DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.2225

原位反应制备碳化物陶瓷增强材料的研究进展

陈　乐[1,2],李继林[2,3],李婉莹[4],王孟君[1],李洪伟[5],周　涛[5]

(1. 中南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 510641; 2. 广东省科学院 新材料研究所,广东 广州 510650; 3. 西安理工大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710048; 4. 广州铱尹新材料科技有限公司,广东 广州 510650; 5.韶关东阳光科技研发有限公司,广东 韶关 512000)

摘　要:随着科学技术的进步和工况环境的要求更加苛刻,传统材料的性能已无法满足其使用要求。陶瓷增强相+金属基复合成为未来材料制备技术的重要发展方向,原位反应生成碳化物陶瓷增强相制备的表层增强金属基复合材料是其主要研究方向之一。原位反应是通过控制温度与反应时间,使不同元素或化合物之间发生反应,通过在高韧性金属基表层生成一种或者多种拥有高强度、高硬度及高熔点等特点的增强相颗粒,进而提高材料的性能。本文通过文献调研该技术发展现状、碳化物陶瓷增强相制备工艺及演变机理等,提出了该技术所存在的问题并展望未来发展趋势,为科研工作者提供借鉴。

关键词:原位反应;陶瓷增强;复合材料;技术现状

中图分类号: TB33　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)12-1032-10

Research Progress of Carbide Ceramic Reinforced Materials Prepared by In-situ Reaction

CHEN Le[1,2], LI Jilin[2,3], LI Wanying[4], WANG Mengjun[1], LI Hongwei[5], ZHOU Tao[5]

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 510641, China; 2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 4. Guangzhou Yiyin New Materials Technology Co., Ltd., Guangzhou 510650, China; 5. Shaoguan East Sunshine Technology R & D Co., Ltd., Shaoguan 512000, China)

Abstract: With the advancement of technology and the harsh requirements of the working environment, the performance of traditional materials has been unable to satisfy the requirements. Ceramic-reinforced phase + metal matrix composites have become an important future development direction of material preparation technology. In-situ reactions to generate carbide ceramic-reinforced phases to prepare surface-reinforced metal matrix composites are one of the main research directions. An in-situ reaction is a reaction between different elements or compounds by controlling the temperature and reaction time. By forming one or more reinforcing phase particles with high strength, high hardness and high melting point in the surface layer of a high toughness metal matrix, the properties of materials are improved. In this paper, the technical development status, preparation process and evolution mechanism of the carbide ceramic reinforced phase are studied through literature research. The existing problems of the technology are proposed, and its future development trend is revealed, which provides a reference for scientific researchers.

Key words: in-situ reaction; ceramic reinforcement; composite material; technical status

材料作为人类生存发展必不可少的物质基础,对社会乃至世界发展具有重要意义。不同性能的材料能够满足不同工况条件设备及工具的性能需求。材料性能取决于其化学成分,原子排列顺序及组织结构等多种因素[1]。随着材料使用工况环境越来越苛刻,碳化物陶瓷颗粒增强金属基复合材料兼具高强度高韧性,通过在韧性基体中将高硬度的金属碳化物陶瓷相复合或原位生成,进而制备得到兼具强韧性能的复合材料,成为国内外研究热点之一[2-4],并被广泛地应用于汽车、航天、航空、电子通讯等多种行业,拥有广阔的发展前景[5-7]。其中碳化物颗粒主要

收稿日期: 2022-07-21

基金项目: 韶关东阳光科技研发有限公司粤东西北新型研发机构建设(2019B090905009);广东省铝板带箔加工企业研究院(2014B090903012);电池用镁合金负极材料开发及电化学性能研究(2020GDASYL-20200103137)

作者简介: 陈　乐(1998—),硕士研究生.研究方向:复合材料制备,原位反应制备表层增强材料.电话:18979507848,Email:1395924783@qq.com

通讯作者: 李继林(1973—),博士,教授.研究方向:铝镁轻金属加工及压延变形,先进金属复合材料制备、性能研究及界面分析,铝合金专用自润滑模具材料等.电话:02087716056,Email: Li197307@163.com

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

是以过渡金属 V、Nb、Ta、Ti、Cr、Mo、W 等与 C 原子进行结合得到的过渡金属碳化物,如图 1 所示,过渡金属碳化物颗粒因其内部同时存在金属键、离子键和共价键等多种化学键而拥有高强度、高硬度及高熔点等优点[8-9]。但如何将金属碳化物颗粒与金属基体复合制备,成为了国内外研究的重点之一。其中通过第二相增强制备复合材料有以下方法,如粉末冶金、铸渗成型、原位反应等。因原位反应复合工艺具有工艺可控、制备简单等优点,该工艺通过控制物理和化学反应得到增强相,调整工艺手段来改善增强相在基体内的分布、大小和数量等因素,得到性能优异的材料,存在问题是制备厚度受限。原位反应复合工艺在材料的界面处发生反应,能使增强相与基体的结合更加紧密[10-11]。本文通过文献调研该技术发展现状、存在的关键问题等,对该技术与材料面临问题进行了概述并展望了未来发展趋势。

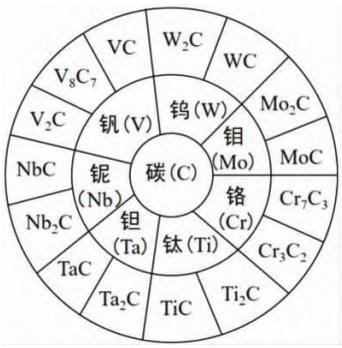


图 1　过渡金属碳化物[1]

Fig.1　Transition metal carbides[1]

1　原位反应工艺

原位反应技术是一种工艺较成熟的制备复合材料的方法,其原理是通过控制温度,使不同元素或化合物之间发生反应,在基体内生成一种或者多种拥有高强度、高刚度及高熔点等特点的增强相颗粒,进而提高材料的性能。

原位反应根据反应中反应物状态差异又分为液–液反应、固–液反应、气–固反应和固相反应[11]。原位反应在经多年发展后,其工艺较为成熟,已被广泛应用于多种材料的制造过程。目前原位反应合成常用制备方法有:放热弥散法、气液反应合成法、自蔓延燃烧反应法、直接氧化法、无压力浸润法、反应喷射沉积法、接触反应法、机械合金化法、原位共晶生长法、热压烧结法[12]。其中自蔓延燃烧反应法、机械合金化法及热压烧结法为近年来原位反应制备金属基陶瓷增强复合材料主要工艺。

