复合材料学报 第17卷 第2期 5月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 2 May 2000

文章编号: 1000-3851(2000)02-0050-05

致密 TiC-Al_2O_3-Fe 金属陶瓷的自蔓延高温合成

张卫方, 韩杰才*, 陈贵清*, 尹京智, 陶春虎, 杜善义*
(北京航空材料研究院, 北京 100095) (*哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: 通过自蔓延高温合成结合准热等静压法(SHS/PHIP)制备出了致密的 TiC-Al_2O_3-20Fe 金属陶瓷。研究了延迟时间、高压持续时间、压力等工艺参数对金属陶瓷密实度的影响, 分析了金属陶瓷的相组成、微观组织及性能。结果表明, 燃烧合成过程中气体的排放和液相的存在是合成密实材料的关键, 通过优化工艺合成了密实度为 97.7% 的 TiC-Al_2O_3-20Fe 金属陶瓷。金属陶瓷由 TiC、Al_2O_3 和 Fe 粘结相组成。粘结相 Fe 与 Al_2O_3 之间界面光滑, Fe 与 TiC 之间有一较薄扩散层。TiC-Al_2O_3-20Fe 金属陶瓷的抗弯强度和抗压强度分别为 890 MPa 和 18.4 GPa。

关键词: SHS/PHIP; 金属陶瓷; 加压工艺; Fe 粘结相
中图分类号: TB39; TG148 **文献标识码**: A

DENSE TiC-Al_2O_3-Fe CERMET FABRICATED BY SHS

ZHANG Wei-fang, HAN Jie-cai*, CHEN Gui-qing*, YIN Jing-zhi, TAO Chun-hu, DU Shan-yi*
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)
(*Center for Composite Material of Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: Dense TiC-Al_2O_3-20Fe cermet was produced by self-propagating high temperature synthesis and pseudo-hot isostatic pressing (SHS/PHIP). The influences of pressing processes (delay time, high pressure and high pressure time) on density of TiC-Al_2O_3-20Fe cermets was researched. The composition, microstructure and properties of the products were analyzed. The results show that, in the process of preparing TiC-Al_2O_3-20Fe cermet by SHS/PHIP, the release of gases and the existence of the liquid are the important factors. The products consist of TiC and Al_2O_3 particles and quasi-continuous Fe-binder phase. The interfacial bonding between Fe and Al_2O_3 is very smooth. A thin diffusion layer was found between Fe and TiC. Transverse rupture strength and compressive strength are approximately 890 MPa and 18.4 GPa.

Key words: SHS/PHIP; cermet; pressing; Fe binder

自蔓延高温合成(简称 SHS)具有耗能少、效率高、产物纯和工艺相对简单等优点, 日益受到了各国科研人员的高度关注[1]。利用 SHS 技术不仅可以合成碳化物、硼化物、硅化物、氮化物及金属间化合物等 500 多种化合物, 而且也是制备陶瓷/金属复合材料的重要方法之一[2]。但采用 SHS 直接合成的材料往往是多孔的, 疏松状的, 不能作为结构件用[3]。近年来, SHS 同时密实化成为研究的热点[4]。利用传统方法制备的 TiC-Al_2O_3 基金属(通常指 Ni、Co、Mo 等)陶瓷已有了工业应用[5], 由于金属粘结相对金属陶瓷的性能有巨大的影响, 因此选择具有较佳性能的粘结金属或合金来替代和节省昂贵而稀缺的战略资源是必要和可能的[6]。以 Fe 作为粘结相代替 Ni、Co 等战略资源合成 TiC-Al_2O_3 基金属陶瓷, 目前还没有见过报道。本文通过自蔓延高温合成结合准热等静压法(SHS/PHIP), 采用计算机控制, 一次性完成材料的合成与致密化, 成功地制备出了致密的 TiC-Al_2O_3-20wt% Fe 金属陶瓷(简称 TAF20), 并着重研究了工艺参数对合成产物密实度的影响, 分析了合成产物的相组成、微观组织和性能。

