

文章编号: 1004 - 0609(2004)03 - 0465 - 06

粉末布法制备 SiC/Ti 基复合材料^①

符跃春, 石南林, 张德志, 杨 锐
(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 用粉末布法制备了低成本 SiC/Ti 基复合材料。结果表明, 采用合适的轧制参数即可容易地获得厚度合适、均匀的粉末布; 热失重分析和热解残余物分析指出用来制备粉末布的有机粘结剂的去除过程分成两个阶段, 合理除气后, 基本没有残余物。使用真空热压工艺制备的 SiC/Ti 基复合材料, 纤维分布基本均匀, 纤维与基体的界面结合良好。

关键词: 钛基复合材料; 粉末布; SiC 纤维; 真空热压

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

Preparation of SiC/Ti composites by powder cloth technique

FU Yue-chun, SHI Nan-lin, ZHANG De-zhi, YANG Rui

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The low cost SiC/Ti composites were prepared by a powder cloth technique. It is shown that uniform powder cloth with proper thickness can be produced by using appropriate rolling parameters. Thermogravimetric and pyrolysis residuum analysis indicate that the burnout process of fugitive binder used to produce the cloth is found to take place in two stages, no residuum is left when degassed properly. Composite materials processed by the vacuum hot pressing exhibit uniform fibre distribution and high interface bonding strength.

Key words: titanium matrix composite; powder cloth; SiC fibre; vacuum hot pressing

SiC 连续纤维增强钛基复合材料具有高比强度、高比刚度和良好的高温性能, 可用于制备航天飞机、先进发动机等在苛刻环境条件下使用的高温结构材料, 在航空、航天以及空间科学领域有着广泛的应用前景^[1]。

目前制备 SiC/Ti 基复合材料分为复合和固化压实 2 个步骤。固化压实一般采用热压或热等静压。而该材料的复合非常困难, 主要有 3 种工艺: 箔-纤维-箔 (FFF)、等离子喷涂和物理气相沉积^[1]。然而, 上述复合方法的一个主要问题就是价格昂贵, 从原材料到设备都需要大量投资^[2], 因此在保证性能的前提下, 迫切需要研究该材料的低成本制备方法。

粉末布法常用来制备难于直接冷轧成型的金属和合金板材, 即将金属粉末和有机粘结剂混合后烘干制成带状薄膜, 经除气后喂入轧机轧制成型^[3]。该方法由美国 NASA-Lewis 工作小组最先用来制备 SiC 连续纤维增强钛基复合材料^[4], 由此方法制备出的 SiC/Ti-24Al-11Nb 复合材料具有良好的高温强度^[5]。由于大多数金属都可以得到粉末状, 所以粉末布法可在更大范围内使用, 并可显著降低成本。本文作者对粉末布法制备 SiC 连续纤维增强钛基复合材料进行了研究, 目的是探索粉末布法制备 SiC/Ti 基复合材料的可行性。将价格相对低廉的钛粉采用粉末布法轧制成形, 轧制过程简单方便、易于控制, 不需要很大的投资。

