【研究简报】

TiC/Ni₃Al 复合材料的低温致密化

涂 溶 欧阳美环 赵 忠 张联盟

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

关键词 致密化 TiC/Ni₃Al Cr₃C₂

TiC 由于其低密度、高硬度、易加工性, 以及与铁族金属的良好接合性而被广泛用于硬质工具材料及其他金属-陶瓷复合材料^[1]; 另一方面, Ni₃Al 金属间化合物在 900℃ 附近具有独特的高温强度和高温抗氧化特性^[2], 被认为是金属-陶瓷复合材料中金属相的优选材料. 已有的研究表明, TiC 与 Ni₃Al 具有良好的界面相容性^[3], TiC 和 Ni₃Al 组成的复合材料具有很高的强度^[4], 所以, 选择 Ni₃Al 和 TiC 作为热应力缓和型梯度材料的金属相和陶瓷相而得到的 TiC/Ni₃Al 系 FGM (functionally graded materials) 材料将能够抵抗由于大温度落差而产生的巨大的热应力. 但是, 由于 TiC 与 Ni₃Al 的烧结温度之间差别很大(前者最低为 1 800℃, 后者最高为 1 300℃), 热压温度只能控制在 1 300℃ 左右, 在该条件下, 如不采用“温度梯度烧结”方法¹⁾来制备整体致密的 TiC/Ni₃Al 系梯度材料将十分困难. 这是因为在富金属侧, 由于 Ni₃Al 的粘结作用, 使得 TiC/Ni₃Al 复合材料能够致密; 但是在少金属侧, 如 0%, 5%, 10%, 20% (体积分数, 下同) Ni₃Al 层, 由于金属含量少, Ni₃Al 相不能完全地粘接 TiC 使之致密, 则得不到整体致密的 TiC/Ni₃Al 系 FGM. 因此, TiC 和少金属 TiC 在低温下的热压致密化是一项非常有意义的工作. 为此, 本文选用微细 Cr₃C₂ 作为 TiC 的烧结添加剂来促进 TiC 的低温热压致密化.

1 实验

选用市售平均粒度均为 5 μm 的 TiC 和 Cr₃C₂ 细粉和自己合成的平均粒度为 6.1 μm 的 Ni₃Al 细粉作为原料. 如表 1, 将 Cr₃C₂ 分别按 0%, 1%, 3%, 5%, 10% 的比例用高效球磨机与 TiC 混匀, 然后在与制备 FGM 相同的条件下, 即在 1 300℃ 保温 2 h, 压力为 30 MPa, 氩气保护, 热压烧结得到 TC (即 TiC + Cr₃C₂) 系列复合材料. 另外将纯 TiC 和 TiC (3% Cr₃C₂) 分别与 5%, 10%, 20% Ni₃Al 在相同条件下混匀、烧结, 得到 TN (即 TiC + Ni₃Al) 和 TCN (即 TiC + Cr₃C₂ + Ni₃Al) 系列复合材料. 密度测定: 相对密度大于 90% 的试样用排水法, 低密度烧结体用称量法, 均为 3 次实测平均值; 相对密度系试样实测密度与理论密度的比值; 物相组成分析、形貌分析分别用 XRD 和 SEM 进行.

表 1 各试样的组分(体积分数)

样品	TiC	Cr ₃ C ₂	Ni ₃ Al	样品	TiC	Cr ₃ C ₂	Ni ₃ Al
TC1	99%	1%	0%	TN10	90%	0%	10%
TC3	97%	3%	0%	TN20	80%	0%	20%
TC5	95%	5%	0%	TCN5	92.15%	2.85%	5%
TC10	90%	10%	0%	TCN10	87.30%	2.70%	10%
TN5	95%	0%	5%	TCN20	77.60%	2.40%	20%

1) Ishiyama M. Plasma activated sintering (PAS) system. In: Proceedings 1993 Powder Metallurgy World Congress, Jpn Soc Powder & Powder Metall, Kyoto, Japan, 1993. 931

