



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103009706 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201210520509. X

(22) 申请日 2012. 12. 04

(73) 专利权人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路 127 号

(72) 发明人 成来飞 张立同 范尚武 李良军

刘小瀛 陈博

(74) 专利代理机构 西北工业大学专利中心

61204

代理人 王鲜凯

(51) Int. Cl.

B32B 15/04(2006. 01)

B32B 18/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101289328 A, 2008. 10. 22, 全文.

EP 0511801 A2, 1992. 11. 04, 全文.

US 5541006 A, 1996. 07. 30, 全文.

US 5686119 A, 1997. 11. 11, 全文.

CN 2747537 Y, 2005. 12. 21, 全文.

左凤娟等. ZrB₂-SiC 多层陶瓷的抗氧化性. 《硅酸盐学报》. 2012, 第 40 卷 (第 8 期), 第 1174-1178 页.

审查员 石云云

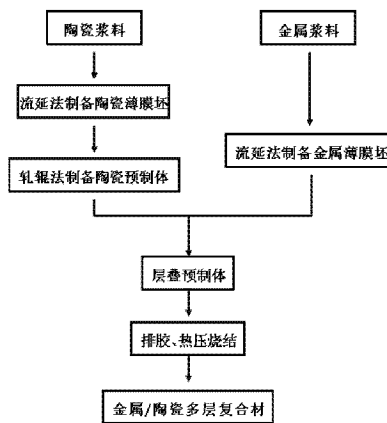
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种抗高能冲击的金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种抗高能冲击的金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法, 用于解决现有技术制备的材料耐高温能力低及无抗二次冲击能力等问题。本发明将难熔金属粉和高温硬质陶瓷粉经流延、轧辊和热压烧结制备成金属 / 陶瓷多层复合材料。陶瓷层通过流延和轧辊法制备而成, 其物相可设计(单一陶瓷或复相陶瓷)、结构可设计(致密结构或梯度结构)、层厚也可设计, 根据抗冲击性能要求进行不同设计。金属层厚也可设计, 金属层起到粘接作用, 使陶瓷层受到冲击后具有“裂而不碎”的功能, 可实现金属 / 陶瓷多层复合材料抵抗二次冲击的能力; 同时金属层具有良好的韧性, 可阻碍裂纹的扩展, 受到冲击时可产生大的塑性变形来吸收冲击能, 提高材料的抗冲击能力。



1. 一种抗高能冲击的金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法,其特征就在于步骤如下:

步骤 1 制备陶瓷预制体:

步骤 a1:将质量分数为 45%的陶瓷粉、3%的分散剂磷酸三乙酯、40%的溶剂加入球磨罐中,球磨 24 ~ 48 小时,再加入质量分数为 5 ~ 10%的粘结剂聚乙烯醇缩丁醛、质量分数为 2 ~ 7%的增塑剂球磨 24 ~ 48 小时,得到陶瓷浆料;所述溶剂是体积比为 1:1 的异丙醇和甲苯;所述增塑剂是体积比为 1:1 的丙三醇和邻苯二甲酸二辛酯;

步骤 a2:调整双刮刀流延机的前刮刀高度为 0.2 ~ 0.8mm,后刮刀高度为 0.4 ~ 1mm,再将步骤 a1 制备的陶瓷浆料放入流延机的浆料槽中进行流延,传送带速度为 0.2 ~ 1m/min,流延薄膜在室温干燥后脱模得到陶瓷薄膜坯体;

步骤 a3:将陶瓷薄膜进行叠层并轧辊,孔隙率控制在 20 ~ 40%,厚度为 0.4mm ~ 2mm,得到陶瓷预制体;

步骤 2 制备金属薄膜坯体:

步骤 b1:将质量百分比是 70%的金属粉、3%的分散剂磷酸三乙酯和 15%的溶剂加入球磨罐中,球磨分散 24 ~ 48 小时;再加入质量分数为 5 ~ 10%的粘结剂聚乙烯醇缩丁醛、质量分数为 2 ~ 7%的增塑剂球磨 24 ~ 48 小时,得到金属浆料;所述溶剂是体积比为 1:1 的异丙醇和甲苯;所述增塑剂是体积比为 1:1 的丙三醇和邻苯二甲酸二辛酯;

