

自反应喷射成型复相陶瓷中的飞行粒子燃烧反应研究

王建江, 刘宏伟, 温晋华, 胡文斌

(军械工程学院 先进材料研究所, 石家庄 050003)

摘要: 基于 Ti-B₄C-蔗糖体系, 自反应喷射成型了 Ti(C, N)-TiB₂ 复相陶瓷坯件, 通过淬熄试验和碰撞试验, 研究了喷射粒子的飞行燃烧与自蔓延反应特性. 研究表明, 在喷射过程中, 喷射粒子在火焰场中经历受热、表面熔融、反应转化过程形成陶瓷熔滴; 反应始于 Ti 的熔化, 在整个喷射过程中伴有 Ti 的氮化和氧化; 各喷射粒子独立地构成微自蔓延反应单元, 整个喷射体系及过程不存在宏观的燃烧波和燃烧界面的移动; 每个喷射粒子按自己的飞行轨迹, 在不同时段发生自蔓延反应与转变, 反应与转化程度主要取决于喷射粒子的尺寸与温度, 粒度适宜、温度较高的粒子均转变为陶瓷液滴; 所得喷射沉积坯件的致密度为 97.7%, 显微硬度为 2029HV_{0.2}, 断裂韧性达 6.0MPa·m^{1/2}.

关键词: 自反应喷射成型; 复相陶瓷; 飞行燃烧

中图分类号: TF124; TQ174

文献标识码: A

Research on Combustion Reaction of Flying Particles during Process of Self-reactive Spray Forming Multi-phased Ceramic

WANG Jian-Jiang, LIU Hong-Wei, WEN Jin-Hua, HU Wen-Bin

(Advanced Materials Institute of Ordnance Engineering College, Shijiazhuang, 050003, China)

Abstract: Based on the SHS reaction of Ti-B₄C-sucrose system, Ti(C, N)-TiB₂ ceramic preforms were prepared by self-reactive spray forming technology. The characters of combustion and SHS reaction during the spray process were investigated by water-quenching experiments and collision experiments. The results show that during the spray process, the sprayed particles transform into ceramic beads after the process of heating, surface melting and reacting. The reaction begins with the melting of titanium. And the nitridation and oxidation of titanium go with the whole spray process. Each sprayed particle acts as an individual reactive unit, and there is no macro combustion wave and surface moving in the system. Each particle reacts and transforms in the different time by its own flight track. The transforming extent of the sprayed particles depends on their temperature and size. The sprayed particles with optimal size and high temperature can all transform into ceramic beads. The relative density, micro-hardness and fracture toughness of the sprayed preforms are 97.7%, HV_{0.2} 2029 and 6.0MPa·m^{1/2} respectively.

Key words: self-reactive spray forming; multi-phased ceramic; flying combustion

陶瓷材料普遍具有耐磨、耐蚀、耐高温及轻质的优点, 在工业领域得到广泛地应用. 因而, 复相陶瓷材料的设计与制备, 成为自 20 世纪 90 年代以来, 陶瓷材料研究的一个热点^[1,2], 其中开发低成本制备工艺、提高陶瓷材料韧性一直是陶瓷材料研究者们不懈努力的方向. 自反应喷射成型技术, 是在传统金属喷射成形技术^[3,4]基础上引入自蔓延高温合成反应(简称 SHS 技术)^[5], 利用其高热量释放, 在原位生成高性能复相陶瓷的同时, 熔融陶瓷材料, 从而解决传统喷射

成型技术因陶瓷材料难以熔化而只能制备金属及合金的难题, 并最终实现复相陶瓷材料的近终成型^[6].

利用自反应喷射成型技术制备复相陶瓷时, 喷射粒子飞行过程中的燃烧反应与陶瓷熔体形成是其最显著的特征和最关键的环节之一, 此过程因时间短、温度高、影响因素众多而难以控制. 本工作以 Ti-B₄C-C 蔗糖为原料体系, 基于 Ti + B₄C + C → TiC + TiB₂ 的自蔓延反应, 通过淬熄试验和碰撞试验, 研究了制备 Ti(C, N)-TiB₂ 复相陶瓷坯件过程中, 喷射粒子的飞

行燃烧与自蔓延反应特性,从而为深入开展自反应喷射成型工艺研究奠定理论基础。

1 实验材料与方法

反应原料选用平均粒径小于 $20\mu\text{m}$ 的化学纯 Ti 粉、工业纯 B_4C 粉和分析纯蔗糖. 采用前驱体法制作复合粉^[7], 获得粒度范围在 $43 \sim 61\mu\text{m}$ 内的 Ti- B_4C -C 用于试验. 利用改制的自反应喷射成型设备进行喷射试验. 图 1 为自反应喷射成型技术原理示意图. 实验中设定喷射时复合粉的预热温度为 210°C , 气粉质量流率比 (G/C) 为 9.

