

分散剂对 TiCp/W 金属基复合材料组织与性能的影响

陈建华^{1,2}, 刘维良², 周 华^{1,2}, 燕青芝¹, 郎少庭¹, 葛昌纯¹

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 景德镇陶瓷学院, 江西 景德镇 333000)

摘 要: 采用滴定法, 在偏钨酸铵 (AMT) 饱和溶液与碳化钛 (TiC) 微粉和分散剂组成的悬浮液中, 滴入无水乙醇获得 AMT 包覆碳化钛前驱体; 然后对前驱体进行高纯氢还原制备出钨包覆 TiC 复合粉体, 对复合粉体进行了 XRD 物相和 SEM 形貌分析。采用放电等离子体烧结 (SPS) 技术制得块体样品, 对其进行了 SEM 形貌分析, 并测试了其相对密度和力学性能。结果表明, 当 N,N-甲基甲酰胺(DMF)和聚乙二醇(PEG)作为 TiC 与 AMT 饱和溶液的分散剂时, 经 600 °C 保温 1 h 和 800 °C 保温 30 min H₂ 还原, 得到分散良好的类球形复合粉体。在 1600 °C, 保温 2 min, SPS 烧结后, TiC 在基体中分布均匀, TiCp/W 复合材料的相对密度达到 94.6%, 抗弯强度达到 739 MPa, 显微硬度达到 4.86 GPa, 断裂韧性达到 7.87 MPa·m^{1/2}。

关键词: 钨基复合材料; 碳化钛; 滴定法; SPS 烧结

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0242-05

当今人类面临着环境恶化和能源短缺两大难题, 而核能是有望替代化石能源的新能源之一。目前核能主要有 2 种形式: 裂变能和聚变能。其中裂变能存在着资源匮乏和环境污染等问题, 尤其是裂变能核废料放射性强, 难以处理, 公众对其安全性持有不信任的心理, 特别是福岛核电站泄露事故发生后, 更使得裂变能的应用受到了巨大的挑战和质疑。聚变能不但不会产生污染环境的废弃物且反应释放的能量效率高。聚变燃料均取自海水中, 蕴藏量极高, 1 g 氘完全燃烧可产生相当于 8 t 煤的能量, 是人类解决能源问题的根本途径之一。要实现可控的核聚变反应, 需要解决材料、工艺、加料、能量提取及安全防护等一系列科学和工程技术上的难题^[1-3]。目前国际热核实验反应堆 (ITER) 项目已经启动, 标志着聚变反应堆研究进入了一个新的阶段^[4,5]——工程实施阶段。从工程角度来看, 材料问题决定着聚变能开发的成功与否。在聚变材料中, 非常重要的一类材料是面向等离子体材料 (PFMs), 对 PFMs 的总体要求是: 耐高温、低溅射、低氢 (氘) 滞留及与结构材料兼容。钨被认为是最有前景的 PFMs 的候选材料, 能满足这种严酷环境下的诸多要求, 但是由于钨自身的结构特点造成其面临严

重的脆性。目前解决钨脆性的途径有很多, 最主要的途径是细化晶粒和掺杂第二相粒子, 并且在粉体制备方面研究比较成熟的方法是机械合金化法^[6-8]。但是机械合金化法能耗高、生产周期长、易引入杂质、易将能量引入粒子导致材料产生裂纹等缺陷, 因此本实验探索制备掺杂钨粉体的另外一条途径——滴定法。

因为偏钨酸铵 (AMT) 不溶于乙醇, 所以采用滴定法, 在 AMT 饱和溶液与 TiC 微粉和分散剂组成的悬浮液中, 滴入无水乙醇, 当 $V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}} \geq 5:1$ 时, AMT 基本全部析出, 从而可以获得 AMT 包覆碳化钛前驱体。前驱体经过高纯 H₂ 还原, 制得 W 包覆 TiC 复合粉体, 然后, 采用 SPS 法烧结成块体材料, 并测试其相关性能。本研究主要探究复配分散剂对 TiCp/W 复合材料的形貌和力学性能的影响。