收稿日期: 1998-08-03; 收修改稿日期: 1998-11-20
作者介绍: 张卫方(1971), 男, 博士, 从事自蔓延高温燃烧合成材料与 TiC-Al_2O_3-Fe 梯度功能材料的研究。

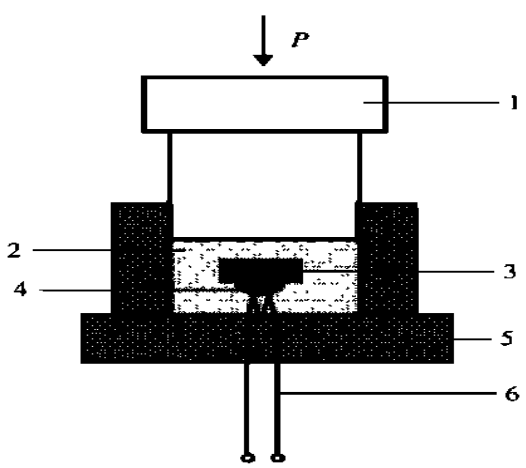
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 实验方法

原材料采用 Ti 粉(纯度≥99.5%, 粒度≤50μm)、碳黑(纯度≥98.5%, 粒度≤1μm)、TiO_2(纯度≥98%, 粒度≤2μm)、铝粉(纯≥99%, 粒度≤29μm)、还原 Fe 粉(纯度≥98.5%, 粒度≤45μm)按下式配比:

$$5Ti + 3TiO_2 + 4Al + 7.2C + xFe \rightarrow 8TiC_{0.9} + 2Al_2O_3 + xFe$$

将各组成配料在不锈钢罐中干混 24h。混合后将粉末放入水循环干燥箱中干燥 12h。均匀混合的粉末在 160MPa 压力下制成 70mm×70mm×20mm 的预制块, 约达理论密度的 50%。图 1 是 SHS/PHIP 反应装置示意图, 将预制块埋入石英砂(粒度为 0.2~0.8mm)中, 通过电阻丝引燃点火剂, 从而使整个预制块自蔓延燃烧。预制块燃烧完成后迅速通过压头对石英砂施加压力(石英砂作为传递压力介质, 加压时在反应物上产生一个准等静压状态)并保压。反应产物取出后迅速埋入石英砂中缓慢冷却。合成产物的显微结构、物理和力学性能由常规方法分析。



1——mould; 2——sand; 3——SHS reaction mixture
4——uncompacted Ti+C; 5——mould; 6——igniting

图 1 SHS/PHIP 示意图

Fig. 1 Schematic representation of SHS/PHIP equipment

2 结果讨论

图 2 是 TAF20 的 X 衍射结果, 可以看出, 最后的产物中包含有 TiC、Al_2O_3、Fe。有资料报道[7,8], 在 Ti-C-Al 和 Ti-C-Fe 系燃烧过程中, TiC 生成之前分别有 $TiAl_x$ 和 Ti_2Fe 低共熔中间相的形成。Choi 等人[9]对 TiO_2-Al-C 系燃烧合成过程进行实时 X 衍射分析, 结果表明, 在燃烧反应过程中有 Ti_3O_4, Ti_2O_3,

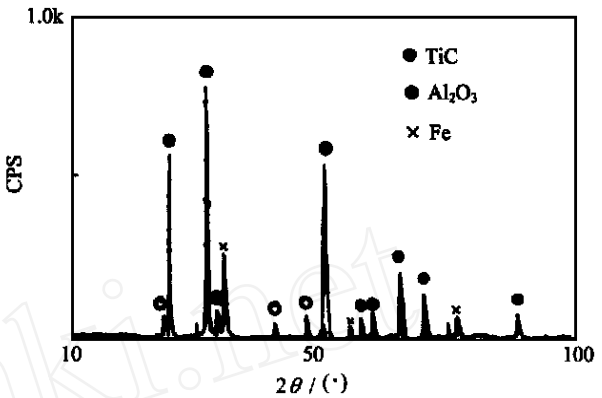


图 2 TAF20 合成产物 X 衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of TAF20

TiO 等中间产物的形成, 随着反应的进行和反应温度的升高, 其衍射峰强度逐渐降低。另据报道[10], 在熔融 Fe 的作用下, TiC 薄膜分解, 易形成 Fe_3C。然而在本文 X 衍射分析中, $TiAl_x$、Ti_2Fe、Fe_3C 及 Ti 的氧化物等化合物并不存在。

