

文章编号: 1004 - 0609(2004)04 - 0614 - 06

碳颗粒尺寸对自发渗透原位制备 TiC_p/Mg 微观组织的影响^①

董 群, 陈礼清, 赵明久, 毕 敬
(中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 利用原位反应自发渗透技术制备了组织均匀且致密度高的 TiC_p/Mg 复合材料, 研究了原位反应温度以及碳颗粒尺寸对制备的 TiC_p/Mg 复合材料微观组织的影响。结果表明: 当使用大尺寸碳粒子 ($\leq 100 \mu\text{m}$) 时, 随着反应温度的提高, 原位生成物 TiC_p 的含量增加, 但有残留反应物 Ti 和 C 的存在; 碳粒子尺寸减小 ($\leq 30 \mu\text{m}$) 时, 原位反应较完全, 不再有残留物存在; 原位反应产物组织中, 增强相 TiC_p 主要呈互穿网络状、颗粒状以及片状等形态; 增强相的尺寸随碳粒子尺寸的减小而减小, 在碳颗粒尺寸为 $1.5 \mu\text{m}$ 时 TiC 更易呈现等轴颗粒状, 尺寸约为 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 。

关键词: 原位反应自发浸渗; 镁基复合材料; 碳化钛; 碳颗粒尺寸; 显微组织
中图分类号: TB 331 文献标识码: A

Effect of carbon particle sizes on microstructures of TiC_p reinforced magnesium matrix composites by in situ reactive infiltration process

DONG Qun, CHEN Li-qing, ZHAO Ming-jiu, BI Jing

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The highly dense TiC_p/Mg composites were fabricated by in situ reaction of ($\text{Ti}_p + \text{C}_p$) preform and spontaneous infiltration of molten Mg into TiC_p (in situ reactive infiltration process). The effects of processing temperature and carbon particle size on the microstructures of as-fabricated magnesium matrix composites were investigated. The results show that the amount of product TiC_p phase increases with increasing processing temperature by using carbon particle with size of less than $100 \mu\text{m}$. However, there are unreacted Ti and C phases existing within microstructures in this case. When carbon particle size is reduced to some critical size of about $30 \mu\text{m}$, the reaction between Ti and C almost completes and no retained Ti and C present. For the microstructures of TiC_p/Mg composites, the reinforcement TiC phase has several morphologies, ie interpenetrating network, spheroid shape and flake shape, etc. The particle size of the reinforcement TiC decreases with reducing carbon particle size, and there are more $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ TiC_p with spheroid-like morphology formed when carbon particle size is reduced to $1.5 \mu\text{m}$.

Key words: in situ reactive infiltration; magnesium matrix composites; TiC; carbon particle size; microstructure

陶瓷/金属复合材料具有优异的力学及物理性能, 易于加工和设计, 已成为国内外材料研究领域的重点。传统铝基复合材料虽然在航空航天、机械

和电子工业领域中获得了初步应用, 但镁基复合材料具有更高的比强度、比刚度、优异的耐磨性、耐高温及减震性能, 此外还具有良好的电磁屏蔽性能

① 基金项目: 中国科学院金属研究所新入所骨干人员科研启动基金资助项目; 辽宁省自然科学基金资助项目(20032012)

收稿日期: 2003 - 07 - 30; 修订日期: 2003 - 10 - 16

作者简介: 董 群(1979 -), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 陈礼清, 博士, 副研究员; 电话: 024 - 23971752; E-mail: lqchen@imr.ac.cn

和储能特性, 是一类优秀的结构功能材料。随着人们对更轻量化镁基复合材料的日益关注, 其必将成为继铝基复合材料之后的又一更具竞争力的轻金属基复合材料, 具有巨大的应用前景^[1, 2]。

镁基复合材料常用的制备方法主要包括: 铸造法、粉末冶金法、喷射沉积法以及一些新型的化学制备法等^[3], 但由于镁具有极高的化学活性, 使得这些工艺操作难度大, 成本高, 限制了其进一步的研究和应用。而原位反应渗透法则利用了毛细管现象以及自蔓延高温合成法(SHS)原理, 避免了常规方法中颗粒/基体间的界面污染和化学反应等问题^[4-7], 同时通过液态镁的自发渗透达到复合材料微观组织的致密化。目前, 采用单一自发渗透法或 SHS 法制备金属基复合材料的研究较多^[8-17], 但综合这 2 种方法的研究报道极少。由于 TiC 在镁中的化学稳定性高, 同时液态镁对 TiC 陶瓷颗粒具有良好的润湿性^[17], 因此本文作者选择 TiC-Mg 体系进行研究, 以利于自发渗透过程的进行。

