第11卷 第2期 复合材料学报 Vol.11 No.2
1994年6月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA June 1994

原料粒度及组成对TiB_2-xAl复合体系的SHS过程影响

傅正义 袁润章 Zuhair A Munir

(武汉工业大学材料复合新技术国家实验室，430070)

(College of Engineering, University of California, Davis, CA95616, USA)

摘 要 从理论和试验的角度，分析了原料粒度及组成对TiB_2-xAl复合体系的SHS过程的影响。随着金属相含量的不同，实际燃烧温度与理论计算值的变化趋势是一致的。燃烧波速度则随着金属相含量的不同出现一个极大值。由于Ti和B颗粒直接参入化学反应，而Al相在SHS过程中只是产生状态的变化，因而Ti、B颗粒尺寸的变化比Al颗粒尺寸的变化对SHS过程的影响要更大一些。

关键词 原料粒度，组成，TiB_2-xAl，SHS

1 引 言

随着航天工业和汽车工业的发展，对高性能金属基复合材料的需求越来越大。铝和铝合金以其价廉、轻质的优点成为金属基材最强有力的竞争者。TiB_2具有高的熔点和硬度，其杨氏模量比SiC还高[1]。Roebuck的最新研究表明，在某些情况下TiB_2(P)-Al金属基材料比SiC(P)-Al的硬度更高、强度更好[2]。所以TiB_2是一种很有潜力的增强剂。

自蔓延高温合成法（Self-propagating High-temperature Synthesis，简称SHS）主要是通过高放热反应的能量使化学反应过程以燃烧波的方式自动持续，从而合成与制备材料[3]。它具有与传统的材料合成与制备方法不同的特点，尤其是在复合材料的合成与制备方面是一种极有希望的方法[4, 5]。

本文着重讨论了原料粒度及组成对TiB_2-xAl复合体系的SHS合成过程的影响，结论对其它类似的金属-陶瓷复合体系的SHS合成也有指导意义。

2 实验方法

SHS过程在10atm氩气的反应腔内进行，平行于试样表面的圈盘状钨丝作为点火源。采用Incon Modline R型双色红外测温与计算机数据处理系统测定燃烧温度曲线；燃烧波的蔓

本文1993年1月16日收到，得到国家科委中美高技术合作研究项目的资助

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

延速度和模式则由一套Sony快速录像和时间记录系统来分析，先录下自蔓延反应过程和来自时间发生器的时间数字信号（精确到1/30秒），再通过慢放过程（慢放速度为1/30秒一个定格）确定蔓延波通过整个试样的时间，最后计算出燃烧波速度。装置示意图见图1。

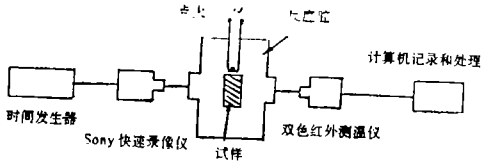


图1 SHS合成与研究系统示意图

Ti、B、Al粉均购自美国Johnson Matthey公司。除了参考商品标注的粒径外，还用图像分析统计的方法测得各种T_i粉平均粒径分别为：30μm、60μm、82μm和95μm，B粉平均粒径为1μm（无定型）和24μm（晶型），Al粉平均粒径为8μm和300μm。各种颗粒尺寸的粉料按配比均匀混合后，被压制成直径2cm、高1.5cm左右、50%密实度的小圆柱，然后置于反应器中进行合成研究。

