

# 电场对 $\text{TiO}_2$ -C-Al 系燃烧合成过程的影响

胡侨丹<sup>1</sup>, 罗 蓬<sup>2</sup>, 严有为<sup>\*1</sup>

(1. 华中科技大学 塑性成形模拟及模具技术国家重点实验室, 武汉430074;

2. 江南大学 机械工程学院, 无锡214122)

**摘 要:** 以 $3\text{TiO}_2 + 3\text{C} + (4+x)\text{Al}$  反应体系为对象, 直接燃烧合成致密的  $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$  复合材料。着重研究了电场对该体系燃烧合成过程的影响。结果表明: 外加电场的焦耳热效应可提高体系的绝热燃烧温度, 从而突破燃烧合成反应的热力学限制; 电场可改变体系的燃烧合成反应的模式; 随着电场强度的增加, 自蔓延燃烧温度和速度均提高, 而合成材料组织中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiC}$  晶粒尺寸逐渐减小; 当体系中过余  $\text{Al}$  量  $x$  为14 mol、外加电场强度  $E$  为25 V/cm 时, 可直接燃烧合成相对致密性为92.5% 的  $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$  复合材料, 且合成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiC}$  晶粒尺寸细小(0.2~1.0  $\mu\text{m}$ ), 在金属  $\text{Al}$  中分布均匀。

**关键词:** 电场;  $\text{TiO}_2$ -C-Al 体系; 燃烧合成; 复合材料; 致密性

**中图分类号:** TB331 **文献标识码:** A

## Effect of an external electric field on the combustion synthesis process of $\text{TiO}_2$ -C-Al system

HU Qiaodan<sup>1</sup>, LUO Peng<sup>2</sup>, YAN Youwei<sup>\*1</sup>

(1. State Key Laboratory of Plastic Forming Simulation and Die & Mould Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Mechanical Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Taking  $3\text{TiO}_2 + 3\text{C} + (4+x)\text{Al}$  as a reaction system, a dense  $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$  composite was directly prepared. The effect of electric-field on the combustion synthesis process of the system was systematically investigated. The results show that the imposition of an external electric field can improve the adiabatic temperature of the reactive system and induce its self-sustaining combustion synthesis process. The electric field also can change the combustion modes of the system. With an increase of the field strength, both the combustion temperature and the self-propagating wave velocity are increased obviously, while the grain size of the in-situ synthesized  $\text{TiC}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles is decreased significantly. Under the conditions of the  $\text{Al}$  residual  $x$  being 14 mol in the system and the electric field strength  $E$  being 25 V/cm, a dense  $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$  composite with a relative density of 92.5% can be successfully fabricated, in which  $\text{TiC}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles have a fine size of 0.2~1.0  $\mu\text{m}$ , and distribute uniformly in metal  $\text{Al}$ .

**Keywords:** electric-field;  $\text{TiO}_2$ -C-Al system; combustion synthesis; composite; density

燃烧合成(亦称自蔓延高温合成, 以下简称 SHS) 技术具有节能、快速、成本低等特点, 在制备金属陶瓷、金属间化合物等高熔点材料方面显示出独特的优势<sup>[1, 2]</sup>。然而, 利用 SHS 技术合成的材料一般呈多孔状(孔隙率高达50%), 不能作为结构材料直接使用, 这在一定程度上阻碍了 SHS 技术的发展和广泛应用<sup>[3-5]</sup>。因此, SHS-致密一体化一直

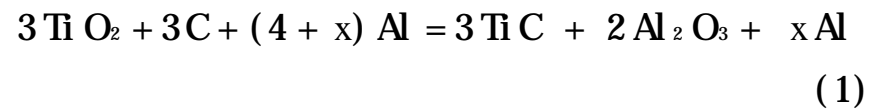
是人们追求的目标, 并成为 SHS 技术的一个重要发展方向<sup>[6]</sup>。目前, SHS-HP(热压)是实现 SHS-致密一体化较成熟的工艺之一<sup>[7, 8]</sup>。该工艺是在 SHS 过程刚刚完成且试样尚处于红热状态时, 立即对之施加较高的压力, 实现材料的致密化。显然, 该工艺对施压设备的要求较高, 特别是对施压响应速度和时间的控制极为严格。最近, 利用 SHS 过

