

原料组份、粒度对 Ti-C-Fe 体系自蔓延高温合成的影响*

邹正光 付正义 袁润章

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)

摘 要

本文探讨了 Fe 含量、碳源及 Ti、C 颗粒大小对 Ti-C-Fe 体系自蔓延高温合成过程及产物结构特征的影响。结果表明: Fe 含量增高, 燃烧温度降低, 产物颗粒变细, 而燃烧波速度在 10wt%Fe 时出现极大值, 反映了 Fe 液相的作用。石墨作碳源燃烧合成的 TiC 更接近于化学计量的 TiC, 且 TiC 颗粒较粗, 燃烧温度、燃烧波速度均较高, 反映了碳源结构差异对燃烧合成的影响。Ti、C 颗粒越细, 越有利燃烧反应合成。随着 Fe 含量增高, Ti-C-Fe 体系燃烧方式由稳态变为振荡式及螺旋式燃烧。Fe 含量 >60wt%, 反应则不能自持。

关 键 词 自蔓延高温合成, Ti-C-Fe 体系, 过程

分 类 号 TF 124

1 引言

自蔓延高温合成 (SHS) 或燃烧合成是近年发展起来的、一种引起材料界和工程界广泛兴趣的材料合成新技术。该技术能最大限度地利用材料合成过程中所释放的化学能, 在很短时间内合成高熔点、高性能新材料。金属-陶瓷复合材料合成是自蔓延高温合成技术应用的方向之一, 它将陶瓷相合成与材料复合一体化, 使复合界面结合更好, 因而具有快速、简便、高性能的优点。目前用自蔓延高温合成技术制备了一批性能优良的金属-陶瓷复合材料^[1,2]。

铁基材料是目前应用较广的工程结构材料^[3]。铁基复合材料的自蔓延高温合成研究, 对拓宽其应用范围、提高性能及降低成本均有重要的意义。自蔓延高温合成过程在很短时间内完成, 其影响因素较复杂, 探讨各种因素对 SHS 过程及产物特征的影响, 对实现可控自蔓延高温合成过程具有重要的意义。本文旨在探讨 Fe 含量、C 源及原料粒度对 Ti-C-Fe 体系的 SHS 过程及合成产物特征的影响。

2 实验过程

实验选用工业钛粉 (纯度 99%, 平均粒径 <45、57、76 μm), 无定形碳黑 (<1 μm)。石墨 (平均粒径为 1、4、7 μm) 及还原铁粉 (纯度 98.5%, 平均粒径 20 μm)。Ti、C 按化学计量 1:1 配比, Fe 含量在 0~60wt% 间变化。将均匀混合的原料粉末压制成直径 $\phi 16 \times 30\text{mm}$ 的圆柱, 坯柱体密实度约为 60%。

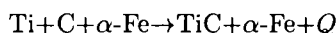
*1997-07-14 收到初稿, 1997-09-09 收到修改稿

试样柱置于 0.5MPa、Ar 气的反应腔内,采用高温平面钨丝圈点火(点火温度 1500~3000°C 连续可调).燃烧温度由红外测温仪测定,温度数据由计算机处理.燃烧波速度及燃烧模式由快速录像系统及时间控制系统记录分析,合成材料物相由 XRD 分析,产物结构特征由光学显微镜及扫描电镜分析.

3 实验结果及讨论

3.1 燃烧温度

Ti-C-Fe 体系的自蔓延高温合成过程见下式:



通过热力学计算,可得出该体系的理论燃烧温度,即绝热温度 T_{ad} (不考虑热损失,体系放出的热全部用来提高体系的温度).图 1 表示了 T_{ad} 随体系中 Fe 含量的变化关系.随着 Fe 含量增加, T_{ad} 减少.在 55~60wt%Fe 处,出现一个温度平台, T_{ad} 值为 1808K,对应着 Fe 的熔点. Merzhanov 等人认为,能以 SHS 方式进行的反应,其 $T_{\text{ad}} \geq 1800\text{K}$ ^[4]. Ti-C-Fe 体系在含 Fe 为 60wt% 时,是处于能否进行 SHS 过程的边界处,实验结果也证实了这一点.