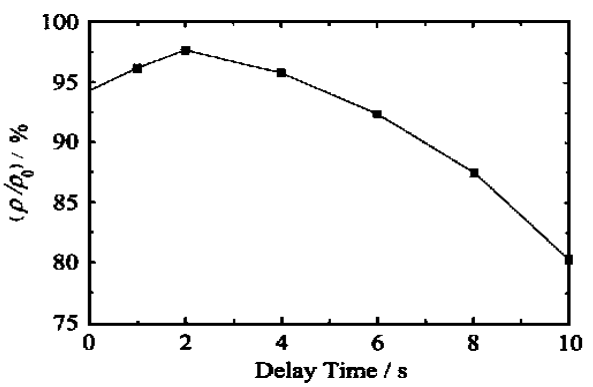


图 3 延迟时间(t_d)对产物密实度(ρ/ρ_0)的影响

(P= 160MPa, t_p= 20s)

Fig. 3 The influence of delay time on the densification of products

自蔓延高温合成反应与准热等静压工艺参数之间的最佳配合是获取高密实度材料的关键。SHS/PHIP 的主要工艺参数有延迟时间(t_d)、高压持续时间(t_p), 高压压力(P)。其中延迟时间是指从 SHS 反应结束到开始加压之间的时间。延迟时间对合成产物密实度的影响如图 3 所示。从图中可以看出, SHS 反应结束后(即从点火到燃烧完成, 约为 10s)立即施加压力(t_d= 0), 产物的密实度较低, 随着延迟时间的增加, 产物的密实度逐渐增大, 当 t_d= 2s 时产物的密实度最高, 为 97.7%。之后随着延迟时间的继续增加, 合成产物的密实度迅速下降, 当 t_d= 10s 时, 产物的密实度仅为 80.3%。这说明在 SHS 反应结束

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

后, 过早或过迟施加压力均不利于材料的密实化, 这与文献[11]采用 SHS/QP 工艺制备 TiC-20%Ni 的结果不同。原因如下: 直接燃烧合成的产物是疏松多孔的, 其孔隙主要来源于吸付气体、杂质气化、初始压坯中的孔隙及反应中少量 CO 气体的产生[9]。合成反应发生后, 坯体内这些气体骤然膨胀并排放, 由于液相的包裹, 气体排放不畅, 它必然冲破液相的包裹形成气体通道。SHS 反应后立即施加压力, 将会堵塞气体通道, 残余的气体来不及完全排出。合成产物冷却后, 残留的气体被密封在合成产物中形成孔洞, 密实度较低, 另外受反应结构动力学(包括颗粒尺寸和形状参数)的影响, 燃烧波过后的局部区域有可能出现"后烧"现象[2], 在燃烧波通过整个预制块后立即施加压力, 由"后烧"产生的少量气体很难得到排放, 也是 t_d= 0 时产物密实度较低的主要原因之一[12]。SHS 反应完成后, 随着延迟时间的增加, 一方面气体逐渐得到排放, 另一方面, 试样温度迅速下降, 产物中的液相逐渐凝固, 材料硬度提高, 难以致密化。这两方面共同作用的结果使产物的密实度在 t_d= 2s 达到最大, 之后迅速降低。

图 4 是高压压力对产物密实度的影响。可以看出, 随着高压压力的增加, 产物的密实度增加, 当压力超过 160MPa 时, 继续增加压力对材料的密实度影响不大。文献[13]认为, 在一定的温度和压力范围内, 合成产物在压缩过程中的变形具有宾汉体的变形特征。欲继续提高合成产物的密实度, 需大幅度提高压力。