3 结果与讨论

SHS反应过程如下：

$$Ti+2B+xAl \rightarrow TiB_2\text{-}xAl \qquad (1)$$

对合成的样品进行XRD分析结果表明，上述反应是成立的，得到的主要产物为TiB_2和Al二相（见图2）。

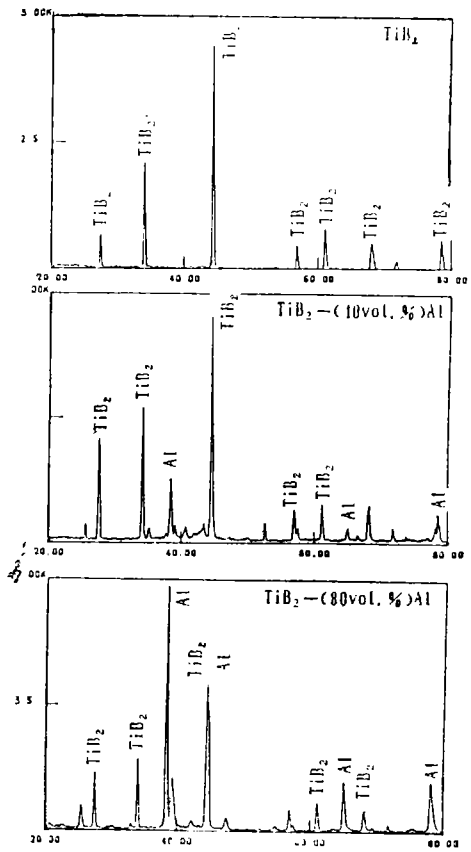


图2 合成产物的X射线衍射分析

描述SHS过程的两个最重要的参数是燃烧温度和燃烧速度，前者是合成反应能达到的最高温度，后者则是指燃烧波峰向前推进的速度。不考虑任何热损失的理想情况下能达到的最高燃烧温度称为“绝热温度T_{ad}”，T_{ad}可以从热容、形成焓等热力学函数计算出来，计算公式如下：

$$\Delta H^0_{f298}=\int_{298}^{T_m} C_{ps}\,dT+\lambda\Delta H_m+\int_{T_m}^{T_b} C_{pl}\,dT+\phi\Delta H_f \qquad (2)$$

其中，ΔH^0_{f298}、T_m、C_{ps}、ΔH_m、T_b、C_{pl}和ΔH_f分别对应产物的形成焓、熔点、固态热容、熔化焓、沸腾点、液态热容、气化热，λ和φ分别为熔融百分数和气化百分数。

假如$0<\phi<1$，则绝热温度达到产物的沸腾点，且有部分产物气化。

假如$\lambda=1$、$\phi=0$，则绝热温度在产物的熔点和沸腾点之间。

假如$0<\lambda<1$，则绝热温度达到产物的熔点，且有部分产物处于熔融状态。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

假如$\lambda=0$，则绝热温度小于产物的熔点。

在计算中所采用的热力学参数列于表1。

表1　计算中所采用的有关热力学参数

材料	熔点(K)	$C=\alpha+\beta\cdot10^{-3}T+\nu\cdot10^{5}T^{-2}+\lambda\cdot10^{-6}T^{2}$				温度范围(K)	$\Delta H^{0}_{f\,298}$ (kJ/mol)	参考文献
		α	β	$-\nu$	$-\lambda$			
TiB_2	3498	57.7	25.8	17.4	3.34	298—3498	−323.8	〔6〕、〔7〕
		104.6				3498—		〔7〕
Al	933	20.7	12.4			298—933		〔7〕
		31.8				933—2793		〔7〕

Al的熔化热和气化热分别为10.5(kJ/mol)和284.1(kJ/mol)，TiB_2的熔化热为83.7(kJ/mol)[7,8]

对于(1)式的反应，根据产物中各相组成在最高合成温度时所处的具体状态不同，绝热温度的计算值示于图3。纯TiB_2的燃烧合成，绝热温度可以达到TiB_2的熔点。在最高燃烧温度时，计算结果表明有47%的产物处于熔融状态。随着Al相含量的增加，绝热温度减小。在2793K和933K处出现两个平台，分别对应着Al的沸腾点和熔点。在这两个平台范围内，金属Al相含量的变化，只影响沸腾和熔融铝相的百分含量，而绝热温度值保持不变。