程的高温使体系中过余金属熔化, 让液态金属对 SHS 过程中形成的孔隙进行充填和焊补, 也可改善合成材料的致密性<sup>[9]</sup>。这一方法既保留了 SHS 技术自身的特点, 又无需复杂的附属设备, 特别适合制备致密的金属-陶瓷复合材料。例如: 在  $3\text{TiO}_2 + 3\text{C} + (4 + x)\text{Al}$  反应体系中, 当  $x > 0 \text{ mol}$  时, SHS 过程中产生的高温可使体系中过余的 Al 熔化。这样, 熔化的液态 Al 可将合成的 TiC 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粘合起来。而且,  $x$  值越大(即体系中过余的 Al 量越多), 则合成的 TiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al 复合材料的致密性越高。遗憾的是, 体系中的  $x$  值不能太高。否则, 过高的 Al 量在 SHS 过程中熔化吸热, 使反应的绝热燃烧温度  $T_{\text{ad}}$  下降至低于发生 SHS 反应的临界绝热燃烧温度 ( $1800 \text{ K}$ )<sup>[10]</sup>, 导致体系的 SHS 反应难以发生或难以自动持续, 从而得不到完整的复合材料。可见, 上述矛盾的解决是制备致密 TiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al 复合材料的关键。

为此, 本文中以  $3\text{TiO}_2 + 3\text{C} + (4 + x)\text{Al}$  ( $x > 10 \text{ mol}$ ) 反应体系为对象, 一方面, 利用电场的诱发作用实现该体系的自蔓延燃烧; 另一方面, 借助 SHS 过程中产生液相 Al 的浸渗作用, 提高合成材料的致密性, 合成在常规 SHS 条件下难以合成的致密 TiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al 复合材料, 着重研究了电场对该体系燃烧合成过程的影响。

1 实验方法

试验材料为 TiO<sub>2</sub> 粉(300 目, 99.0%)、Al 粉(200 目, 99.0%) 和石墨粉(350 目, 99.7%)。按下列反应式合成 TiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al 复合材料:



当  $x$  分别为 4、8、10、14 mol 时, 按式(1)对原材料进行配比, 并在混料机中混合 24 h。将混合料干压成相对致密性为 50%、尺寸为 25 mm×20 mm×20 mm 的预制块, 并置于图 1 所示的石墨电极中, 通过调整电压来调整电场强度。试验在 0.1 MPa 氩气保护下的 SHS 反应釜中进行, 利用高温钨丝点燃预制块, 通过电场的激活作用维持 SHS 反应的自动持续进行。在 SHS 过程中, 利用 HWRX-3 型红外测温仪测量燃烧温度, 用秒表记录 SHS 反应时间。对合成的材料, 采用带能谱分析(EDS) 的 Srion 200 型场发射扫描电镜(SEM) 分析试样的微观组织, 用阿基米德(Archimedes) 方法测量试样的

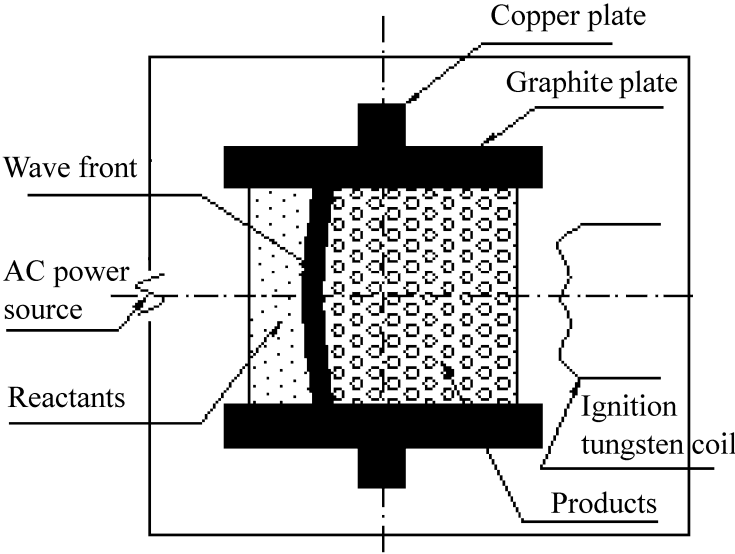


图 1 实验原理示意图

Fig.1 Schematic representation of electric field-activated combustion synthesis process