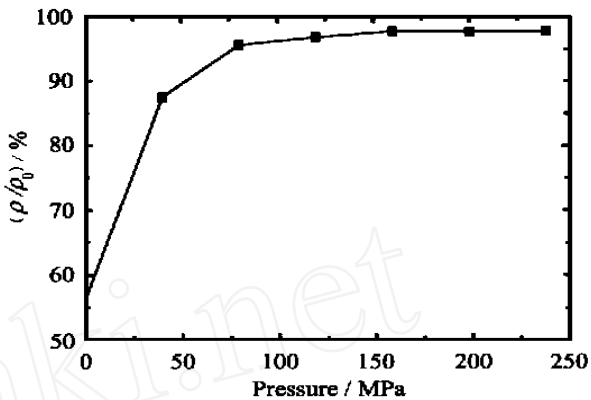


图 4　高压压力(P)对产物密实度(ρ/ρ_0)的影响

Fig. 4　The influence of high pressure on the densification of products(t_d= 2s, t_p= 20s)

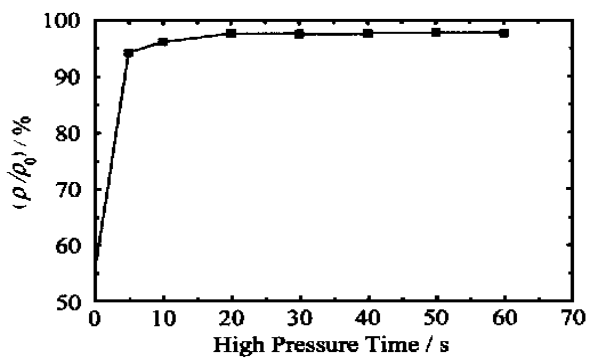
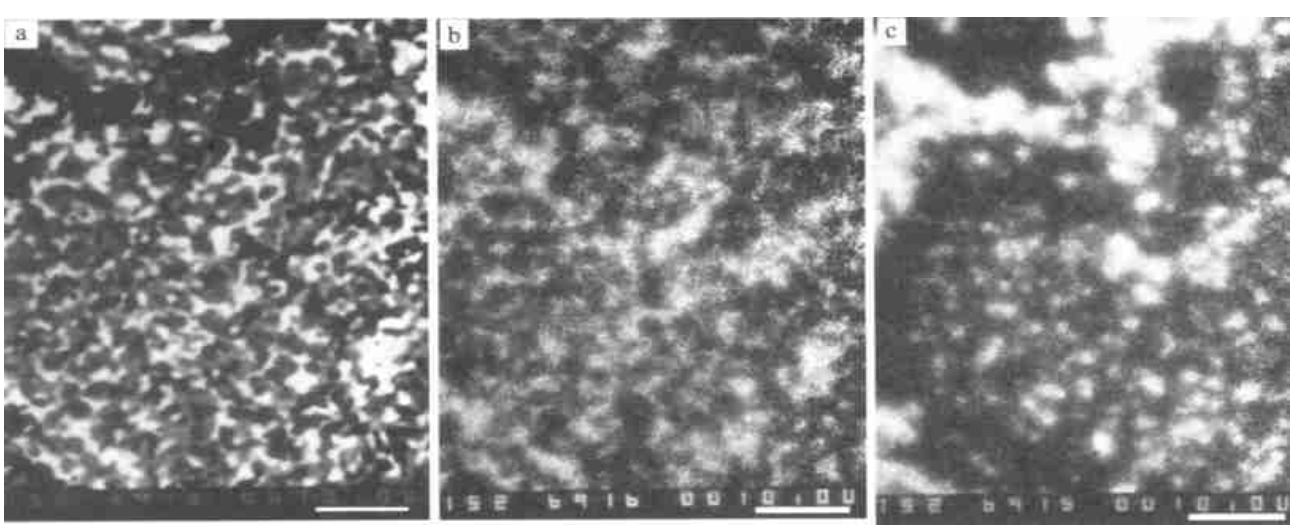


