复合材料学报 第18卷 第2期 5月 2001年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 18 No. 2 May 2001

文章编号: 1000-3851(2001)02-0065-05

SHS/PHIP 制备 TiC-Fe 金属陶瓷的微观组织研究

张卫方[1], 韩杰才[2], 杜善义[2], 陶春虎[1], 习年生[1]
(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: 对 SHS/PHIP 技术制备出的 TiC-Fe 金属陶瓷的微观组织结构进行了分析和研究。结果表明, TiC 与 Fe 之间有一扩散层, 随着 Fe 含量的增加, 扩散层厚度和颗粒尺寸减小, 且反应趋于不完全, TF40 金属陶瓷中发现以石墨为主的板条状组织。在 Fe 粘结相中发现少量析出相 Fe_2Ti; TiC 晶粒中存在大量位错。

关键词: SHS/PHIP; TiC-Fe 金属陶瓷; 微观组织
中图分类号: TB39; TB333; TG148 **文献标识码:** A

INVESTIGATION ON MICROSTRUCTURE OF TiC-Fe CERMETS PREPARED BY SHS/PHIP

ZHANG Wei-fang[1], HAN Jie-cai[2], DU Shan-yi[2], TAO Chun-hu[1], XI Nian-sheng[1]
(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;
2. Center for Composite Materials of Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The microstructure of TiC-Fe cermets prepared by SHS/PHIP was studied. A thin diffusion layer was found between Fe and TiC. As the Fe content was increased, the thickness of diffusion layer and particle size of TiC were decreased, and the combustion reaction became incomplete since some of the lath structure consisting mainly of C were found in Fe-binder phase of TiC-40Fe. There exists a little of precipitate phase of Fe_2Ti in Fe-binder phase. A great deal of dislocation were observed in TiC grains.

Key words: SHS/PHIP; TiC-Fe cermets; microstructure

自蔓延高温合成(SHS)具有耗能少、效率高、产物纯和工艺相对简单等优点, 因而受到了各国科研人员的高度关注。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, 而且也是制备金属陶瓷的重要方法之一[1, 2]。利用传统方法制备的 TiC 基金属(通常指 Ni、Co、Mo 等)陶瓷已有了工业应用[3]。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的[4]。Saidi 等人对 Ti-C-Fe 系的燃烧合成机理进行了分析[5], 但致密 TiC-Fe 金属陶瓷的自蔓延高温合成, 目前研究的还很少[6]。作者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-xFe(简称 TFx)金属陶瓷[7], 本文分析了不同 Fe 含量 TiC-Fe 金属陶瓷的微观组织结构。

1 实验方法

原材料中 Ti 粉(纯度≥99.5%, 粒度≤50 μm)和碳黑(纯度≥98.5%, 粒度≤1 μm)按原子比 1∶1 配比, 还原 Fe 粉(纯度≥98.5%, 粒度≤45 μm)按重量百分比加入。将各组成配料在不锈钢罐中干混 24 h。混合后将粉末放入水循环干燥箱中干燥 12 h。均匀混合的粉末在 16 MPa 压力下制成 70 mm×70 mm×20 mm的预制块, 约达理论密度的 50%。将预制块埋入石英砂(粒度为 0.2～0.8 mm)中, 通过电阻丝引燃点火剂, 从而使整个预制块自蔓延燃烧。过 10 s 左右后迅速通过压头对石英砂(石英砂作为传递压力介质, 加压时在反应物上产生一个准

收稿日期: 1999-07-27; 收修改稿日期: 1999-12-13
作者介绍: 张卫方(1971), 男, 博士, 主要从事快速凝固、自蔓延高温合成、梯度功能材料和钛合金缺陷敏感性等方面的研究。