孔隙率及密度。

2 实验结果与分析

2.1 电场对体系绝热燃烧温度的影响

反应体系的理论绝热燃烧温度  $T_{\text{ad}}$  是 SHS 反应中一个重要的热力学参数, 可作为判断体系的 SHS 过程能否顺利完成的判据。研究表明<sup>[10]</sup>, 当反应体系的绝热燃烧温度  $T_{\text{ad}} < 1800 \text{ K}$  时, 其 SHS 反应难以自动维持下去(SHS 热力学限制)。在本实验条件下, 当反应物预制块两端施加电场时, 电场的焦耳热效应将使预制块的温度升高, 其大小可按式计算<sup>[11]</sup>:

$$T_e = \frac{V^2}{C_p R m} t + T_0 \tag{2}$$

式中:  $T_0$  和  $T_e$  分别为预制块的初始温度和电场作用后的温度;  $V$  和  $t$  分别为作用于预制块两端的电压和时间;  $C_p$ 、 $R$  和  $m$  分别为预制块的热容、电阻和质量。

预制块温度上升至  $T_e$  后, 高温钨丝点燃预制块并按式(1)发生化学反应。该反应放出的热量为

$$H_{T_e} = H_{T_0} + \int_{T_0}^{T_e} C_p dT \tag{3}$$

式中:  $H_{T_e}$  和  $H_{T_0}$  分别为体系在  $T_e$  和  $T_0$  温度时的反应热;  $C_p$  为生成物和反应物的热容差。

由于 SHS 反应速度很快, 热量向周围空间传播的时间很短(几秒钟)。因此, 式(1)释放的热量主要用于反应体系的升温。这样, 体系的绝热燃烧温度  $T_{\text{ad}}$  可用下式计算:

$$H_{T_e} = \int_{T_e}^{T_m} C_{ps} dT + x \int_{T_e}^{T_{\text{ad}}} C_{pl} dT \tag{4}$$

式中:  $C_{ps}$  和  $C_{pl}$  分别为固态合成产物和液态(Al) 的

热容;  $T_m$  和  $H_m$  分别为 Al 的熔点和熔化热。

利用文献[12]提供的热力学数据, 并联立式(2)~式(4), 得到如图2(a)所示的电场强度  $E$  与体系中过余 Al 量  $x$  及其绝热燃烧温度  $T_{ad}$  的关系曲线。可见, 随着体系中过余 Al 量  $x$  的增加, 由于 Al 粉熔化吸热, 体系的绝热燃烧温度  $T_{ad}$  明显下降。在无外加电场(即  $E = 0$ ) 的条件下, 当  $x > 10 \text{ mol}$  时, 体系的  $T_{ad}$  已降至发生 SHS 反应的临界绝热燃烧温度  $1800 \text{ K}$  以下, 体系的 SHS 反应难以自动持续进行。因此, 在无外加电场的条件下, 体系发生 SHS 反应的最大过余 Al 量  $x_{\max} = 10 \text{ mol}$ 。但是, 在外加电场作用下, 由于电场对试样的焦耳加热作用, 体系的反应温度提高, 反应热增大, 结果体系的绝热燃烧温度  $T_{ad}$  也随之提高, 从而导致体系发生 SHS 反应的最大过余 Al 量  $x_{\max}$  值亦增加。例如, 当  $E = 10 \text{ V/cm}$  时, 体系的最大过余 Al 量  $x_{\max}$  由  $10 \text{ mol}$  增至  $16 \text{ mol}$ , 从而突破了常规条件下体系只能在  $x < 10 \text{ mol}$  下发生 SHS 反应的热力学限制, 如图2所示。实验结果也表明, 在无电场的条件下, 只有当  $x < 10 \text{ mol}$  时, 体系能顺利完成 SHS 过程; 否则, 其 SHS 反应往往蔓延至试样的中部而停止。但在电场的作用下, 即使  $x > 14 \text{ mol}$  时, 体系的 SHS 过程也能顺利完成。由此进一步证实, 电场可诱发受 SHS 热力学限制的反应体系的自蔓延燃烧, 合成在普通 SHS 条件下难以合成的材料。

