

APC-2 复合材料结晶度的 X-ray 简易测量法

北京航空材料研究所 马书伟 阮中慈 郑运荣

本文分析了 APC-2 复合材料各组成部分的 X-ray 衍射谱,并用曲线回归方法对实验数据进行分析,得出结晶度与衍射强度比 h_c/h_a 呈线性关系,即 $X_c = 103.8h_c/h_a + 2.98$,从而提出一种简易的结晶度的测量方法,并在此基础上研究了结晶度与热处理条件的关系。

A Simple Calculating Method of Crystallinity of APC-2 by X-ray Diffraction

Ma Shuwei Ruan Zhongci Zheng Yunrong
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

X-ray diffraction patterns of the aromatic polymer composite APC-2 have been analysis in this paper. From the experimental data analyzed with linear analyzation method, there is a reasonable linear relationship between crystallinity of APC-2 and the h_c/h_a ratio. That is $X_c = 103.8h_c/h_a + 2.98$. So a simple calculating method of crystallinity is required. Using this method, we studied the relationship of crystallinity and heat treatment.

1 前言

结晶度对复合材料来说是一个很重要的参量,其大小直接影响着材料的性能,如韧性、残余强度等,因此有必要对其结晶度进行测量,研究结晶度与热处理的关系,从而能够控制结晶度以使材料得到优化。

目前,国内一般采用 DAC 法(示差热分析法)进行测量,其误差较大,也较复杂。本工作目的在于建立用 X-ray 衍射法进行结晶度的测量。

2 实验条件

采用 X-ray 背反射衍射法。所用仪器为 Rigaku Ru-200 旋转阳极 X-ray 衍射仪,用 Cu-K α 辐射, Ni 滤波片,接受狭缝 1° ,扫描范围 $2\theta = 13 \sim 37^\circ$,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$,记录速度 $20\text{mm}/\text{min}$ 。

3 实验原理

对大量不同热处理状态下的 APC-2 复合材料、C 纤维、PEEK 以及未结晶的 APC-2 材料进行 X-ray 背反射衍射的测定发现:组成 APC-2 中的二部分—C 纤维和 PEEK 都各自产生一套衍射,其中 PEEK 的二部分(结晶部分和未结晶部分)也有独立的衍射,APC-2 的衍射就

是由 C 纤维、结晶和未结晶 PEEK 三部分产生的衍射相叠加而成的^[1]。

C 纤维及完全无定形的 PEEK 衍射为漫散峰,PEEK 的结晶部分的尖锐衍射峰叠加在它们的漫散曲线上,如 (110), (200)^[2],其中 (110) 峰较强,峰值在 $2\theta = 18.9^\circ$ ^[3]处。

图 1 示出了 APC-2 衍射谱及各部分的衍射谱的关系。

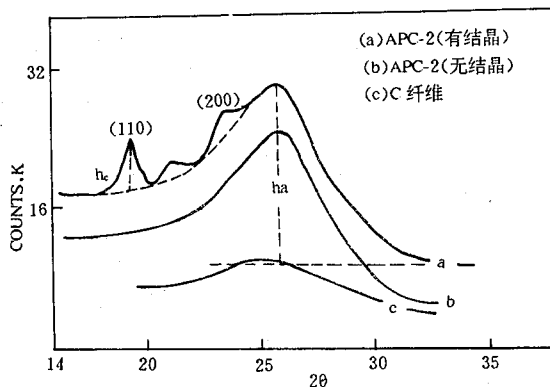


图 1 APC-2 衍射图谱

计算结晶度可以利用

$$X_a/X_c = K I_a/I_c$$

(1)

来进行计算, (1) 式中 X_a , X_c 是 PEEK 中未结晶部分与结晶部分的百分含量, $X_a + X_c = 1$, X_c 就是结晶度, I_a , I_c 是二者的积分强度^{[4][5]}, 由上知 APC-2 复合材料的衍射峰是由三者的衍射峰相叠加而成的。因此, 如果想在衍射谱中区别出 I_a , I_c 不借助于计算机是很困难的。

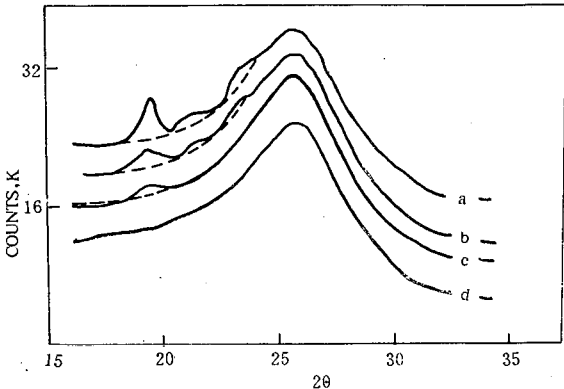


图2 不同结晶的衍射谱

图2是四种不同结晶度材料的X-ray衍射图谱, 结晶度 $a > b > c > d$, 可以看出随着结晶度的提高, 结晶衍射峰 h_c 增加, 因此可以认为, h_c 就是结晶 PEEK 的量的体现, 另外, 经实验发现, 即使是纯 C 纤维, 其漫散峰也很小, 因此, 对于 h_a , 由于 C 纤维对其影响很小, 可以认为是未结晶的 PEEK 量的体现。

