制备的 B₄C 滤饼加到 CuCl₂·2H₂O、NiCl₂·6H₂O 混合溶液中,继续磁力搅拌 12~24 小时。

2.2.3. 复合粉体的制备

在快速磁力搅拌下,往搅拌好的悬浊液中加入一定量的 N₂H₄·H₂O,将搅拌好的悬浊液放在 70℃ 恒温水浴中恒温 5 分钟,然后用胶头滴管逐滴滴加 4 mol/L 的 NaOH 溶液,反应 30 分钟并不断搅拌。静置一段时间,将样品进行减压过滤,水洗两遍,乙醇洗两遍,然放入真空干燥箱中于 60℃ 干燥 5 个小时,得到 Cu/Ni 包覆的 B₄C 粉体。

2.2.4. 成型和烧结

先向获得的 Cu/Ni 包覆的 B₄C 复合粉体中加入少量 3 wt% 聚乙烯醇溶液,混合均匀;待粉体干燥后,将复合粉体过 40 目筛造粒,使粉体具有一定的流动性;然后在粉末压片机上 8 MPa 模压成型。

为使试样受热均匀,而防止试样变形和开裂,将成型好的试样置于 B₄C 粉体中进行埋烧。在多功能烧结炉中,分别在 1250℃, 1350℃, 1450℃ 和 1500℃ 温度下于高真空中烧结 2 小时。

在上述基本流程基础上,采用控制变量的方法对于过程中表面预处理,溶液中金属离子浓度, Cu/Ni 在复合粉体中比例对包覆效果的影响进行了探究,确定出最佳制备包覆粉体的方法后,进行了压片在不同

温度下烧结来探究此类金属陶瓷的烧结效果。

3. 实验结果与讨论

3.1. 最佳非均相沉淀法制备 Cu/Ni 包覆 B₄C 复合粉体方法的探究

1) 表面预处理对包覆效果的影响

图 1(a)为 B₄C 粉体原料未作任何处理直接加入 Cu、Ni 金属盐溶液中非均相沉淀所得复合粉体的 TEM 照片。其中铜、镍离子的浓度分别为 Cu²⁺: 0.03 mol/L, Ni²⁺: 0.013 mol/L, Cu/Ni 金属粉体为金属/陶瓷复合粉体的 5 vol%。从照片可见, 生成的铜、镍粒子均在 100 nm 以下, 呈絮状和微针状, 但铜、镍粒子并未包覆在 B₄C 粉体上, 因此金属粉体与 B₄C 粉体之间的混合不均匀。同时观察到 Cu/Ni 金属粉体在金属/陶瓷复合粉体中含量偏少, 不足以包覆所有的 B₄C 粉体, 因此在后续实验中, Cu/Ni 金属粉体在金属/陶瓷复合粉体中含量均确定在 15 vol%。图 1(b)为 B₄C 粉体经过 SnCl₂ 敏化处理后立即转入 Cu、Ni 金属盐溶液中非均相沉淀所得复合粉体的 TEM 照片。其中铜、镍离子的浓度与仍然是 Cu²⁺: 0.03 mol/L, Ni²⁺: 0.013 mol/L。由图片可以看到, 生成的 Cu/Ni 金属粉体已经全部密实地包覆于 B₄C 颗粒上。这主要是由于 B₄C 颗粒经过 SnCl₂ 敏化处理后, 在其表面生成了很多的 SnO₂ 纳米粒子, 这些纳米粒子具有很高的比表面能, 是 Cu、Ni 金属粒子非均相沉淀过程中很好的成核位置, 因此形成了 Cu/Ni 金属粉体对 B₄C 颗粒良好的包覆。

2) 溶液中金属离子浓度的影响

图 2(a)、(b)分别为悬浮液中具不同 Cu²⁺、Ni²⁺离子浓度时非均相沉淀所得复合粉体的 TEM 照片(其中, 铜、镍金属粉体在总的复合粉体中的含量都为 15 vol%, B₄C 粉体均未经敏化处理)。图 2(a)所示实验, 其铜、镍离子的浓度分别为 Cu²⁺: 0.03 mol/L, Ni²⁺: 0.013 mol/L, 此时铜、镍金属粉体主要呈絮状和短针状, 团聚于 B₄C 颗粒上; 如图 2(b)所示, 当铜、镍离子的浓度分别升高为 Cu²⁺: 0.09 mol/L, Ni²⁺: 0.039 mol/L 时, 金属粒子的形貌发生了巨大的改变, 呈现团聚状与长针状, 这是由镍的结晶习性所决定的。