2 结果与讨论

2.1 TiC-Cr₃C₂ 复合材料的致密化

含不同 Cr₃C₂ 的 TiC 烧结体其相对密度如图 1. 从图 1 可知, 未添加 Cr₃C₂ 的纯 TiC 的相

图 1 Cr₃C₂ 对热压烧结 TiC 的相对密度的影响

对密度仅 70% 左右, 而仅添加 1% 的 Cr₃C₂, 烧结体的密度就达到 92.5%, 相对密度得到大幅度提高; 掺入 3% 的 Cr₃C₂ 时, 烧结体的相对密度达到 96.3%; 掺入 5% 的 Cr₃C₂ 时, 烧结体的相对密度进一步增加; 以后, 尽管增加 Cr₃C₂ 的含量, TiC 的相对密度没有明显的变化. 图 2 是 TC 系列试样烧结体断口的显微结构图. 图 2(a) 是纯 TiC (TC0) 的烧结体的形貌图, 不仅气孔多, 而且气孔尺寸大, TiC 晶粒和 TiC 原料粉的尺寸相当, 几乎没有烧结; 仅掺入 1% 的 Cr₃C₂ 后 (图 2(b)), 不仅组织致密, 而且 TiC 晶粒明显被细化, 这是因为 Cr₃C₂ 与 TiC

发生固溶反应, 促进了 TiC 的低温烧结. 从图 3 所示的各种不同 Cr₃C₂ 含量烧结体的物相组成分析知, TC3, TC5 谱中都出现低价 Cr 化合物 Cr₇C₃, 并且 Cr₇C₃ 随 Cr₃C₂ 的添加量增加而增加, 在 TC10 中甚至出现了更低价化合物 Cr₂₃C₆. 由于低价 Cr 化合物的熔点和强度较低, 过多地引入 Cr₃C₂ 会导致 TiC 侧的机械性能下降, 影响整个 FGM 材料的实用性能. 因此, 在 TiC 致密化过程中, Cr₃C₂ 的含量不应过多, 以 3% 为宜.

结合图 3 分析, 在谱中未出现添加物 Cr₃C₂ 的特征峰, 而是出现了低价 Cr 化合物 Cr₇C₃ 和 Cr₂₃C₆ 的特征峰. 这表明在 1300℃ 的热压条件下, Cr₃C₂ 与 TiC 发生了固溶反应. 在固溶过程中可能有一种与 TiC 具有相同结构 (立方结构) 的 Cr 的高次化合物 CrC 参与固溶反应, 从而伴随有 Cr 的低次化合物 Cr₇C₃ 残留. 当 Cr₃C₂ 含量增加时, 会有 Cr 的更低次化合物 Cr₂₃C₆ 伴随出现. 因为 CrC 是一种高温稳定相, 所以只能通过伴随产生的 Cr₇C₃ 和 Cr₂₃C₆ 来推测反应过程, 在烧结中可能发生如下反应:

Cr₃C₂ 与 TiC 粒子之间通过 Cr 离子向 TiC 内扩散所发生的固溶反应, 活化了 TiC 晶格, 加快了 TiC 的烧结, 进而有效地促进了 TiC 的低温致密化.

因为在低温致密化过程中有 Cr₇C₃ 等低熔点化合物残存在 TiC 的晶界上, 可能会影响 TiC 的高温性能, 如可能在一定程度上降低它的高温屈服强度和塑性-脆性转变温度 (ductile-brittle transition temperature).

2.2 TiC-Cr₃C₂-Ni₃Al 系复合材料的致密化

含有 3% Cr₃C₂ 的 TiC-Ni₃Al 系复合材料的相对密度如图 4. 从图 4 可知, TN20 由于金属相较多, 1300℃ 下熔融的金属起到粘结的作用, 所以其相对密度较高; 但 TN5 和 TN10 中

图2 TiC- Cr_3C_2 复合材料的显微结构图

(a) TC0(纯 TiC); (b) TC1(TiC + 1% Cr_3C_2); (c) TC3(TiC + 3% Cr_3C_2); (d) TC5(TiC + 5% Cr_3C_2);
(e) TC10(TiC + 10% Cr_3C_2)