图 5　高压持续时间(t_p)对产物密实度(ρ/ρ_0)的影响

Fig. 5　The influence of high pressure time on the densification of products(t_d= 2s, P= 160MPa)

高压持续时间的延长, 使产物的密实度增加, 如图5所示, 但是当 t_p> 20s时, 产物的密实度基本上



(a) 背散射照片　　(b) Fe 元素面分布　　(c) Al 元素面分布

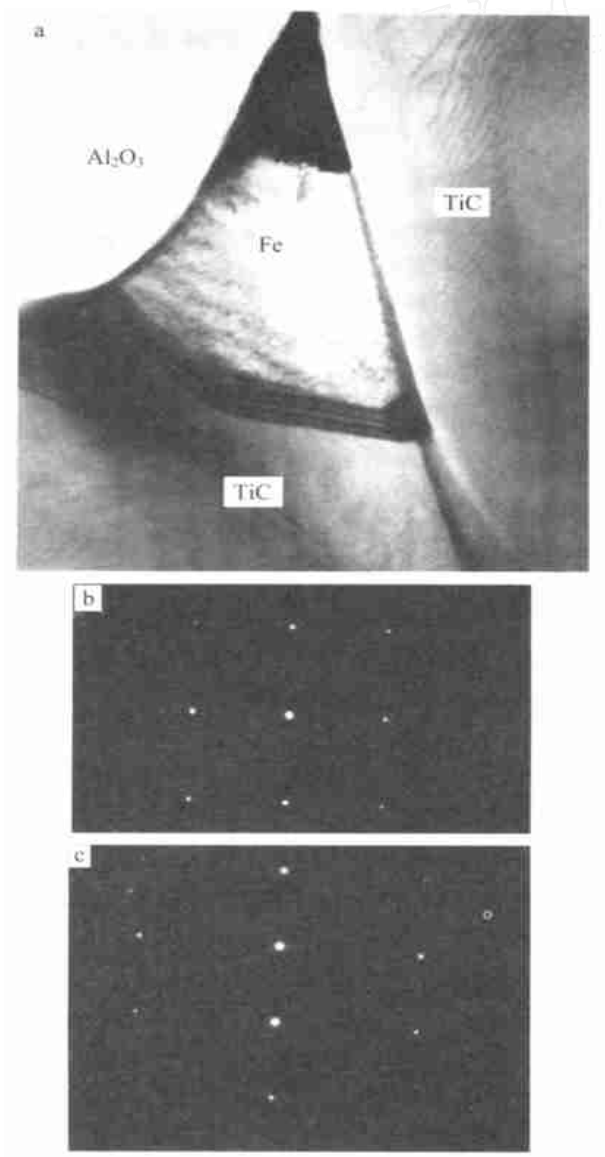
图 6　TAF20 的微观组织(EPMA)

Fig. 6　Microstructure of TAF20 (a) EPMA morphology; (b) Fe map distribution; (c) Al map distribution

