

文章编号 1000-2278(2005)03-0197-05

热等静压在金属陶瓷制备中的应用研究进展

王海龙^{1,2} 黎寿山² 张锐² 辛玲² 胡行¹

(1. 郑州大学物理工程学院, 450002; 2. 郑州大学材料工程学院, 450002)

摘 要

金属陶瓷复合材料是一种新兴的高性能材料。由于现有制造工艺等因素的制约,大大限制了其应用前景。热等静压技术的引入,使制造优良性能的金属陶瓷找到了新的突破口。经过热等静压制备金属陶瓷,可以大大提高金属陶瓷的密度、硬度、屈服强度、抗弯强度等性能,并解决了制备形状复杂的工件问题,减小了对于制品的机械加工。本文详细介绍了 HIP 技术在金属陶瓷制备中的应用情况,并就 HIP 工艺的技术关键及注意事项等问题作了简要的分析和总结。

关键词 热等静压, 金属陶瓷

中图分类号: TQ174.75+8.22 文献标识码: A

1 前 言

金属陶瓷复合材料(Metal matrix composites,简称 MMC)是由一种由多种陶瓷相与金属相或合金组成的多相复合材料。它是一种新兴的高科技材料,由于其既保存了金属良好的韧性和延展性,又结合了陶瓷的高硬度、高强度等优点,得到了广大材料科学家和工程师们的关注^[1]。尽管近 30 年来,对于 MMC 的制备及应用研究进行了大量的研究,但是 MMC 的应用领域还只局限在一些工程配件上,诸如:电子吸热装置、发动机曲轴、刹车片、喷气飞机翼片等。限制 MMC 应用的主要原因是金属与陶瓷相不兼容的问题。所以如何有效地解决 MMC 中的金属与陶瓷相结合问题成了扩大金属陶瓷应用前景的关键所在^[2]。因此,不断有新的制备工艺应用到了制备金属陶瓷的过程中,等静压烧结就是其中一种能够比较成功的制备性能优越的 MMC 制品工艺。

热等静压(Hot Isostatic Pressing,简称 HIP)是 1955 年由美国 Battelle Columbus 实验室的 Saller、Dayton、Paprocki 和 Hodge 等人首先研制成功的。其基本原理是:以气体作为压力介质,使材料(粉料、坯体

或烧结体)在加热过程中经受各向均衡的压力,借助高温和高压的共同作用促进材料的致密化^[3]。起初 HIP 工艺应用于硬质合金的制备中,主要对铸件进行处理。经历了近五十年的发展,其在工业化生产上的应用范围得到了不断的拓展。在过去十年里,通过改进热等静压设备,生产成本大幅度降低,拓宽了热等静压技术在工业化生产方面的应用范围,并且其应用范围的扩展仍有很大潜力。目前,热等静压技术的主要应用有:金属和陶瓷的固结,金刚石刀具的烧结,铸件质量的修复和改善,高性能磁性材料及靶材的致密化^[4-6]。美国的 Zick, Daniel H.在 1991 年的报道中提到采用 HIP 工艺制备 Al/SiC 金属陶瓷部件^[7]。随后近 10 年内先后有英国、日本、新加坡、德国、芬兰等国的科学家们采用了 HIP 工艺制备出了性能优越的 MMC^[8-14]。从我国已有文献报道可知,1999 年由贺从训在制备 Ti(C,N)基金属陶瓷的研究中采用了 HIP 工艺^[15],熊计等在 2004 年也采用 HIP 工艺制备超细 TiC_{0.17}N_{0.13}金属陶瓷^[16]。二者的研究均表明,经过 HIP 工艺的处理,制备出来的金属陶瓷的抗弯强度、相对密度、硬度值都得到了提高。因此,采用 HIP 工艺已经作为制备性能优越 MMC 的有效途径,并越来越受到广大 MMC 研究学者的关注。