1 实 验

本实验选取偏钨酸铵((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·4.64H₂O, AMT, 分析纯, 纯度 ≥ 99.9%), TiC (平均粒径 200 nm, 纯度 ≥ 99.9%), N,N-甲基甲酰胺 (C₃H₇NO, DMF, 分析纯, 纯度 99.0%), 邻苯二甲酸二丁酯 (C₁₆H₂₂O₄, DBP, 分析纯, 纯度 ≥ 99.5%), 聚乙烯吡咯烷酮

收稿日期: 2015-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51162015); 国际热核聚变实验堆 (ITER) 计划专项 (2014GB123000)

作者简介: 陈建华, 男, 1977 年生, 博士生, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: jh163_ch@163.com

$(C_6H_9NO)_n$, PVP, 分析纯, 纯度 $\geq 99.0\%$), 聚乙二醇 $(HO(CH_2CH_2O)_nH)$, PEG, 分析纯, 纯度 $\geq 99.0\%$), α -甲基丙烯酸 $(C_4H_6O_2)$, MAA, 分析纯, 纯度 $\geq 99.0\%$), 去离子水作为实验原料。

称取适量的分散剂 (分散剂的配比见表 1), 溶于一定量的去离子水中形成透明溶液, 将 20.6623 g AMT 溶于其中, 随后投放 0.0150 g TiC 粉体, 并采用超声波进行超声分散, 制得分散良好的悬浮液。然后, 用酸式滴定管量取一定量的乙醇, 以一定的滴速滴定悬浮液 (此过程中一直保持磁力搅拌), 直到滴入乙醇不再析出白色沉淀为止, 清洗并收集沉淀, 经真空干燥后即可获得前驱体粉末。将获得的前驱体粉末置于小瓷舟, 利用管式还原炉, 在高纯 H_2 (纯度 $\geq 99.99\%$) 下还原 (还原制度为 600 °C 保温 1 h 后继续升温到 800 °C 保温 30 min) 得到钨基复合粉体, 测试其物相和形貌。最后, 采用放电等离子体烧结 (SPS), 在氩气保护下, 压力为 50 MPa, 1600 °C 保温 2 min 制得块体样品。将样品线切割后得到试样条的尺寸为 18 mm \times 3 mm \times 3 mm, 利用阿基米德排水法测得烧结体的体积密度, 并测试烧结后试样条的室温抗弯强度 (三点弯曲法测得)、显微硬度、断裂韧性 (压痕法测得) 和显微结构。

2 结果与讨论

2.1 钨基复合粉末的物相分析和颗粒形貌特征

选用 No.4 复配分散剂, 通过滴定法制得钨基复合粉末的前驱体。对经还原后得到的粉末样品进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示。图谱中的主要衍射峰分别对应于稳定晶型 α -W (体心立方, $a=3.16419$) 晶体的 (110), (200), (211), (220) 晶面。由此可见, 在还原制度为 600 °C 保温 1 h 后继续升温到 800 °C 保温 30 min 下, 前驱体的还原完全。采用谢乐公式计算, 可得其平均晶粒尺寸约为 300 nm。图 2 为上述粉末的 FESEM 形貌。从图 2 可以看出, 粉末为类球形颗粒, 大小分布比较均匀。

2.2 分散剂对 TiCp/W 复合材料相对密度的影响

图 3 为 TiCp/W 复合材料相对密度与分散剂关系

表 1 分散剂的复配比

Table 1 Complex formulation of the dispersants ($\omega/\%$)					
No.	DMF	DBP	PVP	PEG	MAA
1	—	—	1	—	1
2	—	1	—	1	—
3	—	—	1	—	1
4	1	—	—	1	—
5	1	1	—	—	—

