第 16 卷 第 3 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 3
1999 年 8 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA August 1999

Ti-C-Fe 体系自蔓延高温合成的反应动力学过程和结构形成过程

邹正光 傅正义 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 采用燃烧波峰铜楔块淬熄法和热分析法, 研究 Ti-C-Fe 体系自蔓延高温合成的反应动力学过程和结构形成过程。在该体系 SHS 过程中, 首先形成 Fe、Ti 低共熔体, C 在高温下溶解于熔体之中, 进而形成富 Ti 的 TiC_x。在主波峰后 C 继续通过扩散与 TiC_x 反应形成接近化学计量比的 TiC。熔融金属的流动导致大团聚体形成, 在团聚体内反应形成小颗粒 TiC, 在燃烧波过后的持续高温阶段, TiC 粒子继续长大。

关键词 Ti-C-Fe 体系, SHS, 反应动力学, 结构, 过程
中图分类号 TQ 174 758. 2, TF125. 31

自蔓延高温合成(Self-propagating High-temperature Synthesis 简称 SHS), 也称燃烧合成, 是近年来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。其显著特点是: (1) 工艺简单, 过程时间短; (2) 合成物污染少, 纯度高; (3) 最大限度地利用材料合成过程中的化学能, 节约能源; (4) 能集材料合成与烧结为一体[1]。金属-陶瓷复合材料的合成是自蔓延高温合成技术应用的重要方向之一, 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、简便和高性能的优点。目前, 用自蔓延高温合成技术已制备了一批性能优良的金属-陶瓷复合材料[2, 3]。

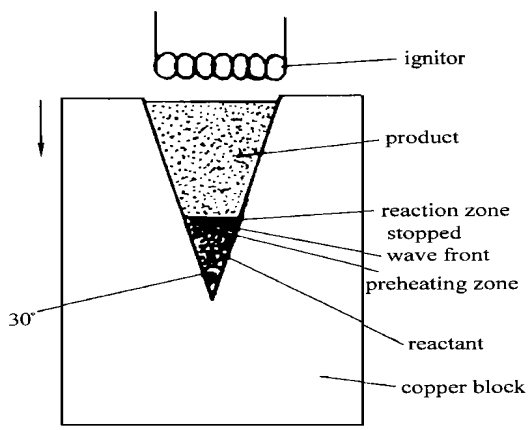


图 1 燃烧波铜楔块淬熄装置示意图
Fig. 1 The schematic diagram of combustion front quenching apparatus

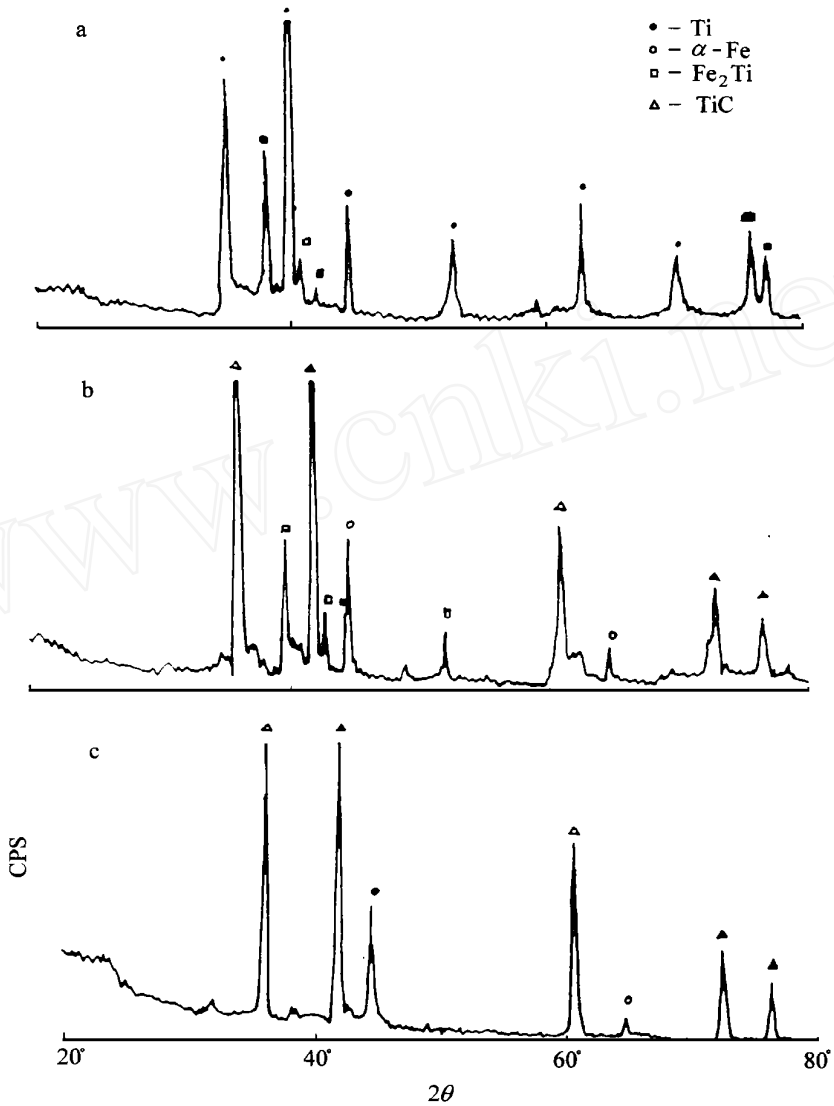
铁基复合材料是目前应用较广的工程结构材料[4]。铁基复合材料的自蔓延高温合成对拓宽其应用范围、提高性能及降低成本均具重要的实际意义。自蔓延高温合成时间短, 过程复杂, 要实现可控自蔓延高温合成过程, 制备性能优良的复合材料, 必须对合成过程进行详尽的研究。本文在实验研究的基础上, 对 Ti-C-Fe 体系 SHS 的反应动力学过程和结构形成过程进行了探讨研究。