收稿日期 2004-11-19

作者简介 王海龙,男,讲师,博士生

2 热等静压设备的发展

热等静压装置主要由压力容器、气体增压设备、加热炉和控制系统等几部分组成。其中压力容器部分主要包括密封环、压力容器、顶盖和底盖等；气体增压设备主要有气体压缩机、过滤器、止回阀、排气阀和压力表等；加热炉主要包括发热体、隔热屏和热电偶等；控制系统由功率控制、温度控制和压力控制等组成。图 1 是热等静压装置的典型示意图。现在的热等静压装

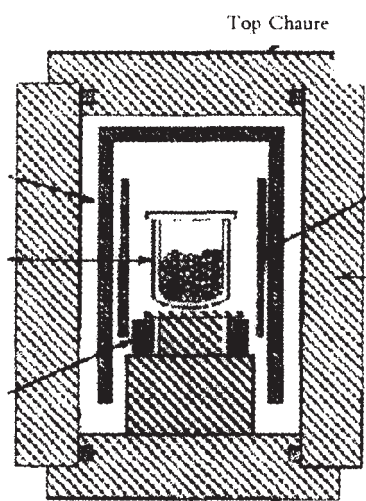


图 1 热等静压装置示意图

Fig.1 Schematic view of HIP equipment

置主要趋向于大型化、高温化和使用气氛多样化，因此，加热炉的设计和发热体的选择显得尤为重要^[17]。目前，HIP 加热炉主要采用辐射加热、自然对流加热和强制对流加热等三种加热方式，其发热体材料主要是 Ni-Cr、Fe-Cr-Al、Pt、Mo 和 C 等^[4]。

由于热等静压有如此优越的特性，热等静压装置逐年在迅速增加，据资料报道^[18]，1983 年全世界拥有热等静压装置 350 台，1984 年约 450 台，1988 年达到 800 台，特别是日本从 1980 年到 1989 年的十年中，其热等静压装置由 15 台猛增到 190 台。我国在等静压方面的发展也较快。由于起步较晚，国内的热等静压设备大多进口。通过不断的积累使用和研究经验，学习、解剖国外的同类设备，由冶金部北京钢铁研究总院等静压工程技术中心成功开发了 SIP300—大

型卧式烧结热等静压炉和 SIP300—型立式烧结等静压炉，并于 1996 年 5 月通过技术鉴定^[19]。

3 热等静压在制备金属陶瓷中的应用

在金属陶瓷的制备中通常有固态法和液态法两大类制备工艺，HIP 工艺的应用不但可以用来实现在固态法中成型与烧结一起进行，而且还可以对液态法制备的金属陶瓷进行热处理，提高制品的性能。总之，采用 HIP 工艺制备金属陶瓷具有很多优点：(1) 大大降低了烧结金属陶瓷的温度，细化晶粒；(2) 提高制品的致密度，改善金属陶瓷的各种性能；(3) 可直接制备形状复杂和大尺寸的工程部件，减少甚至避免昂贵的机械加工；(4) 降低冷却时的残余应力，减少反应层的形成，控制界面反应。下面具体介绍 HIP 工艺在制备金属陶瓷过程中的两种应用方法。