图 3(a)、(b)所示为分别对应于图 2(a)、(b)中两不同金属离子浓度时非均相沉淀所得复合粉体的 XRD

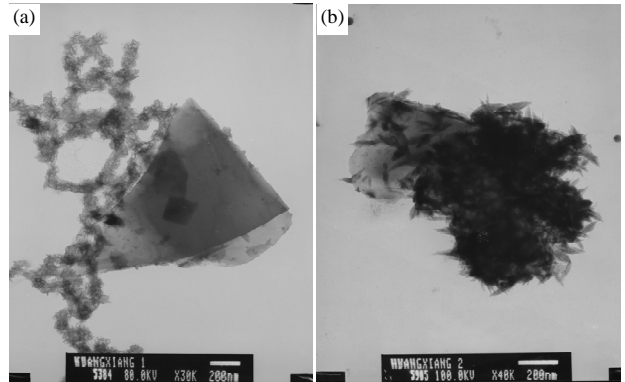


Figure 1. TEM images of coated samples, (a) Sample without pretreatment; (b) Sample treated with SnCl₂
图 1. 表面预处理前后包覆效果图, (a) 未经过预处理; (b) SnCl₂ 预处理之后

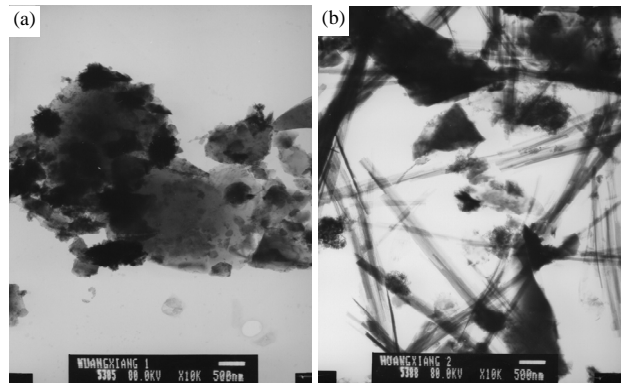


Figure 2. TEM images of powders obtained with different concentrations of Cu²⁺ and Ni²⁺: (a) Cu²⁺: 0.03 M, Ni²⁺: 0.013 M; (b) Cu²⁺: 0.09 M, Ni²⁺: 0.039 M
图 2. 不同 Cu²⁺、Ni²⁺离子浓度时非均相沉淀所得复合粉体的 TEM 照片: (a) Cu²⁺: 0.03 M, Ni²⁺: 0.013 M; (b) Cu²⁺: 0.09 M, Ni²⁺: 0.039 M

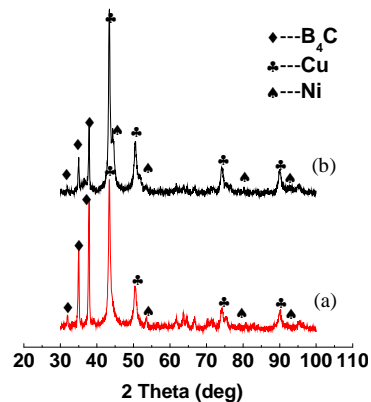


Figure 3. XRD patterns of powders obtained with different concentrations of Cu²⁺ and Ni²⁺: (a) Cu²⁺: 0.03 M, Ni²⁺: 0.013 M; (b) Cu²⁺: 0.09 M, Ni²⁺: 0.039 M
图 3. 不同金属离子浓度时非均相沉淀所得复合粉体的 XRD 图谱 (a) Cu²⁺: 0.03 M, Ni²⁺: 0.013 M; (b) Cu²⁺: 0.09 M, Ni²⁺: 0.039 M

图谱。从图谱可知,当 Cu、Ni 粒子浓度较大时, B₄C 的衍射峰强度明显下降,这是由于此时铜、镍晶体结晶程度更高,其衍射峰强度相对较强的缘故。但另一方面,镍的这种晶体形态不利于对 B₄C 颗粒进行有效包覆,因此在进一步的工作中铜、镍离子的浓度分别确定为 Cu²⁺: 0.03 mol/L, Ni²⁺: 0.013 mol/L。