收修改稿、初稿日期: 1998-05-08, 1997-10-30
国家自然科学基金(59802024)和国家 863 高技术项目(863-715-011)资助

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

1　实验过程及方法

实验原料选用工业钛粉 (纯度 99%, 粒度< 57μm)、碳黑 (< 1μm) 及还原铁粉 (纯度 98.5%, 粒度< 20μm)。Ti、C 按 1∶1 化学计量配比, 铁含量取 25 wt%。均匀混合后, 取一小部



(a) preheating zone　　(b) reaction zone　　(c) product zone

图 2　各特征区 XRD 图

Fig. 2　XRD patterns of various zones

分进行差热分析, 其它用来进行燃烧波铜楔块淬熄实验。自蔓延高温合成燃烧波铜楔块淬熄装置如图 1 所示。楔尖角度为 30°。将均匀混合的原料装入楔角内, 整个铜楔块置于 0.5 MPa Ar 气的反应腔内。采用平面钨丝圈点火(温度 1500～3000 K 连续可调)。在楔尖的上端点燃烧合成反应, 形成蔓延燃烧波。由于热量通过铜块的快速损失, 燃烧合成反应不能遍及整个样品, 燃烧波峰将会中途停止, 采用 XRD 对燃烧波峰前后各特征区(预热区、反应区及产物区)进行物相分析, 用 SEM 进行显微结构分析。

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

2 结果与讨论

2.1 燃烧合成的反应动力学过程

对燃烧波峰铜楔块淬熄样品各特征区进行XRD 分析, 结果示于图 2。在预热区(图 2a), 物相中除 Ti、α-Fe 相外, 还有一部分 Fe_2Ti, 说明在预热区内已有部分 Ti、Fe 发生低共熔形成液相。在反应区内, 由 TiC、α-Fe 及 Fe_2Ti 物相组成, 此带内主反应已发生并形成 TiC。在产物区, Fe_2Ti 相基本消失, 而只有 TiC 和 α-Fe 相。因此, 由燃烧波铜楔块淬熄实验可以得出, 反应动力学过程经历了共熔体的形成, 反应生成 TiC 和 Fe_2Ti 消失等几个阶段。

