

# 燃烧合成 $C_f/TiC-TiB_2$ 陶瓷基复合材料的致密化因素探讨\*

汪建利<sup>1)\*</sup> 张光胜<sup>2)</sup> 朱云广<sup>2)</sup> 张幸红<sup>3)</sup>

1)(黄山学院化学系,安徽黄山 245041) 2)(安徽工程科技学院 机械工程系,安徽芜湖 241000)  
3)(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所,哈尔滨 150080)

**摘要:** 用燃烧合成的方法合成出不同碳纤维含量的  $C_f/TiC-TiB_2$  陶瓷基复合材料。简述了试验过程,详细研究了影响产品致密度的主要因素。通过理论和测试结果分析,预制坯的致密度、延迟时间  $t_d$ 、高压压力  $P_2$ 、高压保压时间  $t_p$  以及碳纤维的含量等都直接影响产品致密度,进而影响产品的性能。

**关键词:** 陶瓷基复合材料;燃烧合成;致密度

## Densification factors of $C_f/TiC-TiB_2$ ceramic composites by combustion synthesis

Wang Jianli<sup>1)</sup>, Zhang Guangsheng<sup>2)</sup>, Zhu Yunguang<sup>2)</sup>, Zhang Xinghong<sup>3)</sup>

1)Chemical Department, Huangshan University, Huangshan Anhui 245041, China)

2)(Department of Mechanical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Wuhu, 241000, China)

3)(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

**Abstract:**  $C_f/TiC-TiB_2$  ceramic matrix composites with different  $C_f$  content was produced by combustion synthesis. The experiment process was presented. The main factors influencing the relative density was studied in detail. Test results show that relative density of preform, delay time  $t_d$ , high pressure  $P_2$ , pressure maintaining time  $t_p$  and  $C_f$  content influence directly the relative density and properties of product.

**Key words:** ceramic matrix composites; combustion synthesis; relative density

$TiC-TiB_2$  复相陶瓷具有硬度、熔点、导电率高和密度低等一系列优点<sup>[1]</sup>,可作为耐热元件、刀具材料以及成形模具、防护装甲、气热喷涂材料和电解铝中的 Hall-Heroult 电解槽等<sup>[2]</sup>。因燃烧合成(简称 CS)法具有工艺简单、反应时间短、燃烧迅速、产物纯度高优点,同时针对陶瓷脆性大和难于致密化等缺点,国内外许多科研工作者已用这一方法制作出用金属来补强增韧  $TiC-TiB_2$  陶瓷基复合材料,并取得了一定的成果。由于燃烧过程中产生的热量足以使金属熔化,液态的金属在致密化过程中填充在晶粒之间而导致了气孔率的降低,所以产品的致

密度都较高,合成工艺也较容易控制。而碳纤维在无氧的高温环境(3000℃)并不熔化,用其作为增韧相生成高致密的复合材料,制备工艺尤为重要。笔者用燃烧合成的方法制作了不同碳纤维含量的  $C_f/TiC-TiB_2$  陶瓷基复合材料,通过试验和测试分析,就影响产品致密度的几个主要因素作了探讨。

## 1 试验方法

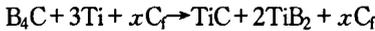
### 1.1 反应方程及装置

据文献[3]介绍, $B_4C$ 和Ti之间的反应要优先于Ti和C之间的反应,其反应方程为:

\* 安徽省教育厅自然科学基金项目(KJ2007A049)