步骤 b2:调整双刮刀流延机的前刮刀高度为 0.2 ~ 0.8mm,后刮刀高度为 0.4 ~ 1mm,再将步骤 b1 制备的金属浆料放入流延机的浆料槽中进行流延,传送带速度为 0.2 ~ 1m/min,流延薄膜在室温干燥后脱模得到金属薄膜坯体;

步骤 3 叠层预制体:将步骤 1 制备的陶瓷预制体和步骤 2 制备的金属薄膜坯体交替叠层至需要厚度,进行冷等静压压制,压力为 150 ~ 300MPa,保压 1 ~ 5 分钟,得到叠层预制体;

步骤 4:将制备的叠层预制体装入石墨模具,置于高温真空炉中,以 1 ~ 5°C /min 的升温速率升温至 500 ~ 900°C后保温 0.5 ~ 2h;再随炉降温至室温;

步骤 5:取出叠层预制体并放入热压炉,对热压炉抽真空,当热压炉的气压低于 3.0×10^{-3} Pa 时,以 1 ~ 30°C /min 的升温速率升温至 1200°C,再以 5 ~ 10°C /min 的升温速率升温至烧结温度 1800 ~ 2000°C,然后保温 0.5 ~ 2h;升温时沿叠层预制体的叠层方向向叠层预制体施加 10 ~ 30MPa 的压力;

步骤 6:卸去施加在叠层预制体上的压力,并以 5 ~ 20°C /min 的降温速率至室温,得到金属 / 陶瓷多层复合材料;

所述金属粉为钨粉、铅粉、铌粉、锆粉或钛粉。

2. 根据权利要求 1 所述抗高能冲击的金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法,其特征就在于:所述陶瓷粉的粒度为 0.5 ~ 2 μ m。

3. 根据权利要求 1 所述抗高能冲击的金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法,其特征就在于:所述金属粉的粒度为 200 ~ 400 目。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述抗高能冲击的金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法,其特征就在于:所述陶瓷粉为 SiC、Si₃N₄、AlN 或 Al₂O₃。

一种抗高能冲击的金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料科学,具体涉及一种抗高能冲击的金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着弹头速度的极大提高,可产生高的动能冲击;而且弹头中加入可燃成分,会产生燃烧高温,使弹头在碰撞时产生高的瞬时动能冲击 (>300GPa) 和极高的表面温度 ($2 \times 10^4 \text{K}$),战场人员、车辆、飞机和设备的安全保障面临极大的挑战。高能冲击时,由于摩擦和弹头组分燃烧引起的表面高温使金属难以抵抗高能冲击。陶瓷材料虽然耐高温,但陶瓷脆性使其受冲击即碎,难以抵抗二次冲击。因此,单一金属或者陶瓷材料难以抵抗高能和二次冲击,必须发展新型防护材料,要求材料满足耐高温、高强度、高韧性和高硬度的性能,且要具有抗二次冲击的能力。

[0003] 在公开 / 告号为 CN2747537Y 的中国专利中公开了一种使用金属 / 陶瓷层状复合材料作为防护板的新型防弹衣,该方法使用防护板为将铝、铁等金属层与陶瓷层在 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下通过活性铸接工艺或火星金属钎焊工艺制备金属 / 陶瓷层状复合材料,仅能防护低温冲击,且无抗二次冲击能力。

[0004] 陶瓷材料具有高硬度、高强度、高耐压强度和耐高温的性能,金属具有高韧性和高塑性的性能,金属 / 陶瓷层状复合材料结合了金属和陶瓷的优异性能,能够具有高硬度、高强度、高韧性和高耐压强度等性能,能够满足抗二次冲击的要求。但当前层状金属 / 陶瓷复合材料多使用熔点低的铝、铝合金及钢等金属及合金,在冲击过程中易熔而使材料整体失效;同时金属和陶瓷界面强度低,在冲击过程中陶瓷易碎而脱落,缺乏抗二次冲击的能力。本发明鉴于这种情况,引入难熔金属(Ti, Zr 等),发明了一种抗高能 and 二次冲击的金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法,使材料结构可设计,界面强度可控制,最重要的是复合材料具有抗高能冲击和二次冲击的能力。

发明内容

[0005] 要解决的技术问题

[0006] 为了避免现有技术的不足之处,本发明提出一种抗高能冲击的金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法,克服现有技术制备的材料耐高温能力低和无抗二次冲击能力等问题。