## 2.2 电场对体系的燃烧模式及自蔓延燃烧温度和速度的影响

对于  $x = 14 \text{ mol}$  的  $3\text{TiO}_2 + 3\text{C} + (4+x)\text{Al}$  体系, 系统研究了电场强度对体系的燃烧模式及自蔓延燃烧温度与燃烧波蔓延速度的影响, 其结果如图2(b)所示。可见, 外加电场强度  $E$  对体系的燃烧模式有着直接的影响。当外加电场强度  $E < 12 \text{ V/cm}$  时, 电场对预制块的焦耳加热效果, 尚不能使该体系的绝热燃烧温度上升至发生 SHS 反应的临界温度  $1800 \text{ K}$  以上, 因而难以诱发体系的 SHS 反应; 当电场强度  $E > 12 \text{ V/cm}$  时, 电场的焦耳加热作用突破了 SHS 反应的热力学限制, 使体系的燃烧合成反应以燃烧波自动蔓延的模式(即 SHS 模式)持续进行。而且, 随着电场强度的增大, 提供给预制块的焦耳热越多, 预制块发生 SHS 反应的实际燃烧温度越高, 燃烧波蔓延速度越快; 但是, 如果进一步增大电场强度, 如  $E > 31 \text{ V/cm}$  时, 电场的焦