本文通过原位反应自发渗透技术在 973~1 073 K 利用几种不同尺寸的碳颗粒制备了 TiC_p 增强 Mg 基复合材料, 重点研究初始碳颗粒尺寸和反应温度对该原位反应的进程以及复合材料微观组织的影响。

1 实验

实验所用的原料为同一尺寸的纯钛粉(粒度 $\leq 38 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 99.5\%$)和 3 种不同尺寸的纯碳粉, 碳粉规格为: 1) 粒度 $\leq 100 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 90\%$; 2) 粒度 $\leq 30 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 98.5\%$; 3) 粒度 $\leq 1.5 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 98.5\%$ 的无定形碳。首先将原始钛粉分别和这 3 种粒度的碳粉按摩尔比为 1:1 的比例进行机械混合。混合均匀后, 冷压成致密度约为理论密度 75% 的预制块, 其尺寸均为 $16.5 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 。将相同直径的纯镁锭(纯度 $> 99.5\%$)置于预制块上, 一同放入石墨模具中, 然后置于电阻炉中加热。反应室内抽真空后通入流动高纯氩气(纯度 $\geq 99.999\%$)保护。将上述 3 种含有不同碳颗粒尺寸的反应体系分别加热至 973, 1 023 和 1 073 K, 加热速率为 10 K/min ($T < 933 \text{ K}$) 和 5 K/min ($T \geq 933 \text{ K}$), 保温 1.5 h 后, 炉冷取出试样。

沿纵截面将试样切开, 经研磨、抛光后用日本

理学 D/max 2500PC X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 辐射, 波长 $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154 \text{ nm}$)进行物相分析; 用 JSM-6301 扫描电子显微镜观察复合材料的微观组织。

2 结果与讨论

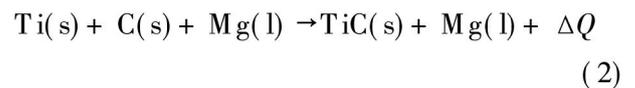
2.1 原位反应/自发渗透过程

液态金属对多孔预制块浸渗过程的自发进行主要是由毛细作用产生的压差决定的, 依据下述 Young-Kelvin 方程^[18], 可以计算压差:

$$p = 2 \gamma_{l/s} \cos \theta / r \quad (1)$$

式中 $\gamma_{l/s}$ 为液气相界面能; θ 为润湿角; r 为毛细通道半径。可以看出: 在润湿角 $\theta < \pi/2$ 时, 通道半径越小, 产生的压差越大, 越有利于镁的渗透。

通常只有当反应体系的绝热温度 $T_{\text{ab}} \geq 1 800 \text{ K}$, 才能发生原位自蔓延高温合成反应, 否则, 只有对体系提供足够的外部热源, 才能维持反应自发进行^[19]。此反应过程中由于液态镁在上述毛细作用下自发充填预制块, 使得钛和碳能处于液态金属中, 反应易于进行^[7]。一般认为体系中无液相出现时, 自蔓延过程在较低温度时将无法持续^[20]。TiC-Mg 体系的反应可用下式表示:



由于反应并非采用点火动作, 只是体系进行较低温度的整体加热, 使得燃烧温度低于钛的熔点(1 933 K)时, 只有局部能瞬时达到较高的燃烧温度, 反应可以持续进行。如文献[20]所述, 原位合成增强体的生长机制与制备时能达到的温度有关, 当制备温度低于液相线时反应增强体生长机制应是扩散机制。因此 TiC 的原位反应合成将更多地依赖于液相金属镁的存在。

2.2 反应温度及碳颗粒尺寸对 TiC_p/Mg 复合材料相组成的影响

图 1~3 所示为利用原位反应自发渗透技术在不同温度下使用不同尺寸的碳颗粒制备的 TiC_p/Mg 复合材料 X 射线衍射谱。可以看出: 在碳颗粒尺寸较大($\leq 100 \mu\text{m}$)时, 反应温度虽然高至 1 073 K 时, 产物中有 TiC_p 生成, 但残余的反应物钛和碳明显大量存在。在碳颗粒尺寸降至约 $30 \mu\text{m}$ 时, 产物 TiC 是否完全生成则取决于反应温度的高