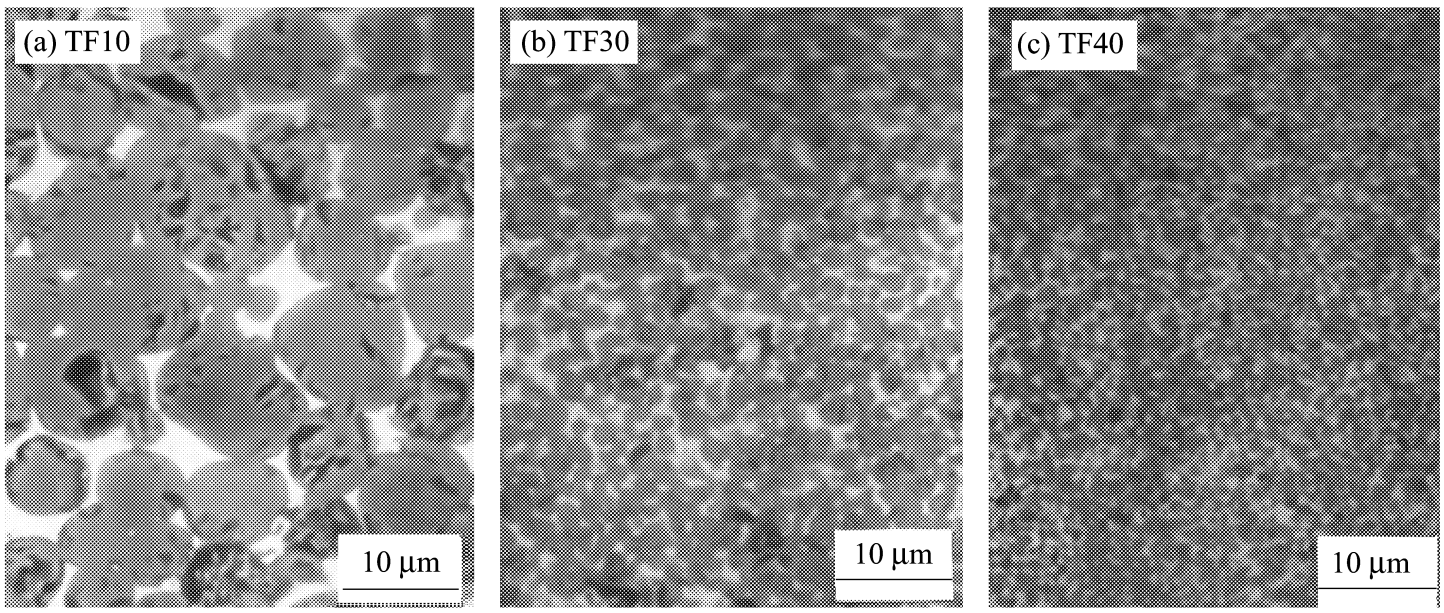

图 1　合成产物的微观组织(EPMA)

Fig. 1　Microstructure of products

等静压状态)施加压力,压力为 240 MPa,并保压 20 s。反应产物取出后迅速埋入石英砂中缓慢冷却。采用电子探针(EPMA)和带有能谱仪(EDS)的透射电子显微镜(TEM)进行组织观察。

2　实验结果与分析

2.1　微观组织特征

图 1 是三种 TF 金属陶瓷的 EPMA 照片。可以看出,金属粘结相分布于陶瓷颗粒之间。对于 Fe 含量较少的 TF10 金属陶瓷,其组织结构由陶瓷颗粒和非连续的金属粘结相组成。Fe 粘结相之所以不能连续地分布于 TiC 颗粒周围,是因为液态 Fe 和 TiC 晶粒不能完全润湿,TiC 晶粒的直接接触热力学更稳定。当 Fe 含量增加时,如 TF30 和 TF40 两种金属陶瓷,TiC 颗粒镶嵌在 Fe 粘结相中,Fe 粘结相逐渐形成网状,且 Fe 含量越高,网状结构也越明显。

另外可以看出,当 Fe 含量较少时,TiC 颗粒尺寸较大,如 Fe 含量为 10 wt% 时,TiC 颗粒尺寸为 6～20 μm。随着 Fe 含量的增加,TiC 颗粒尺寸逐渐减小,当 Fe 含量为 40 wt% 时,其颗粒尺寸只有 1～3 μm。由于 Fe 含量较低时,TiC 晶粒易于聚集成大尺寸颗粒,更重要的原因是 TiC 的生成过程也是一个形核和长大的过程,任何影响形核和长大的因素都将影响最终产物颗粒的尺寸。随着 Fe 含量的增加,燃烧温度逐渐降低,Ti 和 C 原子间距增大,扩散时间增加,TiC 长大速度较慢,TiC 晶粒细小。