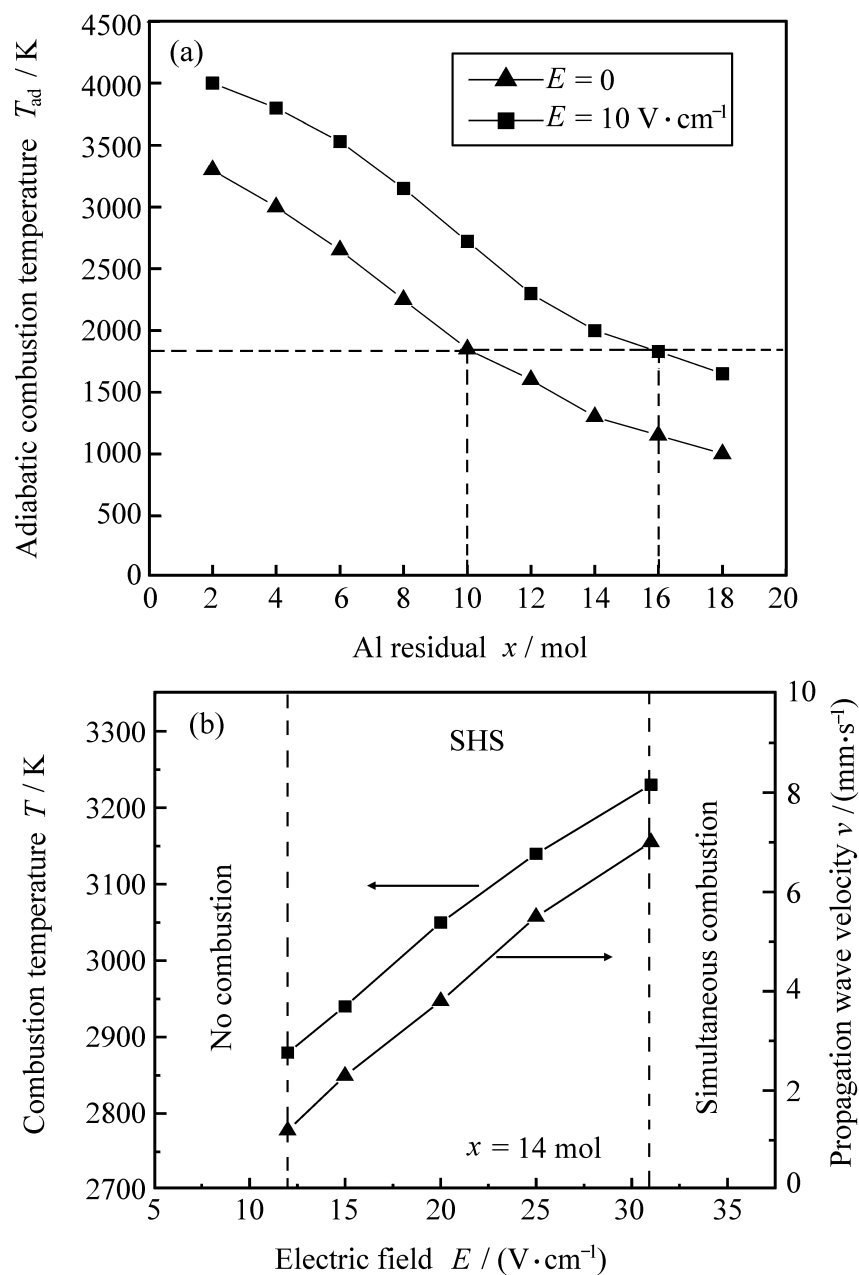


图2 电场对  $3\text{TiO}_2 + 3\text{C} + (4+x)\text{Al}$  系绝热温度  $T_{ad}$  (a) 和燃烧模式及燃烧温度  $T$  和速度  $v$  (b) 的影响

Fig. 2 Effect of electric field on adiabatic combustion temperature (a) and combustion mode, combustion temperature and propagation wave velocity (b) in  $3\text{TiO}_2 + 3\text{C} + (4+x)\text{Al}$  system

耳加热作用使预制块的温度快速上升至其着火温度以上, 结果, 预制块以热爆合成的模式发生瞬间的整体燃烧, 如图2(b)所示。因此, 通过调整外加的电场强度, 不仅可改变体系的燃烧合成模式, 而且还可改变体系自蔓延燃烧的温度和速度等, 从而可达到适当控制燃烧合成过程的目的。

## 2.3 电场对 $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 复合材料结构的影响

针对  $x = 14 \text{ mol}$  的  $3\text{TiO}_2 + 3\text{C} + (4+x)\text{Al}$  反应体系, 研究了外加电场强度的大小对燃烧合成的  $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$  复合材料结构的影响, 其结果如图3所示。可见, 合成材料的显微组织中, 存在一种形态不规则的大颗粒(图3(a)中1点)和另一种块状的小颗粒(图3(a)中2点)。能谱分析(EDS)结果(图4)表明, 组织中的大颗粒由 Al 和 O 两种元素组成, 说明该相即为合成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相, 而组织中的

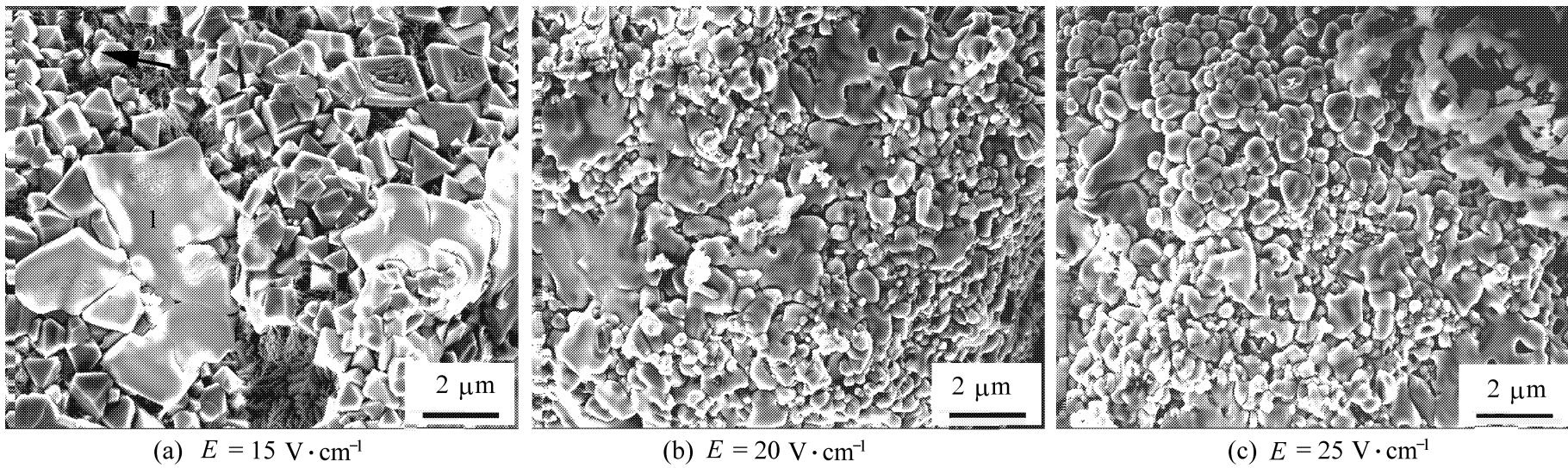


图3 电场强度 E 对 SHS TiC- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al 复合材料结构的影响

