

文章编号: 1004-0609(2004)12-2096-06

TiC-Al 金属陶瓷自蔓延高温合成中的显微组织转变^①

肖国庆^{1, 2}, 范群成¹, 顾美转¹, 金志浩¹

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049; 2. 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 用燃烧波淬熄法研究了 TiC-Al 金属陶瓷自蔓延高温合成中显微组织的转变, 淬熄试样中保留了未反应区、反应区及反应完成区。用扫描电子显微镜观察了燃烧反应中的显微组织转变过程, 用能谱仪分析了各微区的成分变化, 测量了燃烧温度和燃烧波蔓延速度, 并用 XRD 分析了反应产物相的组成。结果表明, TiC-Al 系燃烧反应起始于铝粉熔化后与固态钛粉反应生成 Al₃Ti, 并随着反应温度的升高, TiC 颗粒从溶有钛和碳的铝熔体中析出; 当 Al₃Ti 熔化后, 从熔体中也析出 TiC 颗粒, 最终产物组织中除大量的 TiC 颗粒分布于铝基体中外, 还发现有少量的 Al₃Ti 存在, 可能与使用的钛粉和铝粉的原料颗粒较粗有关。

关键词: TiC-Al; 金属陶瓷; 自蔓延高温合成; 组织转变

中图分类号: TB 39

文献标识码: A

Microstructural evolution during self-propagating high temperature synthesis of TiC-Al cermet

XIAO Guo-qing^{1, 2}, FAN Qun-cheng¹, GU Mei-zhuan¹, JIN Zhi-hao¹

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Materials Science and Engineering,

Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Through the combustion front quenching method, the microstructural evolution during self-propagating high temperature synthesis of TiC-Al cermet was studied, and the unreacted zone, reacting zone and reacted zone were remained in the quenched sample. The process of microstructure conversion in the quenched sample was observed with scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer. The phase constituents of product were analyzed by XRD, and the combustion temperature and the propagating rate of combustion wave were measured. The results show that the combustion reaction among Ti, C and Al starts with the melting of Al and formation of Al₃Ti, Ti and C gradually dissolve into the Al liquid solution, and TiC particles precipitate from the Ti-Al-C melt with the temperature rising, and TiC particles also precipitate from the melt after Al₃Ti melting. In the final product, a large amount of TiC particles distribute on the Al matrix and a small amount of Al₃Ti exist. This incompleteness of the combustion reaction attributes to the coarser Ti and Al powders.

Key words: TiC-Al; metal cermet; self-propagating high temperature synthesis; microstructural evolution

TiC-Al 金属陶瓷是一种具有优良性能的先进工程材料^[1], 与传统的铝合金相比, TiC-Al 金属陶瓷具有良好的耐腐蚀、耐磨损性和高强度, 在航

空、汽车工业和其他结构材料领域获得广泛的应用^[2]。

传统金属陶瓷的制备工艺主要有熔铸、真空液

① 收稿日期: 2003-12-19; 修订日期: 2004-07-08

作者简介: 肖国庆(1967-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 范群成, 教授, 博士; 电话: 029-82668614; E-mail: qcfan@mail.xjtu.edu.cn

态金属浸渗和粉末冶金等。这些工艺过程所需设备复杂, 生产周期长, 能耗大。自蔓延高温合成法 (SHS) 可以克服上述传统方法的缺点, 在原位合成出微米级甚至纳米级陶瓷增强相^[3]。人们对含 TiC 的金属陶瓷的 SHS 做了较多的研究工作, 如添加剂对 SHS 合成 TiC 铁基材料的影响^[4], 工艺参数对 SHS 合成 TiC-Fe 梯度材料的影响^[5]。Fan 等^[6]对 TiC-Fe 金属陶瓷的 SHS 机理进行了研究, 提出了扩散-溶解-析出模型, 同时对该体系 SHS 过程中显微结构的演变^[7]和铁的作用^[8]及层状气孔形成的原因^[9]进行了研究。