(1)自蔓延燃烧反应法　通过外部提供热量,诱发局部产生高温化学反应后,形成燃烧波并向内推进,逐渐使反应完成[13-15]。该方法只需要激发热源后,整个过程开始自发进行,逐渐蔓延至整个反应部位,直到反应结束为止,固相反应自蔓延合成过程如图 2 所示[16]。

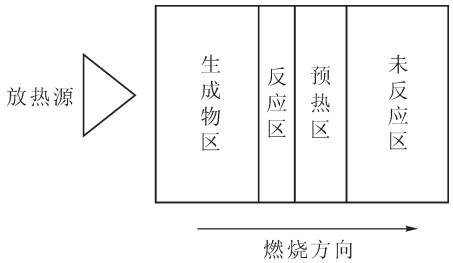
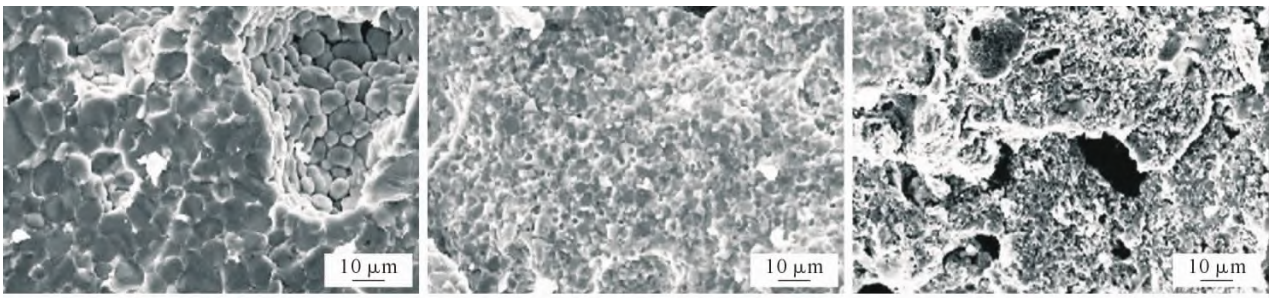


图 2　固相反应自蔓延合成过程[16]

Fig.2　Self-propagating synthesis of solid-state reaction[16]

邹卓玲[17]基于 Al/Ni 自蔓延反应热源,掺杂了非反应型的 ZnO 纳米颗粒、反应型的纳米 Ni 粉以及复合型的镀 Ni-CNTs 增强相,研究发现复合焊料的快速凝固组织更细小。Lv 等[18]通过自蔓延高温合成技术成功原位制备了 TiC/Fe 复合材料,研究改变 Fe 的含量对复合材料微观组织的影响,实验表明 Fe 含量为 30%时,存在少量 Fe_2Ti,球状 TiC 均匀分布于 Fe 基体上,粒径为 2~3 μm。对比不同 Fe 含量发现随着 Fe 含量增加,燃烧温度降低,TiC 颗粒生长也随之降低,从而影响材料的性能,如图 3 所示。

(2)机械合金化法　本质上是通过一系列物理化学变化完成固态合金化,主要通过研磨机,使金属元素和非金属元素粉末不断变形,甚至破碎,以达到原



(a) 10%(质量分数)Fe　(b) 30%(质量分数)Fe　(c) 50%(质量分数)Fe

图 3　不同铁含量的自蔓延高温合成产物的放大形貌[18]

Fig.3　Amplified morphologies of self-propagating high-temperature synthesis products with different iron contents[18]

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

子粒度上的合金化[19]。通过该方法能使强化相颗粒更细小弥散,进而有效提高材料的性能。

董金剑等[20]采用机械合金化法制备了 $Nb_{60}Ni_{40}$ 及 $Nb_{60}Fe_{40}$ 非晶合金,再通过球磨法向 MgH_2 中分别掺杂 10%(质量分数)上述非晶,非晶在整个体系中起到了良好的晶粒细化作用。董远达等[21]以纯 Ta 和 C 粉作为原料,通过机械合金化法制备纳米结构 TaC,尺寸约为 10 nm,该工艺在充分球磨后引入纳米界面和大量缺陷促进 Ta 与 C 合成,分析得出 Ta 与 C 的化合过程不是形成固溶体,而是在互扩散的影响下进行化合反应生成化合物,但是此技术制备仅得到混合粉体,生成 TaC 陶瓷颗粒仍需烧结,工艺较为复杂。

(3)热压烧结法　将需要进行烧结的粉末坯体在加热的同时施加压力,使粉体颗粒在低于常压烧结的温度下变致密[22]。一些高纯致密的陶瓷增强碳化物由于其共价键结合能高及自扩散系数低,导致制备困难,通常采用超高温热压烧结进行处理以提高材料的致密度[23-24]。

吕绪明等[25]采用热压烧结法制备 TaC 陶瓷材料,研究发现随着烧结温度升高,材料的致密度和晶粒尺寸均增加(表 1),当烧结温度 2 100 ℃、压力 30 MPa 与保温 60 min 时,力学性能最优,致密度高达 98.29%。张波等[26]以 Nb、Al 及石墨作为原料,在 1 700 ℃下进行热压烧结,制备出致密的 NbC增强 Nb_4AlC_3 复合材料。该研究表明 NbC 的引入显著提高了复合材料的强韧化效果,并随着 NbC 的含量增加,材料的抗拉强度和断裂韧性先增加后减少,体积分数 8% 时达到最大值,如图 4 所示。

目前,原位反应工艺虽种类较多,其中包含物理气相沉积法(physical vapor deposition, PVD)、化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)和放电等离子烧结技术(spark plasma sintering, SPS)等,其工艺和原理差异较大,一些工艺存在着反应速度和反应生成物难以控制的缺点,无法投入大规模工业化生产中,仍需要对其热力学、动力学以及颗粒形成机理进一步深入研究。原位反应的气–固、固–固反应制备的表面硬质层或涂层材料的力学性能优于外加法制备的涂层材料,并且成本低,工艺步骤简单,若能深入研究,原位反应工艺必将成为潜力巨大并能适用大规模生产的制备工艺。

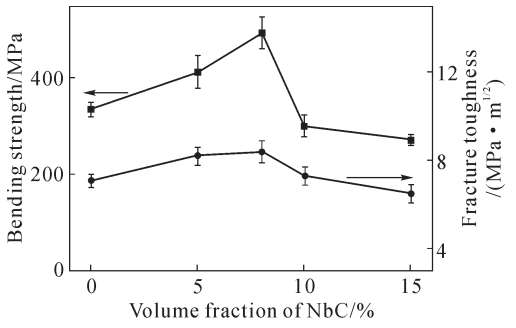


图 4 不同 NbC 含量材料的抗弯强度和断裂韧性[26]