\*\* 汪建利(1959-),男,教授。

收稿日期:2007-01-23



本试验用反应装置如图1所示。

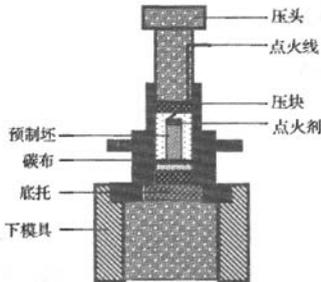


图1 燃烧合成反应装置

Fig.1 Scheme for CS reactor

## 1.2 合成工艺过程

将长的碳纤维剪短(2mm),按其质量分数(0, 1%, 3%, 5%, 7%)分别确定配方。分别称取总质量为160g的原始料,经过湿混、蒸发、烘干后得到混合物料;将混合物料放入 $\phi 55.5\text{mm} \times 195\text{mm}$ 的钢模中,在压力 $P_1$ 下压制成预制坯,再将预制坯放入图1所示的燃烧合成反应装置中,通过加热电阻丝引燃点火剂,激发预制块进行自蔓延反应;经过一定的延迟时间 $t_d$ 后,迅速施加 $P_2$ 的压力,并保压一定的时间 $t_p$ 后取出放入砂中缓慢冷却。

## 2 试验结果及分析

据文献[4]研究,陶瓷材料的强度与其致密度成指数关系发生变化,致密度越高,强度越大。针对体系燃烧合成的特点,详细研究了合成过程中的每个步骤,通过反复的试验可得到不同致密度产品。总结了影响产品致密度的几个主要因素,结果分别如下:

### 2.1 预制坯的致密度对材料致密度的影响

预制坯的最佳致密度应该是其孔隙正好能被熔化金属所充满的状态。致密度较低时仅有部分孔隙被液态金属充满,从而使反应物间的接触程度降低;致密度较大时形成比孔隙体积更多的液相,多出的液相会产生热阱作用。在这两种情况下,反应速率都会降低,反应不完全,所以产物的致密度会受到很

大的影响。本试验的自蔓延反应基于反应式: $\text{B}_4\text{C} + 3\text{Ti} + x\text{C}_f \rightarrow \text{TiC} + 2\text{TiB}_2 + x\text{C}_f$ ,反应温度超过了Ti的熔点,即只有金属Ti在合成过程中发生了熔化, $\text{B}_4\text{C}$ 和 $\text{C}_f$ 并未熔化。以含3%碳纤维为例,经计算, $\rho_c = 61.9\%$ 。在制作预制坯的试验过程中,当轴向压力为 $P_1 = 45\text{MPa}$ 时,制作的预制坯高度为30mm,横截面直径为55.5mm,经计算其致密度 $\rho = 61.5\%$ ,基本与上述的 $\rho_c$ 值相吻合。当 $\text{C}_f$ 含量在0~7%变化时,情况基本相同。故由此确定预制坯相对密度的最佳值为60%左右。

### 2.2 延迟时间 $t_d$ 对材料致密度的影响

在燃烧合成过程中,为了让原始压坯吸附的气体和易于挥发的杂质能够顺利从反应物中排出,确定一个准确的延迟时间 $t_d$ 对于保证产物的最终质量具有非常关键的作用,过早或过迟施加压力均不利于材料的致密化。若过早施加压力,将会阻塞气体排放的通道,残余的气体来不及完全排出致使材料中孔隙过多而导致致密度下降;若过迟施加压力,由于燃烧温度迅速下降,合成产物已经部分冷却,残余的气体将被密封在合成产物中形成孔洞而使致密度下降,同时产物硬度提高,此时加压产物容易形成微观裂纹。因此,只有当燃烧合成反应完成后,大部分气体已经排出而压坯仍处于红热软化状态时迅速施加压力,便可使之达到致密化。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也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以确保反应产物质量的均匀性。因此,在观察到燃烧合成反应完毕后再延长1~2s即为最佳延迟时间,这一点在试验过程中也得到了验证。体系燃烧合成反应的最佳延迟时间(这里指从反应开始到开始加压的时间)列于表1中。

以含3% $\text{C}_f$ 的反应体系为例,图2给出了产物的相对密度随延迟时间的变化曲线。从图2可以看出,在延迟时间为6s时材料的致密度达到了最大。

表1  $3\text{Ti}-\text{B}_4\text{C}-x\text{C}_f$ 体系燃烧合成反应的最佳延迟时间

Table 1 The optimum delay time of combustion synthesis of  $3\text{Ti}-\text{B}_4\text{C}-x\text{C}_f$  system