有关 TiC-Al 系统的 SHS 的文献较多, Choi 等^[10]认为 TiC-Al 系燃烧合成反应起始于铝和钛反应形成钛铝化合物 Al_3Ti 、 AlTi_2 和 AlTi , 然后钛与碳反应形成 TiC。Lee 等^[11]研究了 TiC-Al 混合粉燃烧反应机理, 认为铝先熔化并扩散到钛颗粒处形成 TiAl_x , 温度的升高使钛扩散通过 TiAl_x 层后到达固-液界面与碳反应生成 TiC。Choi 等^[12]在自蔓延高温合成 TiC 纤维增强铝复合材料时发现钛和铝的金属间化合物存在。Zhang 等^[13, 14]用直接反应法合成 TiC-Al 金属陶瓷, 结果表明形成 TiC 的过程可分为 3 个阶段: 铝的熔化; 铝液中 Al_3Ti 的生成和再溶解; 合成出 TiC 粒子。但文献^[10-14]的实验结果对 TiC-Al 系统的 SHS 反应的过程和机制, 以及在反应过程中形成何种钛铝化合物的观点不相同, TiC-Al 系的 SHS 反应机制有待于进一步研究。

本文作者采用燃烧波前沿淬熄法, 运用扫描电镜 (SEM) 观察、能谱 (EDS) 分析以及 X 射线衍射 (XRD) 等手段, 研究了 TiC-Al 系的 SHS 反应的显微组织变化过程及反应机制。

1 实验

实验用的钛粉和铝粉的粒径均为 135~154 μm , 碳黑粒径为 0.033~0.079 μm 。将钛粉、铝粉和碳粉按质量比为 51.5:12.9:35.6 (钛和碳的摩尔比为 1:1), 充分混合均匀。

1.1 燃烧温度和速度的测量

在直径为 18 mm 的钢模中, 将混合粉压制成相对密度约为 70%、长为 20 mm 的压坯。在压坯底部钻一直径为 2 mm、深为 10 mm 的孔, 将一副 W-3% Re—W-25% Re 热电偶 (直径为 0.1 mm) 插

入孔内, 另一端与 X-Y 记录仪连接。在充有 0.1 MPa 氩气反应器中, 用距压坯上端约 2 mm 的通电石墨片点火后, 立即断电。X-Y 记录仪可记录 SHS 反应的电动势-时间曲线, 再换算成温度-时间曲线, 确定最高燃烧温度。

用该装置, 另压制一块长为 40 mm 的压坯, 在压坯侧面装置相距 20 mm 的 2 副 W-3% Re—W-25% Re 热电偶, 测量出燃烧波的蔓延速度。

将燃烧合成产物研磨为小于 45 μm 的粉末, 进行 XRD 分析 (Cu $\text{K}\alpha$)。

1.2 燃烧波淬熄实验

在直径为 18 mm 的钢模中将混合粉压制成 20 mm 高的圆柱形试样, 密度约为 70%, 将压坯的一部分顶出模具, 其余 10 mm 留在模具内, 在反应容器中将其点燃, 由于钢模具的冷却作用, 燃烧波在到达下底面前就自行熄灭了。淬熄试样保留了原始粉区、反应区和产物区。将淬熄试样沿轴线切开, 制成金相试样, 用 SEM 和 EDX 分析组织转变。从反应区的前沿至产物区, 选取 4 个观察点, 其位置如图 1 所示。1、2、3 和 4 分别代表第 1~4 观察点。同时根据观察点的位置和燃烧温度-时间曲线确定每个观察点的温度。

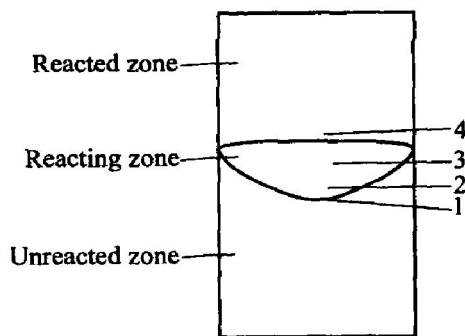


图 1 显微组织观察点选取示意图

Fig. 1 Schematic of point for microstructure

2 实验结果

燃烧温度为 1744 $^{\circ}\text{C}$, 高于钛的熔点 1670 $^{\circ}\text{C}$, 低于 TiC 的熔点 2927 $^{\circ}\text{C}$, 燃烧波的蔓延速度为 4 mm/s。