Fig.4 Bending strength and fracture toughness of materials with different NbC contents[26]

2 原位反应相关理论及强化机理

原位反应虽然优势明显,但仍需对原位反应的理论及强化机制进行深入的了解和研究。了解原位反应是如何起到强化作用,从而改进工艺是国内外众多学者及研究人员重要研究方向。

2.1 原位反应相关理论

原位反应中元素通过扩散相遇,随后发生反应,生成所需相。扩散作为基础,为反应传输物质提供原料,反应则是手段,二者缺一不可。其中扩散作为物质世界中存在的极为普遍的现象,同时也是材料科学中需要关注和利用的关键理论。扩散是指由于分子或原子的热振动,而导致分子或原子发生运动,偏离原来存在的位置,导致了分子或原子的迁移。最新的扩散理论都是以菲克第一定律、菲克第二定律及 Kirkendall 效应等为基础。曹保胜等[27]研究讨论了纳米尺度下体系自由能改变对扩散模型的影响,发现体系尺度越小,扩散模型由 Fick 扩散定律转变为 Cahn-Hilliard 扩散方程和非均匀体系非线性动力学扩散模型,而体系自由能的变化是导致扩散模型改变的根本原因,体系尺度越小,体系非均匀性对自由能的贡献越大,导致需采用更合适的扩散模型进行扩散描述,而纳米尺度下的扩散需考虑非均匀体系自由能的影响。扩散控制的原位反应,多为低温、固态、扩散速率较小的情况,如固相烧结过程获得致密、细小的陶瓷晶粒,金属基体表面通过扩散控制的

表 1 不同烧结温度下 TaC 陶瓷材料的密度及力学性能[25]

Tab.1 Density and mechanical properties of TaC ceramic materials at different sintering temperatures[25]

烧结温度/℃	相对密度/%	维氏硬度/GPa	抗弯强度/MPa	弹性模量/GPa	断裂韧性/(MPa·m$^{1/2}$)
1 800	87.66	9.84±0.64	277.57±26.20	338.57±5.76	3.75±0.48
1 900	85.51	9.79±0.60	302.82±35.33	344.54±13.67	3.78±0.11
2 000	95.83	14.10±0.56	348.05±27.46	440.10±19.93	4.66±0.24
2 100	98.29	14.35±0.52	367.87±22.71	476.16±15.29	4.45±0.19

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

反应渗硼、渗氮或渗碳能够制备硬质涂层。

原位反应中存在部分为液态的金属基体，使反应生成的硬质陶瓷颗粒能均匀弥散的分布，并且反应所生成的新相也会经历形核、粗化和组织演变等多个过程，故形核理论也是原位反应的关键理论之一。经典形核理论将形核形成分成两种形式:均匀形核和非均匀形核，并认为形成颗粒的原子数量和类型对于形核的难度起到了关键作用，能量起伏和成分过冷对形核过程十分重要，并且认为形核只存在一个能量壁垒,当尺寸达到临界半径后,晶核能量较低,相对稳定[28]。而经典形核理论存在一些不可忽视的不足,由于液体原子活动有限,不适用于液–固体系反应,无法真实反应实际形核,忽略了团簇等[28]。张柯等[29]立足于对形核理论的理解,从热力学和动力学两个方面对相变中的形核理论进行了阐述。在热力学方面，张柯等提出近年来对经典理论进行的界面能修正往往只是针对其所得出的结果，而非对整个形核理论的建立及求解过程进行修正。在动力学方面,动力学基本式的建立仅考虑单分子(原子)的吸附/脱附,在动力学基本式求解时也未能有效反应。针对上述问题,张柯等提出在热力学方面将现有界面能修正理论运用于形核热力学公式的推导过程,得出曲率修正的形核功表达式;在动力学方面直接通过求解 Fokker-Planck 形式的动力学基本方程得到。

原位反应相关理论作为原位反应的基础，唯有对理论有一定程度上地了解才能有效地对生产实践提供帮助。扩散理论作为原位反应最为基础也是最为关键的理论,当体系中存在多种元素时,其各种元素共同作用不能单纯地使用菲克定律，需要考虑各元素互扩散的影响,构建符合具体实验的计算公式,并进行一定程度上的实验模拟。形核理论主要作用于存在液相的原位反应，其中大部分形核理论只对液–液反应进行分析,而原位反应多处于固–液反应状态下并存在化学反应，导致该理论不能较好地反映出固–液反应状态下的形核过程。

2.2　原位反应理论相关模型及强化机制

颗粒增强金属基复合材料的增强机理是国内外学者较早开展的研究内容之一，原位反应制备颗粒增强金属基复合材料的增强机理包括：①第二相增强颗粒所承受的载荷大于基体，从而提高复合材料强度;②随着第二相增强颗粒加入,改变基体组织状态和微观形貌,位错密度增加,从而提高复合材料强度;③加工及应变梯度效应产生的强化效果。具体的相关理论模型及强化机理如下。

2.2.1　混合定律增强模型

混合定律增强模型提出较早，其假设复合材料中的第二相增强相与金属基体相结合的界面是完善的、不存在缺陷的,用公式(1)来计算。

$$y_n=v_1x_1^n+v_2x_2^n+\cdots\cdots v_mx_m^n \tag{1}$$

式中,y 为颗粒增强金属基复合材料的物理性质值;x 为各单一组分的物理性质值;v_m 为第 m 组分材料的体积比;n 为增强形式相关参数,基体和颗粒为并联模型取 1,基体和颗粒为串联模型取 -1。

该模型解释了最原始及最基础的第二相强化机制,简单直白地展示了复合材料中的增强原理[7]。

2.2.2　剪切滞后模型

剪切滞后模型[30-31]认为增强相颗粒与基体的界面在复合材料中起到重要作用，该模型认为复合材料通过界面剪切作用传递载荷使增强体承受的应力大于基体,提高材料强度,可用公式(2)来计算:

$$\sigma_c=\sigma_p(1-\alpha)\rho+\sigma_m(1-\alpha) \tag{2}$$

式中,σ_c 为复合材料的强度;σ_p 为增强体的强度;σ_m 为基体的强度;ρ 为复合材料的密度;α 为与增强体相关系数。

2.2.3　位错密度增强模型

位错密度增强模型最早是由 Arsenault等[32]所提出，该模型认为增强相是通过增加基体内部的位错密度,使位错难以运动,起到强化作用。

在此基础上,Ramarkrishnan 等[33]结合剪切滞后模型提出了近似复合球模型，该模型认为在复合材料受到外力的情况下，由于增强相颗粒的弹性模量大于基体相的弹性模量,增强相区域发生弹性变形,而靠近增强相的基体相区域发生塑性变形，远离增强相的基体区域仍发生弹性变形,此关系可用式(3)表示[4]:

$$\sigma_0^c=\sigma_0^m(1+f_d)(1+f_l) \tag{3}$$

式中,σ_0^c 为复合材料强度;σ_0^m 为基本强度;f_d 为位错增强因子;f_l 为粒子承载增强因子。

2.2.4　应变梯度效应

应变梯度效应认为基体材料中存在应变梯度,使材料得到强化。Chen 等[34]进行有限元模拟计算,得出复合材料的强度与颗粒尺寸、颗粒杨氏模量、颗粒纵横比和颗粒体积分数以及基体材料的应变硬化指数有关。研究还指出第二相增强颗粒的特征尺寸与基体特征尺寸差异对复合材料的强化效果影响较大。