淬熄试验是指在特制的容器内装上适量冷水, 将其置于火焰喷嘴前不同距离处进行的喷射试验, 目的是截取喷射粒子的中间状态, 使飞行至不同距离处的喷射粒子反应产物被淬熄冻结下来, 再将其收集、烘干制成样品, 进行 XRD 分析与 SEM 观察, 从而了解喷射粒子在喷射过程中的燃烧反应情况. 碰撞试验是在喷射过程中, 以经抛光的钢板在距离火焰喷嘴前不同距离的截面上掠过, 使得板材上沉积下单个或数个喷射粒子, 用光学显微镜观察其形貌, 以了解其在该飞行距离上的反应、熔融情况, 从而推断粒子在碰撞前瞬间所处的状态.

沉积坯件的致密度采用阿基米德法测定; 显微硬度利用 MT-4 型显微硬度仪测定, 测试载荷为 200g、加载时间 15s; 断裂韧性利用压痕法测定, 测试载荷为 20kg, 加载时间 15s.

2 实验结果与分析

2.1 淬熄与碰撞实验

图 2、3 分别为喷射粒子在不同喷射距离处淬熄产物的 SEM 照片及相应的 XRD 分析结果. 由于利用前驱体法制备的 Ti- B_4C -C 复合粉中 C 为不定型碳, 没有固定的晶型, 因而该 XRD 分析结果未出现 C 峰.

由图 2(a) 可知, 在 60mm 处, 淬熄产物由占绝大

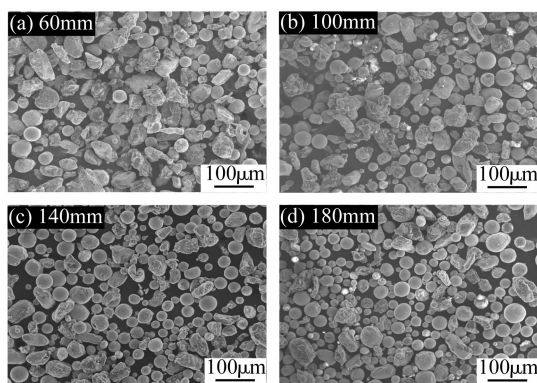


图2 水淬熄喷射粒子在不同喷射距离处淬熄产物的 SEM 照片
Fig. 2 SEM of water-quenched sprayed particles at different sprayed distances

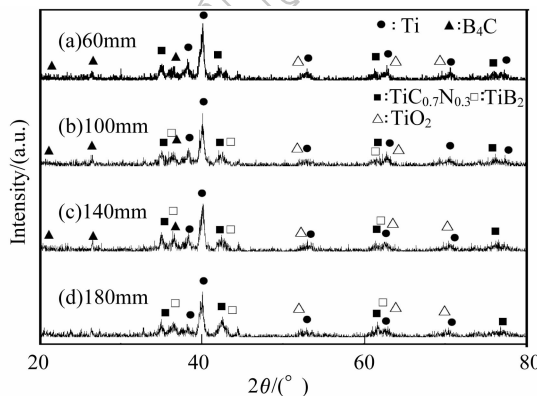


图3 水淬熄喷射粒子在不同喷射距离处淬熄产物的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of water-quenched sprayed particles at different sprayed distances

多数的不规则块状颗粒和极少数小尺寸球形粒子组成. 其中不规则块状颗粒的形状与原始喷射粒子相同, 说明其组织结构尚未发生转变, 而球形粒子的出现则意味着这部分喷射粒子的组织结构已发生改变. 淬熄产物的 XRD 分析结果见图 3(a), 显示在原组元未变的基础上, 多出了 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 和 TiO_2 相, 推断其为伴随极少数小尺寸球形粒子出现而形成的新相. $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 应该是高温液态下的 Ti 与空气中的氮气和体系中的碳反应生成的 TiN 与 TiC 二者形成的固溶体. 由于 TiN 和 TiC 具有相似的结构与性能, 它们在 1723K 以上可形成连续固溶体, 且原位生成的 TiN 和 TiC 活性很高, 致使二者固溶温度更低^[8, 9], 从而使生成的 TiN 在高温下易与 TiC 发生固溶, 形成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 化合物. 该产物为一种高温亚稳相, 由于喷射粒子本身较为致密, 仅表面部分与氮气接触反应机会多, 而内部接触氮的机会则较少, 因而固溶体表现为贫氮而富碳的 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 相. 为探明 TiO_2 相的生成原因, 又将喷射复合粉置于 1150°C 的空气氛围的高温热处理炉内保温 3min 后取出冷却, 进行 XRD 分析, 结果如图 4 所示, 其中 TiO_2 的出现表明图 3(a) 中的 TiO_2 应该是高温喷射过程中部分 Ti 被氧化的结果. 产物中没有