2.2　TEM 形貌及组成相中的亚结构

图 2 是 TF20、TF30 及 TF40 三种金属陶瓷的 TEM 观察结果。观察三种金属陶瓷中陶瓷颗粒与金属粘结相的界面接合状况可以看出,在 TF20 金属陶瓷中,Fe 与 TiC 界面处存在一较薄的扩散层,其厚度约为 0.02 μm,这主要是因为 Fe 与 TiC 的润湿性较好($\theta = 36°$)[8]。润湿性较差的金属与陶瓷颗粒的界面光滑平整,几乎不会发生元素之间的扩散,

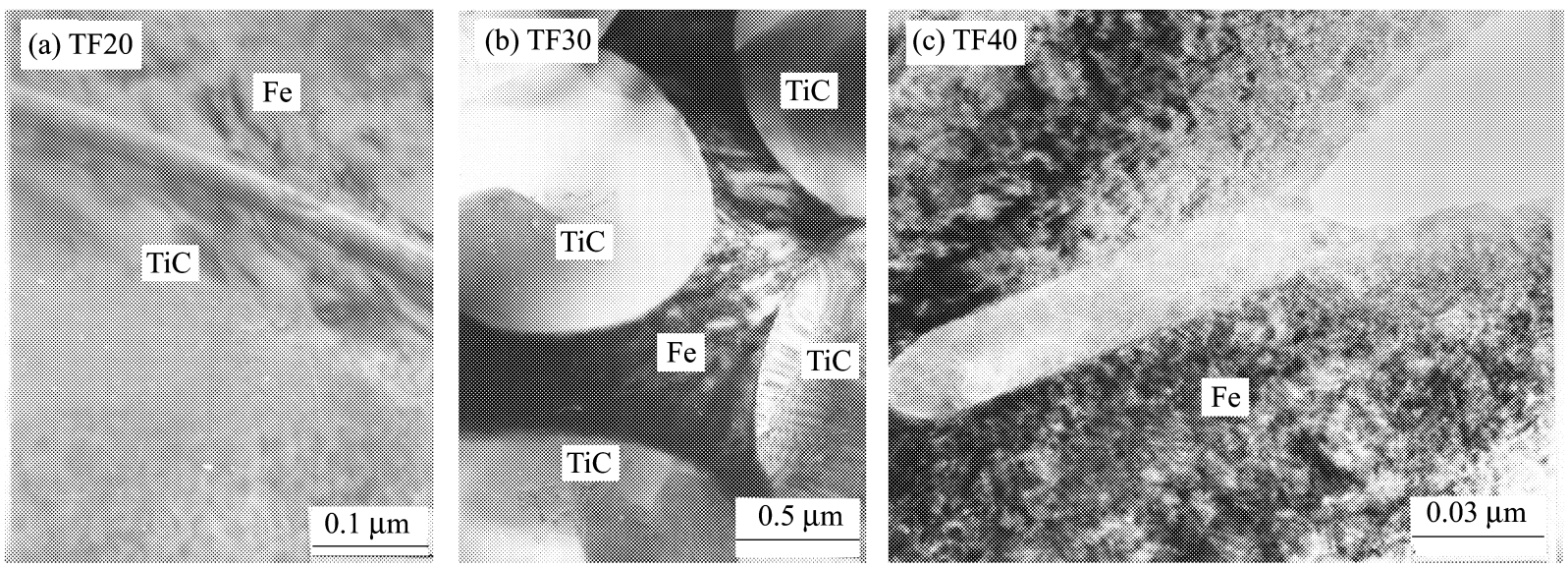

图 2　合成产物的微观组织(TEM)

Fig. 2　Microstructure of products

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[9], 本文研究也证实了这一点。

扩散层的厚度由 Ti 原子和 C 原子在熔融 Fe 中的扩散和合成产物在高温下的停留时间决定, 在 TiC-Fe 系中由化学势诱发的原子间的相互扩散是以液态薄膜迁移进行的, 当各原子之间的扩散在固液界面上维持动态平衡时, 在液态薄膜中各成分均呈梯度分布, 这时 Ti 原子和 C 原子在液态薄膜中的扩散是其迁移的主要原因[10]。随着金属 Fe 相的加入, 熔化需要吸收大量的热量, 燃烧温度降低, 一方面 Ti 原子和 C 原子在熔融 Fe 中的扩散能力降低, 另一方面, 合成产物在高温下停留时间较短, 因此在 Fe 含量较多的 TF30 金属陶瓷中扩散层很薄, 如图 2(b)。