2.2.5　奥罗万位错强化机制

奥罗万位错强化机制是指在复合材料中，位错在运动过程中遇到第二相增强颗粒后绕过该颗粒,

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在颗粒周围形成位错环(图 5),从而提高材料的强度。奥罗万位错强化机制产生的屈服应力增加可用公式(4)表示[7]:

$$\Delta\sigma=\frac{0.81MGb\ln(d_p/b)}{2\pi(1-\nu)^{1/2}(\lambda-d_p)} \tag{4}$$

式中,M 为泰勒因子;G 为剪切模量;d_p 为颗粒半径;b 为柏氏矢量;ν 为泊松比;λ 为颗粒堆积率。

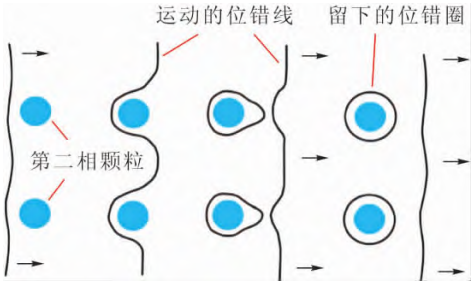


图 5 奥罗万位错强化机制示意图[7]
Fig.5 Schematic diagram of the Orowan mechanism[7]

2.2.6 细晶强化

细晶强化是指通过细化晶粒的方法来提高材料的强度。通常情况下材料都是由众多晶粒组成,晶粒的尺寸大小通过用单位体积内晶粒数目来表示。实验表明,在常温下金属晶粒越细小,其强度、塑性、硬度及韧性都会得到提高。主要是由于多晶体金属的晶粒边界通常是大角度晶界,相邻的不同取向的晶粒受力产生塑性变形时,部分施密特因子大的晶粒内位错源先开动,并沿一定晶面产生滑移和增殖,滑移至晶界前的位错被晶界阻挡,这样一个晶粒的塑性变形就无法直接传播到相邻的晶粒中去,且造成塑变晶粒内位错塞积。在外力作用下,晶界上的位错塞积产生一个应力场,作为激活相邻晶粒内位错源开动的驱动力[35]。这样将受到外力而产生的塑性变形分散到多个晶粒内,使塑性变形更均匀,并且晶粒越多,晶界面积越大,裂纹越不易发生扩展。细化晶粒对屈服应力的影响可通过式(5)粗略表示。

$$\Delta\sigma=K/d^{1/2} \tag{5}$$

式中,K 为常数;d 为晶粒尺寸。

2.2.7 载荷传递强化

载荷传递强化是指通过外加载荷在基体间传递,遇到可以有效承担载荷的增强相颗粒,从而提高复合材料的强度。增强的屈服应力可通过式(6)表示[7]:

$$\Delta\sigma=\sigma_m\left(\frac{1}{2}f_v\right) \tag{6}$$

式中,σ_m 为基体屈服应力;f_v 为增强颗粒体积分数。

2.2.8 界面热失衡位错强化机制

界面热失衡位错强化机制是指由于基体与增强颗粒的热膨胀系数不同,导致材料内部产生大量位错,从而提高材料强度。理想状态下,增强的屈服应力可用式(7)表示[36]:

$$\Delta\sigma=\alpha Gb\left(\frac{12\Delta T\Delta Cf_v}{bd_p}\right) \tag{7}$$

式中,α 为常数;G 为剪切模量;b 为柏氏矢量;ΔT 为温度变化;ΔC 为基体与颗粒热膨胀系数差;f_v 为增强颗粒体积分数;d_p 为颗粒半径。

构建模型并了解陶瓷相强化机制,能够有效地对今后的实验方向提供指导作用。上述的强化机理都能说明强化相是否能起到强化作用与第二相的分布、大小及数量有关,而原位反应是通过扩散,在基体内部反应产生强化相,如何控制扩散后反应生成的强化相分布、生成强化相的晶粒大小都成为今后研究需要考虑的重要方向之一。

3 陶瓷增强复合材料研究进展

陶瓷增强相作为复合材料提高其性能的关键组分,在复合材料中能起到改善其力学性能的作用,碳化物增强相因其具有高强度、高弹性模量、高硬度等优点,被广泛地应用于铁基复合材料中。而 VB 族元素均为强碳化物元素,有利于金属单质与碳发生原位反应。钽铌碳化物陶瓷增强体物理性能可见表 2。

3.1 陶瓷增强相的性能

Ta 的碳化物作为典型的强碳化物,用作陶瓷增强相具有巨大的潜力。Ta 通过与 C 化合反应生成多类合成物,如 TaC_x、Ta_2C_y 和 Ta_4C_{3-x} 等[37],其中 TaC的熔点高达 3 880~4 000 ℃,硬度达到 15~19 GPa[38-39],并拥有高强度与抗压、耐磨、耐腐蚀等一系列优势。Ali 等[40-41]采用热丝化学气相沉积法在腐蚀硅表面沉积

表 2 钽铌碳化物陶瓷增强体物理性能
Tab.2 Physical properties of the main carbide ceramic reinforcements

碳化物种类	晶体类型	显微硬度/GPa	熔点/℃	热膨胀系数/(×10⁻⁶/℃)	热传导系数/(W·m⁻¹·K⁻¹)	密度/(g·cm⁻³)	润湿角/(°)
碳化铌	fcc(NbC)	19.6	3 600	6.60	14.2	7.79	25
	hcp(Nb_2C)	-	3 080	-	-	7.85	-
碳化钽	hcp(TaC)	16.7	3 950	6.30	22.1	14.50	-
	hcp(Ta_2C)	-	3 330	-	-	14.80	-