图 2 所示为燃烧合成产物的 XRD 谱线, 从图中可看出燃烧合成产物由 TiC, Al_3Ti 和铝组成。

图 3 所示为淬熄试样上未反应区 (即第 1 点) 的扫描电镜照片, 此处的温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 。能谱结果表明, 灰色颗粒“A”为铝粉, 亮白色的“B”为钛粉, 碳

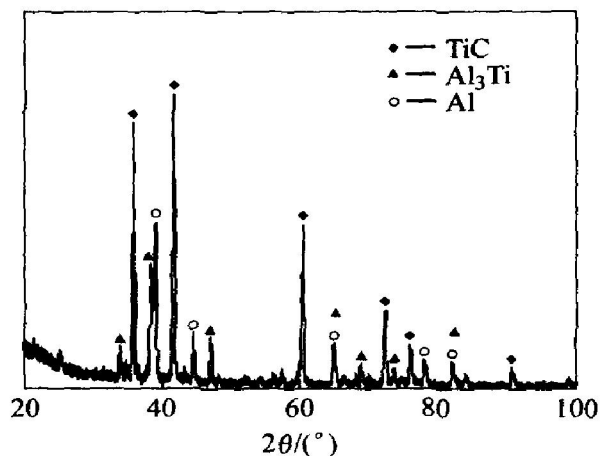


图 2 燃烧合成产物的 X 射线衍射谱线

Fig. 2 XRD pattern of combustion-synthesized product

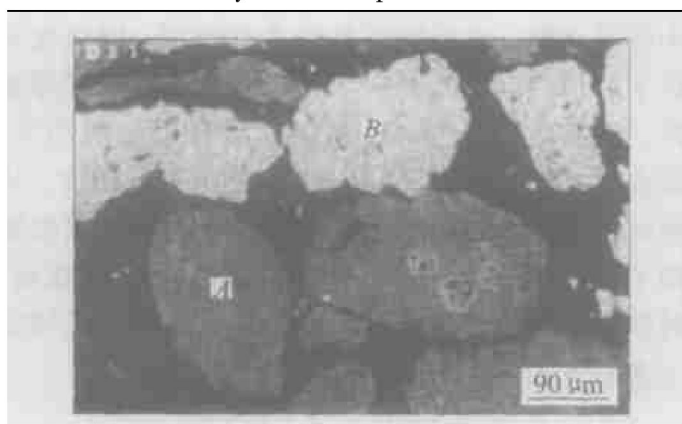


图 3 反应原始粉的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photograph of initial reactants