能谱分析(EDS)表明, Fe 粘结相中固溶了少量的 Ti 和 C, 其成分如表 1 所示。由于 C 是轻元素, 因此误差较大。Ti 原子和 C 原子分别以置换固溶和间隙固溶的方式固溶于 T-Fe 中。文献[11]中指出 TiC 也可以在 Fe 中少量固溶, 但因其固溶量很小, 在此忽略不计。

表 1 Fe 粘结相的化学成分

Table 1 The composition of Fe-binder phase

Element	Fe	Ti	C
wt%	93.73	2.59	3.68
at%	82.33	2.65	15.01

从表 1 可以看出, Ti 在 Fe 粘结相中的固溶度已超过 Ti 原子在 T-Fe 中室温时的最大饱和固溶度(2.5 at%), 这主要是由于 SHS 是一个远离平衡态的化学反应过程, 且 SHS 反应完成后合成产物的冷却速度较快, 从而使 Ti 原子在 Fe 粘结相中过饱和固溶。文献[7]的研究结果表明, Fe 粘结相的点阵常数比 T-Fe 的点阵常数略有增大。这是因为 Ti 原子在 Fe 粘结相中的过饱和固溶, 导致晶格畸变, 从而使点阵常数增加。Ti 原子的过饱和固溶和 C 原子的间隙固溶可起到固溶强化的效果, 有利于提高粘结相的强度。

从图 2 还可以看出, 和 TF20 及 TF30 相比, TF40 金属陶瓷的粘结相中有板条状组织, 如图 2(c)所示。能谱分析结果表明, 板条组织的主要成分为 C 和少量的 Fe。

由于自蔓延高温合成是靠元素的反应放热产生的高温而迅速合成的, 其放热量的大小将直接影响反应能否持续进行和反应是否完全。对于 TF40 金属陶瓷, 由于大量金属 Fe 相的加入, 一方面由于 Fe 熔化需要大量的热量, 相应地减少了合成产物的生成热, 使燃烧温度和燃烧波传播速度降低; 另一方面, 碳黑很容易被金属 Fe 相包围, C 原子不易长距离扩散与 Ti 原子结合反应生成 TiC。由于碳黑属于无定形碳, 在高温下转变为稳定的石墨, 而石墨则以板条状或片状存在, 如图 2(c)所示, 片状石墨的一端被金属 Fe 相包围, 二者界面清晰, 而另一端则可能与 Ti 原子距离较近, 界面模糊, 扩散较明显。

由于 TiC 熔点很高, 变形较困难, 因此采用 SHS-PIP 和 SHS-HP 制备的陶瓷中, TiC 内一般很难看到位错亚结构的存在。但本文采用 SHS/PHIP 制备的 TF 系列金属陶瓷的 TiC 晶粒中却发现大量位错, 如图 3 所示。