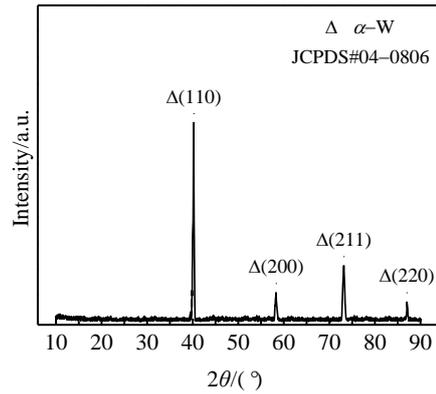


图 1 钨基复合粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the W-based composite powders

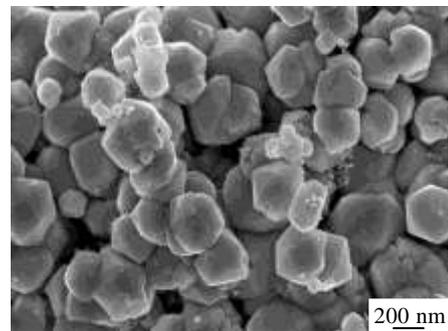


图 2 钨基复合粉末的 FESEM 照片

Fig.2 FESEM image of the W-based composite powders

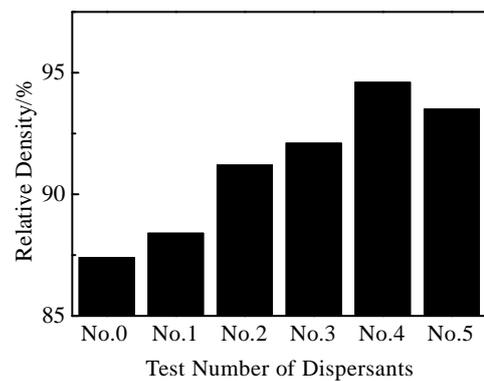


图 3 不同分散剂对 TiCp/W 复合材料相对密度的影响

Fig.3 Effect of the different dispersants on the relative density of the TiCp/W composites

的直方图。其中 No.0 为未加分散剂, No.1~No.5 复配分散剂的配比见表 1。从图 3 可以看出, 分散剂的添加可以明显提高 TiCp/W 复合材料的相对密度。采用 No.4 复配分散剂, 还原烧结后得到的样品的相对密度可达 94.6%, 主要是由于碳化钛在钨基体中的分布均

匀,使其结构均一化,减小热应力的产生,有利于促进 W 的烧结致密化。

2.3 分散剂对 TiCp/W 复合材料显微组织结构的影响

图 4 为不同分散剂作用下的 TiCp/W 复合材料的表面形貌。其中图 4a, 4b, 4c, 4d, 4e 分别对应采用表 1 中的 No.1、No.2、No.3、No.4、No.5 分散剂而制备的 TiCp/W 复合材料的形貌;图 4f 为 4e 中所标示 A、B 区的 EDS 能谱。由 EDS 分析表明,黑色颗粒 B 为第二相碳化钛, A 为钨基体。从图 4 可以看出,图 4d 和 4e 中的 TiC 颗粒均匀地弥散分布在 W 基体和 W 晶

粒边界处,图 4a、4b 和 4c 中 TiC 颗粒大小不均,同时在钨基体中的分布也比较杂乱,表明 No.4、No.5 分散剂的分散效果比 No.1、No.2、No.3 要好。另外,图 4d 和 4e 相比较而言,4e 中的 TiC 颗粒发生了明显的团聚,由纳米级变成了微米级,而 4d 中纳米级 TiC 颗粒没有明显的团聚。显然, No.4 分散剂的分散效果最好,可以实现纳米级颗粒的均匀弥散分布。综上所述,分散剂选用适当,滴定包覆法可以实现纳米级 TiC 颗粒增强 W 基复合材料的制备。

