

TiC - Ni 材料燃烧合成与致密化工艺参数的优化 *

张幸红 曲伟 张学忠 赫晓东 韩杰才

(哈尔滨工业大学复合材料研究所 哈尔滨 150001)

文 摘 通过燃烧合成与致密化方法制备了 TiC - xNi 系金属陶瓷材料,通过实验优化了 Ti - C - xNi 体系燃烧合成与致密化过程中的工艺参数,最终确定了各体系燃烧合成时的最佳预制块相对密度为 56 % 左右,预压力 P_1 为 10 MPa;确定了致密化时的高压力 P_2 为 160 MPa,高压保压时间 t_2 为 20 s,并确定了各体系的最佳加压时间 t_1 。

关键词 燃烧合成,工艺参数,优化

Optimization of Process Parameters During Ti-C-Ni Cermets Combustion Synthesis and Densifying

Zhang Xinghong Qu Wei Zhang Xuezhong He Xiaodong Han Jiecai

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Abstract TiC-Ni composites have been prepared by combining forced compaction with self-propagating high temperature synthesis (SHS). The experimental results show that process parameters significantly influence the quality of TiC-Ni products by combustion synthesis. Optimal process parameters have been obtained for preparing TiC-Ni FGM and composites, including 56 % of preform density, 10 MPa of pre-pressure P_1 , pressing time t_1 , 160 MPa of high pressure P_2 and 20 s of dwell time t_2 at high pressure period.

Key words Combustion synthesis, Process parameters, Optimization

1 前言

SHS 法已生产了包括碳化物、氮化物、金属间化合物、复合材料等在内的 500 种以上的材料^[1],但这些东西几乎都是不致密的,如果在 SHS 反应过程中施加一定的压力,一步实现材料的合成与致密化而获取致密件,这不仅会拓宽 SHS 技术的实用化应用,更主要的是能大大降低制备结构材料的成本。因为用传统的方法对陶瓷或金属陶瓷的热等静压 (HIP) 烧结等工艺进行致密化处理,既耗能又耗时,需要付出昂贵的成本,因此发展 SHS 与致密化工艺无疑会带来可观的经济效益。

本文通过实验研究了 TiC - Ni 材料 SHS 与致密

化工艺的最佳工艺规范,成功地制备了致密的、组织均匀的 TiC - xNi 金属陶瓷材料。

2 实验

首先将 Ti 粉、碳黑和 Ni 粉按 Ti/C 原子比为 1 的比例配制了不同 Ni 含量的混合料,在不锈钢球磨罐中干混 24 h。混合后将粉末放入水循环干燥箱中,温度在 $< 90^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h。分别取各混料 250 g 放入 70 mm \times 70 mm 的钢模中,冷压成型得到预制块,将预制坯放入自蔓延高温燃烧合成结合准热等压静反应器装置中^[2],首先预加一定的压力 P_1 ,通过加热电阻丝激发混合粉的自蔓延燃烧,经过 t_1 秒燃烧结束后,当反应物仍处于红热软化时,

收稿日期:1999 - 08 - 23

*国防科工委重点预研项目 1.2.4.3.2/A966 000 -23

张幸红,1972 年出生,博士,主要从事梯度功能材料和 SHS 的研究工作

迅速施加高压压力 P_2 , 并保压一段时间 t_2 , 反应产物取出后迅速埋入砂中慢速冷却。SHS 与同时致密化工艺过程如图 1 所示。

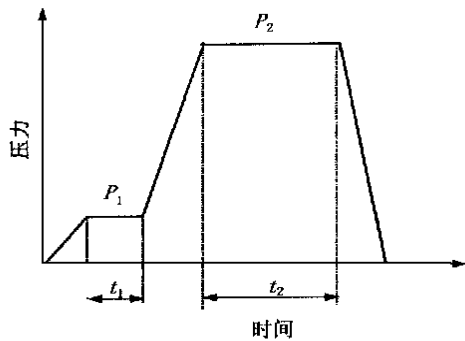


图 1 燃烧合成与致密化工艺过程

Fig. 1 Schematic diagram of SHS and densifying process

3 结果与分析

3.1 预制块相对密度的确定

预制块的相对密度直接关系到反应物颗粒之间的接触面积和热迁移反应区的热传导,它对燃烧合成反应的影响是两方面的。密度低就意味着反应物之间的接触面积小,导致燃烧温度和速度较低。增加密度意味着反应物颗粒之间的接触面积增加,势必会提高燃烧温度和速度,当密度增加到一定值时,反应物燃烧波的热迁移速度加快,燃烧波前沿的热量迅速并大量地传到预热区和未反应区,这势必会降低燃烧波传播的速度和温度,当热传导速率达到一定值时甚至会使燃烧波熄灭^[3],因此存在一个最佳的预制块相对密度。以 TiC-30Ni 为例,通过测试预制块在不同相对密度下燃烧速度的变化,可以确定其最佳的相对密度为 56% 左右,如图 2 所示。