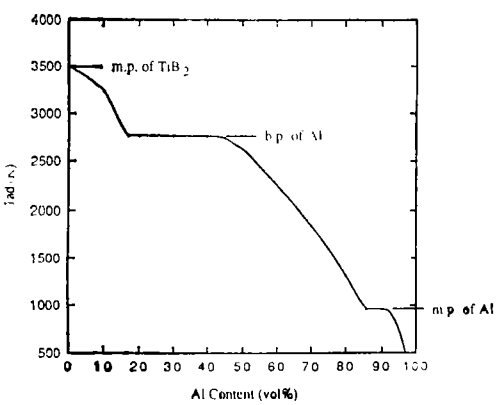


图3　组成不同对燃烧合成过程绝热温度的影响

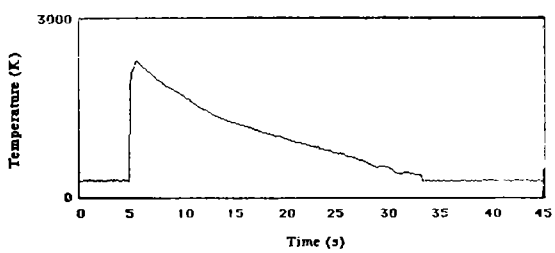


图4　典型的燃烧温度曲线(TiB_2—50vol.%Al)

实际合成过程的燃烧温度曲线示于图4。当燃烧波通过时，燃烧温度瞬间达到最大值，继而很快地减小。如果在温度还足够高而产物仍然处于软化状态时，对试样立即施以大的压力，即可得到密实的材料，同时完成材料的合成与结构形成过程，通过这种所谓的自蔓延高温瞬间加压法直接合成与制备密实材料将是本研究下一步工作的主要内容。

实测燃烧温度与绝热温度的比较示于图5，实测值以带黑点的曲线表示。因为实际燃烧过程的热损失，实测值比理论计算值要低一些。当Al含量在10～30(vol.%)范围时，实测燃烧温度值也出现一个等温平台，其数值大小与Al的沸点值相吻合。这从一个侧面反映了本研究所采用的双色红外测温仪的准确性。Al含量大于60(vol.%)时，实测温度值反而大于

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

绝热温度值，原因是此时较长的点火时间才能引燃反应体系，部分热量直接从点火源传到样品（相当于升高了样品的起始温度）使燃烧温度升高。

燃烧波速度与金属相含量的关系示于图6。随着铝含量的增加，燃烧波速度开始变快、继而又下降，在Al含量为12(vol.%)左右时达到一个极大值。在整个反应过程中，Al金属不参入化学反应，但是Al金属的熔融或沸腾却要消耗反应过程的能量，使燃烧温度降低；另一方面，液态Al相的出现，又提供了更好的传质和扩散条件，使反应速度加快。两种因素的共同作用，使得燃烧波速度出现一个峰值。

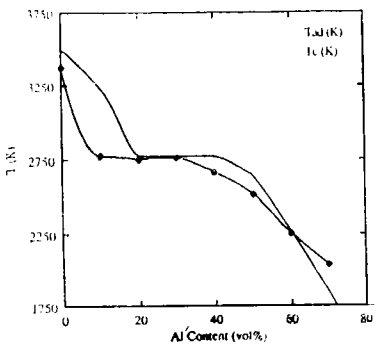


图5 实测燃烧温度与绝热温度的比较

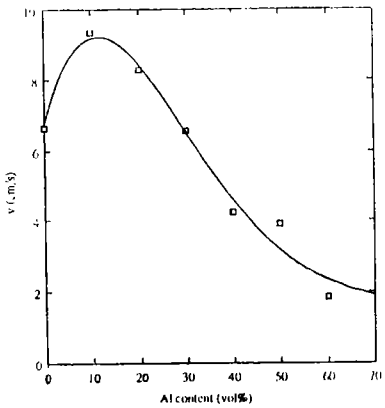


图6 Al含量不同对燃烧波速度的影响

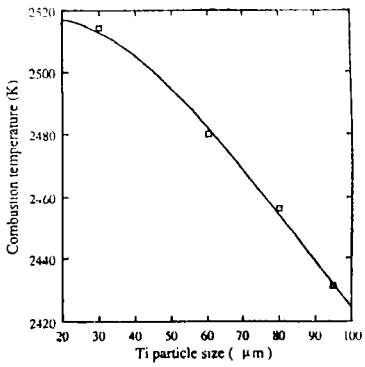


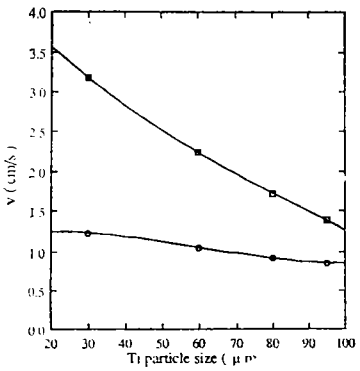
图7 Ti颗粒尺寸变化对燃烧温度的影响(TiB_2—50vol.%Al)

