

真空热爆加压法制备高颗粒含量 TiC_p/2024 复合材料*

马明臻 曾松岩 张二林 周彼德

(哈尔滨工业大学 哈尔滨 150001)

文 摘 采用真空热爆加压法(简称 VTEP)工艺制备了高粒子含量 TiC_p/2024 复合材料。通过数据采集器记录了不同铝含量时热爆反应的时间—温度曲线;通过 XRD 分析了 TiC_p/2024 复合材料的相组成;用 SEM 和 TEM 观察了 TiC_p/2024 复合材料的显微组织、微观结构和断口形貌。结果表明:VTEP 工艺可以获得颗粒细小圆整、分布均匀、致密的高颗粒含量 TiC_p/2024 复合材料。

关键词 真空热爆加压法, TiC_p/2024 复合材料, 相组成, 微观结构, 断口形貌

The TiC_p/2024 Composites with High Particles Content Prepared by Vacuum Thermal Explosion Pressure

Ma Mingzhen Zeng Songyan Zhang Erlin Zhou Bide

(Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Abstract The TiC_p/2024 Composites with high particles content were prepared by vacuum thermal explosion and pressure process(VTEP). The curves of temperature vs time were recorded by data collection instrument. The phase composition of the TiC_p/2024 composites was analyzed by XRD method, and the fracture morphology and microstructure of TiC_p/2024 composites were observed by SEM and TEM. The result showed that the dense TiC_p/2024 composites with high particles content, fine-grained and uniform distribution can be obtained by VTEP.

Key words Vacuum thermal explosion pressures, TiC_p/2024 composites, Phase composition, Microstructure, Fracture morphology

1 前言

热爆反应是自蔓延高温合成(Self-propagating High-temperature Synthesis 简称 SHS)的一种反应方式,其原理是利用碳化物、硼化物、氮化物等反应生成热大的化合物反应时放出的热量,由单质原料粉末直接合成稳定的陶瓷增强相^[1]。由于增强颗粒是在体系内反应生成,与外加颗粒增强金属基复合材料相比,具有增强颗粒细小圆整、分布均匀、增强颗粒与基体界面洁净无污染、无反应层、界面结合良

好,且制备工艺简单等优点。Al - C - Ti 系作为一个重要的 SHS 反应体系,已被成功地用来进行反应合成制备 TiC_p 颗粒增强铝基复合材料^[2~4],但多数都是以熔体搅拌制备工艺为主,很难制备增强颗粒体积分数较高的复合材料,VTEP 制备工艺则有效地克服了上述不足,在真空热爆反应结束后短时间内施以一定的压力,则可直接获得致密的 TiC_p 颗粒,体积分数高达 55% 的 TiC_p/2024 复合材料。

2 试验方法

收稿日期:1999 - 03 - 23

* 先进复合材料国防科技重点实验室基金资助项目,编号 97JS49.4/HI0108

马明臻,1955 年出生,副教授,主要从事金属基复合材料的制备工艺及组织性能方面的研究工作。

宇航材料工艺 2000 年 第 1 期

— 59 —

将 Al、C、Ti 三种粉末按一定的比例混合,装入滚筒混粉机混制 24 h,在 150 MPa 的压力下压制成为 58 mm ×(20 mm~120 mm)的圆柱体,装入模具,在自制的真空热爆反应加压装置中加热。用 WRe3—WR25 热电偶通过数据采集器与计算机相联记录反应时间和反应温度,用 XRD、SEM、TEM 分析和观察了 TiC_p/2024 复合材料的相组成及颗粒分布、显微组织、微观结构及断口形貌。

3 试验结果与分析

3.1 真空热爆反应的时间—温度曲线

图 1 是热爆反应的时间和温度随 Al 含量(质量分数)变化的曲线,每条曲线的第一个拐点分别表示发生热爆反应的起始温度,第二个拐点表示反应达到的最高温度。数据采集的起始温度为 600 。由图 1 可知,当 Al 含量为 45 %时,压制块从 600 升温至起始反应温度 820 时大约需要 60 s,从 820 升至最高反应温度 1 700 时需要 1.5 s,随着 Al 含量的增加,从 600 升至起始反应温度的时间延长,起始反应温度提高而最高反应温度降低。