注:fcc 为面心立方晶体结构,hcp 为密排六方晶体结构;——未查明;润湿角为碳化物与铁基体的润湿角。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

碳化钽–石墨复合薄膜，碳化钽从加热的钽丝提供钽，而碳是从甲烷与氢气稀释所得。研究发现工艺参数对涂层的表面形貌和硬度有很大影响，在中等压力下获得的晶粒分布比在较低或较高压力下更均匀。在 60 torr 下平均晶粒尺寸为 30 nm，在低压下为 15 nm，在高压下纳米尺度的晶粒聚集形成菜花结构并二次成核。在 100 torr 和较高甲烷浓度下生长的薄膜显示出较高的孔隙率，但生长速率比其他薄膜好，并且该研究还发现，石墨含量越高，硬度越低，如表 3 所示。

表 3 在不同腔室压力下制备的碳化钽薄膜的元素组成、纳米硬度及显微维氏硬度[40–41]

Tab.3 Elemental composition, nanohardness, and micro–Vickers hardness of tantalum carbide films produced at various chamber pressures[40–41]

腔室压力 /Torr	基板温度 /℃	CH_4 体积百分比 /%	元素组成，w/%	纳米硬度 /GPa	显微维氏硬度 /MPa
25	850	3	Ta：61.6 C：38.4	9.12±0.1	3 440
60	850	3	Ta：71.6 C：28.4	12.96±0.1	8 525
100	850	3	Ta：65.7 C：34.8	4.73±0.1	4 554
60	950	3	Ta：75.6 C：24.4	12.49±0.1	6 780
60	850	6	Ta：62.9 C：37.1	8.80±0.1	3 658

王鑫[42]通过高纯度钽板和轴承钢(GCr15)基体作为原料，通过原位反应制备碳化钽陶瓷增强层复合材料。分别在1 150、1 200、1 250 ℃温度下制备碳化钽陶瓷增强层，分析后发现碳化钽陶瓷增层层截面主要物相是 TaC、并伴随着少量的 Ta、FeC 和 α-Fe 存在，然而表面的物相只有 TaC 一种。研究发现在 TaC 最致密区域内，其弹性模量(537.9 GPa)和硬度(27.5 GPa) 达最大值，同时显微硬度是基体的 2.4 倍，如图 6 所示。

贾换等[43]以钛粉、碳化硅粉、碳化钽粉和石墨为原料，通过热压烧结法制备钛硅碳陶瓷材料，研究发现碳化钽与钛硅碳有较好的化学相容性；碳化钽的引入不仅提高了钛硅碳陶瓷材料的致密化程度，也提高了陶瓷材料的力学性能，但过量会产生不好的影响，如图 7 所示。

Nb 也是一种强碳化物形成元素，并且其强韧化效果是 V 的 2 倍，Ti 的 3 倍[44]。Nb 与 C 反应可形成 NbC，其高温性能不及 TiC，但能有效提高基体蠕变极限、持久强度、冲击韧性等一系列性能[45]。Qin 等[46]通过机械合金化和 750 ℃热处理 30 min 制备纳米 NbC 颗粒与铁粉混合粉末，并制备了纳米 NbC 颗粒

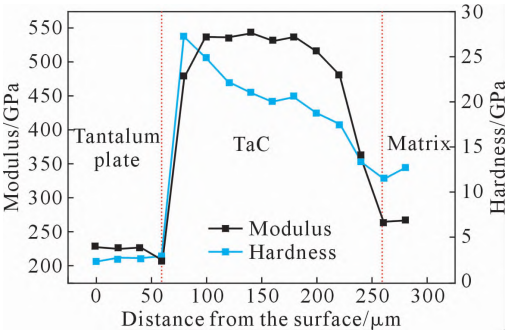


图 6 TaC 陶瓷增强层硬度及弹性模量分布图[42]

Fig.6 Distribution of hardness and elastic modulus at the reaction layer[42]

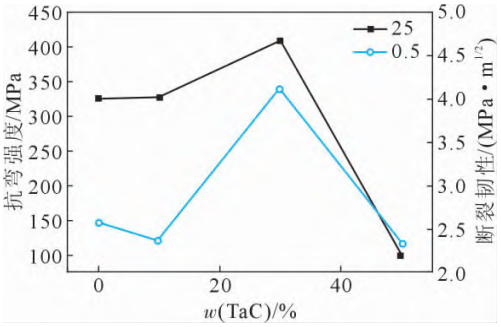


图 7 TaC/Ti_3SiC_2 陶瓷基复合材料的力学性能[43]

Fig.7 Mechanical properties of TaC/Ti_3SiC_2 ceramic matrix composites[43]

增强钢。研究发现所制备的复合材料中 NbC 颗粒分布均匀，粒径约为 50 nm，有效改善了钢的显微结构，细化了钢基体的铸态组织，提高了钢的硬度，如图 8 所示。

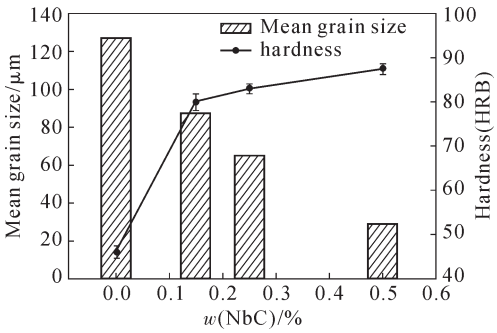


图 8 添加不同 NbC 的铸钢的平均晶粒尺寸和硬度[46]

Fig.8 Average grain size and hardness of the cast steels with different NbC additions[46]

Mesquita 等[47]通过 PVD 法在工具钢表面制备碳化铌和碳氮化物涂层。将不同电压和压力的样品进行了纳米压痕评估力学性能，并观察其微观结构。实验结果表明，电压对 NbC 涂层力学性能的影响十分明显，较高电压可以有效降低涂层中的纳米孔隙率进而提高其力学性能，但过高的电压(150 V)易产生大量残余应力而导致涂层劣化，并且涂层内晶粒尺寸会随着压力增大而减小。该研究的最优条件(70 V, 0.67 GPa) 下可得到最小晶粒尺寸为 1.1 nm，

