

TiC/Cu 熔渗复合材料耐烧蚀与耐热震性能研究

王铁军 秦思贵 熊宁 林同伟

(安泰科技股份有限公司,北京 100081)

文 摘 采用粉末冶金熔体自浸渗工艺制备了相对密度大于98%的TiC/Cu复合材料,并对其耐烧蚀与耐热震性能进行了研究。TiC/Cu复合材料在等离子烧蚀过程中产生了“发汗冷却”效果,随着复合材料中Cu含量的提高,TiC/Cu的弯曲强度与耐热震性能显著提高。TiC陶瓷骨架相对密度为72%的TiC/Cu复合材料的弯曲强度达到955 MPa,较热压纯TiC陶瓷材料有大幅度的提高。

关键词 TiC/Cu 复合材料,熔渗,耐烧蚀,耐热震

Study on Ablation Resistance and Thermal Shock Resistance of TiC/Cu Composite

Wang Tiejun Qin Sigui Xiong Ning Lin Tongwei

(Advanced Technology & Materials Co., Ltd, Beijing 100081)

Abstract TiC/Cu ceramic-metal composites are produced by means of powder metallurgy pressureless infiltration method and the composites' relative density is higher than 98%. The ablation resistance and thermal shock resistance properties of TiC/Cu are presented in this paper. In plasma ablation test, a "sweat cooling" process is observed during ablation. The tensile strength and thermal shock resistance are increased with the increase of Cu content. The bending strength is 955 MPa when the relative density of TiC skeleton is 72%. TiC/Cu ceramic-metal composite can be used as a light ablation resistance material.

Key words TiC/Cu composite, Infiltration, Ablation resistance, Thermal shock resistance

1 前言

TiC/Cu 熔渗复合材料是采用粉末冶金工艺制备多孔 TiC 陶瓷骨架,在高温下利用多孔 TiC 陶瓷预制件中内部孔隙与液态金属的毛细作用力,使熔融的金属 Cu 自发渗入到陶瓷骨架中而形成的一种金属陶瓷复合材料。TiC/Cu 复合材料作为耐烧蚀材料具有“自发汗冷却”作用,熔点较低的金属 Cu 在高温下通过熔融、气化的相变过程能吸收大量热量,对 TiC 骨架基体起到冷却降温的作用,从而降低骨架材料的烧蚀率。对于目前固体燃料导弹的燃气舵、喷口、喉衬广泛使用的 W/Cu 材料,TiC/Cu 复合材料的密度大大降低($5 \sim 7 \text{ g/cm}^3$, W/Cu: $17 \sim 18 \text{ g/cm}^3$),是较理想的轻质耐烧蚀材料。本文对 TiC/Cu 复合材料的耐烧蚀、耐热震性能及机理进行了研究。

2 试验

TiC 粉末是株洲硬质合金有限公司生产,费氏粒度 $2.35 \mu\text{m}$,金属铜为电解铜块,采用如下工艺制备 TiC/Cu 复合材料:

TiC 粉末 + 黏结剂 → 压制成型 → 脱黏剂 → 烧结 → 熔渗

TiC/Cu 复合材料的相关参数见表 1。材料弯曲强度依据 GB/T14452—93,试样尺寸 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$,跨距 30 mm ,加载速率 0.5 mm/min ,根据断裂载荷计算材料弯曲强度。

TiC/Cu 复合材料烧蚀试验参照 GJB323A—96《烧蚀材料烧蚀试验方法》进行。为比较 TiC/Cu 复合材料的耐烧蚀性能,以燃气舵常用的 W-7Cu 材料进行对比试验。试验以高温等离子火焰为加热源,试

收稿日期:2006-03-21;修回日期:2006-05-22

基金项目:国家“863”计划资助项目(2003AA305050)

作者简介:王铁军,1971年出生,高级工程师,主要从事难熔金属钨钼合金及金属陶瓷复合材料的研究

样规格为 $\Phi 40$ mm \times 10 mm 的圆片,圆面与等离子火焰垂直,火焰中心与试样圆心接近,喷口与试样的距离为 40 mm,烧蚀温度约为 3 300 $^{\circ}$ C,等离子火焰的气体为 Ar 和 H₂ 的混合气体,烧蚀时间为 15 s。对烧蚀后的 TiC/Cu 复合材料的断口进行扫描电镜分析。