① 基金项目: 中国科学院“百人计划”项目

收稿日期: 2003 - 07 - 16; 修订日期: 2003 - 10 - 09

作者简介: 符跃春(1977 -), 女, 博士。

通讯作者: 符跃春, 博士; 电话: 024 - 23971962, 13654909430; E-mail: ycfu@imr.ac.cn

1 实验

粉末布法制备 SiC/Ti 基复合材料的工艺流程见图 1。

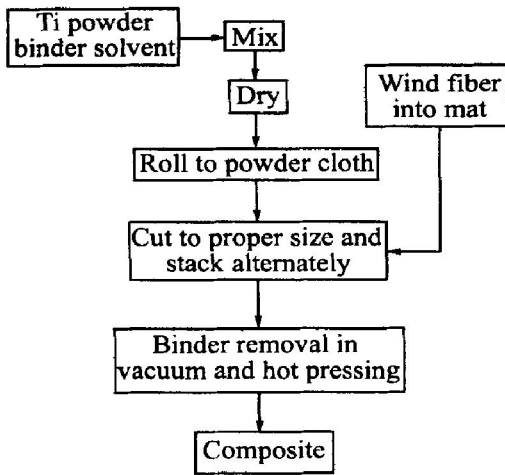


图 1 粉末布法制备 SiC/Ti 基复合材料的流程图

Fig. 1 Flow chart of powder cloth technique for SiC/Ti matrix composites

按一定比例将纯钛粉加入到用溶剂溶解好的粘结剂中，充分混和均匀，制成厚 1 mm 左右的薄片并适当干燥，再使用手摇小型轧机分多次将薄片轧成所需厚度的粉末布；使用绕线机组将 SiC 纤维按一定间距缠绕到收丝圆筒上，再用粘结剂把丝的表面涂平、固定，制成纤维布；然后，将粉末布和纤维布裁成所需尺寸交替叠放，在真空热压炉中除气并热压成致密的复合材料。

钛粉为抚顺铝厂制造，粒度为 47 μm，粘结剂采用聚苯乙烯短切粗粒料，溶剂采用二甲苯。纤维采用中国科学院金属研究所 SiC 纤维组 CVD 法生产的富碳涂层的 SiC 纤维，直径约为 100 μm，涂层厚度为 0.5 μm 左右。实验设备采用 J801-7A 绕线机和 ZRY45B 真空热压炉。PERKIN-ELMER7 热失重分析仪用来对聚苯乙烯和粉末布进行热失重分析；TC-436 氧氮测定仪、RH-404 定氢仪、红外碳硫仪用来测定除气后粉末布的氧、氢、碳含量。

将 7 层纯钛粉末布(厚度为 200 μm)，6 层 SiC 纤维布(纤维间距为 200 μm)交替叠放在石墨模具内，在真空热压炉中(390 °C, 2 h) + (500 °C, 30 min) 除气后，进行 850 °C, 40 MPa, 2 h 热压制备成复合材料，用光学显微镜观察轧制后的粉末布形貌和制备出的复合材料的纤维排布情况，用 S-360 扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料的界面情况。

2 结果与讨论

2.1 粉末布的厚度

为了获得厚度均匀的薄粉末布，首先研究了轧制参数的影响，其中轧机状态和钛粉与聚苯乙烯粉浆的粘度是主要影响因素。轧制时要求辊筒表面平整、洁净，使轧制出的粉末布不受污染，表面没有缺陷。辊缝直接决定着出辊后的粉末布厚度，在轧制过程中，随着辊缝的减小，粉末布变薄，如图 2 所示。但是由于轧辊的弹性变形，使出辊后的粉末布厚度大于原始辊缝值，当粉末布厚度较薄时，轧制是在两个轧辊处于预压紧状态下进行的，轧制压力很大，可以获得厚度很薄的粉末布，厚度可以达到 100 μm 左右。