3) Cu/Ni 在复合粉体中比例的影响

如图 4 所示, Cu/Ni 含量变化对 B₄C 的包覆有着显著影响。当复合粉体中 Cu/Ni 体积比仅为 5 vol% 时,其对 B₄C 的包覆不完全,仍有大部分 B₄C 未被包覆(见图 4(a));由图 4(b)可知,当复合粉体中 Cu/Ni 体积比增加至 15 vol% 时, Cu/Ni 金属颗粒已经对 B₄C 形成了致密完全的包覆。本项研究在 B₄C 粉体中加入 Cu/Ni 作为烧结助剂,以期通过液相烧结最终获得金属-陶瓷复合材料。液相烧结中粘结相的体积含量一般在 13%~35%。因此在进一步实验中将 Cu/Ni 金属粉体的含量确定在 15 vol% 以上。

图 5 为 B₄C 粉体于 6 M 盐酸中磁力搅拌浸泡 6 hr,转入 Cu/Ni 溶液中继续磁力搅拌 20 hr 后非均相沉淀所得复合粉体的 TEM 照片。可以看到, Cu/Ni 金属粉体已经在 B₄C 表面形成了完整的包覆,几乎已经看不见未被包覆的 B₄C 表面。

Cu/Ni 金属粉体对 B₄C 的完整包覆在相应的复合粉体 XRD 图谱中也得到了验证。从图 6 非均相沉淀所得复合粉体 XRD 图谱可知,复合粉体中占大部分体积分数(85 vol%)的 B₄C 其衍射峰强度却远远低于只占体积分数 15 vol% 的 Cu/Ni 金属粉体。这说明, Cu/Ni 金属粉体已经对 B₄C 形成一定厚度的、良好的

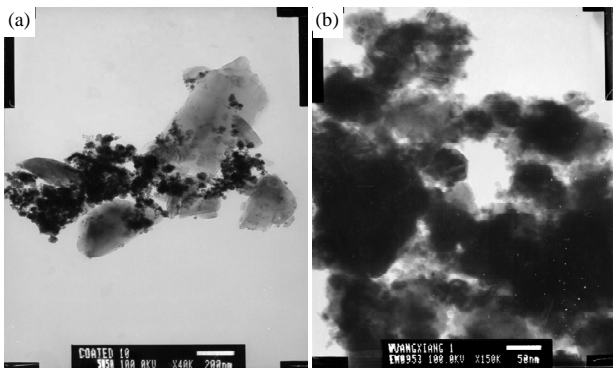


Figure 4. TEM images of samples obtained from different volume ratios of Cu/Ni. (a) Cu/Ni: 5 vol%; (b) Cu/Ni: 15 vol%
图 4. 不同 Cu/Ni 体积含量时所得复合粉体的 TEM 照片。(a) Cu/Ni: 5 vol%; (b) Cu/Ni: 15 vol%

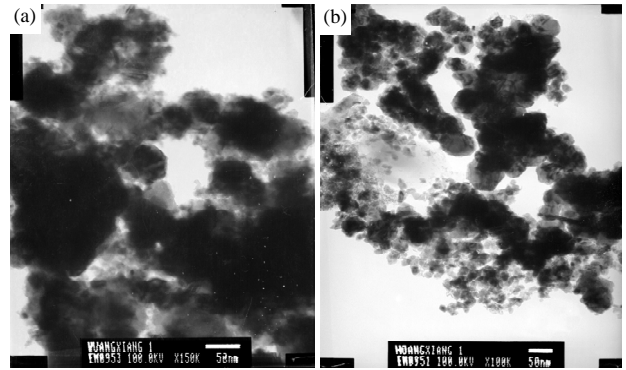


Figure 5. TEM images of samples treated with HCl
图 5. 表面经酸处理 B₄C 非均相沉淀 Cu/Ni 所得复合粉体的 TEM 照片