材料	$3\text{Ti}-\text{B}_4\text{C}$	$3\text{Ti}-\text{B}_4\text{C}-1\%\text{C}_f$	$3\text{Ti}-\text{B}_4\text{C}-3\%\text{C}_f$	$3\text{Ti}-\text{B}_4\text{C}-5\%\text{C}_f$	$3\text{Ti}-\text{B}_4\text{C}-7\%\text{C}_f$
$t_d/\text{s}$	4	5	6	8	10

### 2.3 高压压力 $P_2$ 对材料致密度的影响

本试验采用燃烧合成结合准热等静压技术合成

C<sub>f</sub>/TiC-TiB<sub>2</sub> 陶瓷基复合材料。在经过一定的延迟时间后,需施加一定的压力才能使合成产物致密化。据文献[6]介绍,在一定的温度和密度条件下,材料的致密化过程存在一临界压力  $q_e$ ,其大小随温度的降低和密度的增加迅速增大,当施加的压力  $P < q_e$  时,材料的致密度基本不变,只有当  $P \geq q_e$  时,材料才开始致密化。在燃烧合成加压过程中材料的致密度主要由  $q_e$  而非压力  $P$  决定,因而,并不是致密度无限随压力而增大。图3示出了材料(以3% C<sub>f</sub>/TiC-TiB<sub>2</sub> 为例)的致密度受不同高压压力的影响。可以看出,随着高压压力的增加,产物的致密度增加,当  $P_2 = 240\text{MPa}$  时材料的致密度达到最高值,继续增加压力材料的致密度不再增加。考虑到当碳纤维含量增加时纤维的反弹和架桥现象增多,需比 240MPa 稍高点压力,故本试验选用 300MPa 的高压压力。

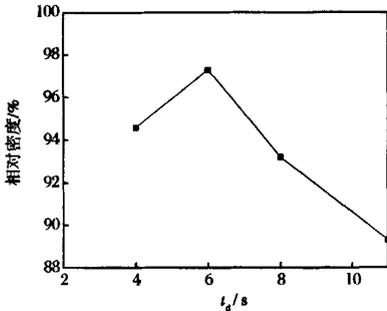


图2 延迟时间  $t_d$  对 3% C<sub>f</sub> /TiC-TiB<sub>2</sub> 陶瓷基复合材料致密度的影响

Fig.2 Influence of delay time  $t_d$  on relative density of 3wt% C<sub>f</sub> /TiC-TiB<sub>2</sub> ceramic composite

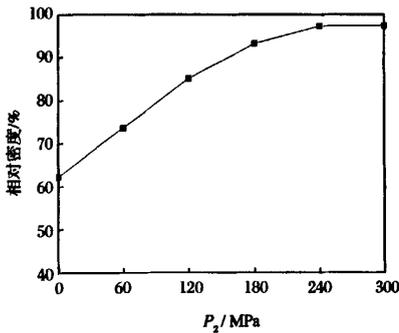


图3 高压压力  $P_2$  对 3% C<sub>f</sub> /TiC-TiB<sub>2</sub> 陶瓷基复合材料致密度的影响

Fig.3 Influence of high pressure  $P_2$  on relative density of 3wt% C<sub>f</sub> /TiC-TiB<sub>2</sub> ceramic composite

### 2.4 高压保压时间 $t_p$ 对材料致密度的影响

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  $t_p$  的选择也是很重要的。图4示出了不同高温保压时间  $t_p$  对3% C<sub>f</sub>/TiC-TiB<sub>2</sub> 材料致密度的影响。可以看出,随着  $t_p$  的增加,合成产物的致密度迅速增加,当  $t_p = 8\text{s}$  时达到最高,当  $t_p$  继续延长时,材料的致密度不再提高。此外,在材料凝固过程中,材料因收缩受阻产生应力和变形,当应力和变形超过材料在该温度下的强度极限时便出现热裂纹。如果  $t_p$  过短,材料还处于凝固前期,材料的强度还低于收缩产生的应力和应变,容易产生热裂纹[7],故保压时间的设置再延长几秒钟,设为 15s。