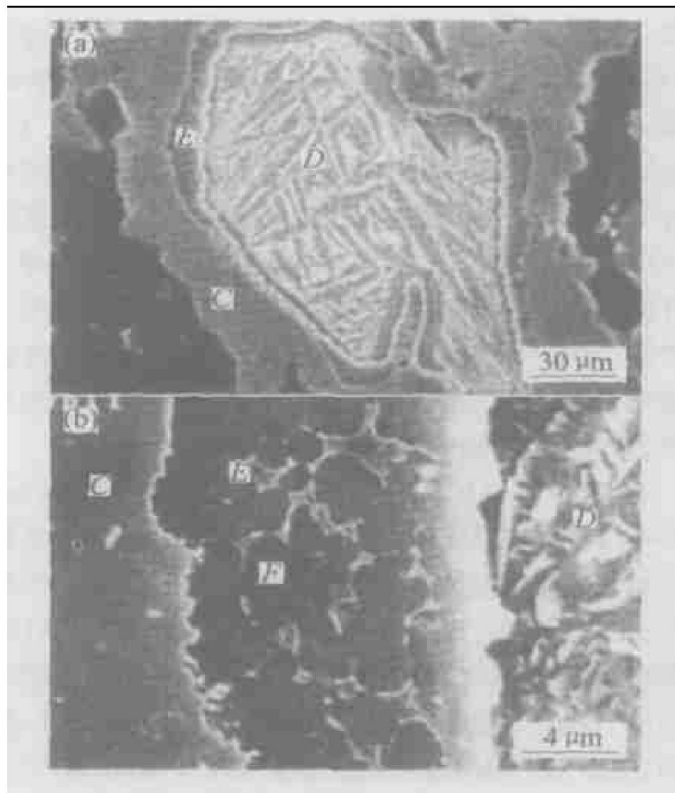
粉由于太细无法观察到。

2.1 铝粉的熔化及 Al_3Ti 的形成

在淬熄试样的反应区最先出现变化的是铝粉的熔化及钛粉外反应环的形成(即第 2 点),如图 4 所示,此处的温度为 1 000 °C。图 4(a)所示为熔化的铝液“C”包裹的钛粉粒“D”,形成反应环“E”。图 4(b)所示为图 4(a)的放大图,反应环“E”内黑色颗粒“F”的碳、铝和钛原子比为 21.90: 56.61: 18.50,黑色颗粒“F”为 Al_3Ti 颗粒,从而表明反应环是由 Al_3Ti 组成,反应环外铝液“C”中的碳、铝和钛原子比为 27.94: 38.29: 33.77,表明在 Al_3Ti 反应环外形成 Ti-Al-C 溶液。

2.2 TiC 的析出及 Al_3Ti 的熔化

反应形成 Al_3Ti 的反应环进一步变宽,在 Al_3Ti 反应环外形成 Ti-Al-C 溶液中,有 TiC 颗粒的析出,随着反应温度的升高, Al_3Ti 的熔化, TiC 颗粒从

图 4 铝粉熔化及 Al_3Ti 形成的 SEM 照片Fig. 4 SEM photographs of Al particles melting and Al_3Ti forming

中也随之析出(即第 3 点),如图 5 所示,此处的温度为 1 400 °C。图 5(a)所示为 Al_3Ti 的反应环进一步变宽,残留钛粉缩小。环内区域的碳、铝和钛的原子比为 22.63: 58.83: 18.54,为 Al_3Ti 。图 5(b)所示为环内区域的放大图,从图中可发现 Al_3Ti 趋于分解流动。图 5(c)所示为反应环外的区域放大图,从图中可以看出,有许多约 0.2~ 0.3 μm 的小颗粒析出,小颗粒的碳、铝和钛原子比为 26.79: 47.85: 25.36。根据文献[15],可以判断该小颗粒为 TiC 颗粒,表明此时钛、碳已溶入铝液中,形成 Ti-Al-C 熔体。当钛和碳的含量达到饱和时, TiC 从溶有钛和碳的铝熔体中析出。

随着反应的进一步进行,残留的钛粉反应殆尽,钛粉的区域逐渐缩小(第 3 点附近),如图 6 所示。

2.3 燃烧合成产物

图 7 所示为燃烧合成产物(即第 4 点)的显微组织,温度为 1 700 °C。图 7(a)所示为燃烧合成产物的低倍组织,由 TiC-Al 复合材料和气孔组成。图 7(b)所示为 TiC-Al 复合材料的显微组织,由 1~ 2 μm 的 TiC 颗粒和铝基体组成。另外,产物中还有一些反应不完全的区域“G”,为未转化完全的

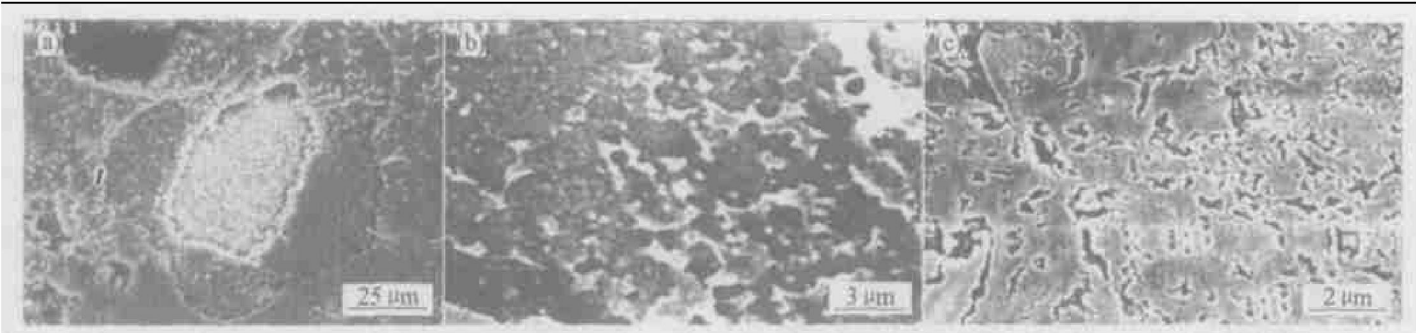


图 5 Al_3Ti 的熔化及 TiC 的形成的 SEM 照片
Fig. 5 SEM photograph for precipitation of TiC particles and melting of Al_3Ti