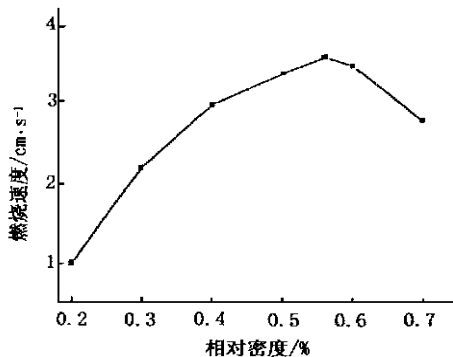


图 2 预制块相对密度对燃烧速度的影响

Fig. 2 Influence of relative density of preform on combustion velocity

其对应的制备预制块的轴向压力为 16 MPa, 同样方法, 可以确定其它反应物的最佳相对密度, 由于它们几乎都在 56% 左右, 而且相差不大, 因此, 在制备预制块时, 轴向压力都取 16 MPa。

3.2 预压力 P_1 的确定

由于反应物在反应过程中有大量的挥发性物质产生, 反应物体积大量地膨胀, 为了限制这种膨胀, 增加一个预压力是很有必要的, 但是这个压力不能超过制备预制块时的压力, 否则反应时反应物的相对密度就不是最佳的相对密度了, 通过实验发现只需 10 MPa 的压力就能限制反应物的膨胀, 因此确定预压力 P_1 为 10 MPa。

3.3 加压时间 t_1 的确定

加压时间 t_1 的确定是保证产物质量的关键之一, 过早或过迟施加压力均不利于材料的密实化。直接燃烧合成的产物是疏松多孔的, 其孔隙重要来源之一就是原始压坯吸附气体和杂质分解所产生气体的挥发。J. B. Holt^[4]的研究结果表明, 在 Ti-C-Ni 系 SHS 过程中, 其燃烧逸出气体的成分为 H_2O 、 H_2 、 CO 、 O_2 、 CO_2 及碳氢化合物等。其中 H_2 和 O_2 分别来自于钛粉中残留的 TiH_2 和 TiO_2 杂质的分解, 而 CO 、 CO_2 及碳氢化合物可能来自于 C 与 O_2 发生的化学反应。合成反应发生后, 坯体内这些气体骤然膨胀并排放, 由于液相的包裹, 气体排放不畅, 它必然冲破液相的包裹形成气体通道。过早施加压力, 将会堵塞气体通道, 残余的气体来不及完全排出。合成产物冷却后, 残留的气体被密封在合成产物中形成孔洞, 另外受反应结构动力学(包括颗粒尺寸和形状参数)的影响, 燃烧波过后的局部区域有可能出现“后烧”现象^[5], 在燃烧波通过整个预制块后立即施加压力, 由“后烧”产生的少量气体很难得到排放。而反应产物温度均匀化需要一定的时间才能达到, 因此反应完毕后必需留出一定的间隙时间。还有为了确保反应产物质量的均匀性, 需要保证反应产物温度的均匀性。SHS 反应完成后, 随着延迟时间的增加, 一方面气体逐渐得到排放, 另一方面, 试样温度迅速下降, 产物硬度提高, 由韧性转化成脆性, 容易断裂。只有当大部分气体已排出而压坯仍保持较高温度(即仍处于脆性转变点以上温度点)时对其施加压力, 便可使之达到致密化。因此, 加压时间的控制就显得尤为重要。

表 1 燃烧时间 t_1 的优化结果

Tab.1 Optimal results of combustion time t_1

材料	t_1 / s
TiC - 10Ni	6
TiC - 20Ni	8
TiC - 30Ni	8
TiC - 40Ni	10
TiC - 50Ni	14

图 3 为反应时间与温度关系示意图。当 $t = 0$ 时, 预制块开始燃烧, 随着燃烧过程的进行, 温度迅速升高, 当反应结束时达到最高值 T_c , 而后, 随着热量散失, 试样温度随着时间延长而逐渐降低。试样所达到的最高温度对应的时间为 t_c , 称之为燃烧终了时间。当 $0 < t < t_c$ 的区域称为燃烧区, 由于反应过程中气体的逸出对产物的质量有重要影响, 因此必须留出足够的时间使压坯中气体基本得到清除。气体排出结束时间为 t_g , 称为气体逸出终了时间。对应于 $t_c < t < t_g$ 的区域称为气体排出区, 最迟加压时间 t_p 为达到韧脆转变温度点 (T_p , 也称之为最低可压制温度) 所对应的时间。只有在加压时间 $t_1 < t_p$ 的时间里加压才可能使材料达到致密。对应与 $t_g < t_1 < t_p$ 的区域则称之为可压制区域。