金属相较少, 不能将 TiC 颗粒完全联接起来, 而 1300℃ 时 TiC 与 TiC 颗粒之间也不能很好地烧结, 因此其相对密度很低, 均不到 75%。但添加 3% Cr_3C_2 后, Cr_3C_2 与 TiC 之间的固溶反应促进了 TiC 粒子之间的烧结, 因此它们的相对密度都有大幅度提高, TCN5 和 TCN10 分别达到 99.7% 和 99.3%, 几乎接近理论密度。只有当 Ni_3Al 含量增加时, 相对密度变化不大, 基本趋于稳定。可见微量 Cr_3C_2 的添加对 TiC- Ni_3Al 复合材料的致密化十分有效。

2.3 TiC/ Ni_3Al 系 FGM 的整体致密化

基于以上结果, 在 1300℃ 的相同热压条件下, 制备出了总厚度为 6 mm, 积层数为 11 的 TiC- Ni_3Al 梯度材料。由图 5 知, 该梯度材料的烧结厚度与设计厚度一致, 表明包括纯 TiC 侧在内的所有梯度层均达到致密。其断面的光学显微镜照片如图 5 所示。

图3 TiC- Cr_3C_2 复合材料的XRD谱图 图4 Cr_3C_2 对TiC- Ni_3Al 复合材料的相对密度的影响 图5 整体致密的TiC/ Ni_3Al 梯度材料的断面照片

3 结论

(1) 微量 Cr_3C_2 可大幅度提高 TiC 在 1300°C 的烧结条件下的致密度; (2) 微量 Cr_3C_2 的掺入可得到几乎完全致密的 TiC- Ni_3Al 系复合材料; (3) 在 1300°C 烧结条件下, 得到了整体致

【研究简报】

筒形件反旋时位移分布的规律

李克智 吕 炎

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

关键词 反旋 位移场 筒形件 有限元 弹塑性

筒形件强力旋压是公认的制造大型薄壁筒形件的有效方法之一, 目前已广泛应用于实际生产中^[1-3]. 强力旋压技术由于其自身工艺的复杂性, 给理论上的精确分析带来诸多不便. 近年来, 塑性有限元技术的迅速发展给旋压变形的理论分析带来新的活力. 旋压工艺本身具有局部加载和局部塑性变形的变形特性, 其变形过程中加载位置与方向、约束条件等都在不断变化之中, 有限元法对处理此类问题有独特的优点. 本文用自行开发的筒形件强力旋压三维大变形弹塑性有限元模拟软件 3D-BSPIN, 首次采用局部加载理论和动态边界条件对反旋过程中的瞬时位移场, 进行了模拟计算, 获得了旋压过程中不同截面上的位移分布. 这不仅丰富了旋压变形理论, 也为实际生产中控制旋压件精度及提高产品合格率提供了理论上的依据.

1 有限元模拟中工艺参数的选择

在实际旋压生产中影响旋压件质量和尺寸精度的因素很多, 且各因素间的相互影响又比较复杂, 本文主要是研究反旋时位移分布的一般规律, 只给出一组计算结果. 模拟中采用的工艺参数和毛坯的机械性能如表 1 所示.

2 模拟中几个关键问题的处理

2.1 力学模型的建立

筒形件强力旋压时, 毛坯随同芯模一起作旋转运动, 旋轮作纵向运动, 从而迫使金属通过旋轮与芯模间的间隙产生径向、轴向和切向的三维塑性流动. 筒形件强力旋压的成形轨迹是一个空间螺旋面. 旋压过程中由于载荷的施加位置及约束节点不断变化, 造成了载荷不对称

密的 TiC/Ni₃Al 梯度材料.

致谢 本工作为国家“八六三”高科技计划和日本“JSPS”资助项目.

参 考 文 献

- 1 Das G, Mazdiyasi K S, Lipsitt H A. Mechanical properties of polycrystalline TiC. J Am Ceram Soc, 1982, 65(2): 104
- 2 Liu C T, Stiegler J O. Ordered intermetallic alloy high-temperature structure materials of the future. ME, 1984, 100(5): 129
- 3 张联盟, 涂 溶, 袁润章. Ni₃Al 对 TiC 的润湿性及 Mo 添加的影响. 复合材料学报, 1995, 12(4): 22
- 4 Zhang L M, Liu J, Yuan R Z, et al. Properties of TiC-Ni₃Al composites and structural optimization of TiC-Ni₃Al functionally gradient materials. Mater Sci & Eng A, 1995, 203: 272

(1996-03-27 收稿, 1996-07-05 收修改稿)