图 1 还表示了 SHS 过程中实际燃烧温度 T_{c} 与 Fe 含量的关系(用碳黑做碳源). T_{c} 随 Fe 含量的变化趋势与 T_{ad} 的变化趋势是相同的.但由于实际过程中的热损失,实际燃烧温度比理论值要低几百度. T_{c} 曲线的平台出现在 30~35wt%Fe 之间.由于 Ti 的熔融温度比 Fe 高,因此对 Ti-C-Fe 体系,当 $\text{Fe} > 40\text{wt}\%$ 时,SHS 过程中就没有大量液相出现.

以上燃烧温度随 Fe 含量的变化关系,说明了 Fe 没有参与 SHS 过程,在 SHS 过程中,Fe 起稀释剂的作用.

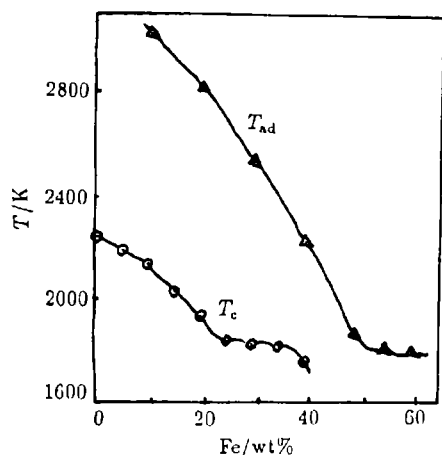


图 1 燃烧温度与 Fe 含量的关系

Fig.1 Relationship between combustion temperature and Fe content

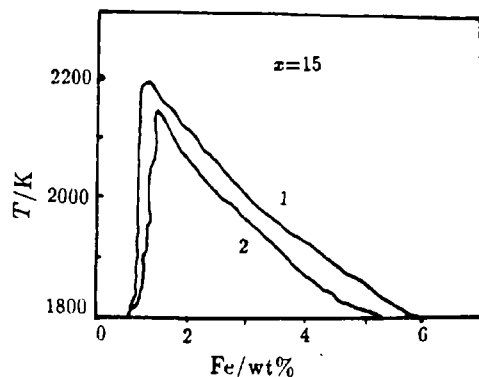


图 2 不同碳源时的燃烧温度 ~ 时间曲线

Fig.2 SHS temperature profile of Ti-C-Fe system

1. with graphite, 2 with carbon black

碳源分别为碳黑与石墨时的燃烧温度 ~ 时间关系示于图 2. 由图可知,用石墨作碳源时,燃烧温度较高,且温度曲线光滑;而碳黑作碳源,燃烧温度较低,曲线折弯较多,有时甚

至出现双峰. 碳黑中含有较多的碳氢化合物杂质, 这些杂质在 SHS 过程中呈气体挥发掉, 由于挥发分的逸出, 带走一部分热, 造成热量损失, 这样使得用碳黑作碳源时, 燃烧温度较低. 同时, 由于挥发分的不均匀挥发, 引起所测量的温度~时间曲线出现多个折弯变化.

原料 Ti 和石墨的粒度对燃烧温度影响示于图 3、4. Ti 粒度增大, 使燃烧温度降低, 而石墨的粒度增大到一定程度后, 才对燃烧温度产生明显的影响, 这可能与石墨反应过程中沿平行层方向的开裂有关 [5].