如果用 h_a , h_c 分别代替 (1) 式中的 I_a , I_c , 将会使结晶度的计算简单易行。其中 K 值是常数, 与实验条件、测量角度范围有关, 而与结晶度无关, 其意义是在一定实验条件下, 一定量的 PEEK 中增加一定结晶成分, 其结晶部分衍射强度与未结晶部分衍射强度减少量的比值。

对于 K 的测量, 参照相的定量分析^[6], 我们利用同一块 APC-2 复合材料在快速淬火状态 (此时 h_c 很微弱为零) 和经过回火后二种状态的衍射图谱, 利用

$$K = h_{c2} / (h_{a1} - h_{a2})$$

计算出来, 结果如表1所示。

表1 K值计算表

试样	h_a	h_c	K
快速淬火	205.1	0	0.636
回火	165.0	25.5	

K 值是与结晶度无关的量, 在同一实验条件下, h_a , h_c 可能由于样品大小、厚度、致密度及 C 纤维含量的不同而可能不同, 但是 h_a/h_c 反映了结晶度的大小, 只要测出 h_a , h_c 利用公式 (1) 就可算出结晶度来。

4 实验结果与数据处理

对不同热处理条件下的 APC-2 材料进行 X-ray 衍射扫描。得出实验结果如表2。

表2 不同试样 X-ray 实验结果

热处理状态 (回火 1h)	h_a	h_c	h_a/h_c	X_c
未回火	170	8	0.047	6.8
160℃	190.5	26.5	0.139	17.9
	187.0	26.5	0.142	18.2
180℃	159.5	26.5	0.166	20.7
200℃	170.0	28	0.165	20.6
	172	28	0.163	20.4
250℃	165.5	39.5	0.239	27.3
300℃	165	42	0.255	28.6

根据上述结果, 我们对 X_c , h_a/h_c 进行了线性回归分析, 结果为:

$$a = 2.9841, b = 103.845, r = 0.9958$$

其中 r 为相关系数, r 的值越接近于 1, X_c 与 h_c/h_a 线性相关越密切, 回归效果越明显, $r_{0.01}^{(6)} = 0.8343$, 而 $r = 0.9958 > r_{0.01}$, 可以看出结晶度和 h_c/h_a 呈很好的线性关系, 因此 APC-2 复合材料的结晶度的测量可以通过 X-ray 扫描, 计算 h_c/h_a , 利用 $X_c = 103.8h_c/h_a + 2.98$ 很方便地计算出来。

利用以上方法对不同回火温度的 APC-2 复合材料结晶度进测量, 实验结果如图3。

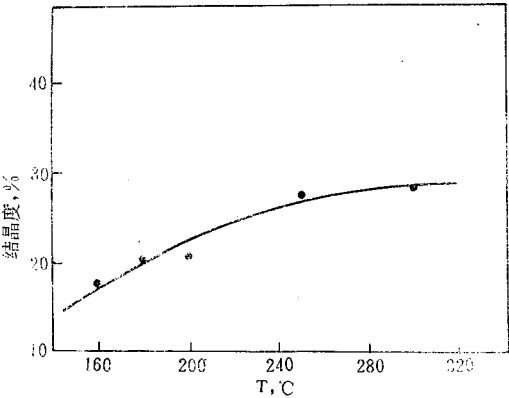


图3 不同回火温度结晶度

可以看出, 随着回火温度的提高, 其结晶度不断增大。为使材料强度较高, 结晶度不应太高或太低。这就

(下转第49页)

TiAl 系金属间化合物发动机零件

众所周知, TiAl 系金属间化合物的高温比强度和刚性都比镍基高温合金和钛合金高, 而且在 1273K 左右还具有优良的抗氧化性, 是公认的密度小、重量轻、强度高的好材料 (表 1)。

表 1 TiAl 系金属间化合物的特性

	钛合金	Ti ₃ Al	TiAl	高温合金
密度, 10 ³ kg·m ⁻³	4.5	4.15~4.7	3.76	8.3
杨氏模量, GPa	110~96	145~110	176	206
最高的蠕变温度, K	811	1088	1311	1366
最高的抗氧化温度, K	866	922	1311	1366
室温延性, %	~20	2~5	1~2	3~5
加工延性, %	高	5~8	7~12	10~20