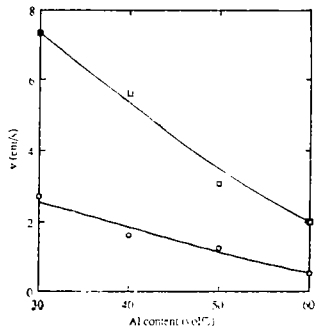
当B颗粒（1μm、无定型）和Al颗粒（8μm）保持不变时，Ti颗粒尺寸变化对燃烧温度的影响示于图7。随着Ti颗粒尺寸的增大，燃烧温度下降幅度接近100K。Ti颗粒尺寸的变化对SHS过程燃烧波速度的影响示于图8。Ti颗粒尺寸的增大可以使燃烧波速度下降幅度高达2(cm/s)。可以预言，随着Ti颗粒尺寸的进一步增大，燃烧波速度将变得更小，蔓延波可能由稳定形变成非稳定形，最后直到停止蔓延，形成常常碰到的“熄火”现象。对晶型B粉（24μm）参入的反应，Ti颗粒尺寸变化对燃烧波速度的影响就小得多了。原因是此时B颗粒反应活性太差，以致于对整个反应过程的进行起了支配作用，使得Ti颗粒尺寸的变化对合成过程产生不了多大的影响。

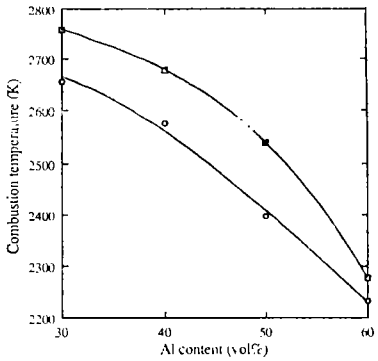
保持Ti颗粒（30μm）和Al颗粒（8μm）不变，两种不同尺寸和性质的B粉（无定型、1μm和晶型、24μm）对燃烧合成过程的影响示于图9和图10。大粒径、晶形B粉与小粒径、无定形B粉参入的反应相比，燃烧波速度要慢得多。而且随着合成产物中Al含量的减少，二燃烧反应之间的差别越大，最大时高达4(cm/s)。大粒径、晶型B粉参入的反应其燃烧温度也更低一些，且在低Al含量时，不同B颗粒导致的燃烧温度相差也相对大一些。

TiB_2-xAl复合体系的SHS过程机理可以认为是这样的：随着温度的升高，Al颗粒首先熔化，继而是Ti颗粒熔化，然后是熔融金属在B堆积体中毛细渗透、或者是B颗粒在金属液相中扩散，最终发生Ti和B之间的反应。实际情况中，上述过程也许并不严格地按顺序进行，反应过程中也可能会出现瞬间中间产物，这都是下一步工作待研究的问题。Ti和B颗粒