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

所制备的 NbC 硬质涂层的硬度 37 GPa，弹性模量高达 400 GPa。

3.2 陶瓷增强相演变机理

陶瓷增强相的演变机理对结构和成分的影响显著，对陶瓷增强相的演变机理的研究，即从微观角度评估其宏观形成机理，引起了许多学者的兴趣。

张文文等[48]通过标准吉布斯自由能热力学计算，并结合热力学和动力学分析，提出把碳化钽增强铁基复合材料的组织演变规律分为 3 个阶段，分别如图 9 所示。

第一阶段如图 9(a)所示，碳原子从石墨片表面部分脱溶，碳原子溶于奥氏体基体，由于化学位梯度的存在碳原子向钽丝方向扩散，同时钽原子也从钽丝表面部分脱附、溶解，并向基体内发生扩散。第二阶段如图 9(b)所示，由于钽是强碳化物形成元素，且碳原子扩散速率有限，在钽丝周围处于富钽贫碳的情况，发生反应：

$$2Ta+C=Ta_2C \quad (8)$$

但随着碳原子逐渐扩散后发生反应：

$$Ta+C=TaC \quad (9)$$

$$Ta_2C+C=2TaC \quad (10)$$

第三阶段如图 9(c)所示，在碳化物颗粒形成的同时，碳原子不断地通过反应层向内扩散，同聚集于内侧的钽原子继续发生原位反应[48]。

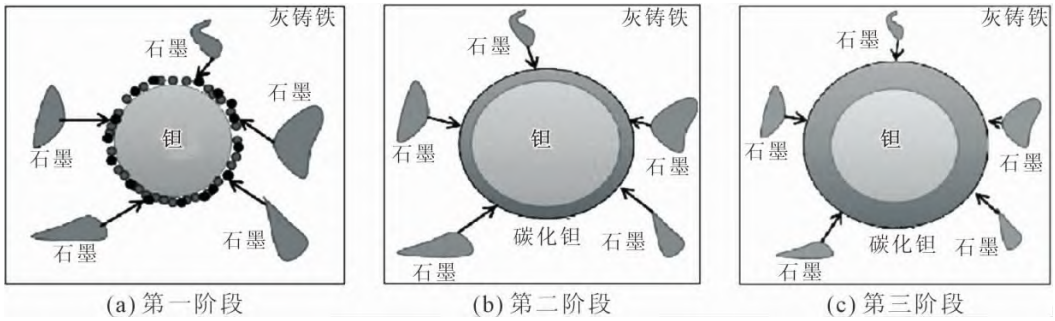


图 9 Ta-Fe-C 体系扩散组织演变示意图[48]

Fig.9 Diagram of the diffusion microstructure evolution of the Ta-Fe-C system[48]

李国栋等[49]采用化学气相沉积原理在 CVD 炉中制备 TaC 涂层，测定 TaC 涂层的相组成，发现沉积物中含有 TaC 外的游离碳。并且通过经典热力学计算方法得到自由焓 ΔG_r、$\lg K_p$ 与温度之间的关系。随着温度升高，涂层中 TaC 含量不断增加。通过 SEM 观察沉积温度在 1 373~1 673 K 时气体流量保持恒定(H_2:600 mL/min，C_3H_6:30 mL/min)的涂层表面形貌。发现 1 373 K 时试样表面只有少量的 TaC 生成，随着沉积温度的升高，TaC 涂层的颗粒尺寸明显增大，1 473 K 时呈菜花状，颗粒中的一次粒子清晰可见，1 573 K 时不再为菜花状，其结构致密，一次粒子基本消失，已长大为大颗粒，1 673 K 时在气相中成核占主导地位，并在气相中相互团聚长大。沉积温度升高时，涂层表面生长速率大大提高，沉积过程变成由气体分子扩散过程控制。随化学反应速度的加快反应体系中过饱和度降低，成核临界尺寸增大，成核变得困难，而晶体长大速率随沉积温度的升高按指数规律上升，晶粒之间的聚集和融合现象加剧，获得的涂层颗粒变得粗大，并导致颗粒之间的团聚，使均匀程度下降。

Bai 等[50]采用原位固相扩散反应制备核壳结构 TaC 增强铁基复合材料，该实验温度为 1 150 ℃，反应时间分别为 5、10、15、20 和 80 min。通过测量 TaC 层厚度随反应时间变化规律，如图 10 所示，结合热力学动力学分析，得出该过渡层形成符合经典抛物线生长定律，TaC 过渡层厚度可通过式(11)表示：

$$d=\sqrt{Dt} \quad (11)$$

式中，d 为 TaC 层厚度；D 为随温度变化的生长速率常数；t 为反应时间。

Hin 等[51]基于对控制运动路径的原子析出机制描述，提出了 α-Fe 晶界上析出 NbC 的新模型。该研究模拟真实扩散机制，发现 C 原子通过间隙进行快速扩散，Fe 原子和 Nb 原子则是通过空位缓慢扩散，建立的模型有效呈现了 Nb 与 C 平衡偏析特性，其中的点缺陷源保证了空位浓度的平衡。根据不同的沉淀条件，预测了晶界处 C 原子的早期偏析、亚稳碳化物的瞬态沉淀以及均匀和非均匀 NbC 沉淀的动力学行为。

Zhong 等[52]通过两步原位固相扩散反应制备核壳结构 NbC 增强铁基复合材料，在 1 172 ℃进行 15 min 反应后，分别在 1 120 ℃下进行 1、4、7 和 10 h 的热处理。从图 11 可得出，随着热处理时间增长 NbC 层的厚度明显扩大，并且靠近 NbC 层附件的基体出现了一定数量的鳞片状石墨的消失。

4 结语与展望

原位反应技术作为一种较为成熟的表层增强复合材料制备技术，已在局部增强复合材料制备方面

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

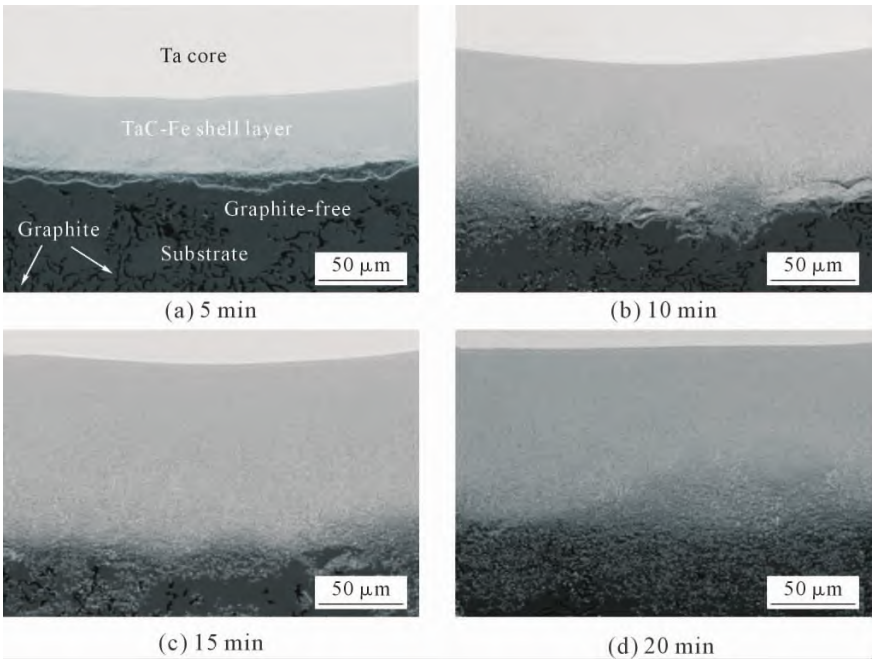


图 10　1 150 ℃时不同反应时间下形成的 TaC-Fe 层的 SEM 照片[50]