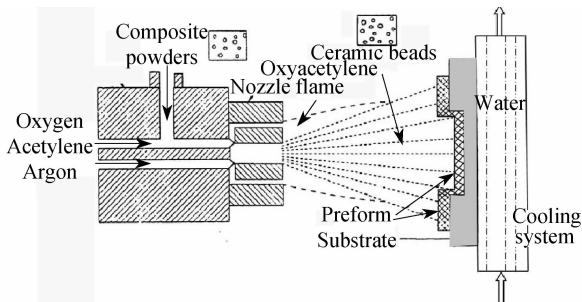


图1 自反应喷射成型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of self-reactive spray forming

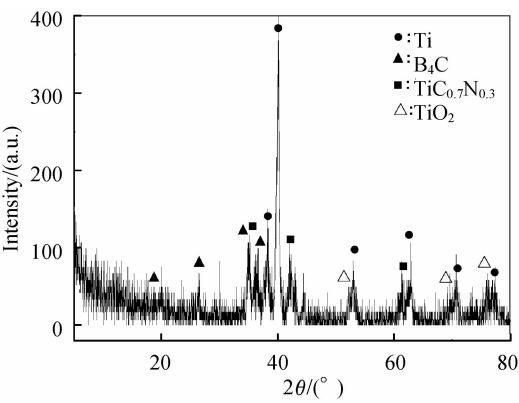
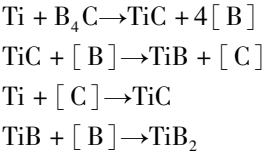


图 4 复合粉的 XRD 图谱(1150℃)
Fig. 4 XRD pattern of composite powders heat treated at 1150℃

出现 TiB₂ 相,可能是由于基于 $\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{TiB}_2$ 的反应是步步进行的缘故.

文献[10-12]指出:Ti-B₄C 体系的反应是步步进行的,其反应机理为:



反应中 B₄C 首先分解为[C]与[B]原子,由于反应过程中 C 的扩散速率大于 B 的扩散速率,C 首先固溶于 Ti 中,生成 TiC_x. 随着时间的延长,B 在生成的 TiC_x 中溶解扩散,超过其溶解度后发生置换反应生成 TiB. 随着 B 的继续扩散并与 TiB 反应生成 TiB₂. 这一研究表明,在反应开始后的很短时间内,TiC_x (对于本试验而言是 TiC_{0.7}N_{0.3}) 先于 TiB₂ 产生,而在 60mm 处由于反应时间很短,TiB₂ 来不及形成,因而在该距离处的水淬熄产物中没有出现 TiB₂ 相.

至 100mm 处,仔细观察水淬熄产物照片(见图 2(b)),发现其由三部分组成:第一部分仍为不规则块状颗粒,与原始喷射粒子相同,未发生明显变化;第二部分为外表面熔化、而芯部未熔的喷射粒子,见图 5(a)、(b). 喷射粒子表面由粗糙变光滑,意味着其表面首先熔化,对图 5(a)中的粒子外表面 A 区域进行能谱分析,见图 5(c),证明其主要成分为 Ti,由此说

明喷射粒子外表面被一层 Ti 液所包裹,反应始于 Ti 的熔化;最后一部分为球形粒子产物,数量有所增加,尺寸逐渐增大. 淬熄产物的 XRD 分析结果见图 3(b),发现此阶段有少量 TiB₂ 出现. 推断此时有部分小尺寸粒子发生了 $\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{TiB}_2$ 的反应与转变. TiC_{0.7}N_{0.3} 相和 TiO₂ 相的情况同前.