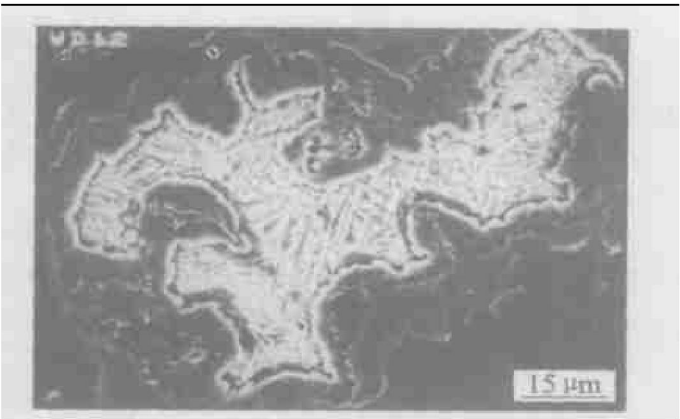


图 6 钛粉逐渐缩小区域的 SEM 照片
Fig. 6 SEM photograph of Ti particle shrinking gradually

Al_3Ti 。在平衡状态下, $\text{Ti}-\text{C}-\text{Al}$ 系燃烧合成产物应由 TiC 粒子和铝基体组成^[10], Al_3Ti 的存在表明合成反应是不完全的。

3 分析与讨论

3.1 合成 $\text{TiC}-\text{Al}$ 金属陶瓷的反应机理

从淬熄试样的扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDX) 结果可知, $\text{Ti}-\text{C}-\text{Al}$ 系自蔓延高温合成反应起始于铝粉的熔化及钛与铝反应生成的 Al_3Ti 。反应机制可用反应—溶解—析出机制来描述, 即铝粉粒首先熔化, 并与钛粉反应生成 Al_3Ti , 与此同时, 钛和碳都已溶入铝液中, 形成 $\text{Ti}-\text{Al}-\text{C}$ 熔体, 当钛和碳的含量达到饱和时, TiC 从溶有钛和碳的铝熔体中析出。随着反应温度的升高, 当 Al_3Ti 熔化后, TiC 从溶有钛和碳的铝熔体中析出, 最终形成具有颗粒状 TiC 分布于铝基体显微组织特征的产物。

铝粉熔化后首先与钛反应形成 Al_3Ti , 从 $\text{Ti}-\text{Al}$ 二元系相图^[16] (图 8) 可以看出, 在靠近铝的一侧有 Al_3Ti 金属间化合物存在, 燃烧反应开始后, 铝首先熔化, 包裹在钛粉的周围, 发生铝向钛的扩散