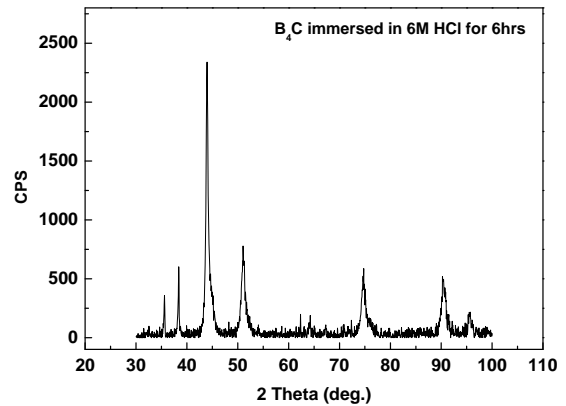


Figure 6. XRD patterns of sample obtained with HCl treatment
图 6. 表面经酸处理 B₄C 非均相沉淀 Cu/Ni 所得复合粉体的 XRD 图谱

包覆。

因此,通过对 B₄C 粉体进行酸处理,随后加入 Cu/Ni 混合溶液中进行非均相沉淀包覆,得到的复合粉体中 Cu/Ni 粉体已经和 B₄C 之间达到了微观尺度上的均匀混合,这为最终制得显微结构均匀的复合材料提供了可靠的保证。

综上,探索得到制备良好包覆的 Cu/Ni-B₄C 粉体最佳实验条件,及对 B₄C 进行 SnCl₂ 预处理后,采用 15% B₄C 体积分数的 Cu/Ni 合金粉体,85%体积分数的 B₄C 粉体配制出铜、镍离子的浓度分别确定为 Cu²⁺: 0.03 mol/L, Ni²⁺: 0.013 mol/L 的溶液进行化学镀。

3.2. 复合粉体金属陶瓷烧结

通过上述实验探索出的最佳包覆途径制备出 Cu/Ni 包覆的 B₄C 复合粉体经 8 MPa 干压成型(素坯形貌如图 7),将成型好的试样在 B₄C 粉体分别于 1250°C、

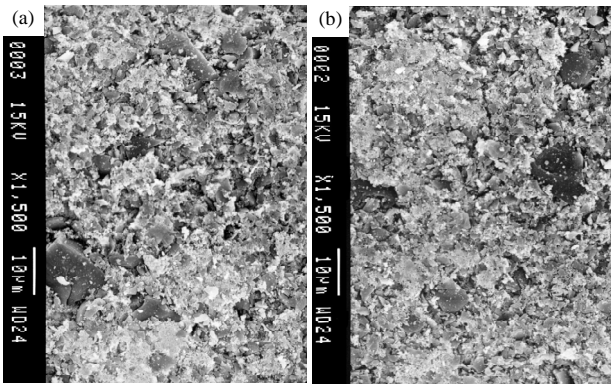


Figure 7. SEM images of green body prepared with 15 vol% Cu/Ni
图 7. 15 vol% Cu/Ni 复合粉体干压成型素坯样品 SEM 照片

1350°C、1450°C、1500°C 温度下真空埋烧 2 小时。图 8(a)~(h)分别为各温度下烧结所得样品的 SEM 照片。

图 8(a)、(b)表明, 1250°C 烧结 2 小时后, 复合材料中 Cu/Ni 金属粉体已经熔化, 素坯中由粉末压成的片层状结构基本消失, B₄C 表面的 Cu/Ni 包覆层逐渐熔化脱落, 转变为熔融而成的团块状。B₄C 颗粒基本上与 Cu/Ni 金属之间没有紧密接触, 只有少数 Cu/Ni 金属团块粘附于 B₄C 颗粒表面, 两者之间可能已经开始化学反应。这从图 9 中也可得到验证。1250°C 烧结 2 小时后, XRD 图谱中除了已有的 Cu/Ni、B₄C 物相外, 还出现了 NiB 相(图 9(b)、(c))。

随着温度进一步升高, Cu/Ni 金属粉体熔融而成的团块状结构更加发育, 团块的棱角减少而成圆弧状(图 8(c)、(d))。Cu/Ni 金属团块与 B₄C 之间化学反应加剧, 在 1450°C 烧结 2 小时后, B₄C 颗粒的棱角已经转变为圆弧形, 这是 Cu/Ni 金属团块与 B₄C 之间化学反应的结果(图 8(e)、(f))。烧结体的 XRD 图谱显示, 除了主要的 Cu/Ni、B₄C 以外, 反应生成了 NiB、Ni₃C、石墨等新的物相。1500°C 烧结 2 小时后, B₄C 颗粒表面的棱角基本消失, 并且可以很容易观察到 Cu/Ni 与 B₄C 之间因化学反应形成的粘连(图 8(g)、(h))。