表 1 TiC/Cu 复合材料的相关参数

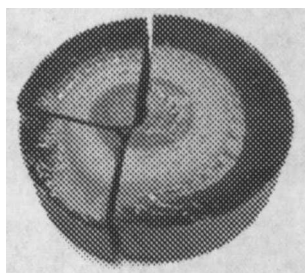
Tab.1 Related parameters of TiC/Cu composites

| TiC 骨架 相对密度 /% | Cu 质量分数 / % | TiC/Cu 密度/g \cdot cm ⁻³ | TiC/Cu 相对密度/% | 硬度 HRC150 |
|-------------------|----------------|---|------------------|--------------|
| 77.4 | 34.9 | 5.84 | 99.8 | 59 |

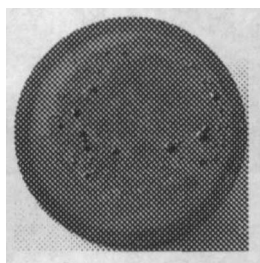
3 结果与讨论

3.1 TiC/Cu 复合材料抗烧蚀性能

图 1 为 TiC/Cu 和 W-7Cu 复合材料烧蚀试样外观形貌图,试样的烧蚀表面有明显的金属铜渗出,这是原来存在于 TiC 和 W 骨架中的金属 Cu 在高温下熔化,部分从骨架中溢出,在样品表面形成铜的瘤状物。对 TiC/Cu 烧蚀试样开裂断面不同位置的断口进行扫描电镜观察,断口形貌如图 2 所示。

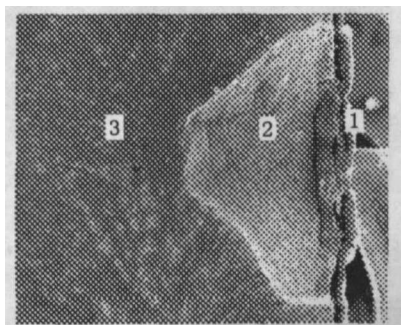


(a) TiC/Cu - 77.4%

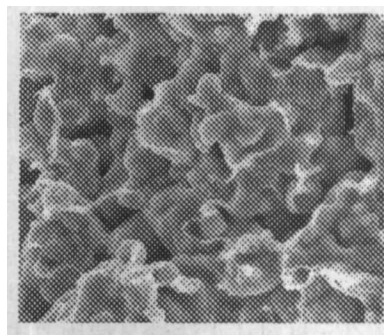


(b) W-7Cu

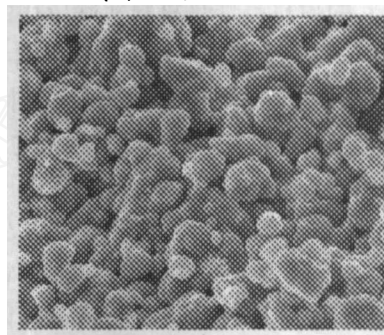
图 1 TiC/Cu 与 W-7Cu 复合材料烧蚀试样形貌
Fig.1 Appearances of TiC/Cu and W/Cu samples after thermal ablation test