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

不再增加。这是因为产物中的液相已经凝固, 包覆在固相颗粒周围, 形成稳定的骨架结构。

图 6 是 TAF20 的 EPMA 照片, 可以看出, TiC 晶粒近乎球形, 颗粒尺寸为 2～4μm; Al_2O_3 形状不规则, 且有局部异常长大现象; Fe 作为粘结相分布于 TiC 和 Al_2O_3 颗粒之间。Al_2O_3 局部异常长大的原因如下: 对于本实验所研究的材料体系, 尽管燃烧温度 (T_c= 1900℃) 低于 Al_2O_3 的熔点, 但由于原材料中有 TiO_2, 它和 Al_2O_3 有相近的晶格常数, 同时是变价氧化物, 由于变价作用, 使 Al_2O_3 内部产生晶格缺陷, 活化晶格, 使液相线温度降低, Al_2O_3 部分熔化。在 Al_2O_3 中加入 0.5%～1% 的 TiO_2, 可使烧结温度降低 150～200℃[14]。粗大的 Al_2O_3 晶粒强度很低, 在材料承载过程中有可能首先发生脆断, 对材料的性能造成不良的影响。从图 6(a), (b) 可以看出, Fe 作为粘结相几乎呈网状分布, 但也有局部团聚。Fe 团聚的原因主要是因为 Fe 与 Al_2O_3 的润湿性较差, Fe 与 TiC 也不能完全润湿[15]。改善金属与陶瓷的润湿性可提高金属陶瓷中各组成相的弥散分布程度, 有效的防止金属粘结相的团聚。



(a) TEM morphology; (b) EDP of Fe; (c) EDP of TiC

图 7 TAF20 的微观组织(TEM)

Fig. 7 Microstructure of TAF20

图 7 为 TAF20 的 TEM 照片和选区衍射斑点, 可以看出, Fe 与 Al_2O_3 之间的界面光滑, 而 Fe 与 TiC 之间则明显存在一扩散层, 这主要是因为 Fe 与 Al_2O_3 和 TiC 之间的润湿性不同 (Fe 与 Al_2O_3 之间的润湿角 θ= 141°, Fe 与 TiC 之间的润湿角 θ= 36°)[15]。润湿性较差的金属与陶瓷之间的界面光滑平整, 几乎不会发生元素之间的扩散, 而润湿性较好的 Fe、Ni 与 TiC 之间的界面则有明显的扩散现象[10], 本文的研究也证实了这一点。从图 2 计算可知, 粘结相 Fe 为体心立方结构, 晶格常数 a = 0.2877nm, 比 α-Fe 的晶格常数 a= 0.2866nm 大; TiC 的晶格常数为 a= 0.4315nm, 约为 $TiC_{0.9}$。EDS 能谱分析表明, 粘结相 Fe 中有一定量的 Ti 和 Al 存在 (Fe, Ti, Al 的原子摩尔比为 7: 2: 1), 可以认为, Ti 和 Al 是以过饱和固溶方式存在的, 并导致了晶格畸变, 使点阵常数增大。Ti 和 Al 在 Fe 中的固溶, 可起到固溶强化的作用, 有利于提高粘结相的强度。部分 Ti 原子在粘结相中的固溶, 容易使 C 原子富余, 但由于燃烧合成过程中不可避免的出现 C 的烧损, 合成的 TiC 基本符合原始压坯中 Ti 和 C 的原子配比。

表 1 TAF20 的性能

Table 1 Properties of TAF20

ρ/g·cm^{-3}	σ_b/MPa	σ_d/GPa	HV/GPa
4.89	890	18.4	11.0

TAF20 的性能如表 1 所示, 可以看出, TAF20 具有优良的力学性能。当然与传统方法制备的成分相近 Ni、Co 基金属陶瓷相比, 其强度还存在一定的差距。结合微观组织的分析可以认为, Al_2O_3 晶粒的异常长大、粘结相本身的强度及与陶瓷相的润湿性以及少量微孔的存在都对金属陶瓷的性能有一定的影响。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 结 论

(1) 工艺参数对 SHS/PHIP 制备 TAF20 合成产物的密实度影响很大。随着延迟时间的增加, 产物的密实度不断增大, 当 t_d = 2s 时, 产物的密实度最高, 为 97.7%; 之后迅速降低。随着高压压力和高压持续时间的增加, 产物的密实度增大, 但是当压力和持续时间增加到一定值时, 产物的密实度不再增大。

(2) TAF20 微观组织由 Fe 粘结相和 TiC、Al_2O_3 颗粒组成。TiC 晶粒细小, 平均尺寸为 2～4μm; Al_2O_3 颗粒形状极不规则, 局部有异常长大。

(3) Fe 与 TiC、Al_2O_3 界面结合较好。Fe 与 TiC 之间的界面光滑, Fe 与 TiC 之间有一很薄的扩散层。

(4) TAF20 具有优良的力学性能, 但和传统方法制备的成分相近的 Ni、Co 基金属陶瓷还有一定的差距。

参 考 文 献

[1] Subrahmanyan J, Vijakamar M. Self-propagating high temperature synthesis [J]. *J Mater Sci*, 1992, 27(12): 6249.