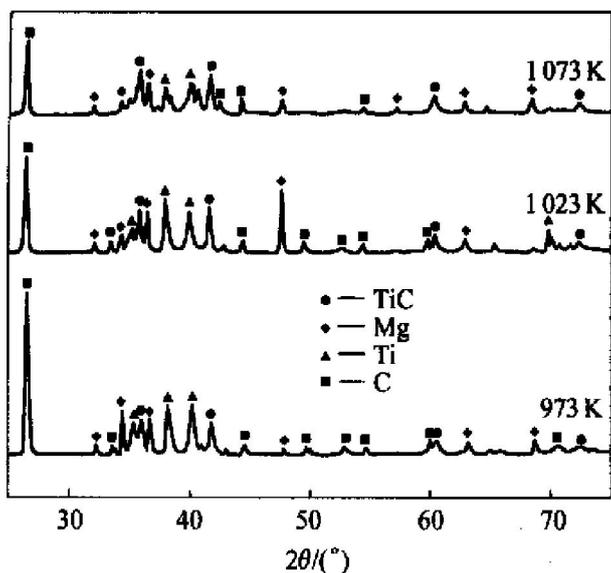


图 1 TiC/Mg 复合材料的 X 射线衍射谱
(C 颗粒 $\le 100 \mu\text{m}$)

Fig. 1 XRD patterns of as fabricated magnesium matrix composites with carbon particle size $\le 100 \mu\text{m}$

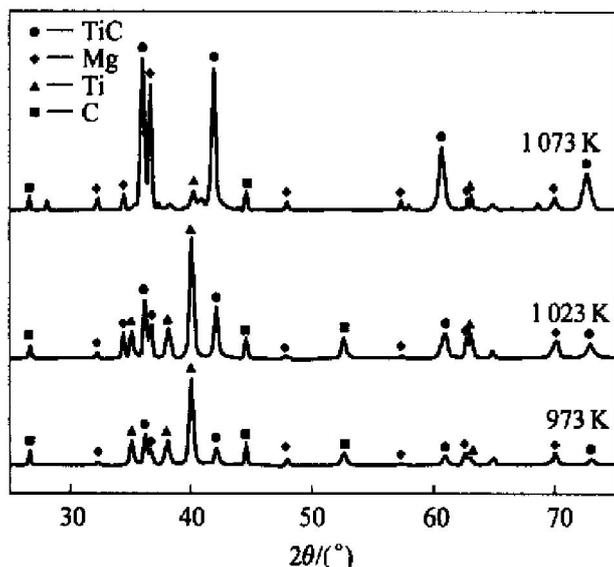


图 2 TiC_p/Mg 复合材料的 X 射线衍射谱
(C 颗粒 $\le 30 \mu\text{m}$)

Fig. 2 XRD patterns of as fabricated magnesium matrix composites with carbon particle size $\le 30 \mu\text{m}$

低; 在 973 K 和 1 023 K 时, 钛和碳的反应仍然没有完全进行, 还有少量的剩余, 但 TiC 的生成量已明显增多; 在 1 073 K 温度时, 钛和碳反应已基本完全, TiC 衍射峰的强度较高, 钛和碳的衍射峰强度降至很低; 当碳颗粒尺寸小至 $1.5 \mu\text{m}$ 时, 即使在较低反应温度 973 K 时, 反应亦基本进行完全, 生成物基本是由 TiC 组成, 只有极微量的钛剩余。

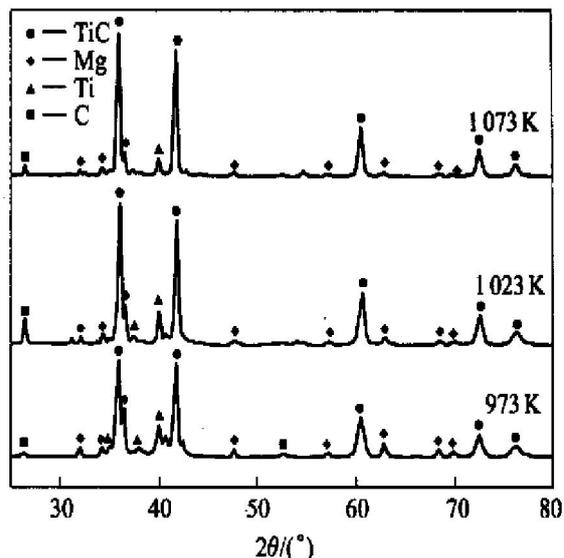


图 3 TiC/Mg 复合材料的 X 射线衍射谱
(C 颗粒 $\le 1.5 \mu\text{m}$)