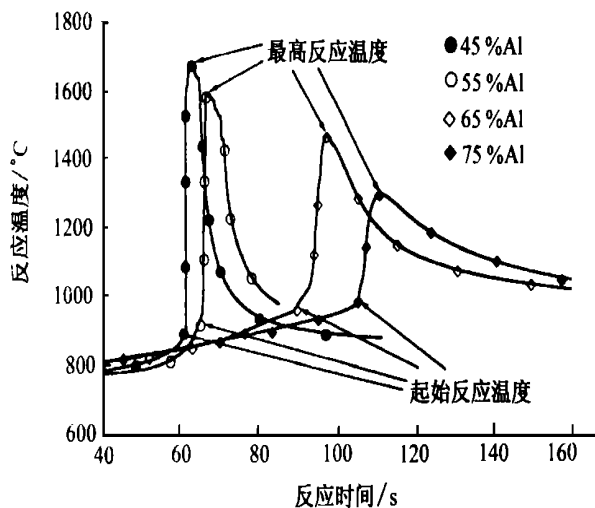


图 1 热爆反应的时间—温度曲线

Fig. 1 Thermal explosion temperature vs time

上述反应现象,主要是受 TiC_p 的形成机制所制约:当 Al—Ti—C 压制块被加热到 Al 的熔点以上时,压制块中的 Al 开始熔化,熔融的 Al 在毛细作用下铺展在 Ti 颗粒和 C 颗粒的表面,促使 Ti 向 Al 中固溶,形成 Al—Ti 溶液。当熔化的 Al—Ti 溶液的浓度大于包晶成分(0.15 %)时,发生包晶反应,在 Ti

颗粒周围生成 TiAl₃ 并向周围扩散。一方面,由于在远离 Ti 颗粒的 Al 液中,Ti 的浓度较低而温度较高,此处的 TiAl₃ 将会分解为 Al 和 Ti,分解的 Ti 原子由于某种机制通过 Al 液向 C 颗粒扩散,在颗粒的表面形成一层富 Ti 的 Al—Ti 层,由于 C、Ti 反应生成 TiC 的自由能低于 TiAl₃ 的生成自由能,所以生成 TiC 的反应优先发生,生成的 TiC 从 Al 液中析出^[5],并放出大量的热,使压制块的温度迅速升高(见图 1)引起热爆反应。在高温下 Ti 和 C 的固溶、扩散速度加快,Ti 和 C 在 Al—Ti 溶液中进行大规模的相互扩散而反应生成大量的 TiC_p。另一方面,随着 Al 含量的增加,反应生成 TiC_p 的量相对减少,反应的放热量也随之减少^[3]。而且 Al 含量的增加在熔化时吸收的热量也增加,从而导致升至起始反应温度的时间延长,使起始反应温度提高而最高反应温度相对降低。

3.2 XRD 分析

图 2 是不同 Al 含量热爆反应产物的 XRD 分析结果。由图可知,随着 Al 含量的增加,TiC_p 峰逐渐降低,当 Al 含量增加到某个值时,TiAl₃ 开始生成,且随着 Al 含量的增加而增加。当 Al 含量为 75 %时(曲线 d),XRD 图形上出现有 TiAl₃ 的衍射峰,而 TiC_p 的衍射峰相对较弱,表明 TiC_p 的生成量逐渐减少。