在辊缝和其他轧制条件不变的情况下，粉末布厚度随着粉末布宽度的增加而增加，如图 3 所示。

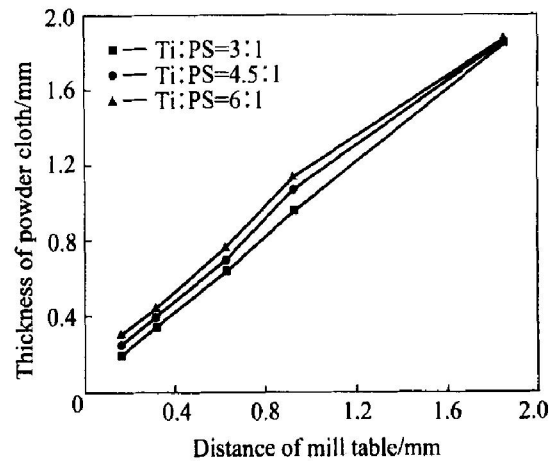


图 2 轧机辊缝对粉末布厚度的影响

Fig. 2 Effect of roll gap on thickness of powder cloth

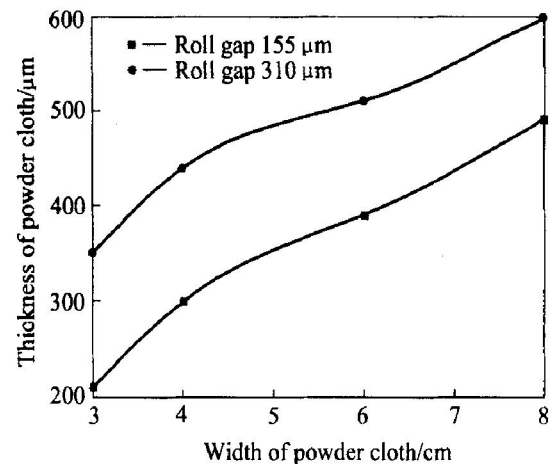


图 3 粉末布宽度对其厚度的影响

Fig. 3 Effect of width of powder cloth on its thickness($m(Ti): m(PS) = 6: 1$)

这是因为随着粉末布宽度的增加, 轧制总压力也增加, 这势必增大轧辊弹性变形值、增大辊缝, 从而增加了粉末布厚度。为了得到薄的粉末布, 要求粉末布的宽度与所需样品的尺寸一致。

钛粉与聚苯乙烯粉浆的粘度对粉末布的轧制性能有很大影响, 粘度太小轧制出的粉末布很脆且不均匀, 研究表明, 当钛粉与聚苯乙烯的质量比 $\leq 7:1$ 时, 都能轧制成均匀的粉末布。而且, 在辊缝和粉末布几何尺寸一致的情况下, 随着粉浆中聚苯乙烯含量的增加, 即粘度的增加, 粉末布的厚度减小, 轧制性能也较好, 如图 4 所示。根据垂直方向的粉末轧制原理分析, 加斯克尔由 Navier-Stokes 方程推导出^[6]

$$\delta \propto \frac{\rho_s}{\rho_f} h \left| 1 + \frac{h^2 \Delta p}{3 \eta v L} \right|$$

式中 δ 是粉末布的厚度, ρ 是密度, h 是辊间距, η 是粘度, v 是辊筒表面速度, Δp 是粉末布入辊筒和出辊筒所受的压力差, L 是粉末布与辊筒脱离接触时距离辊筒最近间隙的长度。

由于在轧制之前, 干燥处理已经使溶剂挥发掉, 所以轧制前的 ρ_s 和轧制后的 ρ_f 差别很小, 可以认为两者是相等的, 因此粉末布的厚度取决于粘度的大小。由上式可以看出, 粉末布的厚度随着粘度的增加而减小, 这与本实验结果是一致的。但是, 聚苯乙烯的含量并不是越高越好, 其含量还要取决于除气过程, 高的聚苯乙烯含量将使除气时间延长, 除气后粉末松散度加大, 造成热压过程困难, 并可能使纤维损伤, 除气残余量增多。综合考虑, 采用钛粉、聚苯乙烯与二甲苯的质量比为 6:1:1 时比较合适。

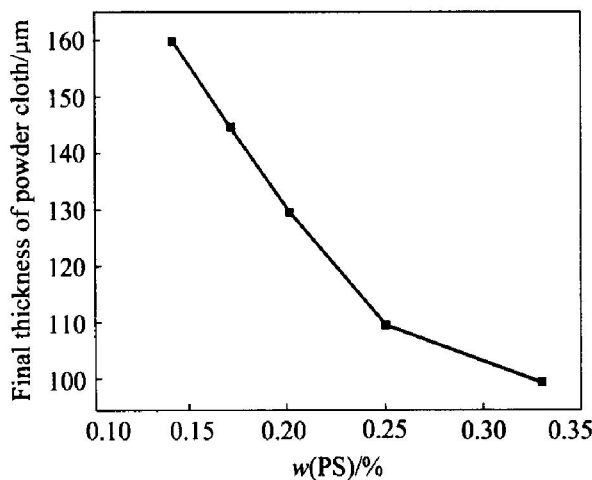


图 4 聚苯乙烯含量对粉末布厚度的影响

Fig. 4 Effect of content of PS on thickness of powder cloth (width of powder cloth being 4 cm)