至 140mm 处,水淬熄产物中出现了大量球形粒子,不规则块状颗粒数量急剧减少,见图 2(c). 图 3(c)的 XRD 显示,产物中的 Ti 峰值下降,TiC_{0.7}N_{0.3} 和 TiB₂ 峰值增高,说明 Ti 含量减少,TiB₂ 含量增加,基于 $\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{TiB}_2$ 的 SHS 反应在这一时段大量发生. 图 6(a)为 140mm 处淬熄试验获得的球形粒子的放大照片,此时大部分喷射粒子的 SHS 反应与转变在这一时段完成,SHS 反应的高放热和来自于氧-乙炔火焰的辅助加热,导致产物形成陶瓷熔体呈规则的球形. 球形度越好的粒子,说明产物熔化越充分,其陶瓷液相及结构越完整. 图 6(b)为球形粒子与基体碰撞后形态照片,沉积物呈均匀规则圆盘状,证明其由均匀的液相凝固而成. 这种产物,有利于喷射沉积坯件内晶粒之间的结合,有利于组织的致密.

到 180mm 时,反应组元之一的 B₄C 相消耗殆尽,见图 3(d). 此时球形粒子大量涌现,尺寸基本恒定. 定量金相分析表明,其数量占产物的 80% 以上(见图 2(d)),此时,仔细观察发现,球形粒子的粒度与原始喷射颗粒相当,尺寸基本未发生改变,这说明喷射粒子在飞行过程中,是以单个喷射粒子为反应单元发生 SHS 反应形成熔滴的,整个喷射体系不存在宏观的“燃烧波”蔓延. 并且小尺寸喷射粒子基本反应完全,均成为陶瓷熔滴,这可能是由于小尺寸的喷射粒子升温 and 燃烧速度快、燃烧反应激活能低,反应更易进行的原因. 个别大尺寸粒子仍以原始状态存在,反应未能完成. 可以看出,决定喷射粒子燃烧反应与转化的关键因素之一是其自身尺寸,本实验条件下喷射粒子完全反应的最佳尺寸在 50μm 以下;喷射过程中喷射粒子的反应熔化主要发生在 140~180mm 之间,制备喷射成形坯件的适宜喷射距离在 180mm 左右.

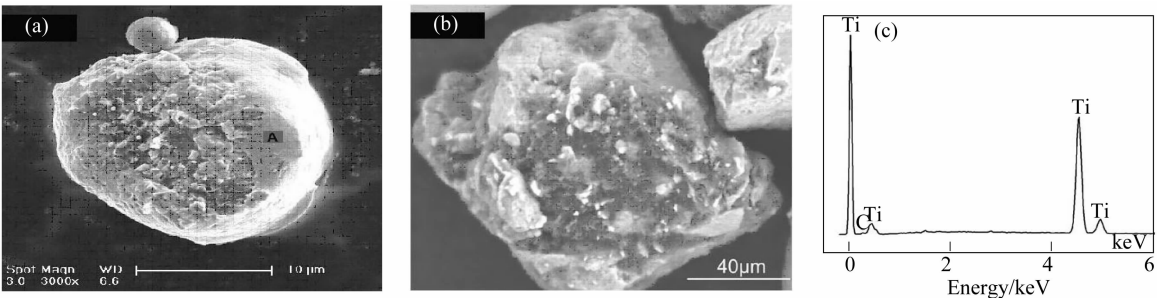


图 5 100mm 处水淬熄粒子的形态与表面 A 处的 EDS 分析
Fig. 5 Morphologies of water-quenched sprayed particles at 100mm and EDS of spot A in (a)

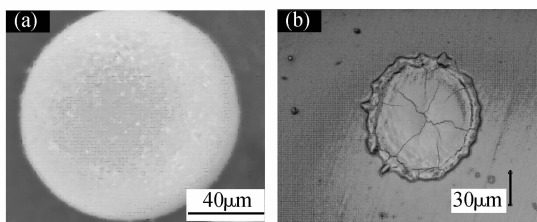


图6 140mm处水淬熄粒子的形态与碰撞沉积物形态

Fig. 6 Morphologies of water-quenched and deposits of composite powders at 140mm

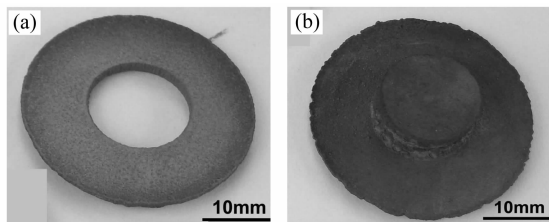


图7 不同形状的自我反应喷射成型坯件

Fig. 7 Self-reactive spray formed preforms in different shapes

在180mm处喷射成型的复相陶瓷坯件如图7所示。所得喷射沉积坯件的主要力学性能为:致密度97.7%,显微硬度 $HV_{0.2}2029$,断裂韧性 $6.0 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