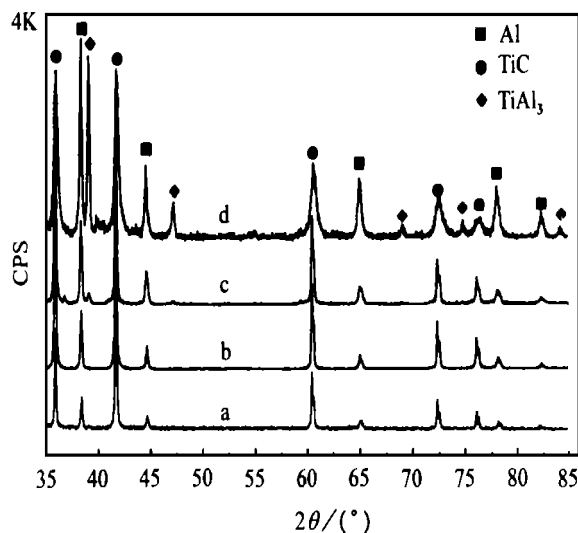


图 2 TiC_p/2024 复合材料的 XRD 结果

Fig. 2 XRD results of TiC_p/2024 composites

45 %Al; 55 %Al; 65 %Al; 75 %Al。

3.3 TiC_p/2024 复合材料的组织和结构

图 3 是 TiC_p/2024 复合材料的 TEM 组织,由图 3 (a) 可看到,反应生成的 TiC_p 细小圆整,几乎都是近球形颗粒,最大尺寸 6 μm、最小尺寸小于 1 μm,平均尺寸为 2 μm~3 μm。图 3(b) 是 TiC_p 与基体的界面,由图可看到界面光滑平整没有界面反应层,表明增强相与基体界面无化学反应、无缺陷、结合良好。