对于航空发动机来说, 要达到更高性能的目的, 无疑地必须考虑使用各种新材料 (图 1)。如果制作发动机

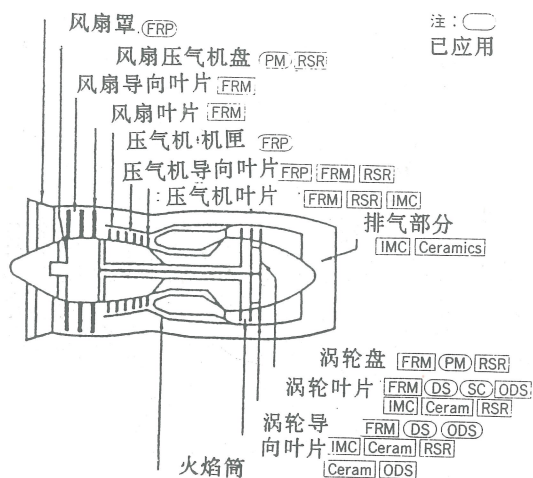


图 1 新材料在航空发动机上的应用预测

• FRP 纤维增强塑料; • FRM 纤维增强金属; • DS 定向凝固合金; • SC 单晶合金; • ODS 氧化物弥散强化合金; • IMC 金属间化合物; • Ceram 陶瓷材料; • RSR 快速凝固材料

涡轮叶片等转动零件的材料能代之以 TiAl 系金属间化合物, 则不仅可降低这些零件自身的重量, 而且还可减少对涡轮盘和涡轮轴的载荷。但是, 由于 TiAl 系金属间化合物在室温下延性较差, 要作为发动机的结构材料制作形状复杂的涡轮零件极为困难, 至今仍没有真正被应用。因此, 日本、美国等正致力研究金属间化合物, 企图用这种材料作为飞机发动机的候选新材料, 现在已能熔炼和铸造出 2 吨以上的铸锭。

日本已把 TiAl 金属间化合物的基础技术研究列入通产省工业技术院负责的国家计划。美国对飞机发动机零件用 TiAl 金属间化合物的计划也投入了很大的精力, 主要研究课题有: 添加合金元素以提高延性; 用机械热处理法控制组织; 高温变形行为的研究以及恒温锻造、粉末冶金、精密铸造 (包括耐反应铸型的研究以及探索可提高铸造性能的添加元素的种类和用量等) 等成形技术的研究。

据报导, 美国空军研究所以 Ti₃Al 作为材料的研究中心, 开发出 Ti-14Al-20Nb-3V-2Mo 合金, 用热处理控制 α₂ 相的形态, 使其形成微细等轴晶而提高延性、形成针状组织而提高蠕变强度和断裂韧性, 这种控制组织的方法与钛合金相似。最近已用该材料制成发动机零件 (加力燃烧室喷嘴、涡轮叶片等), 在空军战斗机上进行适用性试验。

日本也进行了生产规模验证试验, 采用生产钛合金精密铸造零件用的消耗电极型真空电弧熔炼炉生产出涡轮零件, 并用同一工艺制作的试片和从铸造零件中切取的试片进行试验, 获取所需的工程技术数据, 再将这些数据用到工厂的零件生产中, 以积累加工及检验的经验。结果认为, 所开发的 TiAl 合金可用与以往的金属材料基本相似的精密铸造法进行铸造。 (刘晓云摘译)

(上接第 43 页)

要选择合适的回火温度, 以使材料性能得到优化。

5 实验结论

(1) 分析了 APC-2 复合材料的 X-ray 衍射图谱, 提出了用 h_a/h_c 来定量分析结晶度的方法。

(2) 结合完全无定形态的 APC-2 复合材料的衍射, 对结晶常数 K 值进行了计算, $K=0.6360$ 。

(3) 用统计方法得出结晶度与 h_c/h_a 呈较好的线性关系, 这使得结晶度的测量简单易行。

参考文献

1. R. W. H. Small, Eur. Polym. J. Vol. 22, No. 9, 1986, 699
2. D. J. Blundell, J. M. Chalmers, SAMPE Quarterly, July 1985, 22
3. P. C. Dawson and D. J. Blundell, Polymer 1980, 21, 577
4. 裴光文, 钟维烈等, 《单晶、多晶和非晶物质的 X-ray 衍射》, 山东大学出版社, 1979
5. 天津大学化工系高分子教研室编, 《高分子物理》, 化学工业出版社, 1979
6. 黄胜涛, 《固体 X-ray 学》, 高等教育出版社, 1985, 7