2.2 喷射粒子在喷射成型中的反应转化过程

通过上述分析,可以看出不同尺寸的喷射粒子在喷射过程中,在不同距离上发生SHS反应与转变。

首先是喷射粒子受氧-乙炔火焰场加热,热量以热传导方式由粒子表面向内部传递。在飞行距离短,受热时间不够长的情况下,该热量不足以立刻引燃喷射粒子的SHS反应,但在为后续转变作准备。

其次是随喷射粒子温度的升高,其表面的低熔点金属Ti开始熔化。且随飞行距离增加和加热时间延长,其热量不断积累,金属液相含量增多,这为喷射粒子的SHS反应与转变提供了条件。之后在氧-乙炔火焰的进一步作用下,部分喷射粒子反应的热力学与动力学条件得以满足,从而发生 $\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{TiB}_2$ 的SHS反应。热力学分析和计算表明,该反应绝热温度高达 2920°C ^[13]。在反应放热与火焰场双重作用下,体系温度超过合成产物的熔点,从而导致产物熔融呈球形液滴状。

最后直到 B_4C 消耗完毕,而剩下无法完成反应的喷射粒子。

由于火焰流场呈圆锥形状,流场中各处温度不尽相同,且喷射粒子的粒径也非均匀一致,对每一个喷射粒子而言,发生和完成SHS反应过程的时间并不同步。位于火焰流场芯部的中小尺寸复合粉颗粒易发生完全燃烧反应,最早形成陶瓷液滴,而对于那些位于火焰流场外围的大尺寸复合粉颗粒,由于受热温度相对芯部较低,冷却较快,发生燃烧反应形成陶瓷液

滴要困难一些。

3 结论

1) 喷射粒子在喷射过程中,各粒子独立地构成微SHS反应单元进行反应,整个喷射体系及过程不存在宏观的燃烧波和燃烧界面的移动,但对于每一个喷射粒子,按各自的轨迹飞行到不同的距离,发生自蔓延反应与转变。

2) 喷射粒子进入火焰场后,随着喷射距离的增加,喷射粒子经历受热、表面熔融、反应转化的过程,反应始于钛的熔化,且其氮化和氧化伴随整个喷射过程之中。

3) 决定喷射粒子反应与转化的关键因素之一是其尺寸,粒度适宜、温度较高的团聚粉在喷射过程中熔融状态较好,均转变为陶瓷液滴,粒度过大的喷射粒子较难发生SHS反应生成陶瓷熔体。

4) 140~180mm之间是球形粒子急剧增加的距离。至180mm处,获得的球形粒子数量最多,喷射粒子熔融最充分,目标产物也最理想,喷射最佳距离为180mm左右,所得喷射沉积坯件的致密度为97.7%,显微硬度为 $HV_{0.2}2029$,断裂韧性为 $6.0 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

参考文献:

- [1] 靳喜海,高谦(JIN Xi-Hai, *et al*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2001, **16**(2): 200-206.
- [2] 王建江,杜心康,刘宏伟,等(WANG Jian-Jiang, *et al*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(3): 550-554.
- [3] 张永昌. 粉末冶金工业, 2001, **11**(6): 17-22.
- [4] Srivatsan T S, Lavernia E J. *Mater. Sci.*, 1992, **22**: 5965-5971.
- [5] Merzhanov A G. Self-propagating High-temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings. In: Munir Z A, Holt J B. Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials. New York: VCH press, 1990: 1-20.
- [6] Wang J J, Hu W B, Liu H W, *et al*. *Key Engineering Materials*, 2008, **273-280**: 1686-1688.
- [7] 李伟波. 石家庄:军械工程学院硕士学位论文, 2006: 16-17.
- [8] 郭瑞松,蔡舒. 工程结构陶瓷. 天津:天津大学出版社, 2002: 214-215.
- [9] 张国军. 北京:中国建筑材料科学研究院博士学位论文, 1995: 12-13.
- [10] 唐建新,程继红,曾照强,等(TANG Jian-Xin, *et al*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(5): 884-888.
- [11] 李世波,温广武,张宝生(Li Shi-Bo, *et al*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2001, **16**(6): 1244-1249.
- [12] 孙红亮,朱德贵. 陶瓷学报, 2005, **26**(3): 158-163.
- [13] 王建江,杜心康,刘宏伟,等. 复合材料学报, 2006, **23**(4): 100-105.