Fig. 3 XRD patterns of as fabricated magnesium matrix composites with carbon particle size $\le 1.5 \mu\text{m}$

显然, 碳颗粒尺寸对原位反应产物有较大的影响。其主要表现为: 碳颗粒尺寸的减小, 使得其与钛颗粒的有效接触面积增加, 当碳颗粒的尺寸由 $100 \mu\text{m}$ 降为几微米时, 其有效接触面积将提高几百倍以上, 这对原位反应的进行是有利的, 并且可以获得微细的生成物组织。

根据上述 3 个反应体系可以看出: 镁已完全自发渗入到体系内部, 在较高的反应温度或较小碳颗粒条件下, 其衍射峰强度较低的主要原因与基体中镁的体积分数低于增强体以及样品制备时所使用的条件有关。

2.3 反应温度及碳颗粒尺寸对 TiC_p/Mg 复合材料微观组织的影响

图 4 所示为原位反应自发浸渗技术在不同反应温度和不同碳颗粒尺寸条件下制备的 TiC_p/Mg 复合材料微观组织的扫描电镜像。图中, 白色组织为 TiC 相, 网状和细条纹状暗黑色组织为镁相, 黑色块状物是剩余碳相, 灰色的是剩余钛相。扫描电镜观察表明: 该复合材料组织致密, 不存在空洞和疏松, 这是由于熔融金属镁具有极强的自发渗透能力, 通过预制块中的毛细网状管道, 呈现网络状分布于其中。同时, 由于液态镁对 TiC 陶瓷有良好润湿性, 使得镁和 TiC 相界面结合牢靠来实现反应过程中的自发致密化。