[0007] 技术方案

[0008] 一种抗高能冲击的金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法,其特征在于步骤如下:

[0009] 步骤 1 制备陶瓷预制体:

[0010] 步骤 a1:将质量分数为 45% 的陶瓷粉、3% 的分散剂磷酸三乙酯、40% 的溶剂加入球磨罐中,球磨 24~48 小时,再加入质量分数为 5~10% 的粘结剂聚乙烯醇缩丁醛、质量分数为 2~7% 的增塑剂球磨 24~48 小时,得到陶瓷浆料;所述溶剂是体积比为 1:1 的异丙醇和甲苯;所述增塑剂是体积比为 1:1 的丙三醇和邻苯二甲酸二辛酯;

[0011] 步骤 a2 :调整双刮刀流延机的前刮刀高度为 0.2~0.8mm,后刮刀高度为 0.4~1mm,再将步骤 1 制备的陶瓷浆料放入流延机的浆料槽中进行流延,传送带速度为 0.2~1m/min,流延薄膜在室温干燥后脱模得到陶瓷薄膜坯体;

[0012] 步骤 a3 :将陶瓷薄膜进行叠层并轧辊,孔隙率控制在 20~40%,厚度为 0.4mm~2mm,得到陶瓷预制体;

[0013] 步骤 2 制备金属薄膜坯体:

[0014] 步骤 b1 :将质量百分比是 70% 的金属粉、3% 的分散剂磷酸三乙酯和 15% 的溶剂加入球磨罐中,球磨分散 24~48 小时;再加入质量分数为 5~10% 的粘结剂聚乙烯醇缩丁醛、质量分数为 2~7% 的增塑剂球磨 24~48 小时,得到金属浆料;所述溶剂是体积比为 1:1 的异丙醇和甲苯;所述增塑剂是体积比为 1:1 的丙三醇和邻苯二甲酸二辛酯;

[0015] 步骤 b2 :调整双刮刀流延机的前刮刀高度为 0.2~0.8mm,后刮刀高度为 0.4~1mm,再将步骤 2 制备的金属浆料放入流延机的浆料槽中进行流延,传送带速度为 0.2~1m/min,流延薄膜在室温干燥后脱模得到金属薄膜坯体;

[0016] 步骤 3 叠层预制体:将步骤 1 制备的陶瓷预制体和步骤 2 制备的金属薄膜交替叠层至需要厚度,进行冷等静压压制,压力为 150~300MPa,保压 1~5 分钟,得到叠层预制体;

[0017] 步骤 4 :将制备的叠层预制体装入石墨模具,置于高温真空炉中,以 1~5°C/min 的升温速率升温至 500~900°C 后保温 0.5~2h;再随炉降温至室温;

[0018] 步骤 5 :取出预制体并放入热压炉,对热压炉抽真空,当热压炉的气压低于 3.0×10^{-3} Pa 时,以 1~30°C/min 的升温速率升温至 1200°C,再以 5~10°C/min 的升温速率升温至烧结温度 1800~2000°C,然后保温 0.5~2h;升温时沿预制体的叠层方向向预制体施加 10~30MPa 的压力;

[0019] 步骤 6 :卸去施加在预制体上的压力,并以 5~20°C/min 的降温速率至室温,得到金属/陶瓷多层复合材料。

[0020] 所述陶瓷粉的粒度为 0.5~2 μ m。

[0021] 所述金属粉的粒度为 200~400 目。

[0022] 所述金属粉为钨粉、铅粉、铌粉、铁、铁合金、锆粉或钛粉。

[0023] 所述陶瓷粉为 SiC、Si₃N₄、AlN 或 Al₂O₃。

[0024] 有益效果

[0025] 本发明提出的一种抗高能冲击的金属/陶瓷多层复合材料的制备方法,将难熔金属粉和高温硬质陶瓷粉经流延、轧辊和热压烧结制备成金属/陶瓷多层复合材料。陶瓷层通过流延和轧辊法制备而成,其物相可设计(单一陶瓷或复相陶瓷)、结构可设计(致密结构或梯度结构)、层厚也可设计,根据抗冲击性能要求进行不同设计。金属层起到粘接作用,使陶瓷层受到冲击后具有“裂而不碎”的功能,可实现金属/陶瓷多层复合材料抵抗二次冲击的能力;同时金属层具有良好的韧性,可阻碍裂纹的扩展,受到冲击时可产生大的塑性变形来吸收冲击能,提高材料的抗冲击能力。金属/陶瓷多层复合材料中金属与陶瓷的界面可通过调整陶瓷层表面结构和组分、热压烧结工艺(烧结温度、压力和时间)来控制,界面结合强,则二次抗冲击能力强。