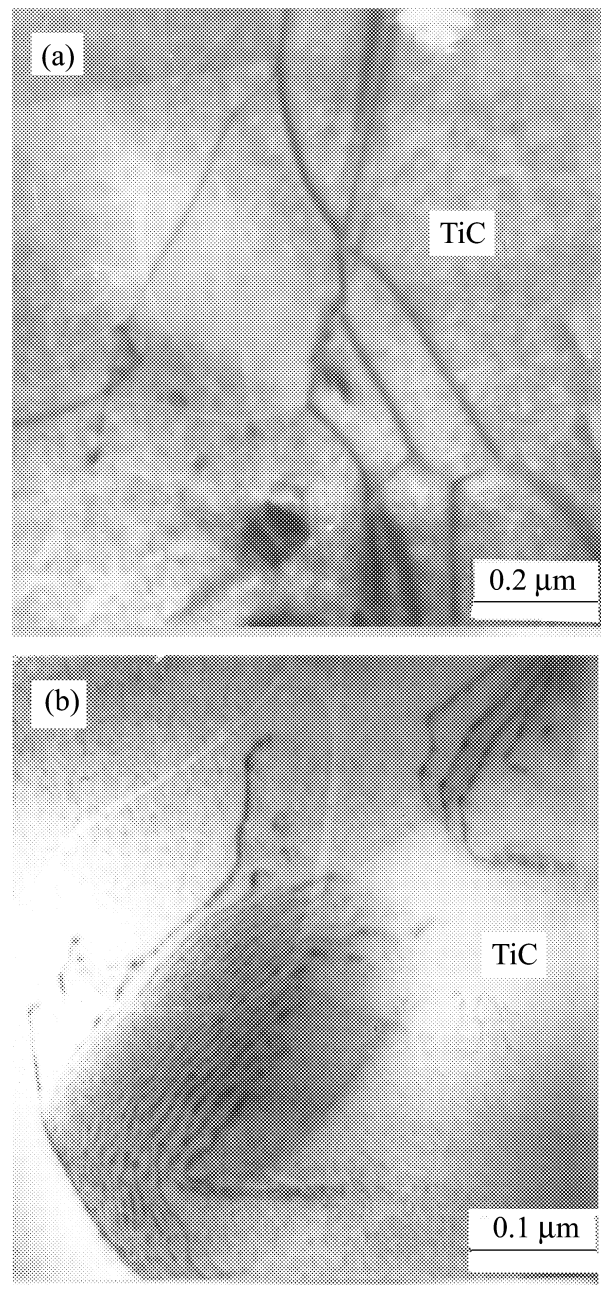

图 3 TiC 晶粒中的位错

Fig. 3 The dislocations in TiC grains

TF 金属陶瓷的 TiC 相中大量位错产生与 SHS/PHIP 制备金属陶瓷的工艺过程有关。一方面, 由于 Fe 和 TiC 的晶体结构分别为体心立方和面心立方, 且二者的热膨胀系数相差较大, 在合成产物的

冷却过程中易产生应力;另一方面,由于 SHS/PHIP 是一个快速加压致密化的过程,这种类似动态锻压作业的结果使 TiC 颗粒变形。Chatterjee 等人[12]的研究表明,在 TiC 单晶中{111}〈10〉滑移系仅在 800 °℃以上(即高于塑脆转变温度)才开动,而低于 800 °℃时有效的滑移系是{110}〈10〉。从存在较高的位错密度来看,TiC颗粒中的位错主要是由于 SHS/PHIP 过程中快速加压的结果。