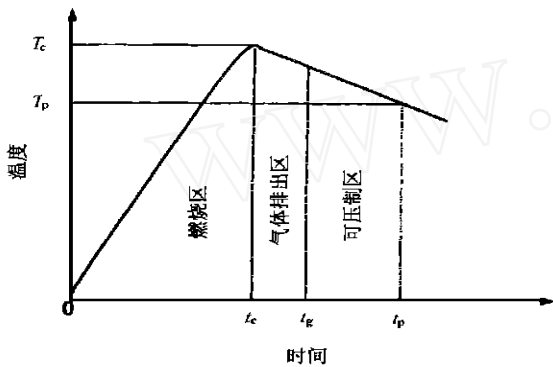


图 3 反应时间与温度关系示意图

Fig.3 Schematic diagram of temperature vs time

根据实际测量得到的材料体系的燃烧速率估算预制块的燃烧合成加压时间 t_1 , 并变动 t_1 , 研究了 t_1 对材料质量和孔隙率的影响, 从而确定最佳的 t_1 参数^[2]。

以 TiC - 10Ni 为例, 估算其燃烧时间为 6 s, 然后再选择其他两个时间点 $t_1 = 4$ s 和 $t = 9$ s 进行实验, 得到的产物进行表观质量观察和相对密度的比较, 当 $t_1 = 4$ s 时可以从表观上明显看出产物沿高度方向出现分层现象, 在 $t_1 = 10$ s 时, 产物冷却后分裂成几块, 而在 $t_1 = 6$ s 时, 产物相对密度最高 (如图 4 所示), 而且产物表面平整, 质量较好, 所以, 选择 $t_1 = 6$ s, 同样方法可以选择其他成分材料的时间参数 t_1 , 如表 1 所示。

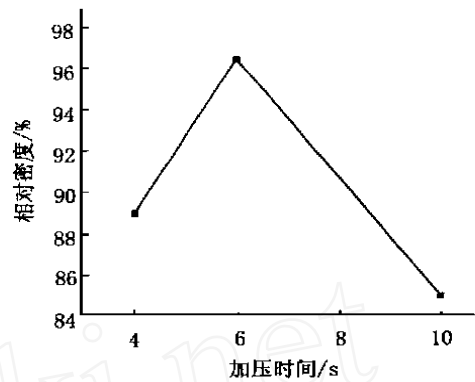


图 4 加压时间对产物 TiC - 10Ni 密度的影响

Fig.4 Influence of pressing time on relative density of TiC-10Ni

3.4 高压压力 P_2 的确定

除加压时间对产物致密化起到重要影响之外, 高压压力的大小也是材料致密化的非常关键的因素。图 5 反应了不同高压压力 P_2 对 TiC - 30Ni 材料致密性的影响, 可以看出, 随着高压压力的增加, 产物的相对密度增加, 当 $P_2 = 160$ MPa 时材料相对密度达到 96.22%, 继续增加压力有望使产物达到完全致密化。就实验条件而言, 确定 TiC - 30Ni 的 $P_2 = 160$ MPa。同样方法, 确定其他成分材料的 $P_2 = 160$ MPa。

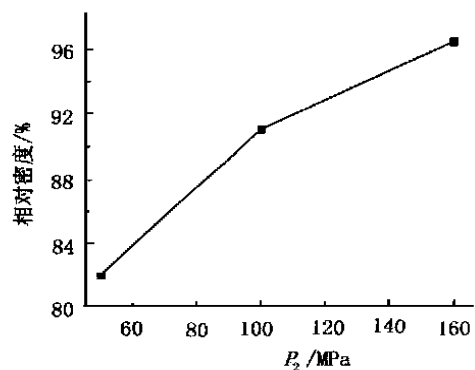


图 5 高压压力 P_2 对产物 (TiC - 30Ni) 密实度的影响

Fig.5 Influence of high press P_2 on relative density of TiC-30Ni

3.5 高压保压时间 t_2 的确定

材料在高温高压下的致密化需要一个过程,因此,要想获得致密化的材料工艺参数 t_2 的选择也是很重要的。图 6 反应了不同高温保压时间 t_2 对 TiC - 30Ni 材料密实度的影响,当 $t_2 = 20$ s 时密实度达到最高,当 t_2 继续增加时,因为产物中的液相已经凝固,包覆在固相颗粒周围,形成稳定的骨架结构,致密性不再提高,用同样方法确定其他成分材料的 $t_2 = 20$ s。