图 5a 为 TiCp/W 复合材料断口的显微形貌,图 5b

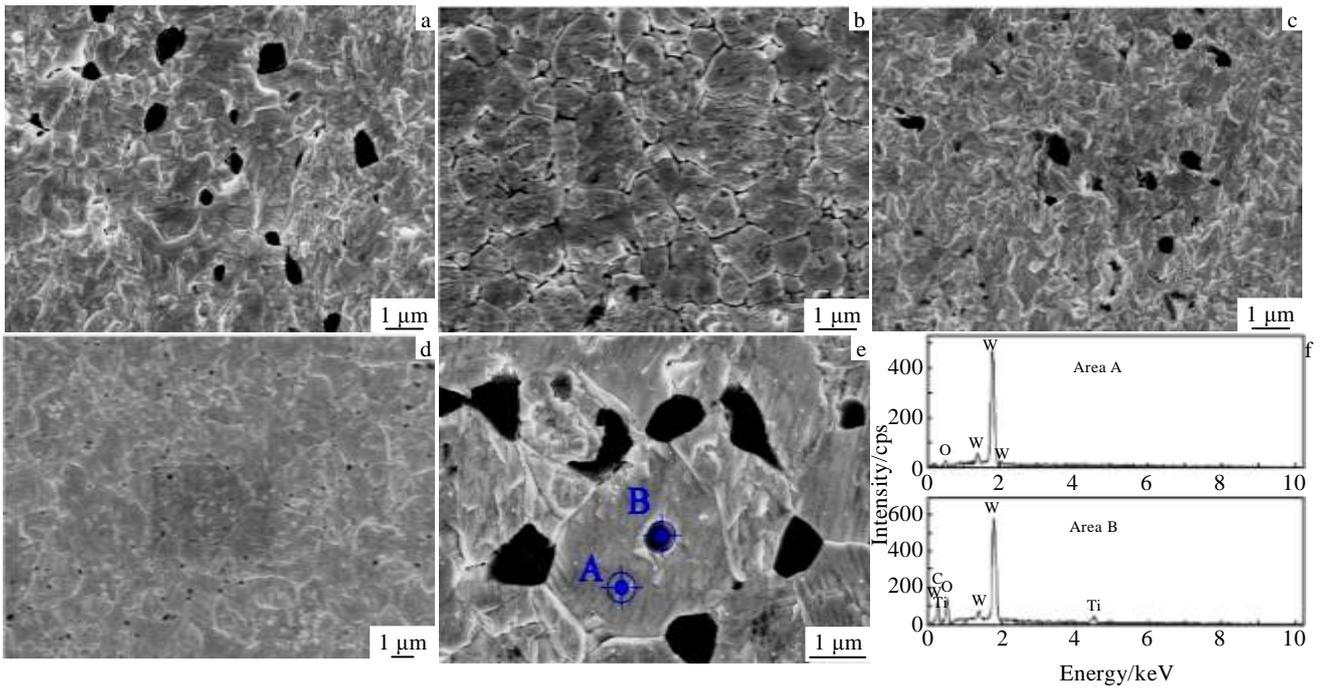


图 4 TiCp/W 复合材料的 FESEM 照片和 EDS 能谱

Fig.4 FESEM images and EDS spectra of the TiCp/W composites with different dispersants: (a) No.1, (b) No.2, (c) No.3, (d) No.4, (e) No.5, and (f) EDS spectra for area A, B in Fig.4e