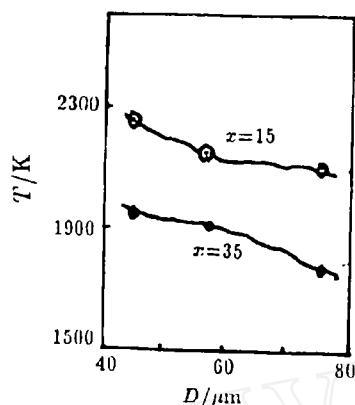


图 3 Ti 粒度与燃烧温度的关系

Fig.3 Effect of the size of Ti powders on combustion temperatures

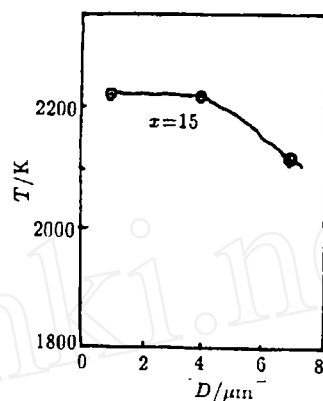


图 4 石墨粒度与燃烧温度的关系

Fig.4 Effect of graphite size on combustion temperatures

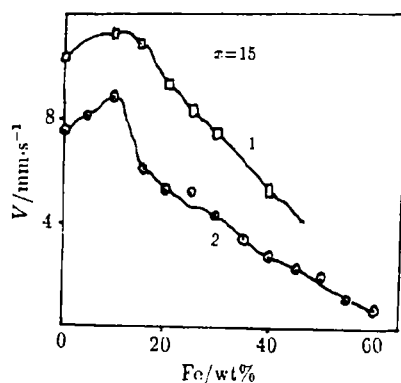


图 5 燃烧波速度与 Fe 含量的关系

Fig.5 Relationship between combustion wave velocity and Fe content

1. with graphite, 2. with carbon black

3.2 燃烧波速度

燃烧波速度, 即反应前峰向前蔓延的速度. 燃烧波速度与体系中 Fe 含量的关系示于图 5. 在 Fe 含量为 10wt% 时, 燃烧波速度出现一极大值. 极大值的出现是燃烧合成过程中金属

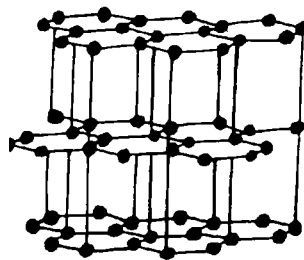


图 6 石墨的晶体结构示意图

Fig.6 Crystal structure of graphite

液相形成的结果^[6]。如前所述,在 Fe 含量 <40wt% 时,体系中的 Fe 发生了熔融,形成了金属液相。一方面金属相的熔融消耗能量,使燃烧温度降低,于传质扩散不利,但熔融的金属相又为反应过程的传质扩散提供良好的介质条件,使反应速度加快,两者综合作用的效果,体系中 Fe 含量在 10wt% 时,燃烧速度出现极大值。当 Fe 含量较低时,液相 Fe 较少,当 Fe 含量更高时,Fe 的熔融吸收了太多的热量,故都使燃烧波速度降低。

碳源对燃烧波速度有较大的影响,由图 5 可知,石墨作碳源时,燃烧波速度较大。这是由于石墨作碳源时,燃烧温度较高及反应过程机理的差异所致。燃烧温度较高,有利于质点扩散迁移,燃烧波速度相应加快,石墨的晶体结构为层状结构^[7](如图 6),层内由共价键和金属键联系,而层间由分子键联系。在燃烧反应合成过程中,由于各向异性的热膨胀引起的热应力及 Ti-C 之间强烈的化学键力,使石墨沿平行层的方向发生裂开而成薄片状^[5],这样当 Ti、Fe 为液相时,液相很容易沿着裂开的表面对其发生润湿,进而发生反应形成 TiC。因此,实际上 C 与 Ti 之间的反应主要发生在石墨薄片的表面上,碳须扩散的距离小,故燃烧波速度较快。

原料粒度对燃烧波速度的影响示于图 7、8。随着原料粒度变细,燃烧波速度增大。燃烧反应的发生有赖于反应物的接触,粒度变细,反应物之间的接触面增大,质点扩散迁移的距离短,故反应速度加快,燃烧波速度增大。