Fig.3 Effect of electric field strength on the microstructures of the TiC- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al composite by SHS

小颗粒由 Ti 和 C 两种元素组成, 说明该相即为合成的 TiC 相。随着电场强度的增大, 燃烧温度提高, 置换出来的 Ti 原子与反应物中的 C 原子在形成的 Al 液中的扩散性加强, 合成的 TiC 晶核亦愈多; 加之燃烧波蔓延速度加快, 从而使形成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiC 晶核不至于长大到较大的尺寸。因此, 合成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒尺寸明显减小, 而 TiC 晶粒愈趋于团球状, 如图4 所示。

另外, 由于燃烧温度大大高于 Al 的熔点, 因此, 在 SHS 过程中, 体系中多余的 Al 粉将熔化成液态, 并在随后冷却过程中将合成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiC 晶粒粘合起来, 形成致密的 TiC- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al 复合材料。图5(a) 是 3TiO<sub>2</sub> + 3C + (4 + x) Al 体系 (x = 4 mol) 在无电场作用下燃烧合成的复合材料宏观照片, 而图5(b) 和图5(c) 分别为 3TiO<sub>2</sub> + 3C + (4 + x) Al 体系 (x = 14 mol) 在 E = 25 V/cm 的电场作用下, 燃烧合成的复合材料的宏观和微观结构照片。可见, 当体系中的过余 Al 量较低时 (如 x = 4 mol), SHS 过程中形成的液态 Al 较少, 尚不足以充填 SHS 过程中形成的孔隙。结果, 合成的材料仍含有大量的孔隙 (图 5(a)), 其相对致密性只有 54%。当体系中的过余 Al 量增至 x = 14 mol 时, 外加电场不仅诱发了该体系的 SHS 过程, 而且合成的材料具有明显的金属光泽, 也不存在明显的孔隙 (图 5(b)), 其相对致密性高达 92.5%。在复合材料的显微组织中, 合成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiC 陶瓷颗粒尺寸细小 (0.2 ~ 1.0 μm), 在金属 Al 中分布均匀, 且结构致密 (图 5(c))。因此, 利用电场的诱发作用以及 SHS 过程中形成的液态 Al 的渗透作用, 可在无机机械压力的条件下直接原位合成较致密的金属陶瓷复