3.1 Post-HIP 处理

HIP 最先在制备 MMC 的工艺中的应用就是对 MMC 的铸件坯体进行热处理。工艺流程一般见图 2：

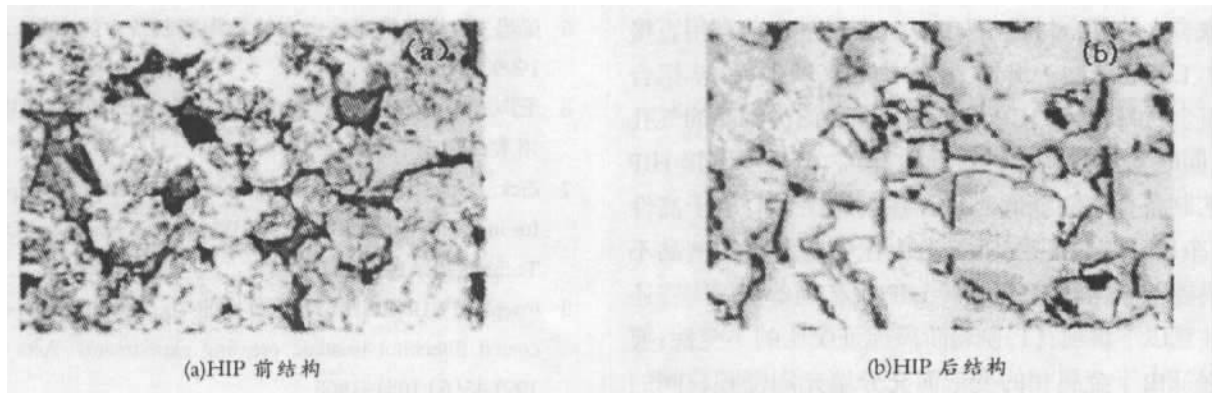


图 2 Post-HIP 工艺流程图

Fig.2 Schematic of Post-HIP process

技术关键是：(1) 温度的选择原则上为金属基体熔点或合金基体固溶线绝对温度值的 0.6~0.9 倍。温度的高低或均匀性是很重要的，它对制品的质量起着关键作用。如果温度过低，则金属基不易产生蠕变流动去填充各种缺陷；温度过高，又会使坯体局部熔化而损坏制品。(2) 压力选择既能使材料产生塑性流动，又能保证增强颗粒不被压碎，如 Q.F.Li 制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的 HIP 热处理压力选择为 200MPa^[12]。压力选择一般参照金属相的屈服强度和蠕变强度及陶瓷相的强度。一般选择 100~200MPa。(3) 保温保压时间选择应使坯体内的蠕变充分进行，又不至于造成晶粒长大等不利现象出现，一般选择 1~2 小时。

经过 HIP 工艺对铸件坯体进行热处理之后，铸件坯体的气孔率将大大减少。如图 3 所示，HIP 处理前后的 TiC/TiNi 复合材料显微结构有明显差别，其大

图 3 等静压前后 TiC/TiNi 的显微结构 ($\times 780$)Fig.3 The morphology of TiC/TiNi ($\times 780$)

部分气孔在经历了 HIP 过程后闭合,大大提高了复合材料的致密度及机械性能^[20],曾取得了许多优异的成果。如 Q.F.Li 制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料,将预先铸造得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 铸件在 520 ~ 200MPa 压力下保温保压 1h 经过 HIP 处理后得到的成品的 0.2 屈服强度提高了 20%^[12];我国的熊计等在制备超细 $\text{TiC}_{0.17}\text{N}_{0.13}$ 金属陶瓷中将样品经 HIP 处理后,材料的密度、硬度、横向断裂强度均有所提高,特别是经 1350 ~ 1.5h, 70MPa HIP 后,制品的密度提高 0.5%,硬度提高 1.1%,而横向断裂强度则提高了将近 1 倍^[16]。虽然 Post- HIP 工艺在经过了十几年的研究历程后已经取得了诸如以上突出的成绩,但是由于受其工艺自身的限制,在工业化过程的研究进程中进展很慢,如果要想快速实现 Post- HIP 工艺制备金属陶瓷的工业化,必须注意以下事项 (1) 由于 HIP 处理铸件坯体时一般不需要加包套,所以对于铸件表面的气孔等缺陷需做封闭处理 (2) 必须保持高压介质洁净,否则会污染制品 (3) 选用的 HIP 工艺参数不合适会引起不好结果。