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



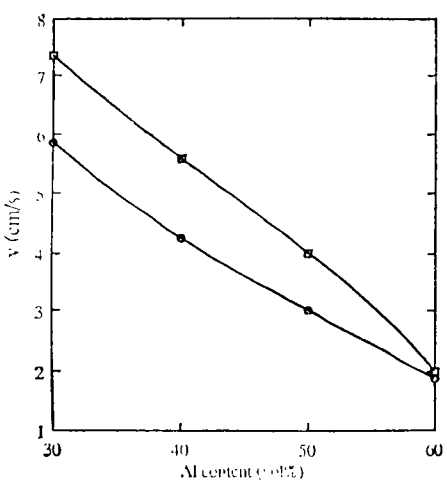




(□)为无定型B粉、1μm；(○)为晶型B粉、24μm

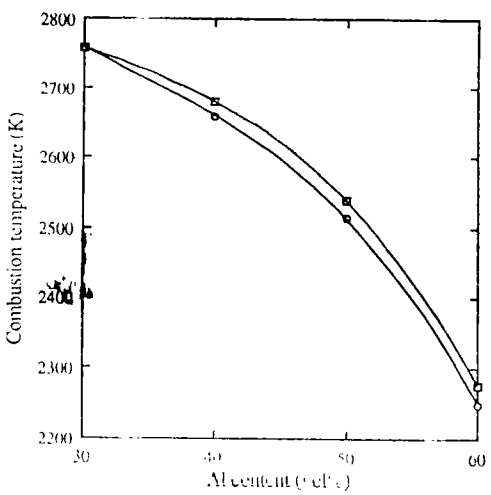
图8 Ti颗粒尺寸对燃烧波速度的影响　图9 两种B颗粒对燃烧波速度的影响　图10 两种B颗粒对燃烧温度的影响 (TiB_2-50vol.%Al)

最终都直接参入化学反应，因而必定会对反应过程产生大的影响。Al颗粒在整个合成过程中只发生熔融现象，其尺寸变化对体系总能量的影响有限。因而，可以预料Al颗粒尺寸的变化对SHS过程的影响不如B粉或Ti粉大，图11和图12的结果证实了这一点。



(□)8μm粒径；(○)300μm粒径

图11　两种不同Al颗粒对燃烧波速度的影响



(□)8μm粒径；(○)300μm粒径

图12　两种不同Al颗粒对燃烧温度的影响

4 结　　论

1　对TiB_2-xAl系统的SHS合成，随着金属相含量的增加，燃烧温度降低，在Al的熔点和沸点处出现二等温平台。实测燃烧温度值和理论计算值随着金属相含量的变化趋势是一致的。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2. 金属液相的出现对燃烧合成过程形成双重影响，使得燃烧波速度随着金属相含量的不同出现一个极大值。

3. 随着Ti颗粒尺寸的增大，燃烧温度和燃烧波速度都减小。

4. 不同的B颗粒（非晶型、1μm和晶型、24μm）导致燃烧温度和燃烧波速度的变化幅度达100K和4(cm/sec.)、

5. Al颗粒尺寸的变化对燃烧过程的影响没有Ti、B颗粒显著。

参 考 文 献

1 Fu Z Y, Yuan R Z, Munir Z A. International Journal of Self-propagating High-temperature Synthesis; 1992; 1(1): 119

2 Roebuck B, Forno A E J. Modern Development in Powder Metallurgy, 1988; 20: 451

3 傅正义，袁润章. 武汉工业大学学报，1992; 13(3): 26

4 Yuan R Z, Fu Z Y, Munir Z A. accepted by J. of Mater Syn and Process, 1993; 1(2)

5 Fu Z Y, Yuan R Z, Yang Z L. Proc of the 1st Inter Sym on FGM. Japan, 1990: 175

6 Hardt A P, Phang P V. Combustion and Flame, 1973; 21: 77

7 Kubaschwski U, Alcock C B. Metallurgical Thermochemistry. 5th el, England: Pergamon Press, 1983. 316—354

8 Merzhanov A G, Borovinskaya I P. Dokl Akad Nauk. SSSR (Engl Transl) .1972; 24(2): 429

EFFECT OF COMPOSITION AND RAW MATERIALS PARTICLE SIZE ON SHS OF TiB_2-xAl COMPOSITE SYSTEM

Fu Zhengyi Yuan RunZhang Zuhair A. Munir

(State Key Lab for Composite Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(College of Engineering, University of California Davis, CA95616, USA)

Abstract Effect of composition and raw mateials paricle size on combustion temperature and propagating rate in the Self-propagating High-temperature Synthesis of TiB_2-xAl composite system was theoretically and experimentally analyzed. With the variation of Al content, the change of tested combustion temperature tends to be the same as that of calculated ones. Combustion propagating rate shows the maximum value when Al content is alout 12 vol% because the liquid metal provides better conditions for mass diffusion and transfer but consumes relatively little energy. Because Al phase does not take part in the direct reaction as that of Ti and B particles in this synthesis, variations of the particle size of Ti and B have much stronger influence on the SHS process than that of Al.

Key words particle size, composition, TiB_2-xAl, SHS

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net