

文章编号: 1005-0523(2007)02-0131-03

金属间化合物/陶瓷基复合材料的制备及发展

缪燕平, 何柏林

(华东交通大学 机电工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 综述了目前金属间化合物/陶瓷基复合材料的制备方法、原理以及发展现状, 展望了制备技术的进一步发展。

关键词: 金属间化合物; 陶瓷基复合材料; 制备技术

中图分类号: G633.8

文献标识码: A

金属间化合物长程有序的超点阵结构, 使它们具有许多特殊的物理化学性质和力学性质, 与金属材料相比金属间化合物具有比重小、抗氧化性好、熔点高、硬度高、蠕变和疲劳性能好, 还有些金属间化合物强度随着温度升高而增大并出现峰值等许多优点。由于金属间化合物原子的长程有序排列和原子间金属键和共价键共存的特性, 其使用温度介于金属超硬合金和陶瓷之间。

陶瓷材料由于具有强度高、抗氧化性、耐高温、热膨胀系数低和体积质量小等优良性能, 因而在许多方面的应用是一般金属材料和高分子材料所无法比拟的。但是它的致命弱点——脆性却大大限制了其广泛的应用。因此, 改善陶瓷的韧性已成为陶瓷材料得到进一步应用的核心问题, 这使得对陶瓷的复合增韧研究成为当今研究的热点之一^[1]。

金属间化合物相对于金属是脆性材料, 可以预计相对于陶瓷则具有一定的塑性, 而陶瓷材料则具有离子键和共价键, 其脆性较大而塑性较小。利用金属间化合物的性能介于金属和陶瓷之间的特点, 这样如果两者进行复合, 有可能消除金属增韧陶瓷材料的一些弊端, 获得既有一定强度又有一定塑性的材料^[2]。

为了获得高性能的复合材料, 除了寻找新的复合方式和新的材料外, 复合材料的制备技术对材料性能的影响也是至关重要的。金属间化合物陶瓷基

复合材料的制备有多种工艺方法, 如粉末冶金法、熔渗法、原位合成法、液相烧结法等, 这些制备技术各有特点, 各自适用在不同的材料性能要求和现实条件。本文将结合实例对这些制备技术作简单的介绍和评述。

1 金属间化合物/陶瓷基复合材料的制备技术

1.1 粉末冶金法

该工艺是制备 TiAl 基合金比较常用的一种方法。以单质或合金粉末为原料, 一般是先用塑性加工的方法把粉末制备成所需形状的复合材料的制件, 然后再烧结, 同时实现了制件的成型。目前常用的粉末冶金法有机械合金法、反应烧结法、预合金粉末法、爆炸法及等离子喷涂法等, 在实际运用当中, 这些方法不是独立使用的, 常常是两种或多种方法结合使用。在金属间化合物/陶瓷基复合材料的制备中, 应用较多的是机械合金法, 下面对其进行介绍。

这种工艺过程是利用高能球磨机把纯金属粉末放入球磨罐中并加入适量的添加剂进行球磨。粉体制备由机械合金化完成, 块体的制备则由烧结过程实现, 它是一种固态反应的过程。该方法有两种工艺方案: a、一次球磨法; b、二次球磨法, 工艺流程如图 1 所示。

图 1-a 中的工艺是德国汉堡大学采用的制备

收稿日期: 2006-11-25

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(550015)

作者简介: 缪燕平(1985-), 男, 江西抚州人, 硕士研究生, 研究方向: 新材料新工艺新技术。

$\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷基复合材料工艺,图 1—b 是孙康宁等采用的工艺^[3]. 两种工艺的主要区别在于,金属间化合物的形成方式和 Al_2O_3 陶瓷的加入时间的不同.