3.2 直接 HIP 烧结

直接 HIP 的工艺流程如图 4。

直接 HIP 工艺制备金属陶瓷一般需先制备好烧

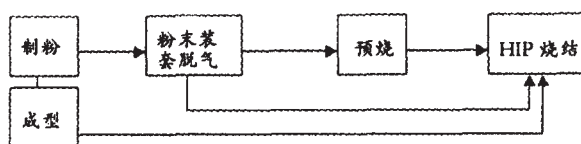


图 4 直接 HIP 工艺流程图

Fig.4 Schematic of HIP process

结粉末,然后选择合适的包套材料进行包套,之后进行脱气处理,再经历预烧处理,目的在于控制烧结过程中的晶型转变,根据陶瓷相的不同以及金属相与陶瓷相比的不同,此工艺阶段也可省略。最后控制升温、升压速度进行热压烧结。在制备有些金属相较多的金属陶瓷以及高熔点的金属陶瓷过程中,由于存在包套材料不好选择等困难,也可先成型,再进行热压烧结,从而减少热等静压烧结过程中造成的收缩变形。其直接 HIP 工艺的技术关键是 (1) 包套质量。包套质量对最终制品的性能影响较大,包套内粉末的初始分布及密度基本上决定了包套在热等静压过程中的收缩方式。在包套中尽量提高粉末的装填密度,从而减少烧结过程中的体积收缩。(2) 粉体均匀性以及金属相、陶瓷相比也是影响最终烧结制品性能的主要因素。由于陶瓷相与金属相的自身不同特性决定了其在热等静压过程中的变形不同,因此,要想保证得到足够致密的制品,必须首先保证陶瓷相与金属相分布均匀,从而使金属相的变形能够完全填充陶瓷颗粒间的间隙。(3) 升温与升压速率。由于陶瓷相与金属相物理化学性质的差异,从而使它们的性能随着温度和压力的变化也不相同,因此选择合适的升温 and 升压速率是保证成功制成产品的又一关键工艺参数。在此方面既要选择合适的升温速率和升压速率,又要考虑升温速率与升压速率的关系,这在实际生产过程中是一个需要长期摸索的工艺过程,对于一些金属相与陶瓷相性能相差较大的制品,建议使用 HIP 图做参考。

经过直接 HIP 工艺,也曾取得了许多优异的成果。如 E.PAGOUNIS 曾在 1180 ~ 100MPa,保温保压 3h 的 HIP 工艺条件下制备出 99% 理论密度的 TiC

和铁合金的复合材料^[14]。H.V. Atkinson 也曾利用直接 HIP 工艺成功制备出了 15 Vol% SiC 增强 A357 铝合金复合材料。通过 HIP 可以显著减少该类制品的气孔率,同时其弯曲强度也得到提高^[9]。但采用直接 HIP 工艺制备金属陶瓷同时也存在制约性,如:由于高性能、净尺寸的制品受到限制;大比例陶瓷相的制品不容易制备等。因此采用直接 HIP 工艺制备金属陶瓷还需注意以下事项:(1)制粉阶段保证配比的不变性,要想保证由于金属相的变形而充分填充陶瓷颗粒间的间隙,LANG 曾根据分型理论计算出当复合材料的密度与增强颗粒的密度成线性关系的话,则陶瓷相不会影响复合材料的凝固过程,否则金属相不能够完全填充颗粒空隙。(2)对于容易发生界面反应的金属陶瓷复合材料,需要根据反应类型选择合适的压力制度,必要时需参照 HIP 相图来制定合适的 HIP 工艺路线。

4 展 望

热等静压由于其能够制备高致密度的材料而受到广泛的关注,从而在经历了几十年的应用研究后,已经能够成功制备出许多高性能的新型材料。但是由于其工艺自身的复杂性也限制了热等静压的应用推广,从而使热等静压的研究进展仅仅停留在实验室阶段。因此,要想使得 HIP 制备金属陶瓷复合材料广泛推广,以下几点必须重视:(1)提高效率,降低成本;(2)开发大尺寸 HIP 设备,增加一次装料量,或者建立组合式 HIP 设备,实现生产连续化,缩短生产周期;(3)借助计算机辅助设计克服有关大型零件复杂几何尺寸难以控制的难题。