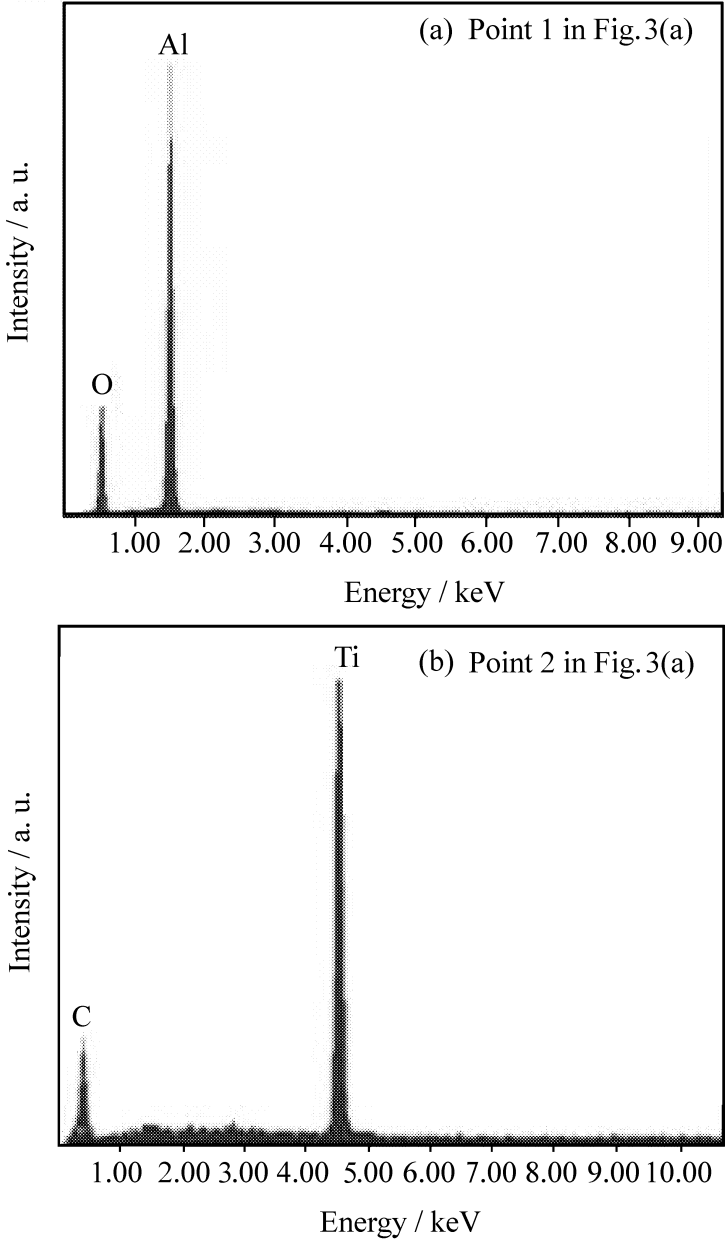


图4 SHS TiC- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al 复合材料组织的能谱 (EDS) 分析结果

Fig.4 EDS patterns of the TiC- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Al composite by SHS

合材料, 从而扩大了 SHS 技术的适用范围。

3 结 论

(1) 对于 3TiO<sub>2</sub> + 3C + (4 + x) Al 反应体系, 电场提供的焦耳效应可使体系的绝热温度提高, 从而突破了该体系只能在 x < 10 mol 下发生 SHS 反应的热力学限制。

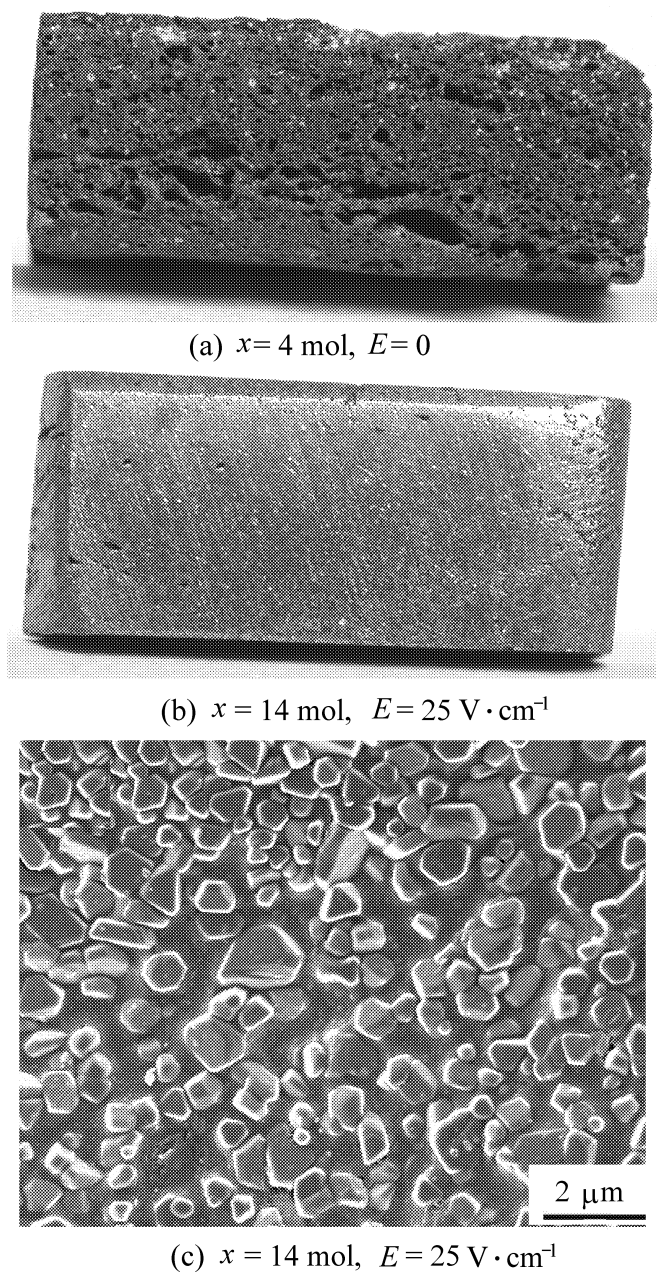


图5 不同条件下燃烧合成  $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$  复合材料的宏观及微观组织照片