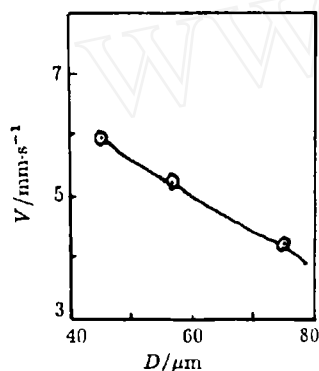


图 7 Ti 粒度与燃烧波速度的关系

Fig.7 Effect of Ti powder size on combustion wave velocity

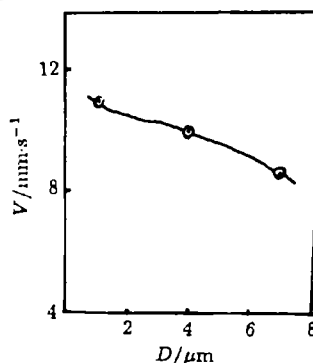


图 8 石墨粒度与燃烧波速度的关系

Fig.8 Effect of graphite size on combustion wave velocity

3.3 燃烧模式

自蔓延高温合成过程是非平衡、非线性过程,初始条件的改变对燃烧模式的影响非常灵敏。体系中 Fe 含量的变化对燃烧模式的影响较大。一般在 Fe 含量 <35wt% 时,燃烧合成过程以均匀的稳态燃烧模式进行。当 Fe 含量为 35~50wt% 时,燃烧过程表现出明显的振荡特性,且 Fe 含量增高,振荡频率变慢,而振幅加大。当 Fe 含量 >50wt% 时,燃烧模式为螺旋燃烧,且 Fe 含量越高,螺旋距越大,频率变小。燃烧方式反映了燃烧合成过程中放热量的大小、热传递、热散失及反应活化能的复杂关系。

原料粒度对自蔓延高温合成极限有影响。当石墨粒径为 4μm、体系中 Fe 含量为 58wt% 时,燃烧反应则不能自持;而当石墨粒径为 1μm、Fe 含量为 60wt%,燃烧反应还能进行。

Ti 颗粒大小也有同样的影响.

3.4 合成产物的物相

由热力学计算, 得出 Ti-C-Fe 体系中各可能物相在各温度下的生成自由能, 结果示于图 9. 在所研究的体系中, 最可能生成、并稳定存在的相为 TiC. 因此, 如果原料配比合适, 该体系中主要物相应由 TiC 和 α -Fe 组成, 这与实验结果 (图 10) 是基本一致的. X 射线衍射谱图上可以清楚地看出, 产物的物相主要由 TiC 和 α -Fe 组成, 其次, 有很少量的 Fe_2Ti 相. 上述热力学计算结果是在平衡条件下得出的, 而自蔓延高温合成过程是一个非平衡过程, Fe_2Ti 为非平衡条件下出现的非平衡相.

从图 10 可看出, 碳源不同时, 衍射线的位置稍有偏离. 用石墨做碳源时, 衍射线的 d 值比碳黑时稍大. 合成 TiC_x 的 Ti/C 值可以在 <1 的范围内变化. 随着 x 的增大, 晶胞参数也随之增大 [8]. 因此, 用碳黑合成的 TiC, 偏离化学计量 TiC 较远一些. 前已述及, 由于碳黑中所吸附的挥发分使其含 C 量偏低. 同时由于碳黑的吸附团聚阻碍了 Ti、Fe 对它的润湿, 使得反应不完全, 从而使得 TiC 中 C 偏低.

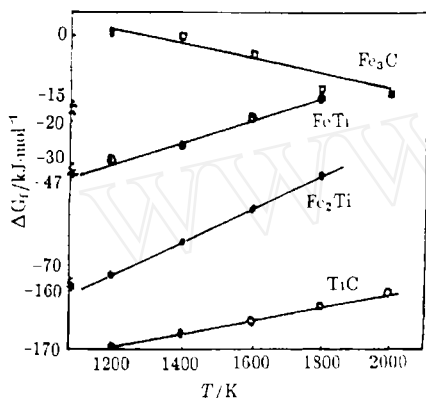


图 9 体系中可能物相的生成自由能

Fig.9 Gipp's formation free energy for possible phases

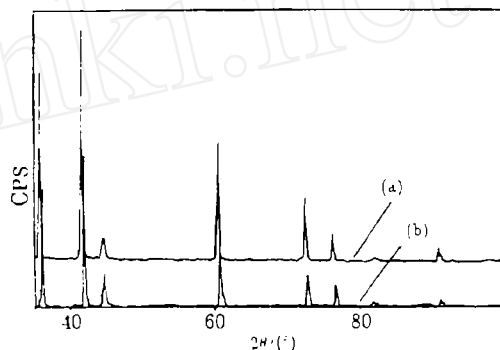


图 10 合成产物 X 射线衍射图谱

Fig.10 X-ray diffraction patterns of synthesized products

3.5 合成产物的结构特征

合成产物的微观结构由光学显微镜及扫描电镜观察分析. Fe 含量不同时, 产物的显微结构差别明显. TiC 颗粒粒度随着体系中 Fe 含量的增高而变细 (图 11). Fe 含量增高使体系燃烧合成温度下降, 同时体系中液相量的增多, 抑制了 TiC 颗粒的长大.