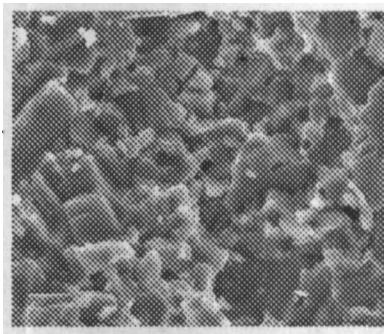
(a) 断口形貌 12 \times



(b) 1 区 3 000 \times



(c) 2 区 3 000 \times



(d) 3 区 3 000 \times

图 2 TiC/Cu 试样不同烧蚀区断口形貌

Fig.2 Microstructure of TiC/Cu after thermal ablation test

从烧蚀试样的断面形貌[图 2(b)]可以看出,离火焰最近的表层烧蚀区 1 区域的 Cu 已完全挥发,TiC 出现二次烧结,颗粒尺寸长大严重,一些连通的孔隙形成闭孔,TiC 颗粒在高温下甚至熔合成一体。这主要是由于在火焰烧蚀作用下,Cu 迅速气化,产生“发汗冷却”作用,随着表面 Cu 含量的减少,Cu 挥发带走的热量减少,TiC 骨架的温度升高,当温度升高超过 TiC 的烧结温度时,表面的 TiC 开始二次烧结甚至软化,形成 TiC 的粘性流动。在离烧蚀火焰较远的 2 区[图 2(c)],Cu 也完全挥发,只剩下 TiC 骨架,骨架 TiC 颗粒在高温下有一定长大,颗粒表面光滑,颗粒的孔隙圆化程度提高,但孔隙仍保持好的连通状态。在离火焰最远的烧蚀试样中部 3 区[图 2(d)],由于热量散失较快,该区域温度较低,Cu 相挥发程度小,无 Cu 的孔隙很少,与常温 TiC/Cu 试样断裂形貌相似。从烧蚀断面形貌和烧蚀试样的外观可以看出,TiC/Cu 复合材料在烧蚀过程中产生了类似于 W/Cu 材料的“发汗冷却”效果^[1],可以作为一种耐高温烧

蚀材料进行研究。

3.2 TiC/Cu 复合材料抗热震性能

TiC/Cu 复合材料在等离子烧蚀过程出现开裂现象,而 W-7Cu 保持完好,说明 TiC/Cu 复合材料的耐热震性较 W-7Cu 差。由于固体火箭发动机的燃气舵、喷口等部件在发动机点火瞬间要承受剧烈的温升 (>2 000°C/s),这些材料必须具有优异的耐热震性能,上述 TiC/Cu 材料还无法满足使用要求。因此,提高的 TiC/Cu 的耐热震性是材料实际应用的关键。

由于 TiC/Cu 复合材料中 TiC 的体积分数 > 70%,材料的耐热震机理应按照陶瓷材料进行分析。陶瓷材料耐热震性理论主要有 Kingery 的“临界应力断裂理论”和 Hasselman 的“热震损伤理论”^[2]。作为导弹燃气舵和喷口用的耐烧蚀材料以及本试验采用的等离子火焰烧蚀的实际试验条件,材料承受的是瞬间剧烈温升,材料耐热震性评价理论应以临界应力断裂理论的急剧受热或冷却时材料的耐热震评价因子 R 来表述:

$$R = \frac{\sigma_f(1-\nu)}{E\alpha}$$

式中, ν 为泊松比, α 为线膨胀系数, E 为弹性模量, σ_f 是材料本身固有强度。

采用熔渗复合工艺制备的 TiC/Cu 复合材料的相对密度大于 98%,气孔率很低,材料的弹性模量在气孔率低时随气孔率增加而直线减小,但熔渗复合 TiC/Cu 材料的相对密度基本固定,气孔率一致时,弹性模量 E 是对组织结构不敏感性指标,可以看作与 TiC/Cu 复合材料的微观结构、成分配比无关的材料固有性能。同时熔渗复合 TiC/Cu 具有各向同性,泊松比 ν 对材料耐热震性没有影响,材料的强度成为影响 TiC/Cu 耐热震性能的唯一因素。

根据 N. Frage 等的研究^[3],熔渗复合 TiC/Cu 材料的强度随着 TiC 骨架密度的增加而降低(表 2)。通过改变烧结温度,制备不同相对密度的 TiC 陶瓷预制件再进行熔渗复合,从而获得不同 TiC 骨架密度 TiC/Cu 复合材料,并测试材料的弯曲强度,图 3 为制备的 TiC/Cu 复合材料骨架密度与材料弯曲强度的关系,测试数据与 N. Frage 的试验结果一致。

图 4 为不同 TiC 骨架相对密度的 TiC/Cu 复合材料的微观组织结构,从图中可以看出,金属 Cu 完全渗入了 TiC 骨架的孔洞中,形成了非常致密的复合材料,材料的结构均匀,没有大的孔洞和缺陷,这也与材料的密度检测结果相吻合(TiC/Cu 相对密度均达到 98% 以上)。图 4(b)和(c)的 TiC 骨架相对密度较高,Cu 质量分数低,复合材料中 Cu 相分布明显较少, TiC 颗粒粗大, TiC 颗粒上的闭孔较多,这是由于烧结

温度较高形成的。

表 2 TiC 及 TiC/Cu 复合材料的性能^[3]

Tab.2 Properties of TiC and TiC/Cu composites

| 材料(体积分数) | 电阻 / $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ | 硬度(HV) | 弯曲强度 /MPa | 断裂韧性 /MPa·m ^{1/2} |
|--------------|---------------------------------------|--------|--------------|-------------------------------|
| 50% TiC - Cu | 0.19 | 310 | 960 | - |
| 70% TiC - Cu | 0.25 | 730 | 780 | 8.9 |
| 85% TiC - Cu | 0.87 | 1600 | 610 | 8.6 |
| TiC | 1.05 | 1900 | 471 | 4.1 |