Fig.5 Macrostructure photographs ((a), (b)) and microstructure photograph (c) of the synthesized  $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$  composites under different conditions

(2) 对于  $x = 14 \text{ mol}$  的反应体系, 当电场强度  $E < 12 \text{ V/cm}$  时, 尚不能诱发体系的SHS反应; 当  $12 \text{ V/cm} < E < 31 \text{ V/cm}$  时, 体系的燃烧模式按燃烧波自动蔓延的形式自发进行; 当  $E < 31 \text{ V/cm}$  时, 体系以热爆合成的模式发生瞬间的整体燃烧。

(3) 在  $x = 14 \text{ mol}$ 、 $12 \text{ V/cm} < E < 31 \text{ V/cm}$  条件下, 随着电场强度  $E$  的增大, 自蔓延温度和燃烧波蔓延速度均有所提高, 而材料组织中合成的  $\text{TiC}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒的尺寸逐渐减小。

(4) 当  $x = 14 \text{ mol}$ 、 $E = 25 \text{ V/cm}$  时, 可在无外加机械辅助压力的条件下直接合成相对致密性为  $92.5\%$  的  $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$  复合材料, 这在一定程度上扩大了SHS技术的适用范围。

## 参考文献:

- [1] Yi H C, Moore J J. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of powder compacted materials [J]. *J Mater Sci*, 1990, 25(2B): 1159-1168.
- [2] Murir Z A. Synthesis of materials by combustion processes [C]// TMS Fall Meeting- Proceedings, Novel Techniques in Synthesis and Processing of Advanced Materials. Warrendale, PA, USA: Minerals, Metals & Materials Soc(TMS), 1994: 53.
- [3] Olevsky E, Strutt E R, Meyers M A. Combustion synthesis and quasi-isostatic densification of powder cermets [J]. *J Mater Processing Technology*, 2002, 121(1): 157-166.
- [4] Choi Y, Lee J K, Mullins M E. Densification process of  $\text{TiC}-\text{Ni}_x$  composites for med by self-propagating high-temperature synthesis reaction [J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32(7): 1717-1724.
- [5] 张卫方, 韩杰才, 陈贵清, 等. 致密  $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}$  金属陶瓷的自蔓延高温合成 [J]. *复合材料学报*, 2000, 17(2): 50-54. Zhang Weifang, Han Jiecai, Chen Guiqing, et al. Dense  $\text{TiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}$  cermets fabricated by SHS [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2000, 17(2): 50-54.
- [6] Merzhanov A G. Ten research directions in the future of SHS [J]. *Inter SHS*, 1995, 4(9): 323-326.
- [7] Fu Z Y, Liu J P, Zhang J Y, et al. Fabrication of  $(\text{TiB}_2-\text{Fe})/\text{Fe}$  functional gradient material by SHS-QP [J]. *Key Engineering Materials*, 1993, 249: 105-108.
- [8] 傅正义, 王浩, 王为民, 等. 采用SHS/QP技术制备  $\text{TiC}-x\text{Ni}$  金属陶瓷: 加压工艺与材料性能 [J]. *复合材料学报*. 1997, 14(3): 61-64. Fu Zhengyi, Wang Hao, Wang Weining, et al.  $\text{TiC}-x\text{Ni}$  cermets made by SHS/QP method: Pressing process and material properties [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1997, 14(3): 61-64.
- [9] Lee J H, Ko S K, Won C W. Combustion characteristics of  $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C}$  system [J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36(9): 1157-1167.
- [10] murir Z A. Reaction synthesis process: Mechanism and characteristics [J]. *Metal Trans A*, 1992, 2(3): 7-11.
- [11] Cheng A, Munir Z A. The effect of an electric field on self-sustaining combustion synthesis: Modeling studies [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995, 26(3): 581-586.
- [12] 梁英教, 车荫昌. 无机热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. Liang Yingjiao, Che Yinchang. Inorganic thermodynamics data manual [M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993.