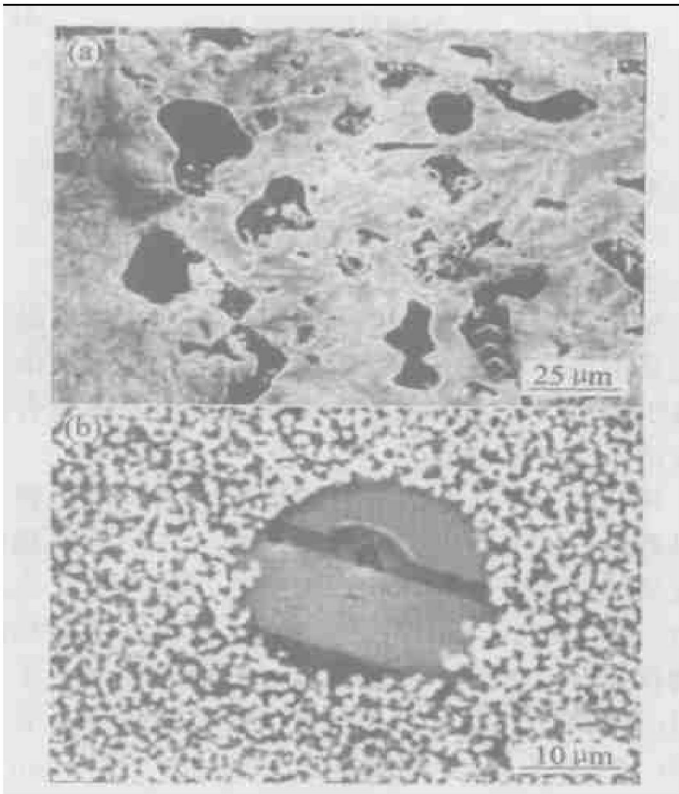


图 7 燃烧合成产物的 SEM 像
Fig. 7 SEM photographs of combustion-synthesized product

和钛向液态铝的扩散。由于钛颗粒中的钛原子向溶液中的溶解比溶液中的铝原子向钛颗粒中的固态扩散更容易, 因而在钛颗粒表面形成铝的堆积层, 即 Al_3Ti 化合物层。 Al_3Ti 反应环中铝含量高于环外 $\text{Ti}-\text{Al}-\text{C}$ 溶液的铝含量, 使得 $\text{Ti}-\text{Al}-\text{C}$ 溶液中的钛和碳含量比钛颗粒外 Al_3Ti 化合物层中的钛和碳含量高, TiC 颗粒首先从饱和的 $\text{Ti}-\text{Al}-\text{C}$ 溶液中析出。 TiC 颗粒从 $\text{Ti}-\text{Al}-\text{C}$ 溶液中析出后, 熔体中钛和碳含量的降低也促使更多的钛和碳溶于铝熔体中, 析出更多的 TiC 。当温度逐渐达到并超过 Al_3Ti 的分解温度 (1 350 ℃) 时, Al_3Ti 开始分解为铝和钛, 溶于铝液中的钛和碳发生反应生成 TiC 并析出, 故 Al_3Ti 量逐渐减少, TiC 量逐渐增多, 最终平衡物

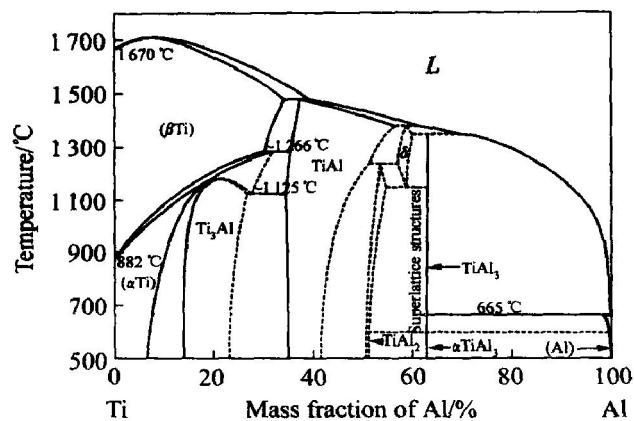


图 8 Ti-Al 二元系相图

Fig. 8 Phase diagram of Ti-Al system

相应为 TiC 和铝。

3.2 燃烧合成反应的不完全性

显微组织观察及 XRD 检测结果都表明, 燃烧反应是不完全的。产物中少量 Al_3Ti 的存在是由于实验中使用了较粗的钛粉和铝粉, 造成了燃烧合成反应的不完全性所致。

从 Ti-C-Al 体系的自蔓延高温合成反应过程中可以看出, 铝参加了该体系的反应, 在反应过程中形成的 Al_3Ti 是中间产物。文献[10]认为在反应过程中, 除生成 Al_3Ti 外, 还有 AlTi_2 和 AlTi , 反应产物仅有 TiC 和铝, 造成这一差别的原因是由于文献[10]中所用的原料较细, 钛、铝和碳的粒径分别为 30、20 和 5 μm , 加热速度较慢(为 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 反应进行较为完全, 而本文实验所用原料较粗, 钛、铝和碳的粒径分别为 135~154 μm , 135~154 μm 和 0.033~0.079 μm , 升温速度较快(为 862 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$), 故产物中有少量 Al_3Ti 。