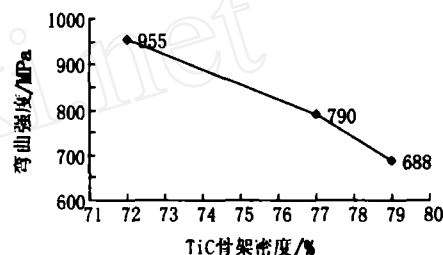


图 3 TiC/Cu 弯曲强度与骨架密度关系

Fig.3 Relations between strength and TiC-skeleton relative density

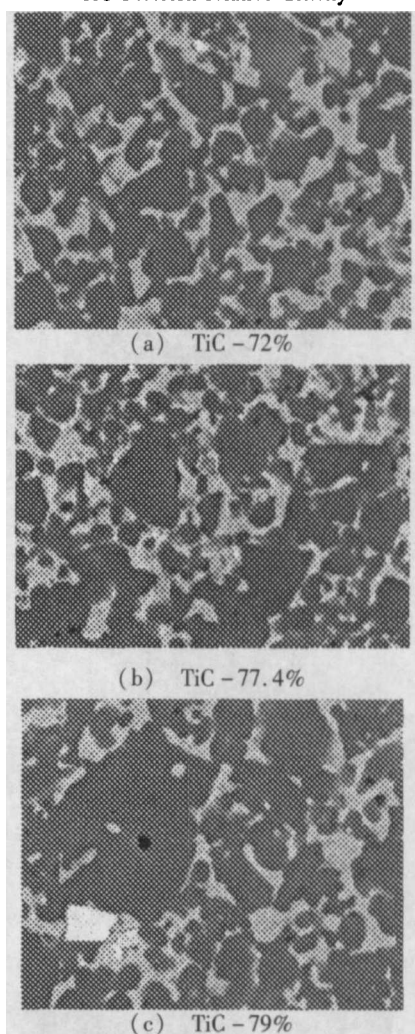


图 4 不同 TiC 骨架相对密度的 TiC/Cu 微观组织结构 3 000 ×

Fig.4 TiC/Cu Microstructure of different TiC-skeleton relative density

熔渗 TiC/Cu 复合材料具有比纯 TiC 陶瓷更高的弯曲强度是由于韧性金属 Cu 渗入后对陶瓷材料的

宇航材料工艺 2007 年 第 2 期

增韧作用。其增韧机理主要是三方面作用:Cu 相塑性变形吸收了部分变形功,缓和了应力集中使裂纹尖端应力钝化,Cu 相使裂纹偏转及延性裂纹桥机理^[4]。图 5 是不同骨架密度的 TiC/Cu 复合材料断口的微观形貌。可以看出,含 Cu 量较高的图 5(a)断口显示在断裂过程中处于 TiC 颗粒边缘的 Cu 相有明显的延展,产生了大量的韧窝形貌,韧窝的存在形成了大量的新鲜表面,增加了材料断裂需要的断裂能。图 5(b)断口 Cu 相含量明显减少,Cu 的延伸量减小,韧窝形貌少。图 5(c)断口 Cu 相更少,韧窝形貌基本消失,且在 TiC 颗粒断面中含有少量的孔隙,使材料应力集中,TiC 晶粒粗大,呈明显的穿晶断裂,材料强度较低。