轧制后的粉末布厚度均匀、富有弹性, 聚苯乙烯在粉末布中分布均匀, 如图 5 所示, 这确保了粉末布除气后粉末颗粒能均匀地填充到纤维间隙中。

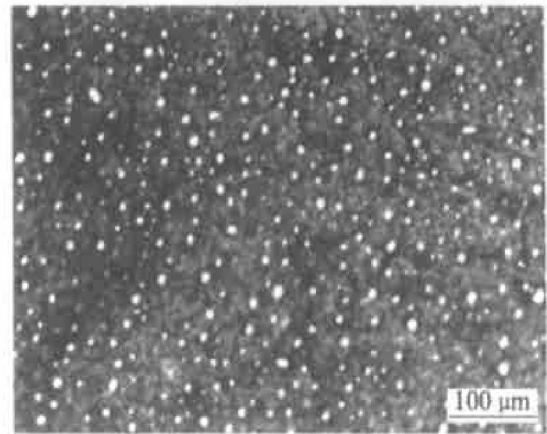
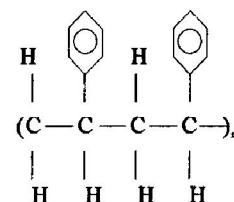


图 5 粉末布表面形貌
Fig. 5 Surface microstructure of powder cloth

2.2 除气过程

粉末布中有机粘结剂的去除过程非常重要, 如果除气不完全, 分解残余物将使基体脆化, 严重影响复合材料的性能^[7]。本实验采用的粘结剂聚苯乙烯的热失重(TGA)曲线(图 6)指出, 该粘结剂的分解开始于 360 °C 左右, 在 530 °C 左右分解结束, 分解完全, 没有残余物剩下。由该曲线的一次微分曲线还可看到, 该曲线上存在两个分解峰, 这表明聚苯乙烯的分解是在两个温度范围内完成的。第 1 个分解温度区间为 360~400 °C, 390 °C 是一个分解峰(分解速度最快的温度点), 约 95% 的聚苯乙烯在此温度区间分解; 随温度上升, 在 480~530 °C 之间又形成一个分解温度区间, 500 °C 是另一个分解峰, 最终分解完全。聚苯乙烯为无规立构结构, 其分子式为:



聚苯乙烯的热分解过程就是其大分子的解聚过程, 由于聚苯乙烯结构的末端基数量较少, 在引发时, 可能在主链任意处断裂, 一部分游离基发生逆增长, 形成单体; 另一部分游离基可能从聚合物分子中夺取一个氢原子而终止反应, 只是聚合度下降, 得到的裂解产物中单体和二聚体, 多聚体都较多^[8], 生成的单体和多聚体以气体形式存在, 并且不断地被真空泵抽走, 有效地阻止了它们的再聚合。

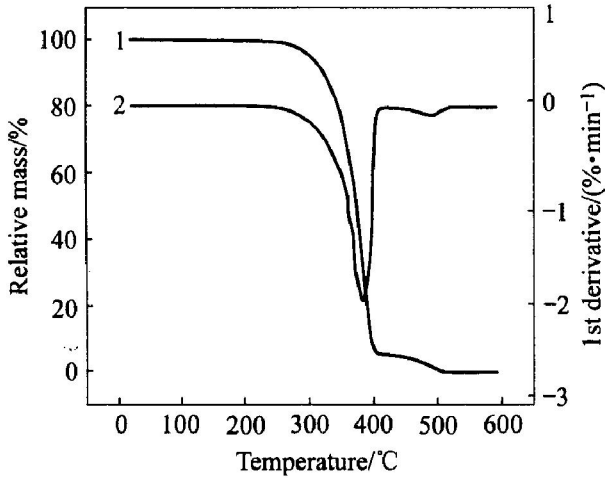


图6 聚苯乙烯的TGA曲线

Fig. 6 TGA curves of PS (heating-up rate 10 °C/min, Ar atmosphere)
1—Relative mass; 2—1st derivative