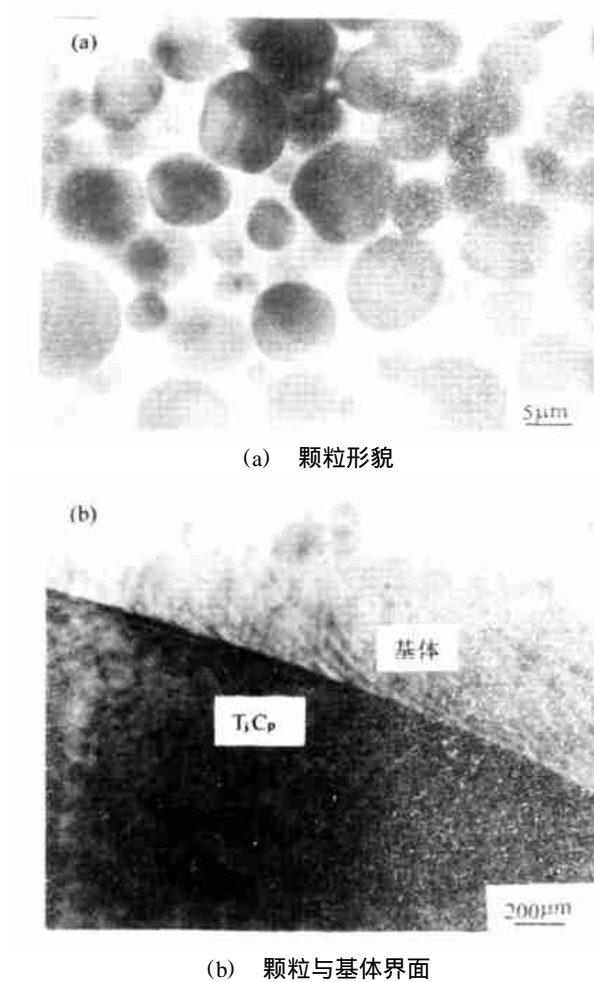


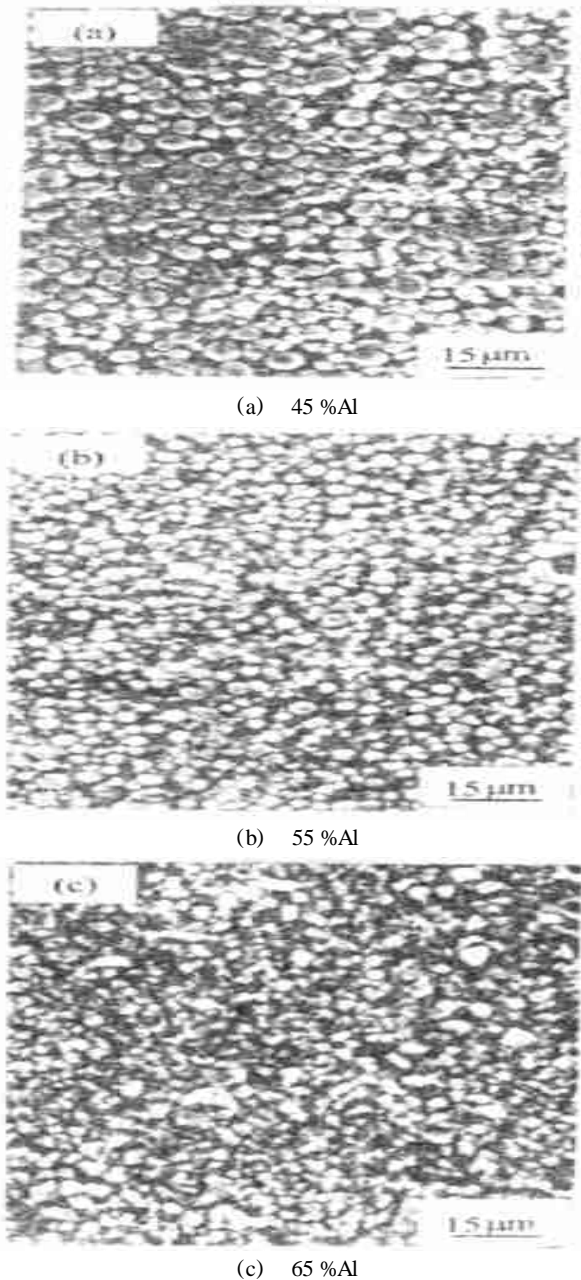
图 3 55%TiC_p/2024 复合材料的 TEM 组织

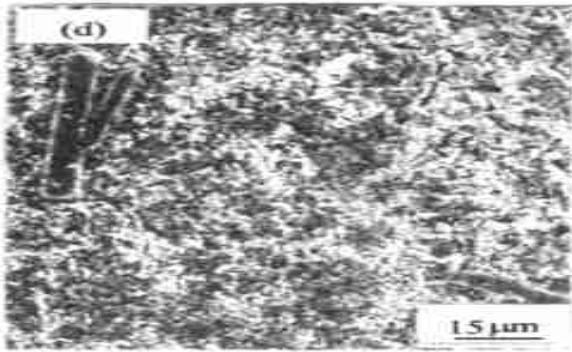
Fig. 3 The microstructure of 55%TiC_p/2024 composites (TEM)

图 4 是不同 Al 含量 TiC_p/2024 复合材料的 SEM 组织,图中 TiC_p 的分布均匀。其颗粒尺寸的大小和反应生成量的多少受铝含量的制约。当铝含量低(45%)时,反应产物只有 TiC_p[图 4(a)],随着铝含量的增加(大于 65%时),反应产物除了 TiC_p 外,还有条块状的 TiAl₃ 相生成[图 4(d)],这与 XRD 分析的结果相一致。另外,随着 Al 含量的增加,反应生成

宇航材料工艺 2000 年 第 1 期

的 TiC_p 尺寸明显变小。其原因可以认为:随着 Al 含量增加,Ti、C 的浓度相对降低,在相同形核率的情况下 TiC_p 生长速度慢。而且 Al 含量的增加,加大了 Ti 和 C 之间的扩散距离,使 Ti 原子和 C 原子来不及充分扩散和长大,反应体系的温度就很快降低到固液区或固相区,使 TiC_p 的生长速度降低或无法继续再生长,同时,熔融铝相的存在也有抑制 TiC_p 进一步长大的作用。所以随着 Al 含量的增加,反应生成的 TiC_p 颗粒尺寸细小。