在所研究的温度范围(1250°C~1500°C)内, Cu/Ni-B₄C 金属陶瓷复合材料未能达到有效的致密化, 仍为疏松多孔结构, 烧结体强度也不高。推测主要原因是由于 Cu/Ni 金属液相不能润湿 B₄C, 因此不能填满烧结体内的孔隙, 无法完成致密化。随着温度升高, Cu/Ni 与 B₄C 之间反应加剧, 可以提高 Cu/Ni 金属液相相对 B₄C 固相的润湿性。因此在更高温度范围内有望实现 Cu/Ni-B₄C 金属陶瓷复合材料的致密化, 得到更

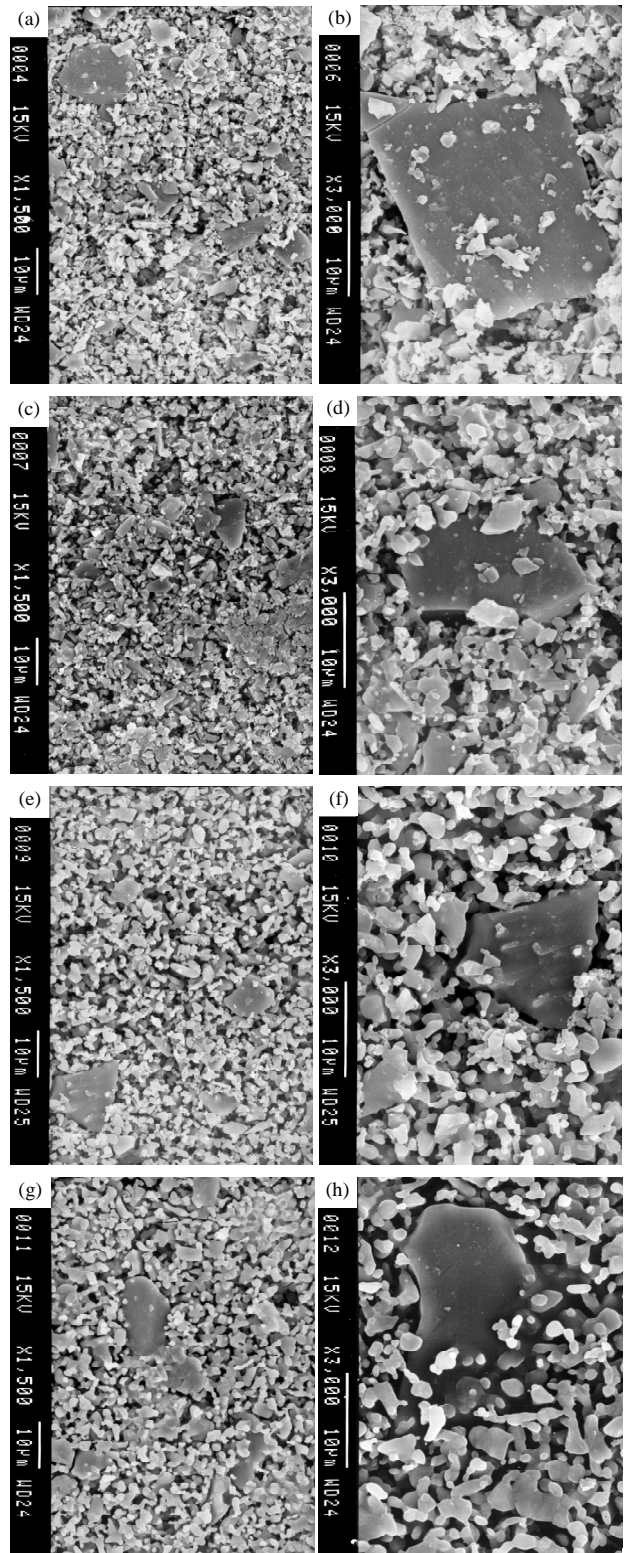


Figure 8. SEM images of Cu/Ni-B₄C sintering for 2 hours at different temperature. (a), (b): 1250°C; (c), (d): 1350°C; (e), (f): 1450°C; (g), (h): 1500°C