将轧制好的粉末布同样进行TGA分析, 实验条件与纯聚苯乙烯一致, 结果见图7。可看出, 该粉末布的分解温度略低于纯聚苯乙烯的分解温度, 这是由于粉末布中的聚苯乙烯含量少, 热分解时气体扩散阻力小, 分解温度向低温侧移动所造成的偏差^[9]。同时可看到, 该粉末布的最大质量损失为13.9%, 与14.3%的理论值相差约0.4%, 这可能是由于钛粉末与聚苯乙烯溶液混合不均匀造成的。

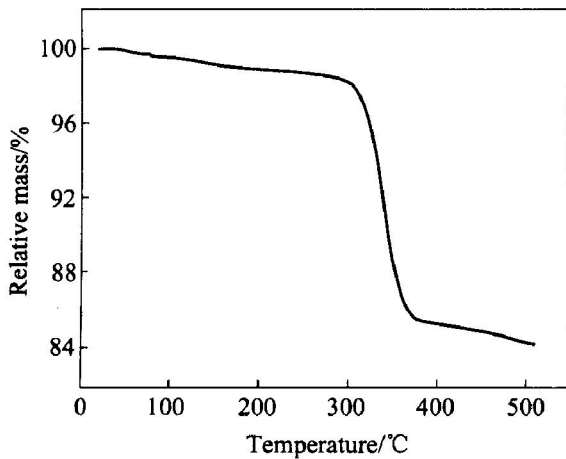


图7 粉末布的TGA曲线

Fig. 7 TGA curve of powder cloth
($m(\text{Ti}): m(\text{PS}) = 6:1$)

所以, 由聚苯乙烯的TGA曲线可以清楚地知道, 粉末布的除气过程应分两步进行, 为了缩短除气时间, 两个分解峰是最合适的除气温度, 即第1步除气温度选择在390 °C, 随后应在500 °C进行第2步除气。

将4 g粉末布放到坩埚内在真空炉中进行390

°C和390 °C+500 °C两步除气, 表1是粉末布的残余物含量分析结果。

表1 粉末布热解残余物含量分析

Table 1 Pyrolysis residuum analysis of powder cloth (mass fraction, %)

Procedure	O	H	C	Total
As received Ti powder	0.79	0.079	0.025	0.894
390 °C, 1.5 h	0.78	0.094	0.16	1.034
390 °C, 1.5 h + 500 °C, 0.5 h	0.77	0.027	0.13	0.927

390 °C除气1.5 h后, 氢和碳的含量都高于原始钛粉的含量, 再经过500 °C除气, 氢的含量明显降低, 并低于原始碳粉的含量, 即将原始碳粉中的一部分氢也除去了; 而碳的含量降低很少, 因为碳是以气体单体或多聚体形式被泵体抽走, 这有可能是除气时间不够, 也有可能是除不去的碳, 还需要进一步研究。因为样品在真空炉中热解除气时, 除气过程分为有机粘结剂分解、分解产物输送到样品表面、泵体抽走3步^[10], 所以除气时间的选择要考虑样品量的多少、放置方法、金属粉末颗粒的大小等因素。

2.3 复合材料的显微组织

真空热压制备出的复合材料横截面形貌见图8, 可见钛粉已经完全烧结扩散结合, 并且均匀地将纤维包围, 纤维排布基本整齐。同时, 还可以看到, 即使粉末颗粒均匀地填充到了纤维间隙中, 但是由于热压过程中粉末的粘性流动, 造成了纤维的“飘移”, 使纤维排布不是完全的矩形或六边形^[11]。这与文献[11]一致。下一步将研究热压过程中如何减少纤维的“飘移”。