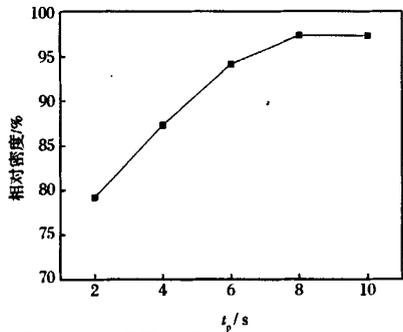


图4 高压保压时间  $t_p$  对 3% C<sub>f</sub> /TiC-TiB<sub>2</sub> 陶瓷基复合材料致密度的影响

Fig.4 Influence of  $t_p$  on relative density of 3wt% C<sub>f</sub> /TiC-TiB<sub>2</sub> ceramic composite

### 2.5 碳纤维的含量对材料致密度的影响

图5给出了各组产品的相对密度随碳纤维含量的变化关系。图6是不同 C<sub>f</sub> 含量的复合陶瓷断面 SEM 照片。从图5中看出,随着碳纤维含量的增加,复合材料的相对密度先增后减,在3%时达到最高,进一步提高碳纤维的含量,致密度开始急剧下

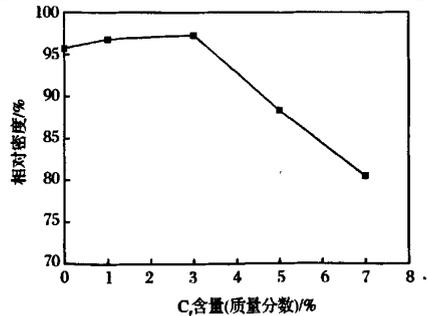
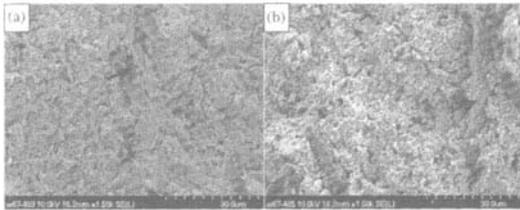


图5 相对密度随碳纤维含量的变化关系

Fig.5 Change of relative densities with carbon fiber content

降。分析其原因:在碳纤维含量较低(1%和3%)时,由于燃烧温度相比无碳纤维时下降的不是太大,反应生成的TiC和TiB<sub>2</sub>晶粒均已长大,晶界之间咬合紧密,在外加压力的作用下容易致密。随着碳纤维含量的增加(5%和7%),由于燃烧温度的降低,生成的TiC和TiB<sub>2</sub>晶粒均未长大,一方面,晶界之间不能完全咬合;另一方面,晶粒与碳纤维之间的界面结合也不紧密。以上分析从图6(箭头所指为碳纤维)中也可以清楚的观察到。



(a)3% C<sub>f</sub>; (b)7% C<sub>f</sub>

图6 不同碳纤维含量的复合陶瓷的断口SEM照片  
Fig.6 SEM micrograph of fracture surface of C<sub>f</sub>/TiC-TiB<sub>2</sub> composite with different carbon fiber content

### 3 结论

(上接第32页)

1227.1MPa。热压温度从700℃上升到800℃时,合金抗弯强度下降较明显,随温度进一步提高,抗弯强度变化不大。合金的抗弯强度与其显微组织有密切关系,由Hall-Petch公式<sup>[10]</sup>即 $\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ 可知,晶粒越细,其强度越高。由于在700℃至800℃之间热压时,晶粒长大迅速,因而抗弯强度下降明显,随后随温度进一步升高,晶粒长大较缓慢,因而抗弯强度值变化不大。