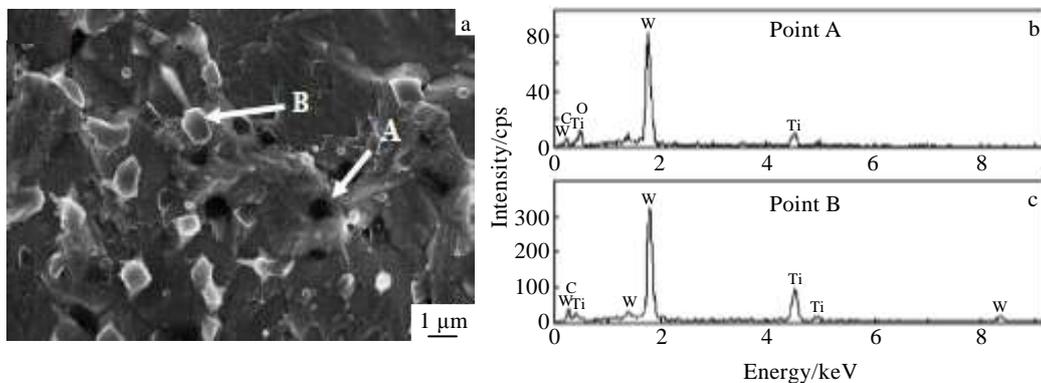


图 5 TiCp/W 复合材料断口的 SEM 照片及其 EDS 能谱

Fig.5 SEM image of the fracture surface of the TiCp/W composites (a) and EDS spectra of marked A (b) and B (c) in Fig.5a

为 5a 中 A 点的 EDS 能谱, 图 5c 为 5a 中 B 点的 EDS 能谱。从图 5a 可以看出, 第二相颗粒均匀弥散分布在基体 W 的三角晶界处和晶粒内。EDS 分析表明, 第二相颗粒的化学成分为 W-Ti-C-O 固溶体, 因氧和钛含量的不同, 使得第二相颗粒在显微镜下呈现不同的颜色。能谱中氧的少量存在主要是原始粉末中的氧和烧结过程所引入的氧所造成的。由材料的热力学数据可知, 在烧结过程中, 氧易于与 W 和 TiC 反应生成氧化钨及氧化钛。当碳化钛的掺入量较少时, 不足以消耗 W 粉末所引入的氧以及 SPS 装置中的氧, 从而使得 W 粉末表面形成 W 的氧化物, 阻碍了颗粒间的结合。从图 5a 还可以看出, 断口形貌凹凸不平, 呈现为沿晶断裂, 有利于材料断裂韧性的提高。

2.4 分散剂对 TiCp/W 复合材料力学性能的影响

图 6 为 TiCp/W 复合材料的三点弯曲强度、显微硬度和断裂韧性与分散剂关系的直方图。从图 6 可以看出, 随着碳化钛在 W 基体中分散效果(见图 4)的改善, 材料的抗弯强度、显微硬度和断裂韧性均随之增大。No.4 复配分散剂的分散效果最好, 其综合力学性能也最好, 材料的抗弯强度、显微硬度和断裂韧性均呈现最大值, 分别为 739 MPa、4.86 GPa 和 7.87 MPa·m^{1/2}, 与未加分散剂的试样 No.0 相比, 材料的抗弯强度、显微硬度和断裂韧性均有明显提高。究其原因, 碳化钛在 W 基体中的均匀分散可以促进 TiCp/W

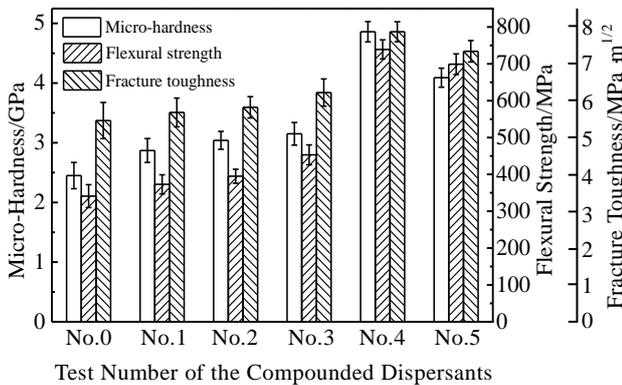


图 6 TiCp/W 复合材料力学性能直方图

Fig.6 Mechanical properties histogram of TiCp/W composites

复合材料的结构均匀化, 减小应力的产生; 碳化钛在 W 基体中的均匀分布, 还可以更加有效地抑制钨晶粒的长大, 达到细化晶粒的目的, 从而提高 TiCp/W 复合材料的抗弯强度、显微硬度和断裂韧性。