Fig.10　SEM micrographs of the TaC-Fe layers formed at 1 150 ℃[50]

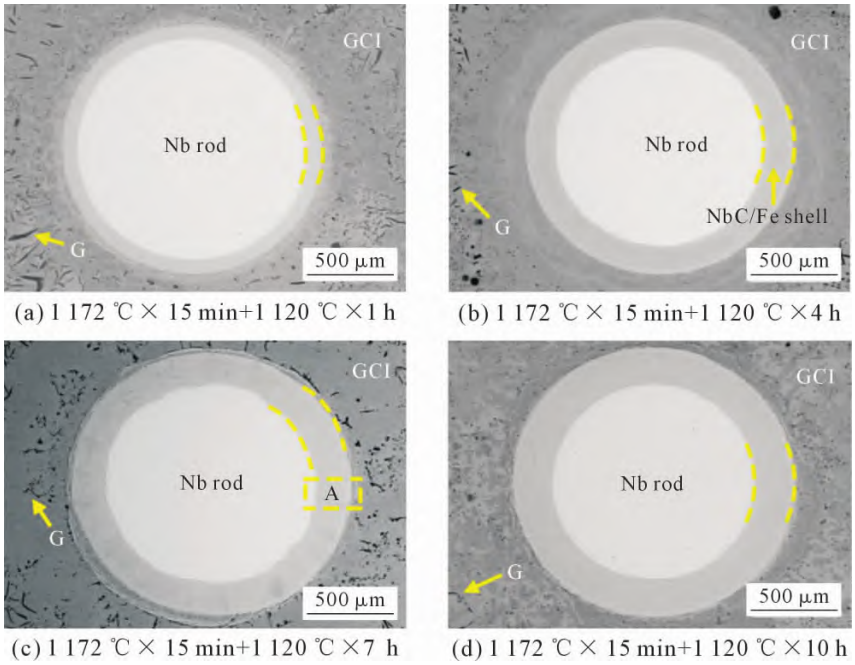


图 11　不同热处理条件下横截面 Nb-NbC/Fe 核壳棒增强铸铁基复合材料的 SEM 照片[52]

Fig.11　Cross-sectional SEM images of the Nb-NbC/Fe core-shell rod-reinforced cast-iron-matrix composite after different heat treatments[52]

得到广泛应用，其技术原理是通过在基体内部或与其他元素接触的表面反应生成陶瓷增强相与韧性基体结合而成,获得兼具高强高韧综合性能优异、具有结合致密、厚度可控、性能优异的复合材料,未来具有更大的发展潜力。

但规模化应用方面，在曲面原位生成仍然存在着某些工艺复杂问题:

(1)原位反应技术应用范围存在局限性:多数原位反应工艺属于表层强化，对于材料整体性能提升受限,使之仅应用于局部表层强化。整体强化由于工艺复杂、参数难于控制,复合存在一定难度;

(2)原位反应相关理论及模型建立的理论文献研究较少,且大量研究基于过去的理论研究,对最新的理论修正与重新诠释缺少研究，未来需要进一步加强,以准确地对原位反应工艺改进起到指导作用,促进此技术的进一步完善和发展。随着其工艺和技术的不断进步和完善，将被众多学者和研究人员广泛深入地研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参考文献：

[1] 蔡小龙. 扩散控制的反应制备碳化钨硬质层形成机理及性能研究[D]. 西安：西安理工大学，2019.

[2] 曹新建，金剑锋，曹敬祎，等. 不同类型颗粒混合增强铁基复合材料的磨损性能[J]. 材料工程，2017, 45(8): 62-67.

[3] 莫炯良，涂小慧，郑宝超，等. ZTA 颗粒增强高铬铸铁基复合材料的制备及其耐磨性能研究[J]. 热加工工艺，2020, 49(10):57-61.

[4] JAVDANI A, DAEI-SORKHABI A H. Mechanical behavior of blended powder semisolid formed Al7075/B4C composites under different experimental conditions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(7): 1298-1310.

[5] TJONG S C, MA Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites[J]. Materials Science and Engineering R: Reports, 2000, 29(3-4): 49-113.

[6] 吴人洁. 金属基复合材料研究进展[J]. 复合材料学报，1987, 4(3): 1-9, 92.

[7] 田景来. 碳化铬颗粒增强铁基复合材料的原位制备与磨粒磨损性能研究[D]. 西安：西安建筑科技大学，2014.

[8] 甘赠国， 黄志宇， 庞纪峰. 过渡金属碳化物的催化研究进展[J]. 精细石油化工进展，2007(6): 37-41.

[9] GAUTAM G S, KUMAR K C H. Elastic, thermochemical and thermophysical properties of rock salt-type transition metal carbides and nitrides: A first principles study[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 587: 380-386.

[10] 李奎，汤爱涛，潘复生. 金属基复合材料原位反应合成技术现状与展望[J]. 重庆大学学报(自然科学版)，2002(9): 155-160.

[11] 严学华，孙少纯，蒋宗宇. 原位反应复合材料研究进展[J]. 铸造设备研究，2001(1): 27-30.

[12] 刘力，张秀娟，金日光，等. 原位反应法制备丙烯酸钐/丁腈橡胶复合材料及其荧光性能研究[J]. 高等学校化学学报，2004, 25(3): 185-189, 8.

[13] 马调调. 自蔓延高温合成 TiC/Fe 金属陶瓷结构复合材料的研究[J]. 陶瓷，2019(7): 40-50.

[14] 王双喜，王建江，李俊寿，等. SHS 技术在制备金属–陶瓷复合材料中的应用[J]. 机械设计与制造工程，1999(3): 48-50, 5.