碳源不同时, 产物的显微结构也有一定的差异. 用石墨作碳源时, 所合成 TiC 粒度较粗, 且出现片状形态 (图 12(a)), 而碳黑作碳源时, TiC 一般较细, 形态为浑圆状 (图 12(b)). 因为石墨作碳源时, 燃烧温度较高, 故一般粒度较粗. 石墨在反应过程中, 易沿平行结构层的方向发生开裂, 这样易出现片状形态.

燃烧合成产物在宏观特征上为疏松状, 孔隙裂纹较多, 孔隙源自原坯中的孔隙、杂质 (挥发份) 释放所形成的孔隙及非稳定燃烧而形成的裂纹. 一般合成产物密实度比原坯还稍低. 要得到密实材料, 还须同时加压密实化或进行其它后处理, 此工作正在进行中.

碳源对合成产物密实度有一定的影响. 碳黑作碳源时, 合成的产物更疏松, 柱体变形更大. 这是因为在燃烧过程中, 碳黑所吸附的杂质释放出来, 从而形成更多的孔隙.

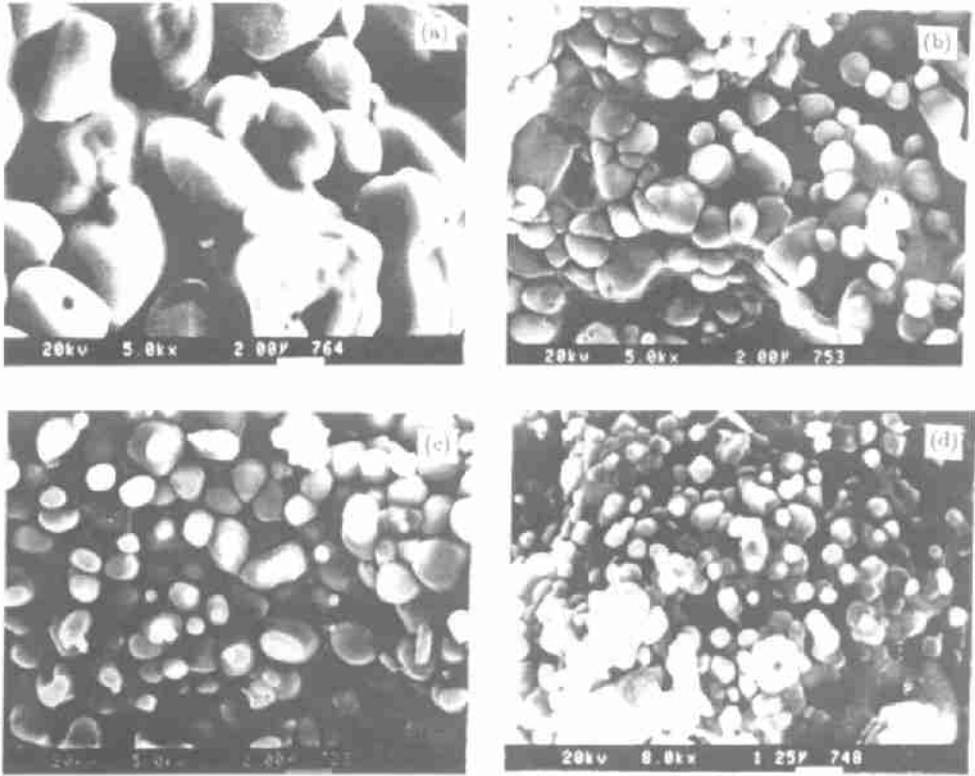


图 11 Ti+C+xFe 合成产物的显微结构

Fig.11 Microstructure charateristics of the products synthesized with Ti+C+xFe
(a) $x=15$, (b) $x=35$, (C) $x=40$, (D) $x=58$