图 3 为混合物料差热分析结果。从 900℃至 1300℃有几个显著的热效应发生。首先是在 1080℃附近出现一个小的吸热谷, 然后在 1150℃处出现一个强的尖锐的放热峰, 紧接着出现一个较持续的弱放热过程。由 Ti-Fe 二元相图[5]可知, Ti 与 Fe 的低共熔点为 1085℃。位于 1080℃处的吸热效应是由 Ti、Fe 的低共熔而引起的。1250℃处强放热效应由 C 与 Fe_2Ti 反应生成 TiC_x 和 α-Fe 而引起。应该说明的是, 在以反区内, 由于反应放出的热使温度升高, 可继续使尚未熔融的 Ti、Fe 形成大量的 Fe、Ti 低共熔液相, 但其吸热效应被强放热效应所掩盖。对比反应区与产物区内 TiC 的衍射线特征可知, 产物区内 TiC 衍射线均较偏低角度方向一些, 说明反应区内 TiC 的晶胞参数 a_0 值较产物区内 TiC 的 a_0 值偏小。由 TiC 中 a_0 值大小与碳缺位的关系[6]可知, 反应带内先形成富 Ti 的 TiC_x, 而后 TiC_x 继续与 C 反应形成 TiC。这一后反应引起DAT 图上主放热峰后一个较弱但较持续的放热效应。

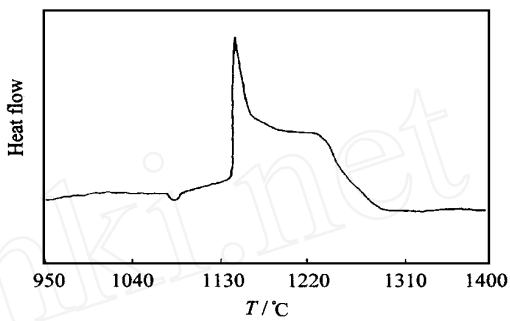


图 3 Ti-C-Fe 体系差热分析曲线

Fig. 3 DTA profile of Ti-C-Fe system

综上所述, 在三元体系 Ti-C-Fe 的自蔓延高温合成过程中, 首先 Ti 与 Fe 共熔而形成低共熔体。熔融相的出现, 对加速反应、降低点火温度均有积极的意义。温度继续升高, C 在熔融体中溶解扩散。当温度达到 1150℃时即达到 TiC 反应的着火点, C 在熔融体中与 Fe_2Ti 发生反应形成富 Ti 的 TiC_x、α-Fe, 而 Fe_2Ti 相消失。其后, 在主反应过后的持续高温下, C 继续通过扩散与 TiC_x 反应而形成接近化学计量比的 TiC。

2.2 TiC/Fe 复合材料的结构形成过程

燃烧波淬熄样品各特征区域的 SEM 分析结果示于图 4。在原始混合料中, 细小的碳黑颗粒充填于 Ti 和 Fe 粉颗粒的空隙中(图 4a)。在预热区内由于低共熔体的形成和部分铁的熔化(Ti 的熔点高于 Fe[7]), 而形成了大团聚体, 小颗粒的 C 及未熔的金属被包于其中, 在此过程中, 由于大团聚体中熔融体的流动, 形成了一些大的孔隙(图 4b)。在反应区, 大团聚体内 C 溶解于液相熔融体之中, 并与 Fe_2Ti 等发生反应生成富 Ti 的 TiC_x。此时, TiC 颗粒细小, 在纳米级以下(图 4c)。燃烧波峰过后, 样品仍处于较高的温度之下, C 通过扩散继续与 TiC_x 反应, TiC 粒子相应长大。在产物内 TiC 均匀在分布于 α-Fe 之中, TiC 颗粒大小长到 2～5 μm (图 4d)。

3 结 论

(1) Ti-C-Fe 体系的燃烧反应动力学过程为: 首先 Ti 与 Fe 形成低共熔体, 然后 C 溶解

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

(a) 反应物

(a) reactants

(b) 预热区中金属熔融形成大团聚体

(b) agglomerate formation after metal melt in preheating zone

(c) 团聚体中生长的小晶粒

(c) small crystal grains formed in agglomerates

(d) 晶体长大

(d) grain growth after combustion wave

图 4　各特征区的显微结构特征

Fig. 4　The microstructure characteristics of various zones

于其中并与之发生化学反应, 生成 TiC 和 α-Fe。

(2)　该本系燃烧合成存在后反应, 先形成富 Ti 的 TiC_x, 其后 C 继续通过扩散与 TiC_x 反应生成 TiC。

(3)　结构形成过程为: 首先熔融金属使体系中形成大的团聚体和大的空隙, 团聚体中反应生成小的 TiC 粒子, 在其后的较高温阶段, TiC 粒子长大到 2～5 μm 大小。