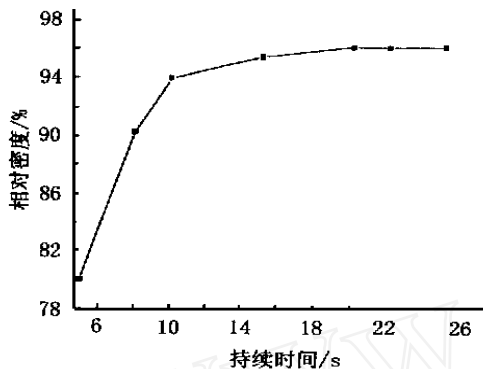


图 6 高压持续时间 t_2 对产物(TiC - 30Ni)密实度的影响

Fig. 6 Influence of dwell time under high press on relative density of TiC - 30Ni

4 结论

致密化工艺参数显著影响燃烧合成产物 TiC - Ni 材料的质量。通过实验优化了 Ti - C - Ni 系 SHS/ HIP 工艺,确定了各体系的最佳预制块相对密度为 56 % 左右;预压 P_1 为 10 MPa;高压压力 P_2 为 160 MPa;高压保压时间为 20 s。并确定了各体系的最佳加压时间 t_1 。

参考文献

- 1 John J M, Feng H J. Combustion synthesis of advanced materials: part I. reaction parameters. Progress in Materials Science. 1995;39(2):243 ~ 273
- 2 张幸红. 自蔓延高温燃烧合成 TiC - Ni 梯度功能材料的研究. 哈尔滨工业大学博士学位论文,1999:26,37
- 3 Lasalvia J C, Meyers M A. Microstructure, properties, and mechanisms of TiC - Mo - Ni cermets produced by SHS. Inter. J. SHS. ,1995;4(1):43 ~ 57
- 4 Holt J B, Munir Z A. Combustion synthesis of titanium carbide: theory and experiment. J. Mater. Sci. ,1986;21(3):251 ~ 259
- 5 Dunmed S D, Munir Z A. Temperature profile analysis in combustion synthesis: 1. theory and background. J. Am. Ceram. Soc. ,1992;75(1):175

(上接第 19 页)

了这种材料预成形件的表面结构。在与实际情况差别不大的假设下,用矢量方法导出了纱线的表面段轴线、表面段与内部段的接触线以及表面段与内部段在它们圆柱面接触处相互作用力方向的解析表达式,进而获得下述较重要结果。

(1) 表面段轴线由短半轴为 2、长半轴为 $\sqrt{6}$ 的两个对称椭圆弧(分别位于与织物表面成 45° 且与织物纵向平行的正交平面上)在它们短半轴处光滑连接组成,它沿织物纵向延伸的距离为 $3\sqrt{2}$,沿织物表面横向延伸的距离为 $\sqrt{2}$ 。同一条纱线的表面段轴线和内部段轴线也是光滑连接。

(2) 表面段和内部段的接触线是短半轴为 1、长半轴为 $\sqrt{3}$ 的椭圆弧,它在内部纱段的横截面上的投影所对中心角为 60° ,它所在的平面和表面段轴线所在平面成 19.5° 。

宇航材料工艺 2000 年 第 3 期

(3) 提出了由表面纱段的倾斜角推算纱线内部编织角应注意的一个问题。

(4) 给出了有限元计算所需的织物表面结构几何参数值。

作者曾用圆截面绳按四步 1 1 法制作了挤塞状态的三维四向矩形类编织物。将本文工作和这些实物对比,发现符合得好或较好,因而本文所得结果可在该材料的力学分析中应用和作为划分织物结构单胞的依据。

参考文献

- 1 Wang You-Qi, Wang A S D. Microstructure/property relationships in three-dimensionally braided fiber composites. Composites Science and Technology, 1995; 53:213 ~ 222
- 2 Li W, Hammad M, El-Shiekh A. Structural analysis of 3-D braided preforms for composites, Part I: the four step preforms. J. Text. Inst. ,1990;81(4):491