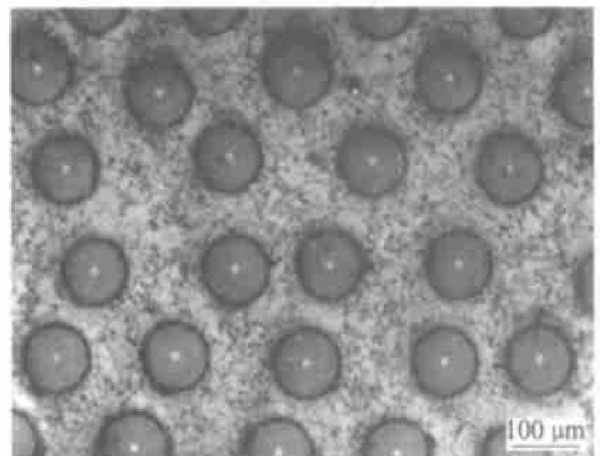


图8 SiC/Ti复合材料的横截面形貌

Fig. 8 Cross-section of SiC/Ti composite

图 9 和图 10 显示了基体与纤维的界面结合情况。可见, SiC 纤维表面的碳涂层仍然存在, 表明在材料复合过程中没有消耗全部的碳涂层, 涂层起到了保护纤维的作用。碳涂层外面是界面反应层, 界面反应层均匀, 厚度约为 $0.6 \mu\text{m}$ 。

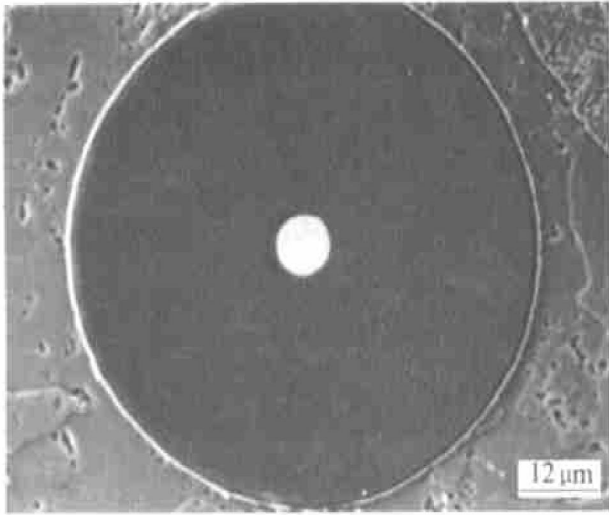


图 9 SiC/Ti 复合材料的单根纤维横截面形貌

Fig. 9 Single fibre cross-section of SiC/Ti composite

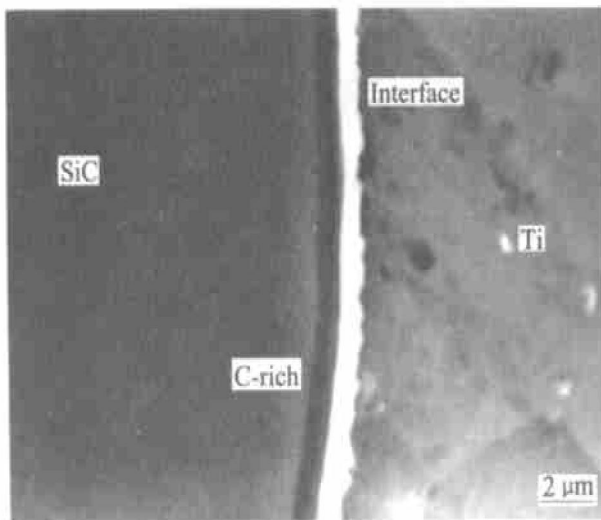


图 10 SiC/Ti 复合材料的界面

Fig. 10 Interface of SiC/Ti composite

样品中还可看到少量的孔洞, 说明该复合材料还没有达到完全致密, 这有待于对制备工艺进行改进和完善。

许多因素直接影响复合材料的制备, 其中包括制备工艺的温度、压力、时间、真空度等因素的最佳匹配^[1], 工艺因素与材料微观结构、材料综合性能的关系以及纤维/基体的界面相容性等^[12-15]。制备性能良好的 SiC/Ti 基复合材料仍有大量的工作要做, 但是以上结果表明, 采用价格相对低廉的钛