2.3　Fe 粘结相中的析出相

在 TF30 金属陶瓷中的 TEM 观察过程中,在 Fe 粘结相中发现少量析出相,图 4 是 Fe 粘结相的

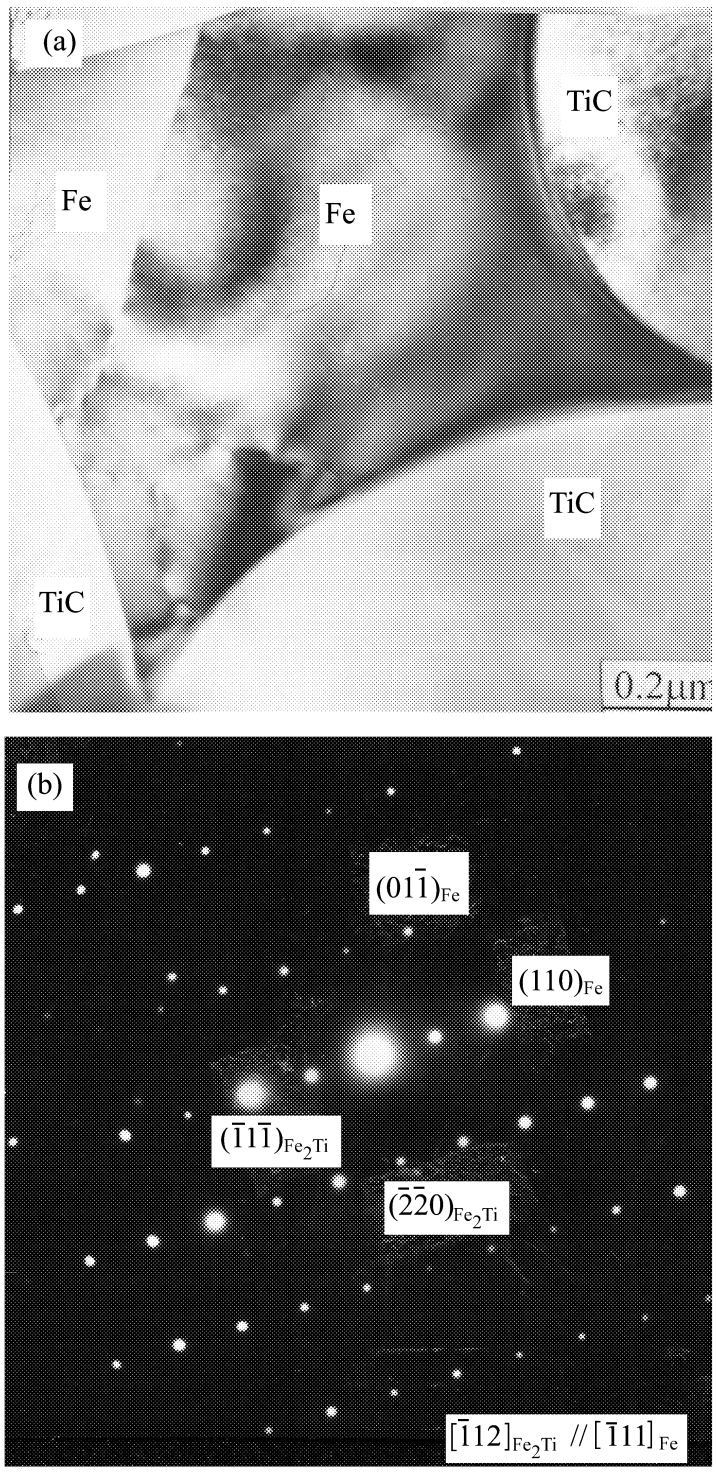

图 4　TF30 金属陶瓷中的 Fe 粘结相

Fig. 4　Morphology of Fe-binder phase in TF30 cermets

(a) TEM morphology (b) EDP of Fe-binder phase

形貌及电子衍射图谱(EDP)。由于析出相非常细小且分布于 Fe 粘结相中,故在此照片中并没有观察到其形貌。综合材料成分,它只能是 Ti、Fe、C 之间的化合物,对其电子衍射花样进行分析,结果表明它是 Fe_2Ti,其晶体结构为面心立方,晶格常数 a = 0.69 nm。衍射斑点的标定结果见图 4(b),可知析出相 Fe_2Ti 与基体 Fe 粘结相存在如下位向关系:

$$[\bar{1}12]_{Fe_2Ti} \parallel [\bar{1}11]_{Fe}$$

$$(1\bar{1}1)_{Fe_2Ti} \parallel (110)_{Fe}$$

Saidi 等人[5]对于 Ti-C-Fe 体系的自蔓延合成机理进行研究,结果表明,该体系在加热过程中通过 Fe 和 Ti 的固-固扩散反应首先生成低熔点共晶相 $FeTi_2$(熔点为 1085 ℃),然后 C 溶解于 Fe-Ti 合金熔体中,而后随着温度的升高,$FeTi_2$ 分解,Ti 与 C 反应生成 TiC。若 $FeTi_2$ 分解不完全,有可能在 Fe 粘结相中有少许残留,但分析表明该析出相并非 $FeTi_2$。对于 TF30 金属陶瓷,由于 Fe 含量较高,在混料过程中 Ti 粉颗粒有可能被 Fe 颗粒包裹。在反应过程中,Fe 与 Ti 形成金属熔体,由于 C 原子和 Ti 原子距离较远,Ti 与 C 反应不完全,在合金熔体中残存大量的 Ti,在凝固过程中,由于合金熔体中 Ti 原子的百分含量远大于 Ti 在 T-Fe 中的过饱和固溶度,因此逐渐形成 Fe_2Ti 析出相。

3　结　论

(1) 金属陶瓷由 Fe 粘结相和近乎球形的 TiC 颗粒组成,Fe 与 TiC 之间有一很薄的扩散层。随着 Fe 含量的增加,TiC 颗粒尺寸逐渐减小,反应趋于不完全,TF40 中发现以石墨为主的板条状组织。

(2) Fe 粘结相中发现少量析出相 Fe_2Ti。而由于 SHS/PHIP 工艺过程中的快速加压,在 TiC 晶粒中发现大量位错。

参考文献:

[1] Subrahmanyan J, Vijakamar M. Review: Self-propagating high-temperature synthesis[J]. J Mater Sci, 1992, 27(23): 6249-6273.