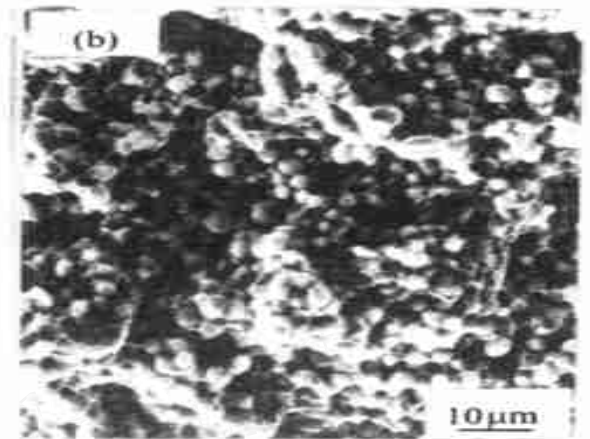
(d) 75 %Al

图4 不同 Al 含量 TiC_p/2024 复合材料的 SEM 组织

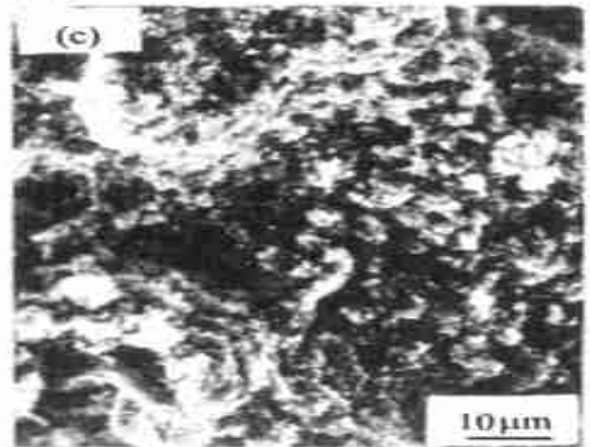
Fig.4 The microstructure of TiC_p/2024 composites (SEM)

3.4 TiC_p/2024 复合材料的断口形貌

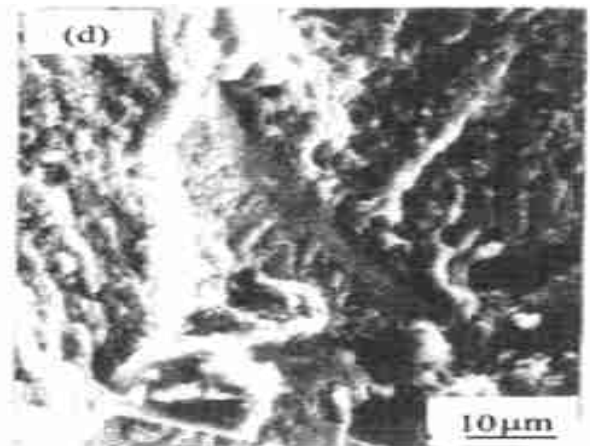
图5是TiC_p/2024复合材料的断口形貌。观察图5(a)、(b)的断口可以看到许多颗粒的表面都覆有一薄铝层,表明断裂并非是从颗粒与基体的结合界面发生,从而证明界面的结合强度较高。其断裂形式可以认为:一是有部分颗粒从基体金属中拔出;二是基体金属沿晶断裂,但断口上尚可以看到微弱的撕裂痕。在图5(d)中的断口上,发现有条块状平面痕迹,能谱分析为硬脆的TiAl₃相,该相对复合材料的力学性能影响较大,属有害相,但可以通过调整相应的工艺参数将其消除。由上述分析可以确认,高颗粒含量的TiC_p/2024复合材料的断口属混合型断裂。另外,通过断口形貌观察,也可以看到随着铝含量的增加,TiC_p尺寸明显变小,这与前面的分析相一致。



(b) 45 %TiC_p



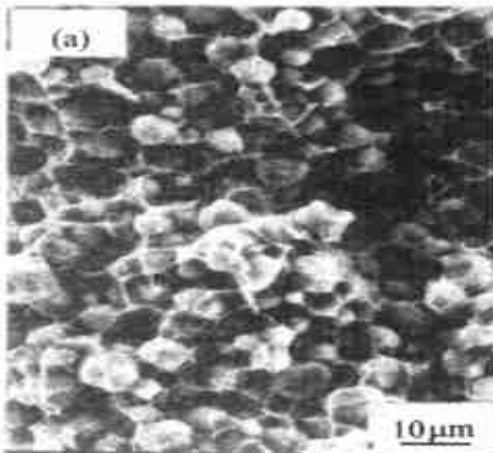
(c) 35 %TiC_p



(d) 25 %TiC_p

图5 TiC_p/2024 复合材料的断口形貌

Fig.5 The fracture morphology of TiC_p/2024 composites



(a) 55 %TiC_p

4 结论

VTEP 制备工艺可以直接获得致密的高颗粒含量(55%)TiC_p/2024复合材料,反应生成的颗粒细小

宇航材料工艺 2000年 第1期

圆整、分布均匀,但复合材料的相组成和颗粒的尺寸大小及生成量的多少受铝含量的制约。当铝含量低时(45%),反应生成的产物为 TiC_p 。随着铝含量的增加反应生成 TiC_p 的量在减少,当铝含量达到 75% 时,反应产物除了 TiC_p 外还有 $TiAl_3$ 生成。另外,随着铝含量的增加,反应生成 TiC_p 颗粒的尺寸变得更加细小。因此,可以通过调整铝的含量,控制反应生成 TiC_p 的粒度和尺寸,以其获得分布均匀、致密的自生高颗粒含量 $TiC_p/2024$ 复合材料。