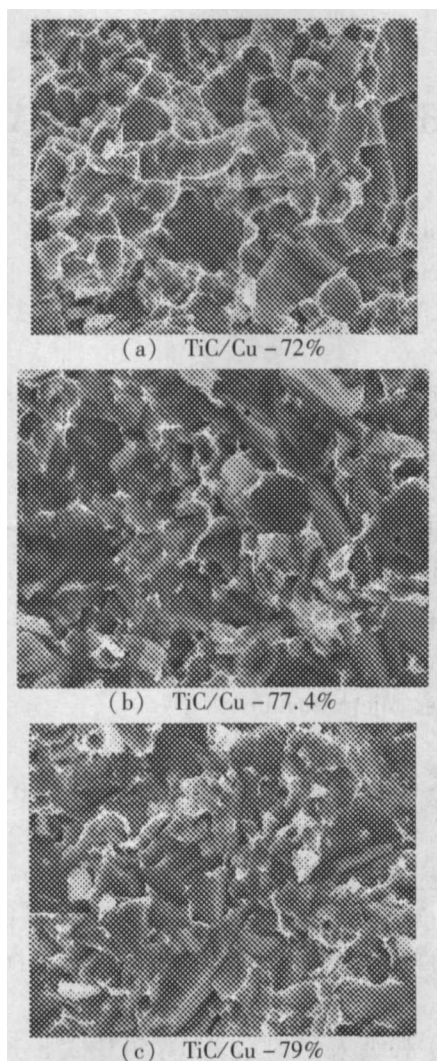


图 5 不同 TiC 骨架相对密度的 TiC/Cu 断口微观形貌 3 000 ×

Fig. 5 SEM images of different TiC-skeleton relative density of TiC/Cu

陶瓷材料的强度一般随着致密度的提高而增加,图 5(c)的 TiC/Cu 复合材料的 TiC 骨架致密度高,TiC 骨架的烧结温度高,TiC 颗粒之间的结合强度更高,从图 5(c)断口 TiC 颗粒粗大且多为穿晶断裂可以看出。但骨架密度越高的 TiC/Cu 复合材料的强度反而越低,这主要是因为根据 Ryskewitch 的经验公式,陶瓷材料的弯曲强度与气孔率关系如下^[5]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\alpha P)$$

宇航材料工艺 2007 年 第 2 期

式中, P 为气孔率; σ_0 为 $P=0$ 时的强度; α 为常数,其值在 4~7 之间。

从公式中可以看出,陶瓷的弯曲强度随气孔率的增加按指数规律下降,当 $P=10\%$ 时,陶瓷的弯曲强度就下降到无气孔时的一半。由于 TiC 陶瓷骨架的气孔率较高,通过提高烧结温度,使 TiC 骨架密度提高对 TiC/Cu 复合材料强度提高的贡献小于由于 Cu 质量分数增加对复合材料增韧,从而增加 TiC/Cu 复合材料强度的作用。因此,TiC/Cu 复合材料中韧性相 Cu 的质量分数是影响材料强度的主要因素。

对三种不同骨架密度的 TiC/Cu 复合材料进行 15 s 烧蚀试验,验证不同成分配比的 TiC/Cu 复合材料的耐热震性能。骨架密度分别为 72%、77.4%、79% 的 TiC/Cu 复合材料 15 s 烧蚀结果分别是:未出现裂纹、3 s 出现裂纹、2 s 出现裂纹。TiC 骨架密度为 72% 的 TiC/Cu 复合材料在整个 15 s 的烧蚀过程中没有出现裂纹,延长其烧蚀时间到 90 s,此时材料表面已产生明显的烧蚀坑,但仍然没有出现裂纹,表明其耐热震性很好。TiC/Cu - 72% 的 90 s 烧蚀试样照片如图 6 所示。



图 6 TiC/Cu - 72% 90 s 烧蚀照片

Fig. 6 Picture of 90 s ablation test of TiC/Cu-72%

4 结论

(1) 采用熔渗复合工艺可以制备高致密度的 TiC/Cu 复合材料,这种复合材料在高温烧蚀过程中产生类似于 W/Cu 材料的“发汗冷却”效果,是一种较理想的轻质耐烧蚀材料。

(2) 熔渗 TiC/Cu 复合材料的弯曲强度比纯 TiC 陶瓷高,且材料的强度随着 Cu 质量分数的增加而提高。TiC 骨架密度的提高对 TiC/Cu 强度的影响小于 Cu 质量分数变化对复合材料强度的作用。

(3) TiC/Cu 的耐热震性能与复合材料的强度有关,强度越大耐热震性越高。随着 Cu 含量的增加,TiC/Cu 的弯曲强度提高,材料的耐热震性也提高。TiC 骨架相对密度为 72% 的 TiC/Cu 复合材料具有较好的耐热震性能。

参考文献

- 徐桂兰. 高温用特殊复合材料. 北京:冶金工业出版社, 2001: 45
- 周玉. 陶瓷材料学. 北京:科学出版社, 2004: 342
- Frage N, Froumin N, Rubinovich L et al. Infiltrated TiC/Cu composites. In: 15th International Plansee Seminar, 2001: 202~216
- 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料. 长沙:国防科技大学出版社, 2001: 79~96
- 穆柏春. 陶瓷材料的强韧化. 北京:冶金工业出版社, 2002: 229

(编辑 任涛)