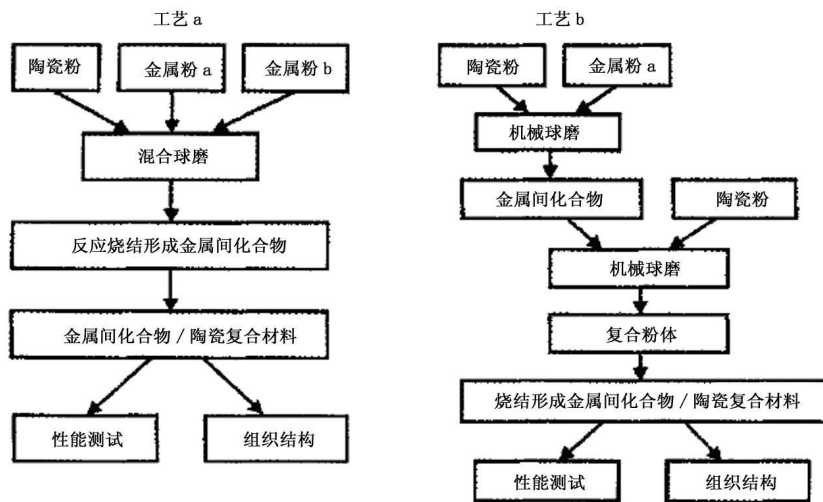


图 1 粉末冶金法工艺方案图

在制备的过程中通过对粉体以及烧结块分析发现,机械球磨过程中导致大量的晶格缺陷,因此不同的球磨时间下粉末储存不同的能量,时间越长,储存的能量越大,生成金属间化合物的激活能越小;在相同的温度和保温时间下进行热处理,球磨时间越长,反应越充分^[4].

1.2 熔渗法

熔渗法是熔体在无外力作用下,借助浸润导致的毛细管压力自发进入颗粒多孔预制件的一种制备工艺.用传统成型工艺,陶瓷粉末可预制成所需要的形状和尺寸,金属性熔体自发渗入并充满预制件中的孔隙,冷却凝固后获得颗粒在连续基体中均匀分布的复合材料^[5].它包括物理和化学两种渗透机理.物理渗透的原理和工艺过程为:陶瓷和熔融金属接触,在一定的气氛、合金成分和工艺条件下,金属对陶瓷的润湿性增强,或熔融金属液和预制件体内截留的气体发生反应造成真空,从而使金属熔体自发渗入陶瓷材料中^[6].化学渗透的原理和工艺过程为:将陶瓷相的组分元素或其化合物充分混合制成压坯,置于合金熔液中,在高温下直接与合金液发生反应生成陶瓷颗粒,均匀分布在合金液中,形成陶瓷基金属复合材料或金属基复合材料.

浙江大学和葡萄牙 Aveiro 大学合作,利用间接无压熔融渗透法成功制备了 $\text{Fe}_{40}\text{Al}/\text{TiC}$ 陶瓷基复合材料^[7],依赖于金属间化合物的存在,复合材料的四点抗弯强度为 $950 \pm 80 \text{ MPa} \sim 1200 \pm 120 \text{ MPa}$,对应的维氏硬度分别为 1315 和 1010^[8].该工艺的优点是:工艺简单,成本低;对原料特别是金属粉末无特

别要求,不需要复杂的机械合金化过程,易于实现制品大型化生产,是制备致密复合材料的有效方法;适当提高渗透温度,可大大缩短渗透时间.但是不足之处如金属在粉末状态下表面易氧化,阻碍金属与陶瓷的接触,随着温度的升高,陶瓷不断烧结收缩使孔隙减小,限制了金属的继续渗入,而且还会将已渗入的金属液体挤出,另外添加剂和阻渗剂在渗透过程中会发生一系列复杂的界面反应,有时会形成脆性的金属间化合物,成为裂纹源或应力集中源,降低材料的强度和韧性.

1.3 自蔓延高温合成法(SHS)

自蔓延高温合成法^[9,10]是指利用反应物之间高化学反应热的自加热和自传导作用来合成材料的一种工艺,当反应物一旦被点燃,便会自动向未反应区传播,直至反应完全.SHS 技术的应用领域正由主要集中于耐火材料、金属陶瓷、陶瓷复合材料等领域,开始转向功能材料(FGM);由单一的 SHS 转向 SHS 同各种材料加工工艺结合,以充分发挥 SHS 的优点和克服 SHS 的不足.人们对利用 SHS 技术合成高硬度、耐高温、抗氧化、耐腐蚀的碳化物、硼化物、硅化物、氮化物、氢化物、磷化物、硫化物、金属间化合物、致密金属陶瓷、陶瓷复合材料的研究较多.

但是由于燃烧过程难以控制,巨大的反应热使材料的致密性较差以及产生较大的变形.所以经常采用 SHS—加压法、SHS—烧结法、SHS—动压法、SHS—轧制法、挤压法等手段来提高复合材料的致密性.傅正义^[11]等为了提高材料的致密性采用了 SHS 准等静压法(也称 SHS—PIP)制备 $\text{TiB}_2\text{—TiC}$ 复

合相陶瓷材料,研究了工艺参数如压制延迟时间和压力对材料致密性的影响.哈尔滨工业大学的李志强^[12]等采用了 SHS-PIP 法制备了 Ti-Al/Al₂O₃ 复合材料,为了提高致密性采用了如图 2 所示的准等静压反应装置,当反应到红热状态时,迅速加压并使压力通过作为压力介质的沙子传递给反应物,最终形成致密产物.