参 考 文 献

- 1 贾成厂.陶瓷基复合材料导论.北京:冶金工业出版社,1998: 5-8
- 2 徐强,张幸红,曲伟等.金属陶瓷的研究进展.硬质合金,2002,19:221-225
- 3 Jan Westerlund. Four decades of HIP progress. PM special feature, 2000:15-21
- 4 谌启明等.热等静压技术的发展及应用.稀有金属与硬质合金,2003,31:33-37
- 5 梁忠友.热等静压技术在特种陶瓷制备中的应用.陶瓷,1999,137:39-45
- 6 王声宏.热等静压(HIP)技术在硬质合金及陶瓷材料中的应用.粉末冶金工业,2000,10:7-11
- 7 Zick, Daniel H.. HIP fabrication of Al/SiC MMC components for insensitive munitions. 1991 P/M in Aerospace and Defense Technologies, 1991:147-162
- 8 Joseph M. KUNZE, HAYDN N., et al. The densification of metal coated fibers: hot isostatic pressing experiments. Acta mater, 1997, 45(5):1851-1865
- 9 H.V. Atkinson, A. Zulfia, A. Lima Filho, et al. Hot isostatic processing of metal matrix composites. Materials & Design, 1997, 18: 243-245
- 10 M. Takahashi, M. J. Tan, K. Hanada, et al. Rate of deformation on HIPped Al-composites. J Materials Processing Tech., 1997, 67: 2-7
- 11 Gerhard Wegmann, Rainer Gerling, Frank-Peter Schimansky. Temperature induced porosity in hot isostatically pressed gamma titanium aluminide alloy powders. Acta Materialia, 2003, 51: 741-752
- 12 Q.F. Li, N.L. Loh, N.P. Hung. Casting and HIP ping of Al-based metal matrix composites (MMCs). Journal of Materials Processing Technology, 1995, 48:373-378
- 13 Z.M. Xu, N.L. Loh, W. Zhou. Hot isostatic pressing of cast SiCp-reinforced aluminium-based composites. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 67:131-136
- 14 E. Pagounis, M. Talvitie, V.K. Lindroos. Consolidation behavior of a particle reinforced metal matrix composite during HIP ping. Materials Research Bulletin, 1996, 31(10):1277-1285
- 15 贺从训, 夏志华, 汪有明. Ti(C,N)基金属陶瓷的研究. 稀有金属, 1999, 23(1):4-12
- 16 熊计, 沈保罗. 超细 TiC_{0.17}N_{0.03}金属陶瓷的烧结工艺研究. 粉末冶金技术, 2004, 122(13):164-167
- 17 Keiichi Furuta, Akio Nishida, Hirohide Yata, et al. Catalytic properties of PdO/δ-Al₂O₃ catalysts prepared by hot isostatic pressing. Applied Catalysis A, 1997, 164:149-157
- 18 黄培云. 新型材料与科学. 北京: 科学出版社, 1988:172
- 19 徐宏霞, 张德明, 王伟民. 钢铁研究总院开发研制成功我国首台大型卧式烧结热等静压机. 北京: 粉末冶金工业, 1996: 211
- 20 H.Z. Ye, D.Y. Li, R.L. Eadie. Improvement in wear resistance of TiNi-based composites by hot isostatic pressing. Materials Sci&Eng. 2002, 750-755

THE PROCESS OF STUDY ON THE APPLICATION OF HIP IN THE PREPARATION OF METAL MATRIX COMPOSITES

Wang Hailong^{1,2} Li Shoushan² Zhang Rui² Xin Ling² Hu Xing¹

(1.The Physical Engineering College of Zhengzhou University, 450002)

(2.The Materials Science & Engineering Collge of Zhengzhou University, 450002)

Abstract

The metal matrix composite (MMC) is a new material with high properties. But the application was limited by the preparing technique. Hot isostatic pressing (HIP) gives the new hope for preparing high property MMC. On the one hand the properties of MMC can be improved by HIP; on the other hand the problem of preparing complicated shapes was solved through HIP. The application of HIP in the preparation of MMC is discussed in this article, and the critical technique as well as the matters needing attention was also analyzed.

Keywords: hot isostatic pressing, metal matrix compososite

Received date:Nov.19 ,2004

About the author:Wang Hailong,male,lecturer,Ph.D