(4)　低共熔体液相的出现, 对燃烧反应及结构形成均有很大的作用。

参 考 文 献

1　梁叔全, 郑子樵　材料的自蔓延高温合成　硅酸盐学报, 1993, 21(3): 261

2　梅炳初, 袁润章　自反应-熔制技术制备 Ni_3Al/TiC 系统复合材料的力学性能　武汉工业大学学报, 1993, 15(3): 178

3　汪华林, 李海林, 吴东棣　自蔓延高温合成的材料与工艺　功能材料, 1996, 27(3): 206

4　张　静　铁基复合材料的现状和发展　材料导报, 1995, 67: 30

5　孙珍宝　合金钢手册　北京: 冶金工业出版社, 1982

6　Wei Changlee　Self-propagation High-temperature Synthesis of TiC powders　Inter J SHS, 1992, (2): 211

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

7 素木洋著. 刘达权译. 硅酸盐手册. 北京: 轻工业出版社, 1982. 158

REACTION DYNAMIC PROCESS AND STRUCTURE FORMING PROCESS IN SELF-PROPAGATION HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF Ti-C-Fe SYSTEM

Zou Zhengguang Fu Zhengyi Yuan Runzhang
(Wuhan University of Technology, State Lab. of Advanced Technology for Materials Compositing, Wuhan 430070)

Abstract The reaction dynamic process and structure forming process in SHS of Ti-C-Fe system were studied using Combustion Front Quenching method and heat analysis method. It was found in the SHS process of the system that Fe_2Ti co-molten body was formed first, then carbon dissolved to it in high temperature and reacted with it to form TiC_x with higher Ti content. After the main reaction carbon continued to react with TiC_x through diffusion and formed the titanium carbide with a close stoichiometric ratio. The flow of molten metals resulted in agglomerates in the preheating zone. In the agglomerates small TiC particles were formed. In the period with high temperature after combustion wave the TiC particles continued growing to a larger size.

Key words Ti-C-Fe system, SHS, reaction dynamics, microstructure, process

(上接第 77 页)

尽管存在以上问题, 但这种材料低成本成型的潜力仍然没有改变, 所以现在仍在努力继续进行成型方法的研究。尤其在美国, 以NASA 为中心在进行"Direct Consolidate (DC) 技术"(把 FRTP 直接在模具上加热、加压并进行层铺的方法) 的研究开发。配合该技术, 也在进行高效制作预浸料的技术开发。

与此同时, 也在进行以小件大量生产为对象争取缩短成型周期的技术研究。

1.1 DC 技术

当进行复合材料的层铺时, 材料已经硬固, 其后如果不需要加热、加压, 就可以大幅度削减加工工时。于是就不需要高价设备, 如热压釜或热压机之类, 设备费就可以减少。飞机机身外板及主翼外板那样的大型制品也就可以不受成型设备大小的限制而进行制作。

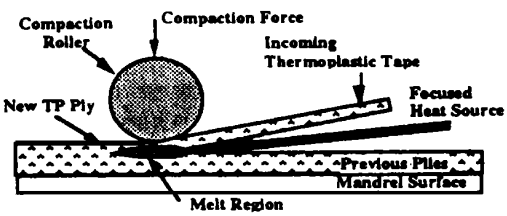


图 1 FRTP 的DC[2]

在模具上直接进行 FRTP 层铺的技术称DC 技术(图 1)[2]。有进行 FW (纤维缠绕) 和 Fiber Placement (纤维排放, 也称 Tow Placement) 二种情况。后者可层铺形状的限制较少, 适用范围广。以下介绍DC 技术的开发状况。

1.1.1 纤维排放机头的开发 纤维排放技术中最重要的是层铺机头, 给出以下几例:

(1) Delaware 大学(图 2)

层铺速度的目标是 300 mm/s。为求机头小型化[3,4], 考虑将其安装在机械臂端部。

(2) Automated Dinamic Corp.

正在ARPA 的 Thick Composite Technology 计划中开发。试制了直径 1.22m 的补强圆筒[2,5]。1995 年 6 月, NASA 的Langley Research Center 订购了纤维排放装置。加热用气焊焊炬[6]。发表了使用APC-2 (AS4/PEEK) 的平板层铺试验结果, 但孔隙率高达 5%, 层间剪切强度也只达到本来值的 50%[7], 这种状况似乎距实用尚远。

(下转第 92 页)

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