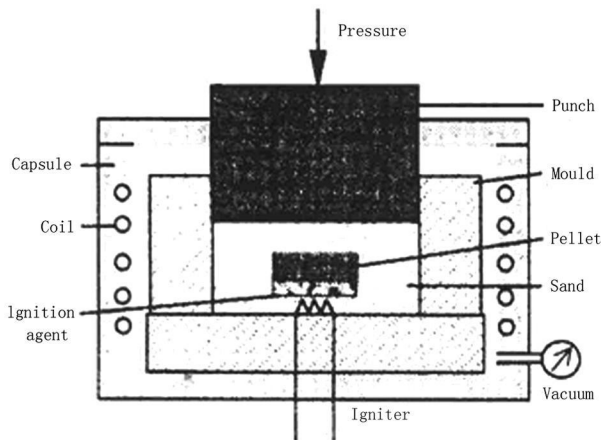


图 2 准等静压反应实验装置示意图

1.4 原位合成法

为了克服传统方法制备的复合材料存在增强体颗粒尺寸粗大、热力学不稳定、界面结合强度低等缺点,出现了原位合成技术,即在一定条件,通过化学反应,在基体内原位生成一种或几种增强相(如 TiB₂、Al₂O₃、TiC 等),从而达到强化的目的.这种方法可得到增强颗粒尺寸细小、热力学性能稳定、界面无污染、结合强度高的复合材料,是一种有前途的颗粒增强复合材料制造工艺^[12,13].目前报道的原位合成技术主要有:原位热压技术、XD(exothermic dispersion)技术、CVD(Chemical vapor deposition)技术、DIMOX(Directed Metal Oxidation)技术、熔体浸渍技术、反应结合技术以及 SHS 技术等.在金属间化合物/陶瓷基复合材料的制备中已出现的主要有 XD 技术和定向氧化(DIMOX)技术,现分别介绍如下.

1.4.1 XD 技术

其基本原理是将增强相组分物料与金属基粉末按一定的比例均匀混合,冷压或热压制成坯块,以一定的加热速率预热试样,在一定温度下各组分之间进行放热反应,生成增强相,增强相尺寸细小,呈弥散分布^[14].文献^[15]报道了含有 TiB₂ 分散相的 NiAl 材料,我国学者陶春虎^[16]等人在这方面做了出色的工作.这种复合材料是以 Ni、Al、Ti、B 粉以 XD 工艺合成且压成生坯,合成的 TiB₂/NiAl 复合材料组织均匀,原位生成的增强体与基体之间,无确定的晶体学位向关系,界面结合牢固.

1.4.2 DIMOX 技术

由美国 Lanxide 公司发明的 DIMOX 技术工艺可用于制备 CMC,最先制备的材料为 Al₂O₃/Al,是将铝合金熔体在高温加热一段时间,当环境为大气气氛时,在合金熔体表面就生成氧化铝的复合材料 Al₂O₃/Al.当环境改变时,也可以制备其它复合材料,如改用氮气气氛,可以生长出 AlN/Al、TiN/Ti 和 ZrN/Zr 等复合材料^[17,18].国内也有关于 DIMOX 技术的报道^[19].

1.5 其它制备方法

往往为了获得性能更好的复合材料,特别是金属间化合物陶瓷基复合材料,多种工艺方法相结合使用,这也使得新的制备方法层出不穷.如在制造涡轮叶片时,采用了中频感应炉双真空熔炼加熔模铸造技术.

2 金属间化合物/陶瓷基复合材料的制备存在问题及发展趋势

2.1 存在问题

随着金属间化合物/陶瓷基复合材料的制备技术的发展,新技术新工艺得以使用,但还存在许多的问题和不足:

(1) 采用金属间化合物/陶瓷基复合材料的制备方法能够制备的复合材料种类有限,目前深入研究制备具有新性能的金属间化合物陶瓷相复合材料的方法较少.

(2) 复合材料的制备过程对温度和环境要求比较苛刻,而且对设备要求较高,制备工艺复杂,制件的致密度及形状尺寸难以控制.比如使用熔渗法时,陶瓷颗粒和金属间化合物(金属)的体系的浸润性和热力学相容性是关键问题.

(3) 有些复合材料制备方法及过程的深入研究比较缺乏,特别是未涉及动力学、缺陷的形成和排除及显微结构的演进、形成等关键问题.

(4) 目前国内外都主要集中在二元金属间化合物/陶瓷基复合材料的研究,三元及多元的复合材料研究还没有涉足.

2.2 发展趋势

随着新技术的应用,越来越多的方法得以出现,但国内对此领域的研究还比较少,因此有很大的发展空间,主要有以下几点:

(1) 加强开发更多不同的新类型基体的复合材料,以及增强体大小、形状、分布、体积百分比等对复合材料性能的影响,以提高制备材料的性能的稳定

性.