### 3 结论

1)采用共沉淀-还原法制备的Ni-Co合金粉末烧结活性高,在700℃下就能热压致密化。

2)在试验热压温度范围内,随热压温度升高,Ni-Co合金综合力学性能下降,在700℃的热压温度下能获得最佳的综合力学性能。当热压温度由700℃上升到800℃时,晶粒迅速长大,抗弯强度和硬度下降明显,这表明Ni-Co合金粉适合低温烧结,理想的热压温度应低于800℃。

3)在Co含量变化范围10%~50%内,随Co含量增加,合金综合力学性能增强,Co含量增加到

通过理论和测试结果分析,在燃烧合成C<sub>f</sub>/TiC-TiB<sub>2</sub>陶瓷基复合材料的工艺过程中,在碳纤维的含量为3%的前提下,预制坯的致密度定为60%、延迟时间设为6s、高压压力为300MPa、高压保压时间为15s时,可获得具有最佳致密度和较好力学性能的产品,以满足实际需要。

### 参考文献

- [1] Gotman I, Travitzky N A, Gutmanas E Y. Dense in situ TiB<sub>2</sub>/TiC ceramic matrix composites reactive synthesis and properties. *Materials Science and Engineering*, 1998, A224: 127-137
- [2] Barsoum M W, Houng B. Transient plastic phase processing of titanium-boron-carbon composites. *Jam Ceram Soc*, 1993, 76 (6): 1445-1451
- [3] 汪建利,朱云广,邓启超. 燃烧合成C<sub>f</sub>/TiC-TiB<sub>2</sub>复合材料过程中碳纤维的损断机理. *高科技纤维与应用*, 2007, 32(2): 11-14
- [4] Coble R L, Kingery W D. *J Am Ceram Soc*, 1956, 39: 377
- [5] 张幸红. 自蔓延高温合成TiC-Ni梯度功能材料的研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1999: 53-62
- [6] Kvanin L, Gorovoi V A, Balikhina N T. Investigation of the process of forced SHS compaction of large-scale-alloy articles. *Int J SHS*, 1993, 2(1): 56-68
- [7] 朱春城. TiC-TiB<sub>2</sub>陶瓷基复合材料的自蔓延高温合成研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004: 63-64

30%后,力学性能增强趋势减缓。700℃热压时含有30%Co、40%Co、50%Co的合金的抗弯强度分别为1188.7MPa、1220.5MPa、1227.1MPa。

### 参考文献

- [1] Clark I E, Kamphuis B J. Cobalite HDR - a new prealloyed matrix powder for diamond construction tools. *IDR Archive*, 2002(3): 177-182
- [2] Spriano S, Chena Q, Settineri L, et al. Low content and free cobalt matrixes for diamond tools. *Wear*, 2005, 259: 1190-1196
- [3] 肖俊玲,胡国程,丘定辉. 金刚石工具铁基结合剂的应用及展望. *湖南有色金属*, 2002, 8(1): 29-31
- [4] 周毅,唐霞辉,何艳艳,等. 用于替代纯Co的粉末材料的激光焊接在金刚石工具制造中的应用. *应用激光*, 2002, 22(2): 213-216, 250
- [5] 李云东,李根生,江辉,等. 新型胎体材料制备金刚石工具的研究. *金刚石与磨料磨具工程*, 2003, 143(2): 38-40
- [6] 隆威,傅定发. 金刚石锯片刀头铁基胎体研制. *非金属矿*, 1996 (6): 56-57
- [7] 宋月清,甘长炎,夏志华,等. 预合金粉在金刚石工具中应用研究. *金刚石与磨料磨具工程*, 1997, 1(97): 2-7
- [8] 徐浩翔,麻洪秋,罗锡裕,等. 雾化预合金胎体粉末的制备及其在金刚石工具中的应用. *金刚石与磨料磨具工程*, 2004, 139 (1): 45-48
- [9] 黄培云. *粉末冶金原理*. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 292
- [10] 宋维锡. *金属学*. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 156