3 结 论

1) 当 N,N-甲基甲酰胺(DMF)和聚乙二醇(PEG)作为碳化钛与偏钨酸铵(AMT)饱和溶液的分散剂, 还原制度为 600 °C 保温 1 h, 继续升温至 800 °C 保温 30 min H₂ 还原时, 得到分散良好的类球形钨基掺杂 TiC 复合粉体, 平均晶粒尺寸为 300 nm。

2) 碳化钛分散得越好, TiCp/W 复合材料的相对密度和力学性能越好。在 No.4 分散条件下得到 TiCp/W 复合材料的相对密度为 94.6%, 抗弯强度为 739 MPa, 显微硬度为 4.86 GPa, 断裂韧性为 7.87 MPa·m^{1/2}。

参考文献 References

- [1] Jiang Haiyan(江海燕), Chu Delin(储德林). *Modern Physics* (现代物理知识)[J], 2004, 16(5): 17
- [2] Pan Yuan(潘 垣), Zhuang Ge(庄 革), Zhang Ming(张 明) *et al. Physics*(物理)[J], 2010, 39(6): 379
- [3] Pan Chuanhong(潘传红). *Physics*(物理)[J], 2010, 39(6): 375
- [4] IFMIF International Team. *IFMIF-KEP International Fusion Materials Irradiation Facility Key Element Technology Phase Report*[R]. Aomori: Japan Atomic Energy Research Institute, 2003
- [5] Xu Zengyu(许增裕). *Atomic Energy Science and Technology* (原子能科学技术)[J], 2005, 39: 46
- [6] Yuji Ktisunai, Hiroaki Kurishita, Hideo Kayano *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 271-272: 423
- [7] Chen Yong(陈 勇), Wu Yucheng(吴玉程), Yu Fuwen(于福文) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 822
- [8] Song Guiming, Wang Yujin, Zhou Yu. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2003, 21: 1

Effect of Dispersants on Microstructure and Properties of TiCp/W Metal Matrix Composite

Chen Jianhua^{1,2}, Liu Weiliang², Zhou Hua^{1,2}, Yan Qingzhi¹, Lang Shaoting¹, Ge Changchun¹

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333000, China)

Abstract: The precursor of ammonium metatungstate (AMT) coated titanium carbide (TiC) was prepared by a titration method, in which the suspension composed of the saturated solution of AMT, TiC micropowder and the dispersants was titrated with the anhydrous ethanol. The as-synthesized precursor was reduced in high-purity hydrogen atmosphere and then the tungsten coated TiC composite powder was prepared. The as-prepared powder was characterized by XRD and SEM. The precursor was reduced in the high-purity hydrogen atmosphere at 600 °C for 1 h and 800 °C for 30 min. And the bulk samples were prepared by spark plasma sintering (SPS) and their SEM morphology, relative density and mechanical properties were investigated. The results show that the well-dispersed globular-like composite powders are produced when N,N-dimethyl formamide (DMF) and PEG are used as the dispersant for TiC and saturated solution of AMT. When the samples are sintered by spark plasma sintering (SPS) at 1600 °C for 2 min, TiC particles are uniformly distributed in the matrix W, whose relative density, flexural strength, micro-hardness and fracture toughness of the samples achieve 94.6 %, 739 MPa, 4.86 GPa and 7.87 MPa·m^{1/2}, respectively.

Key words: tungsten matrix composites; titanium carbide; titrimetric method; spark plasma sintering

Corresponding author: Liu Weiliang, Ph. D., Professor, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333000, P. R. China, Tel: 0086-798-8499678, E-mail: jdzweiliang@163.com