参考文献

1 西田俊彦,山田和也,中也裕美,浦部和顺. 自己燃

烧高压 ホットプレス法 したTiC/ SiC 作制复合烧结体. 粉体および粉末冶金,1994;41(1):38~42

2 王自东. 接触反应法制备 2024/TiC 复合材料的微观组织结构及力学性能. 哈尔滨工业大学工学博士学位论文,1994:33~36

3 曾晓春. 原位反应法制备 Al/TiC_p 复合材料的工艺及组织的研究. 哈尔滨工业大学工学硕士学位论文,1995:25~27

4 马明臻. Al/TiC(p) 复合材料的制备及融体挤压的组织与性能. 哈尔滨工业大学工学硕士学位论文,1996:23~25

5 张二林,杨波,曾松岩,李庆春,马明臻. Al-Ti-C 系中反应生成 TiC 机理研究. 材料工程,1998;(2):3~5

整机、印制板喷涂 SO1—3 聚胺基甲酸脂清漆工艺

采用 SO1—3 聚胺基甲酸脂清漆、多沾性羟基聚酯和异氰酸甲苯的合成物组成的喷涂材料,具有光泽丰满、坚硬耐磨、耐水、耐碱等优点,用它喷涂整机和印制板,可以提高整机与印制板防潮、防霉、防盐雾的性能,从而提高仪器的寿命和可靠性。地面仪器和印制板采用 SO1—3 清漆喷涂工艺方法,经过火箭多次飞行和综合试验的考验证明,均达到三防的要求,可算目前国内先进的三防处理工艺,有推广应用价值,效益也很显著。

组合自动冷锻模

组合自动冷锻模是一种通用性较强的加工工艺设备,它具有自动化程度高、生产效率高、结构简单、操作方便、质量轻、制造容易等优点。可在大于 16 t 的普通冲床上,锻制中间加粗的紫铜接线柱,各种图形的铝制或紫铜小铆钉,各种图形的银接点,同时根据产品要求随时可以增补新品种。因此这样一套模具可以代替十几套甚至数十套专用模具,而且比手动的效率提高 100 倍左右。目前该模具已制成 7 种规格的优质产品,达到国内同行业先进水平。

声表面波器件刻图装置

本装置用于表面波器件刻图,其脉冲压缩系统中采用声表面波色散延迟线做匹配滤波器。其性能如下:
 $f_0 = 30 \text{ MHz}$; $f = 5 \text{ MHz}$; $T = 50 \mu\text{s}$ (是由两级 $T = 25 \mu\text{s}$ 子器件组成的, $f = 30 \text{ MHz}$; $f = 5 \text{ MHz}$,副瓣电平 -30 dB,压缩脉冲宽 $0.32 \mu\text{s}$);副瓣电平 24.5 dB;脉冲展宽系数 1.7;压缩脉宽 $0.34 \mu\text{s}$;可刻图面积为 $500 \text{ mm} \times 900 \text{ mm}$;刻图精度 $10 \mu\text{m}$ 。

本成果已超过国内 $20 \mu\text{m}$ 的刻图精度水平。

·以上由 李连清 供稿·

· 成果简介 ·

1 KV—5 应变胶粘剂

本成果研制的应变胶可粘结金属与非金属材料,可作为电气元件的绝缘涂层、防潮涂层,在国内最先解决了聚酰亚胺应变片的粘结问题。胶主体选用锌酚醛树脂,取消固化剂,研制成单组分应变胶。在 10% 稀酸、稀碱及一般无机介质中浸泡 24 h 以上强度不下降,应变极限可达 $2 \times 10^4 \mu$ 以上,疲劳寿命达 10^7 次。使用温度 -190 ~ 180,绝缘强度达 10^5 m ,耐腐蚀性能良好。本成果有推广应用价值。