粉末为原料, 使用粉末布法制备 SiC/Ti 基复合材料是一种可行的低成本制备工艺。

3 结论

1) 以价格相对低廉的钛粉末为原料, 使用粉末布法制备 SiC/Ti 基复合材料, 不需要昂贵的设备, 是一种可行的低成本制备工艺。

2) 在操作条件和粉末布几何尺寸一定的条件下, 钛粉末布的厚度和聚苯乙烯的含量密切相关, 采用钛粉、聚苯乙烯与二甲苯的质量比为 6:1:1 时具有良好的轧制性能。

3) 热失重分析和热解残余物含量分析表明, 粉末布的除气过程应在两个温度区间内完成, 合适的除气温度为 $390 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。与原始钛粉末相比, 热解后碳含量稍有增加, 但总残余物含量仅增加 0.033%, 聚苯乙烯基本分解完全。

4) 采用真空热压工艺制备的 SiC/Ti 基复合材料, 钛粉末已经完全烧结扩散结合, 均匀地将纤维包围, 纤维排列基本整齐, 纤维与基体的界面结合良好。

REFERENCES

- [1] Guo Z X, Derby B. Solid-state fabrication and interfaces of fibre reinforced metal matrix composites [J]. Prog Mater Sci, 1995, 39(4-5): 411-455.
- [2] Guo Z X. Towards cost effective manufacturing of Ti/SiC fibre composites and components [J]. Mater Sci Tech, 1998, 14(Sept-Oct): 864-872.
- [3] 郭 栋, 周志德. 金属粉末轧制 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 130-140.
GUO Dong, ZHOU Zhi-de. Rolling of Metal Powders [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984. 130-140.
- [4] Mackay R A, Brindley P K, Froes F H. Continuous fibre-reinforced titanium aluminide composites [J]. JOM, 1991(5): 23-29.
- [5] Brindley P K, Draper S L, Eldridge J I, et al. The effect of temperature on the deformation and fracture of SiC/Ti-24Al-11Nb [J]. Metall Mater Trans A, 1992, 23A: 2527-2540.
- [6] 伦克 R S. 聚合物流变学 [M]. 宋家琪, 徐支祥, 戴耀松译. 北京: 国防工业出版社, 1983. 108-116.

- Rheology of Polymer[M]. SONG Jiaqi, XU Zhixiang, DAI Yaosong transl. Beijing: National Defence Industry Press, 1983. 108 - 116.
- [7] SHI Z, GUO Z X, SONG J H. Kinetic modeling of binder burnout for optimization of slurry-powder manufacturing process of Ti/SiC composites[J]. Mater Sci Tech, 2000, 16(7-8): 843 - 847.
- [8] 施纳贝尔 W. 聚合物降解原理及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 17 - 63.
Shinaber W. Degradation Principle and Application of Polymer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988. 17 - 63.
- [9] 刘振海. 热分析导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 33 - 50.
LIU Zhen-hai. Induction to Thermal Analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991. 33 - 50.
- [10] SHI Z, GUO Z X, SONG J H. A diffusion-controlled kinetic model for binder burnout in a powder compact [J]. Acta Mater, 2002, 50: 1937 - 1950.
- [11] Baumann S F, Brindley P K, Smith S D. Reaction zone microstructure in a Ti₃Al + Nb/SiC composites [J]. Metall Mater Trans A, 1990, 21A: 1559 - 1568.
- [12] Thomas M P, Winstone M R. Longitudinal yielding behaviour of SiC fibre reinforced titanium matrix composites[J]. Comp Sci Tech, 1999, 59: 297 - 303.
- [13] Peng H X, Dunne F P E, et al. Fibre re-arrangement and matrix softening phenomena in matrix-coated fibre(MCF) composites during vacuum hot pressing consolidation[J]. Mater Sci Eng A, 2003, A346: 246 - 253.
- [14] Baik K H, Grant P S. Strength degradation of SiC fibre during manufacture of titanium matrix composites by plasma spraying and hot pressing [J]. Metall Mater Trans A, 2001, 32A: 3133 - 3142.
- [15] Vassel A. Interfaces considerations in high-temperature titanium metal matrix composites[J]. J Micro, 1997, 185: 303 - 309.

(编辑 黄劲松)