[2] Munir ZA, Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reaction [J]. *Mater Sci Rep*, 1989, 3(7): 277.

[3] Cutter R A, Rigtrup KM. Synthesis, sintering, microstructure and mechanical properties of ceramic made by exothermic reaction[J]. *J Am Ceram Soc*, 1992, 75(1): 36.

[4] Rabin B H, Korth G E, Williamson R L. Fabrication of titanium carbide alumina composite by combustion synthesis and subsequent dynamic consolidation [J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(7): 2156.

[5] Burden S J, Hong J, Rue T W, Stromsborg C L. Comparison of hot-isostatically pressed and uniaxially hot-pressed alumina titanium carbide cutting tool[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1988, 67(6): 1003.

[6] 童国权, 王尔德, 何绍元. 粘接剂成分对硬质合金力学性能和显微组织的影响[J]. 粉末冶金技术, 1995, 13(4): 243.

[7] Lee W C, Chung S L. Ignition phenomenon and reaction mechanism of the self-propagating high temperature synthesis reaction in titanium carbide aluminum system [J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(1): 53.

[8] Saidi A, Chrysanthou A, Wood J V, Kellie J L F. Characteristic of the combustion synthesis of TiC and Fe-TiC composites [J]. *J Mater Sci*, 1994, 29(8): 4993.

[9] Choi Y, Woorhee S. Reaction of TiO_2-Al-C in the combustion synthesis of TiC-Al_2O_3 composite[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(4): 986.

[10] 王家祥, 陈宝清, 郭可仞, 黄燕清. 陶瓷薄膜与金属之间的浸润性及其界面的研究[J]. 真空, 1991, 119(3): 26.

[11] 傅正义, 王皓, 王为民. 采用 SHS/QP 技术制备 TiC-Ni 金属陶瓷-II 加压工艺与材料性能[J]. 复合材料学报, 1997, 14(3): 61.

[12] Grebe H A, Advani A, Thadhani N N. Combustion synthesis and subsequent explosive densification of titanium carbide ceramics[J]. *Metal Trans*, 1992, 23A(9): 2365.

[13] Kvanin V L, Gorovoi V A, Balikhina N K. Investigation of the process of forced SHS compaction of larger-scale hard-alloy particle[J]. *Int J SHS*, 1993, 2(1): 56.

[14] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994. 136.

[15] Dufour L C. Surface and interface of ceramic/metal materials [M]. *Kluwer Academic Publisher*, 1989. 393.

(上接第 45 页)

2.2 缝制和编织复合材料

缝制夹层板结构和编织复合材料层板结构, 具有良好的层间和层内强度、抗冲击、断裂韧性和损伤容限性能, 为航空航天、高速车辆等高技术领域提供了广阔的应用前景。缝制夹层板结构和编织复合材料层板结构的性能预报, 破坏机理研究和材料优化设计是该领域复合材料研究和开发的重要研究内容, 也是实现其相应的复合材料结构优化的理论保证。本次会议上有三个专题 8 篇论文涉及到此项研究领域, 其研究内容为:

● 缝合夹层材料:

(1) 缝合夹层材料结构的耐久性研究;

(2) 三维编织夹层材料力学性能细观力学分析与宏观性能预报。

● 编织层合材料:

(1) 平面编织复合材料弹性常数和破坏强度的细观力学分析研究;

(2) 三向正交, 细编穿刺和四向编织复合材料性能预报和损伤分析;

(3) 编织和单向预浸带构成的 T 截面梁的总体性能研究;

(4) 编织过程工艺研究。

(下转第 59 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net