2 高精密石英谐振器金锗焊

本成果金锗焊高精密晶体的优点是:由于采用新工艺而避免了锡焊工艺的松香污染,结构耐温从 120 提高到 300,实现了高温烘烤老化,元件更加清洁,金电极无擦伤,因此明显改善高精密石英晶体的主要质量指标——老化特性和品质因数。如高精密 2.5 MHz 晶体在工作 100 d 后,日老化率可进入 $10^{-12}/\text{d}$ 的量级,比老产品提高了 1~2 数量级,晶体的品质因数 Q 增加约 7%。高精密 2.5 MHz 晶体和 5 MHz 晶体是频率标准、卫星通信、导航等设备的主要稳频元件。本研究成果对于提高稳频晶体谐振器的长期和短期频率稳定具有重要意义。

3 电镀锌镍合金自动控制系统

本成果电镀锌镍合金控制系统属国内首创,达到国际同类技术先进水平。经厂家生产实际应用表明,利用该系统对电镀锌镍合金过程进行控制,相关技术参数均能严格自动控制在工艺要求的最佳范围内,符合设计技术指标,系统运行平稳,操作简便。使用该系统后,镀件一次合格率明显提高,镀层性能稳定。综合分析对比评定表明,使用该自动控制系统具有明显的经济效益、社会效益和环保效益。有推广应用价值。

4 三防抗电磁干扰机箱

三防(防盐雾、防潮湿、防霉菌)机箱(ATR)具有很强的抗电磁干扰能力和散热效果良好等优点。为了满足 ATR 机箱的各项指标要求,克服焊接的形变是一个关键的生产工艺问题,并设计出专用夹具,经多次试验完善,从使用的材料到夹具的形状都进行了深入地研究与精心的设计和反复试验,使机箱材

料的热胀冷缩系数与夹具的热胀冷缩系数相匹配,较好地解决了 ATR 机箱焊接过程中的变形难题,取得了满意的效果。该机箱经测定和实践考验,各项技术指标均满足要求。该机箱可以大量推广使用。具有明显的经济效益。

5 钢骨架塑料复合管

压力管道腐蚀问题一直是一个世界性的难题。因管道腐蚀,世界各国每年遭受巨大经济损失。本成果经过数年研究开发,推出一种全新的管道产品——钢骨架塑料复合管。该管以钢丝网为加强骨架,以高密度聚乙烯(HDPE)为基体,它既具备普通钢管的强度,又可象塑料管一样耐受各种生物、化学物质侵蚀,同时又具有良好的保温、耐磨性能,且内壁光滑、不结垢、不结蜡,使用寿命长达 50 年。钢骨架塑料复合管具有卓越的综合性能和较好的性能价格比。该管道代表了世界管道的发展方向。本成果研制的钢塑复合管道已规模生产,具有广泛的应用空间。

6 印制板插头定位冲切模

该模具是供印制板机械加工用的,可代替钳工、冲工、铣工等工序,提高工效 3~4 倍,在加工印制板时,能纠正底图所造成的误差,速度快、质量好,使用效果好。该模具一套共 7 种,可以冲切加工不同尺寸和规格的有印制插头及方槽的印制板,使用方便,通用性强,适合于印制板尺寸规格多变的要求。明显提高了插头加工精度 [$\pm(0.06 \sim 0.1) \text{ mm}$],大大改善劳动条件。推广使用可获得明显的经济与社会效益。

7 烙铁头常温直流电镀工艺

该工艺克服了通常采用的不对称交流电低温镀锌、高温及中温镀锌方法的缺点,解决了镀层结合力弱的问题。本成果采取措施有:加入氯化钾,提高电镀液的电导和分散能力,进一步活化阳极表面;镀锌时起始电流小,然后大电流,再用小电流;底层镀 $2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 的镍;电镀的阴极移动、振动或转动使氢气逸出;最后在 (270 ± 10) 下去氢处理 2 h,使镀层结合达到使用要求。

· 以上由 李连清 供稿 ·