4 结论

1) Ti-C-Al 系自蔓延高温合成反应起始于铝粉的熔化及钛与铝反应生成 Al_3Ti , 反应机制可用反应—溶解—析出机制来描述, 即铝粉粒首先熔化, 并与钛粉反应生成 Al_3Ti , 钛与碳都已溶入铝液中, 形成 Ti-Al-C 熔体。当钛和碳的含量达到饱和时, TiC 从溶有钛和碳的铝熔体中析出。随着反应温度的升高, 当 Al_3Ti 熔化后, 也有 TiC 从溶有钛和碳的铝熔体中析出。

2) 产物中残留少量 Al_3Ti 相, 这种反应的不完全性主要是由于使用了较粗的铝粉和钛粉所致。

REFERENCES

- [1] Smagorinski M E, et al. The properties and microstructure of Al-based composites reinforced with ceramic particles[J]. Mater Sci Eng A, 1998, 244(1): 86-90.
- [2] Tjong S C, Ma Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites[J]. Mater Sci Eng, 2000, 29(1): 49-113.
- [3] Gotman I, Koczek M J. Fabrication of matrix in-situ composites via self-propagating synthesis[J]. Mater Sci Eng A, 1994, 187(3): 189-199.
- [4] 邹正光, 傅正义, 袁润章. 自蔓延高温合成 TiC 复合添加剂增强铁基粉末冶金材料[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 408-411.
ZOU Zheng-guang, FU Zheng-yi, YUAN Run-zhang. Iron-based powder metallurgical material reinforced by SHS TiC composite powders[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 408-411.
- [5] 严有为, 刘生发, 范晓明, 等. 工艺参数对 SHS 铸造钢基表面 TiC-Fe 梯度复合涂层结构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 157-161.
YAN You-wei, LIU Sheng-fa, FAN Xiao-ming, et al. Effects of technological parameters on microstructure of TiC-Fe cermet graded composite coating on cast steel substrate by SHS-casting route[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 157-161.
- [6] Fan Q C, Chai H F, Jin Z H. Mechanism of combustion synthesis of TiC-Fe cermet[J]. J Mater Sci, 1999, 34(1): 115-122.
- [7] Fan Q C, Chai H F, Jin Z H. Microstructural evolution of the titanium particles in the in-situ composition of TiC-Fe by the combustion synthesis[J]. J Mater Process Tech, 1999, 96(1): 102-107.
- [8] Fan Q C, Chai H F, Jin Z H. Role of iron addition in combustion synthesis of TiC-Fe cermet[J]. J Mater Sci, 1997, 32(16): 4319-4323.
- [9] Fan Q C, Chai H F, Jin Z H. Formation of layer-shaped pores in TiC-Fe cermet by combustion synthesis[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 11(5): 760-763.
- [10] Choi Y, Rhee S W. Effect of aluminium addition on the combustion reaction of titanium and carbon to form TiC[J]. J Mater Sci, 1993, 28(24): 6669-6675.
- [11] Lee W C, Chung S L. Ignition phenomena and reaction mechanisms of the self-propagating high-temperature synthesis reaction in the titanium-carbon aluminum system[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(1): 53-61.
- [12] Choi Y, Mullins M E, Wijayatilake K, et al. Fabrica-

- tion of metal matrix composites of TiC-Al through self-propagating synthesis reaction[J]. Metall Trans, 1992, 23A(9): 2387 - 2392.
- [13] Zhang E L, Zeng S Y, Yang B, et al. A study on the kinetic process of reaction synthesis of TiC: party 1. experimental research and theoretical model[J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30A(7): 1147 - 1151.
- [14] Zhang E L, Zeng S Y, Yang B, et al. Formation mechanism of TiC in Al/TiC composites prepared by direct reaction synthesis[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(1): 92 - 96.
- [15] Fan Q C, Chai H F, Jin Z H. Microstructural evolution during combustion synthesis of TiC-Fe cermet [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(2): 286 - 291.
- [16] Baker H. ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams(Vol. 3) [M]. Ohio: Materials Park, ASM International, 1992.
- (编辑 李艳红)