图 8. 不同烧结温度下烧结 2 小时所得 Cu/Ni-B₄C 金属陶瓷复合材料的 SEM 照片。(a), (b): 1250°C; (c), (d): 1350°C; (e), (f): 1450°C; (g), (h): 1500°C

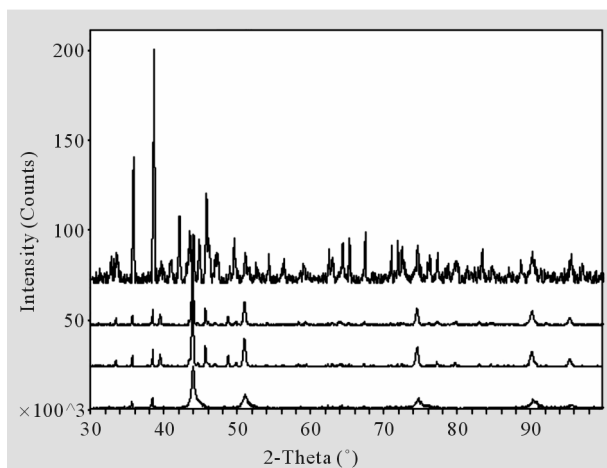


Figure 9. XRD patterns of Cu/Ni-B₄C sintering for 2 hours at different temperature. (a) Green body; (b) 1250°C; (c) 1350°C; (d) 1450°C

图9. 素坯及不同烧结温度下烧结2小时所得Cu/Ni-B₄C金属陶瓷复合材料的XRD图谱。(a)素坯; (b)1250°C; (c)1350°C; (d)1450°C

高性能的Cu/Ni-B₄C金属陶瓷复合材料。

4. 结论

本文通过非均相沉淀法制备Cu/Ni包覆B₄C复合粉体,基本上使Cu/Ni金属颗粒能均匀地包覆在B₄C表面,形成微观尺度上金属-陶瓷混合均匀的复合粉体,进而得到比较致密的Cu/Ni-B₄C金属陶瓷;并借助X射线衍射与透射电子显微镜对复合粉体和金属陶瓷进行分析。讨论了溶液中金属离子浓度、Cu/Ni在复合粉体中比例、B₄C表面预处理、烧结温度以及成分等因素的影响,得出了表面预处理后铜、镍离子

的浓度分别确定为Cu²⁺:0.03 mol/L, Ni²⁺:0.013 mol/L下采用15 vol% Cu/Ni包覆B₄C复合粉体从而得到微观尺度上金属-陶瓷混合均匀的复合粉体,经烧结得到的金属陶瓷基本达到了预期效果,但Cu/Ni和B₄C的润湿性以及Cu/Ni-B₄C金属陶瓷复合材料的致密性还不够理想。故找到一个更加经济合理的方案,提高金属-陶瓷的致密性,是下一步研究的重点。

5. 致谢

感谢2011年度中国海洋大学本科生研究发展计划(OUC-SRDP)项目“超轻高强B₄C-Al金属陶瓷制备技术研究(项目编号:1111011703)”资助。

参考文献 (References)

- [1] F. A. Thevenot. Review on boron carbide. Key Engineering Materials, 1991, 56/57: 59-88.
- [2] K. A. Schwetz, A. Ipp. Boron nitride and metal borides. Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1985, A4: 295.
- [3] 唐国华, 张兴华, 陈昌麟. 碳化硼超硬材料综述[J]. 材料导报, 1994, 12(4): 15-17.
- [4] 丁硕, 温广武, 雷廷权. 碳化硼材料研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(1): 101-105.
- [5] J. Jung, S. Kang. Advances in manufacturing boron carbide-aluminum composites. Journal of American Ceramic Society, 2004, 87(1): 47-54.
- [6] J. R. 丁格尔波夫, W. B. 克兰道尔. 金属陶瓷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1964: 8-50.
- [7] 张敏丽. 船舶海水管系的腐蚀及防护[J]. 涂装与电镀, 2010, 1: 6-19.
- [8] 李文志, 耿俊豹. 基于LCC技术的船舶海水管系选材决策研究[J]. 船海工程, 2010, 5(39): 75-78.