[0026] 本发明采用流延、轧辊和热压烧结而成的金属/陶瓷多层复合材料材料具有优异的抗高能、二次冲击性能,层材料、结构和厚度可设计,界面强度可控制,从而实现了其抗高

能、二次冲击性能可设计。

附图说明

- [0027] 图 1 是本发明金属 / 陶瓷多层复合材料的制备方法流程图 ;
[0028] 图 2 是本发明方法所制备的五层金属 / 陶瓷多层陶瓷复合材料结构示意图 ;
[0029] 图中,1 —陶瓷层,2 —金属层,3 —陶瓷和金属层间界面。

具体实施方式

- [0030] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述 :
- [0031] 实施例 1 :Zr/SiC 多层陶瓷复合材料
- [0032] 步骤一 :SiC 陶瓷浆料的制备
- [0033] 将粒度为 $0.5\mu\text{m}$ 的 SiC 陶瓷粉、分散剂(磷酸三乙酯)、溶剂(异丙醇和甲苯,体积比为 1:1)加入球磨罐中,其中陶瓷粉 : 分散剂 : 溶剂 =45%:3%:40%,球磨 48 小时,再加入质量分数为 5% 的粘结剂(聚乙烯醇缩丁醛)、质量分数为 7% 的增塑剂(丙三醇和邻苯二甲酸二辛酯,体积比为 1:1)球磨 48 小时,得到均匀、稳定的 SiC 陶瓷浆料,封装待用。
- [0034] 步骤二 :Zr 金属浆料的制备
- [0035] 将粒度为 200 目的 Zr 粉、分散剂(磷酸三乙酯)、溶剂(异丙醇和甲苯,体积比为 1:1)加入球磨罐中,其中 Zr 粉 : 分散剂 : 溶剂 =70%:3%:15%(质量百分比),球磨分散 24 小时 ;再加入质量分数为 5% 的粘结剂(聚乙烯醇缩丁醛)、质量分数为 7% 的增塑剂(丙三醇和邻苯二甲酸二辛酯,体积比为 1:1)球磨 24 小时,得到均匀、稳定的 Zr 金属浆料,封装待用。
- [0036] 步骤三 :SiC 陶瓷薄膜坯体的制备
- [0037] 调整双刮刀流延机的前刮刀高度为 0.6mm,后刮刀高度为 0.8mm,再将步骤一制备的陶瓷浆料放入流延机的浆料槽中进行流延,传送带速度为 0.6m/min。流延薄膜在室温干燥后脱模并储存,备用。
- [0038] 步骤四 :Zr 金属薄膜坯体的制备
- [0039] 调整双刮刀流延机的前刮刀高度为 0.4mm,后刮刀高度为 0.6mm,再将步骤二制备的 Zr 金属浆料放入流延机的浆料槽中进行流延,传送带速度为 0.8m/min。流延薄膜在室温干燥后脱模并储存,备用。
- [0040] 步骤五 :SiC 陶瓷预制体的制备
- [0041] 将步骤三制备的 SiC 陶瓷薄膜叠层并轧辊,孔隙率控制在 20%,厚度为 $0.4\text{mm}\sim 2\text{mm}$,得到陶瓷预制体。
- [0042] 步骤六 :叠层预制体的制备
- [0043] 将步骤五制备的 SiC 陶瓷预制体和步骤四制备的 Ti 金属薄膜交替叠层至需要厚度,并进行冷等静压压制(压力为 200MPa,保压 3 分钟),得到 Zr/SiC 叠层预制体。
- [0044] 步骤七 :Zr/SiC 多层复合材料的制备
- [0045] 将步骤六制备的叠层预制体装入石墨模具,置于高温真空炉中,升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在 600°C 保温 1h 进行排胶处理,随炉降温至室温,取出预制体并放入热压炉进行热压烧结。首先对热压炉抽真空,当热压炉的气压低于 $3.0\times 10^{-3}\text{Pa}$ 时开始升温 ;升温时沿预制体的叠层方向向预制体施加 $10\sim 30\text{MPa}$ 的压力 ;热压炉温度由室温升至 1200°C 过程中,升温