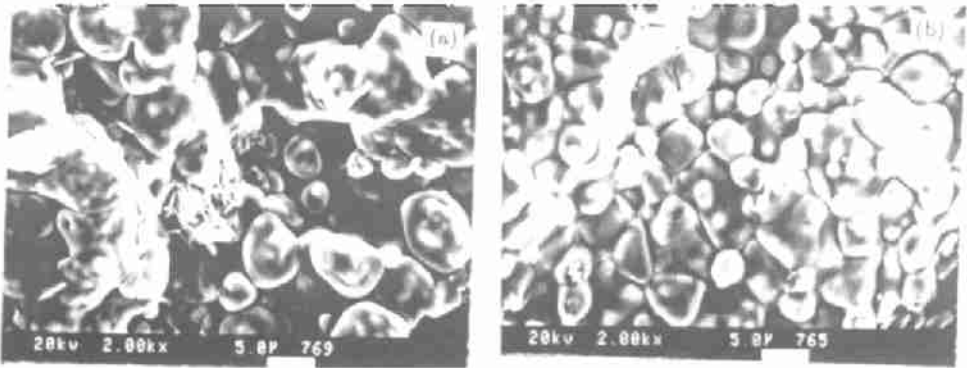


图 12 不同碳源时合成的产物的显微结构

Fig.12 Microstructure of the products synthesized with different carbon sources

4 结论

1. 体系中 Fe 含量增加, 使体系燃烧温度下降, 产物颗粒变细, 而燃烧波速度在 10wt% 时, 出现极大值. Fe 在燃烧反应合成过程中不参与反应, 其吸热使体系燃烧温度下降, 但

其熔融又为扩散传质创造了良好的条件有利于加速反应.

2. 用石墨作碳源时, 由于反应主要发生在开裂的石墨薄片的表面及石墨含杂质挥发份少, 故燃烧温度较高, 燃烧波速度大, 合成产物粒度粗, 并出现片状形态的 TiC.

3. Ti 粉、石墨的粒度均影响燃烧反应过程, 粒度越粗, 燃烧温度和燃烧波速度均越低.

4. 体系中 Fe 含量是影响体系燃烧模式的主要因素. Ti 及石墨的粒度大小, 影响体系燃烧合成极限的 Fe 含量高低.

参 考 文 献

- 1 Lasalvia J C, Meyers M A. *Inter. J. SHS*, 1995, **4** (1): 43-57
- 2 Dunmead S D, Munir Z A. *J. Mater. Sci.*, 1991, **26**: 2410-2430
- 3 张 静等. 材料导报, 1995, **9** (1): 67-71
- 4 Merahanov A G. *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*, Chernogolovka. 1975. 174-185
- 5 Yoon Choi. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**: 4637-4643
- 6 付正义等. 无机材料学报, 1996, **11** (2): 303-308
- 7 古阶祥主编. 非金属矿物原料材料与应用. 武汉工业大学出版社. 武汉: 1989. 16
- 8 Lee Wei-Chang, Chung Shyanlung. *Inter. J. SHS*, 1992, **1** (2): 211-221

Effect of Particle Size and Content of Raw Materials on Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ti-C-Fe System

ZOU Zheng-Guang FU Zheng-Yi YUAN Run-Zhang

(Wuhan University of Technology, National Laboratory of Advanced Technology for Materials
Compositing Wuhan 430070 China)

Abstract

The effects of Fe content, carbon sources and the particle size of Ti and C on the SHS processes of Ti-C-Fe and structure characteristics of synthesized powders were studied. It is shown that combustion temperature becomes lower and particle sizes of synthesized product become smaller with the increasing of Fe content and the velocity of combustion wave is highest at 10wt% of Fe content. This is due to the effect of Fe liquid. The composition of TiC synthesized with graphite is more close to the stoichiometric TiC, the size of TiC particles is larger and combustion temperature and velocity of combustion wave are higher than with carbon black. The structure difference between the two kinds of carbon is responsible for the effect of carbon. Smaller Ti and C particle sizes do good to combustion synthesis of the system. With the increasing of Fe content the combustion model becomes pulsating and spin combustion from steady combustion. The combustion reaction for the system can't sustain if Fe content is higher than 60wt%.

Key words SHS Ti-C-Fe system process