[2] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reaction[J]. Mater Sci Rep, 1989, 3(7): 277- 358.

[3] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994. 500- 509.

[4] 童国权, 王尔德, 何绍元. 粘结剂成分对 WC-20(Fe/Co/Ni) 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- 248.

[5] Saidi A, Chrysanthou A. Wood J V, Kellie, J L F. Characteristics of the combustion synthesis of TiC and Fe-TiC composites [J]. J Mater Sci, 1994, 29(19): 4993- 4998.

[6] Jiang W H, Pan W D, Song G H. In-situ synthesis of a TiC-Fe

composite in liquid iron[J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16(23): 1830- 1832.

[7] Zhang W F, Han J C, Zhang J G. Investigation of TiC-Fe Cermets Fabricated by SHS[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1999, 9(3): 557- 561.

[8] Dufour L C. Cermic-metal interface[M]. London: Kluwer Academic Publisher, 1989. 393- 415.

[9] 王家祥, 陈宝清, 郭可仞, 等. 陶瓷薄膜与金属间的浸润性及其界面的研究[J]. 真空, 1991, 19(3): 26- 31.

[10] Yoon D Y. Theories and observation of chemically induced interface migration[J]. Inter Mater Rev, 1995, 40(4): 149- 179.

[11] Bacasabramanlan K, Kroupn A, Kirkaldy J S. Experimental investigation of the thermodynamics of the Fe-Ti-C austenite and the solubility of titanium carbide[J]. Metal Trans, 1992, 23A(3): 709- 727.

[12] Kenneth S V, Jerry C L, Marc A M. Microstructure characteristic of TiC-Fe produced by SHS/DC and HP[J]. Metal Trans, 1992, 23A(1): 87- 97.

第十二届全国复合材料学术会议征文通知
(第一轮)

第十二届全国复合材料学术会议(Twelfth National Conference on Composite Materials, 简称 NCCM-12)初步定于 2002 年 10 月在天津召开。全国复合材料学术会议是由中国复合材料学会、中国宇航学会和中国力学学会联合举办。本届会议由中国复合材料学会主办, 并委托天津大学承办。现将本届会议的论文征集工作通知如下:

1 会议主题

2002 年在天津举行的第十二届全国复合材料学术会议是 21 世纪举办的首届全国性复合材料学术会议, 将对我国复合材料事业在 21 世纪的发展和走向产生重要的影响; 在总结 20 世纪我国复合材料成就的同时, 分析人类新世纪在健康、环境、资源、能源等方面面临的诸多挑战, 更期望对新世纪复合材料事业的发展目标有一个总体把握和要求, 由此初步拟定本次会议的主题为:

复合材料——生命、环境与高技术

为充分体现上述主题, 本届会议交流的论文将重点展现新世纪我国航天、航空、兵器、能源、建筑、交通等各个领域内复合材料研究、应用和生产方面所取得的最新成果, 同时也将积极探索与生命、环境有关的复合材料事业的新发展。

2 征文范围

本届会议将接受所有反映复合材料及相关领域最新研究成果、生产技术和应用技术以及探讨复合材料学科和产业发展规划方面的学术论文, 尤其欢迎反映复合材料新理论、新技术、新工艺的高水平学术论文, 并注重解决工程技术难题和交流实用技术的学术论文。征文范围(主题)如下:

[A] 生物复合材料
[B] 复合材料与环境
[C] 功能/智能复合材料
[D] 纳米复合材料
[E] 复合材料原材料
[F] 树脂基复合材料
[G] 金属基复合材料
[H] 陶瓷基、碳基复合材料
[I] 复合材料制备、加工技术及设备
[J] 复合材料性能测试与分析
[K] 复合材料力学与结构分析
[L] 复合材料结构设计与试验
[M] 复合材料界面科学与工程
[N] 复合材料应用技术
[O] 复合材料质量评估与辅助设计
[P] 复合材料修补与连接
[Q] 低成本高性价比复合材料

(下接 89 页)