速率为 30℃ /min ;从 1200℃ 升至烧结温度 1900℃ 时,升温速率为 10℃ /min,在 1900℃ 保温 0.5h ;然后卸去施加在预制体上的压力,并随炉冷却至室温(降温速率为 20℃ /min),得到 Zr/SiC 多层复合材料。

[0046] 实施例 2 :Ti/Si₃N₄ 多层陶瓷复合材料

[0047] 步骤一 :Si₃N₄ 陶瓷浆料的制备

[0048] 将粒度为 0.5 μ m 的 Si₃N₄ 陶瓷粉、分散剂(磷酸三乙酯)、溶剂(异丙醇和甲苯,体积比为 1:1)加入球磨罐中,其中陶瓷粉 : 分散剂 : 溶剂 =45%:3%:40%,球磨 48 小时,再加入质量分数为 5% 的粘结剂(聚乙烯醇缩丁醛)、质量分数为 7% 的增塑剂(丙三醇和邻苯二甲酸二辛酯,体积比为 1:1)球磨 48 小时,得到均匀、稳定的 Si₃N₄ 陶瓷浆料,封装待用。

[0049] 步骤二 :Ti 金属浆料的制备

[0050] 将粒度为 325 目的 Ti 粉、分散剂(磷酸三乙酯)、溶剂(异丙醇和甲苯,体积比为 1:1)加入球磨罐中,其中 Ti 粉 : 分散剂 : 溶剂 =70%:3%:15%(质量百分比),球磨分散 24 小时 ;再加入质量分数为 5% 的粘结剂(聚乙烯醇缩丁醛)、质量分数为 7% 的增塑剂(丙三醇和邻苯二甲酸二辛酯,体积比为 1:1)球磨 24 小时,得到均匀、稳定的 Ti 金属浆料,封装待用。

[0051] 步骤三 :Si₃N₄ 陶瓷薄膜坯体的制备

[0052] 调整双刮刀流延机的前刮刀高度为 0.5mm,后刮刀高度为 0.7mm,再将步骤一制备的陶瓷浆料放入流延机的浆料槽中进行流延,传送带速度为 0.6m/min。流延薄膜在室温干燥后脱模并储存,备用。

[0053] 步骤四 :Ti 金属薄膜坯体的制备

[0054] 调整双刮刀流延机的前刮刀高度为 0.4mm,后刮刀高度为 0.6mm,再将步骤二制备的 Ti 金属浆料放入流延机的浆料槽中进行流延,传送带速度为 0.7m/min。流延薄膜在室温干燥后脱模并储存,备用。

[0055] 步骤五 :Si₃N₄ 陶瓷预制体的制备

[0056] 将步骤三制备的陶瓷薄膜叠层并轧辊,孔隙率控制在 25%,厚度为 0.4mm~2mm,得到陶瓷预制体。

[0057] 步骤六 :叠层预制体的制备

[0058] 将步骤五制备的 Si₃N₄ 陶瓷预制体和步骤四制备的 Ti 金属薄膜交替叠层至需要厚度,并进行冷等静压压制(压力为 200MPa,保压 3 分钟),得到叠层预制体。

[0059] 步骤七 :Ti/Si₃N₄ 多层复合材料的制备

[0060] 将步骤六制备的叠层预制体装入石墨模具,置于高温真空炉中,升温速率为 2℃ /min,在 600℃ 保温 1.5h 进行排胶处理,随炉降温至室温,取出预制体并放入热压炉进行热压烧结。首先对热压炉抽真空,当热压炉的气压低于 3.0×10⁻³Pa 时开始升温 ;升温时沿预制体的叠层方向向预制体施加 25MPa 的压力 ;热压炉温度由室温升至 1200℃ 过程中,升温速率为 30℃ /min ;从 1200℃ 升至烧结温度 1750℃ 时,升温速率为 10℃ /min,在 1750℃ 保温 0.5h ;然后卸去施加在预制体上的压力,并随炉冷却至室温(降温速率均为 20℃ /min),得到 Ti/Si₃N₄ 多层复合材料。