(2) 加强工艺过程的控制,在理论基础研究的基础上,采用工艺过程控制,改善工艺参数或者利用两种工艺相结合,以获得最佳的工艺方法,使成本降低适合实际生产.

(3) 加强先进制备技术的研究,对工艺要求高,实际生产困难的复合材料,应该努力通过借鉴其它学科的制备工艺,大力研究新的工艺新的方法,探索新的制备方法可能会对这些制备困难的金属间化合物陶瓷基复合材料有较好的效果.

(4) 加强理论研究,对制备过程的化学热力学以及动力学理论基础进行研究,努力研究制备工艺的的科学原理,为新的制备技术的探索提供理论基础.

(5) 加强三元或三元以上的金属间化合物陶瓷基复合材料的研究,将来会成为主要的研究方向.

3 结论

以上对金属间化合物陶瓷基复合材料的制备方法及其工艺进行了简要的介绍,可以看出越来越多的新技术得到开发,而且所制备的金属间化合物陶瓷基复合材料的性能指标更好,但是只能制备少数几种二元的复合材料,所以金属间化合物陶瓷基复合材料的制备还有很长的路要走,新的研究表明这些技术的发展又呈现新的发展趋势,使得这类材料具有光明的应用前景.

参考文献:

- [1] 尹衍升,张金升.新型半陶瓷材料——金属间化合物及其应用[J].中国陶瓷,2002,38(1):39~42.
- [2] 张玉军,尹衍升.金属间化合物陶瓷复合材料研究进展[J].兵器材料科学与工程,2000,23(1):8~11.
- [3] 孙康宁,尹衍升,李爱民.金属间化合物/陶瓷基复合材料

[M].机械工业出版社,2002.

- [4] 吕臣敬,王芬.金属间化合物/陶瓷基复合材料的制备技术[J].陕西科技大学学报,2004,22(1):40~43.
- [5] 刘璠,何柏林.无压渗透制备金属间化合物陶瓷基复合材料的研究进展[J].热加工工艺,2006,35(18):61~63.
- [6] M. K. Aghajanian, M. A. Hochtella, J. T. Broke. The fabrication of metal matrix composites by pressures infiltration technique [J]. Journal of Materials Science. 1991, (26):447~454.
- [7] 高明霞,潘颐等.自发熔渗法制备 TiC/NiAl 复合材料和其微观组织特征[J].复合材料学报,2004,21(5):11~15.
- [8] M. X. Gao, Y. Pan et al. Interpenetrating microstructure and fracture mechanism of NiAl/TiC composites by pressureless melt infiltration [J]. Materials Letters 2004, (58):1761~1765.
- [9] 王志伟,施雨湘,杨圣品.自蔓延高温合成技术新进展[J].材料保护,2001,35(5):1~3.
- [10] Pljman J A. Self-propagating high-temperature synthesis materials [J]. J. Amchem Soc, 1991, 113:6284.
- [11] 王月花,傅正义等.基于自蔓延高温合成技术制备 TiB₂-TiC 复合相陶瓷材料[J].中国有色金属学报,1998,8(2):324~327.
- [12] 李志强,曲伟.Ti-Al/TiO₂ 体系燃烧合成及其过程研究[J].无机材料学报,2002,17(2):293~298.
- [13] 王德志.机械合金化和自蔓延高温合成 MoSi₂ 粉末的烧结工艺研究[J].金属热处理,2001,26(3):729.
- [14] 李奎,汤爱涛.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,2002,25(9):1552160.
- [15] 蔡利芳,张永忠等.原位合成法在材料制备中的应用及进展[J].金属热处理,2005,30(10):1~6.
- [16] Kircher TA? In Metal Matrix [A] Carbon and Ceramic Matrix Composite [C]. Harford; NASA, 1989.
- [17] 陶春虎.采用 XD 工艺合成 TiAl 合金及 TiC/TiAl 复合材料的研究[J].航空学报,1994,12(12):1445~1449.
- [18] Newkirk M. S. et al. Ceram. Eng. Sci. Proc. 1997; 8(7-8): 879.
- [19] Creber D. K et al. Ceram. Eng. Sci. Proc. 1998; 9(7-8): 975.
- [20] 朱德贯,等.中国有色金属学报[J].1995;5(增刊2):285.

The Preparation and Progress of Intermetallic Ceramic-based Composites

MIAO Yan-ping, HE Bo-lin

(School of Mechanical & Electrical Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: In this paper, the preparation methods, theories and developments which were used at present of intermetallic ceramic-based composites were summarized, and the further developments on preparation technology was also prospect-ed.

Key words: intermetallic; ceramic-based composites; preparation technology