[15] 王建江，赵忠民，张龙，等. 自蔓延高温合成技术在铸造领域中的应用[J]. 云南大学学报(自然科学版)，2002(S1): 170-174.

[16] 刘杰慧，丁义超，李远辉. 原位合成颗粒增强镍基材料的制备方法[J]. 成都工业学院学报，2013, 16(4): 29-31.

[17] 邹卓玲. 基于 Al/Ni 自蔓延反应热源的复合焊料快速凝固组织研究[D]. 武汉：华中科技大学，2018.

[18] LV Y, LI J G, WU M Z, et al. In-situ fabrication of TiC/Fe composites by SHS technology[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014(3154): 896-899.

[19] 王琛. 机械合金化法制备铜复合材料工艺研究[J]. 化工设计通讯，2020, 46(1): 124-125.

[20] 董金剑，张秋雨，邹建新，等. 机械合金化法制备非晶 $Nb_{60}TM_{40}$-MgH_2(TM=Ni,Fe)复合储氢材料的吸放氢性能[J]. 有色金属工程，2020, 10(10): 7-15.

[21] 董远达，柳林. 机械化学反应法制备纳米晶 TaC 和 $TaSi_2$[J]. 材料研究学报，1994(6): 543-545.

[22] 刘坤，马北越，任鑫明，等. 热压烧结制备陶瓷材料的研究进展[J]. 耐火与石灰，2021, 46(6): 16-22.

[23] JACKSON J S. Hotpressinghigh-temperature compounds[J]. Powder Metall, 1961, 4(8): 73-100.

[24] RAMQVIST L. Hot pressing of metallic carbides[J]. Powder Metall, 1966, 9: 26-36.

[25] 吕绪明，马贤，王丁丁，等. 热压烧结 TaC 陶瓷材料的力学性能和抗腐蚀性能[J]. 稀有金属与硬质合金，2019, 47(4): 30-34.

[26] 张波，杨建，余磊，等. 原位热压烧结制备 NbC 增强 Nb_4AlC_3 复合材料及其力学性能研究[J]. 人工晶体学报，2014, 43(5): 1144-1148, 1161.

[27] 曹保胜，何洋洋，董斌. 纳米尺度下体系自由能对扩散模型的影响[J]. 材料导报，2009, 23(22): 113-116.

[28] 赵丹. 铁基体中钛氧团簇及形核的基础研究[D]. 上海：上海大学，2019.

[29] 张柯，刘峰，杨根仓，等. 材料相变过程中的形核理论[J]. 西安工业大学学报，2012, 32(12): 947-958.

[30] 马宗义，吴胜进，宁小光，等. 弥散质点和 SiC 颗粒复合强化 Al 基复合材料Ⅰ.制备和微观结构[J]. 金属学报，1994(13): 27-32.

[31] 马宗义，吴胜进，罗明，等. 弥散质点和 SiC 颗粒复合强化 Al 基复合材料Ⅱ.性能和断裂特征[J]. 金属学报，1994(13): 33-38.

[32] ARSENAULT R J, WANG L, FENG C R. Strengthening of composites due to microstructural changes in the matrix[J]. Acta Matallurgica Materialia, 1991, 39(1): 47-57.

[33] RAMARKRSHNAN N. An analytical study on strength of particulate reinforced metal matrix composite[J]. Acta Materialia, 1996, 44(1): 69-77.

[34] CHEN S H, WANG T C. Size effects in the particle-reinforced metel-matrix composite[J]. Acta Materialia, 2002, 157(1-4): 113-127.

[35] 王高潮. 材料科学与工程导论[M]. 北京：机械工业出版社，2006.

[36] 王慧远. 原位颗粒增强镁基复合材料的制备[D]. 吉林：吉林大学，2004.

[37] 郑思维. SPS 烧结制备 TaC 基陶瓷及其组织与性能研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2011.

[38] SHVAB S A, EGOROV F F. Structure and some properties of sintered tantalum carbide[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics,1982, 21(11): 894-897.

[39] WALID M D, HEE S P, KYONG H L, et al. Effect of binder compositions on microstructure,hardness and magnetic properties of (Ta,Nb)C-Co and (Ta,Nb)C-Ni cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(4): 669-675.

[40] ALI M, ÜRGEN M, ATTA M A, et al. Surface morphology, nano-indentation and TEM analysis of tantalum carbide-graphite composite film synthesized by hot-filament chemical vapor deposition[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 138(2-3): 944-950.

[41] ALI M, ÜRGEN M, ATTA M A. Tantalum carbidefilms synthesized byhot-filament chemical vapor deposition technique[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(11-12): 2833-2838.

[42] 王鑫. 轴承钢(GCr15)表面 TaC 陶瓷增强层的制备及力学性能研究[D]. 西安：西安理工大学，2020.

[43] 贾换，刘俊茹，孙召英. 引入碳化钽对钛硅碳陶瓷材料制备和性

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

能的影响[J]. 科学技术创新，2020(3): 73-74.

[44] 陈满元. 世界铌的发展动态[J]. 稀有金属与硬质合金，2001(2): 49-52.

[45] 郭凤兰. 钢中铌的性能及铌的看谱分析方法探讨[J]. 华北电力技术，2000(1): 15-16.

[46] QIN S, LIAO B, MAO L, et al. A novel method for preparing nano-NbC/Fe powder and nano-NbC particle reinforced cast low-carbon steel[J]. Materials Letters, 2014, 21: 162-165.

[47] MESQUITA R A, SCHUH C A. Tool steel coatings based on niobium carbide and carbonitride compounds[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 207: 472-479.

[48] 张文文，许云华，蔡小龙，等. 不同热处理时间下 TaCp/Fe 复合材料的组织演变[J]. 热加工工艺，2019, 48(8): 116-118, 122.

[49] 李国栋，熊翔，黄伯云. 温度对 CVD-TaC 涂层组成、形貌与结构的影响[J]. 中国有色金属学报，2005(4): 565-571.

[50] BAI H Q, et al. Microstructure and impact properties of Ta-TaC core-shell rod-reinforced iron-based composite fabricated by in situ solid-phase diffusion[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018(768): 340-348.

[51] HIN C, BRÉCHET Y, Maugis P, et al. Kinetics of heterogeneous grain boundary precipitation of NbC in α-iron: A Monte Carlo study[J]. Acta Materialia, 2008, 56(19): 5653-5667.

[52] ZHONG L S. Effects of soaking time on the microstructure and mechanical properties of Nb-NbC/Fe core-shell rod-reinforced cast-iron-matrix composite fabricated through two-step in-situ solid-phase diffusion[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 12308-12317.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net