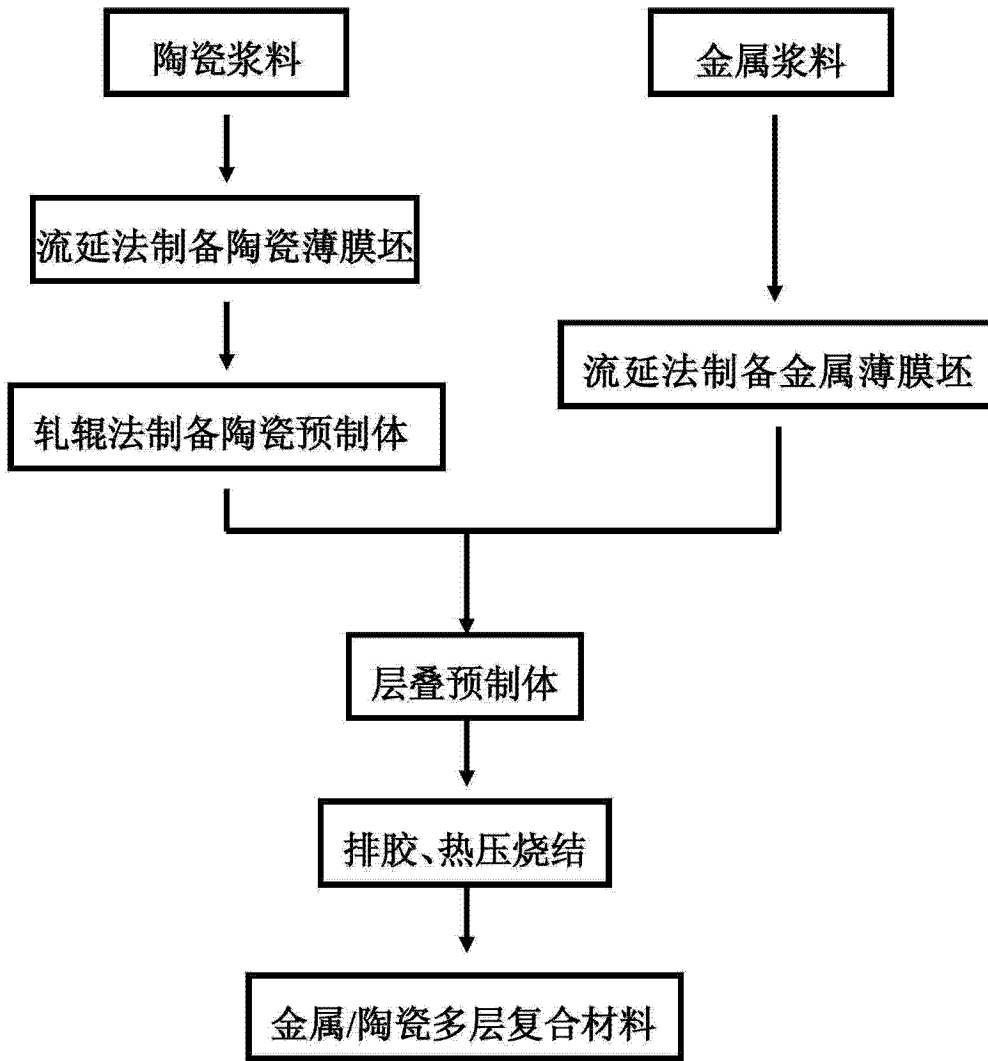


图 1

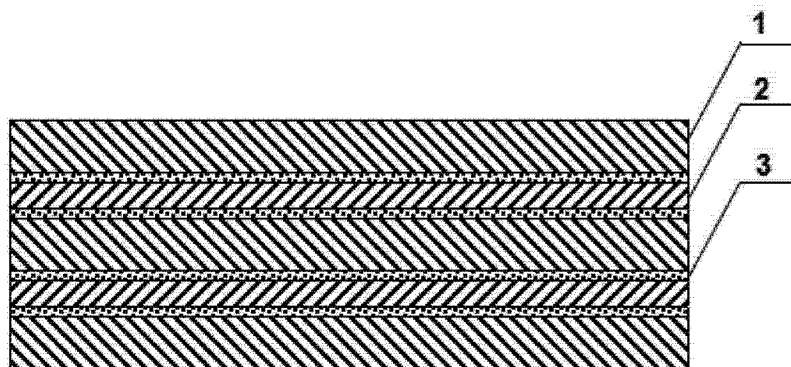


图 2