在碳颗粒尺寸 $\le 100 \mu\text{m}$ 时, 由于碳颗粒尺寸太

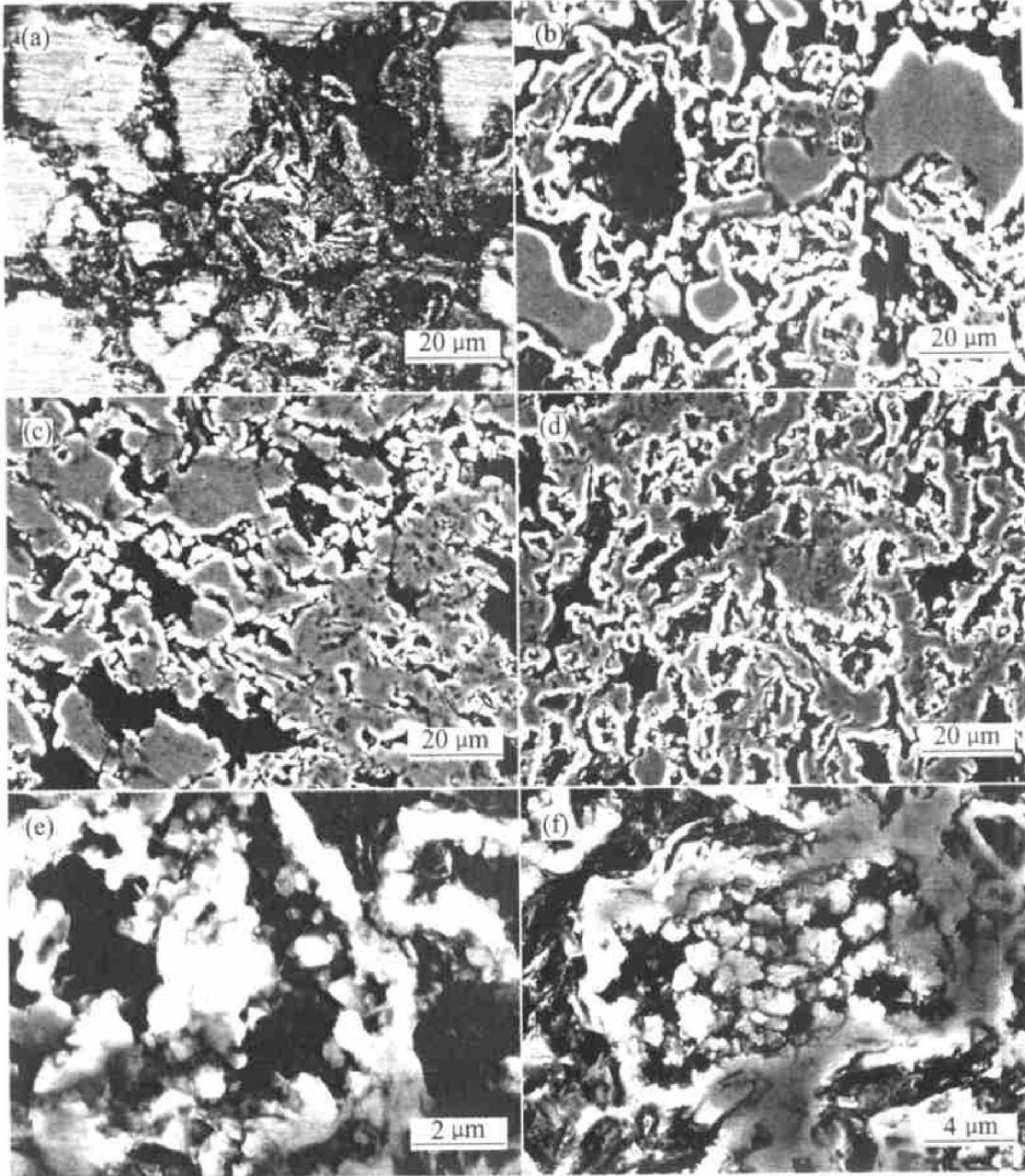


图 4 在 973 K 和 1 073 K 时不同碳颗粒尺寸制备的 TiC_p/Mg 复合材料 SEM 像

Fig. 4 SEM micrographs of as-fabricated Mg matrix composites synthesized by in situ reactive infiltration process at 973 K and 1 073 K, respectively

(a) —973 K, $d(C) \leq 100 \mu\text{m}$; (b) —1 073 K, $d(C) \leq 100 \mu\text{m}$; (c) —973 K, $d(C) \leq 30 \mu\text{m}$;
(d) —1 073 K, $d(C) \leq 30 \mu\text{m}$; (e) —973 K, $d(C) \leq 1.5 \mu\text{m}$; (f) —1 073 K, $d(C) \leq 1.5 \mu\text{m}$

大使得其与钛接触面过少, 虽然熔融的液相 Mg 的渗入有助于钛和碳的反应, 但是钛和碳之间的距离过大而反应也不易充分进行, 只是在接触面处有部分 TiC 生成, 不足以全面引发自蔓延反应, 因此其组织中有较多的残余钛和碳, 如图 4(a) 和 (b) 所示。这些过多的碳和碳在体系中相当于减小了反应体系的实际密度, 从而降低了自蔓延反应的燃烧温度, 此时, 反应温度对体系反应影响不大。

当碳颗粒尺寸 $\leq 30 \mu\text{m}$ 时, 其接触面大大增加, 自蔓延反应易于进行, TiC 生成于其网络状的

接触面, 并逐步向钛内部扩展。由于液态镁的易流动性和强渗透性使得反应过程中钛颗粒出现被吞噬状, 从而有利于 TiC 反应的进行。在此粒度的碳颗粒下, 973 K 时仍有少量的碳和钛存在, 而在 1 073 K 时反应基本完全, 只有微细形态的钛和碳残余。在碳颗粒尺寸 $\leq 1.5 \mu\text{m}$ 时, 由于接触面积急剧增加, 同时碳颗粒之间的距离也大大减小, 此时在 973 K 的反应温度下已发生自蔓延原位合成反应。生成的 TiC 形态除了互穿网络状之外, 亦呈等轴颗粒等一些形态。如上所述, 初始的网状 TiC 主要在

自蔓延反应下生长于接触面处,逐步向内部发展生长;随着碳颗粒尺寸的减小,燃烧温度的升高,体系中的钛会发生局部熔化,部分TiC从钛溶液中生成时,由于TiC的生长不受限制,易长成片状、枝状等形态。同时,由于TiC具有B₁型结构,其在较高的燃烧温度下也易于长成等轴和近似等轴状。

可以看出:即使钛颗粒的尺寸可以选用几十微米,而细小尺寸的碳颗粒和较高的反应温度则是保证原位反应完全进行的基本条件,此时的复合材料组织中可以由一些互穿网络状、片状以及一些细小的亚微米级甚至纳米级的颗粒状TiC增强相构成,粒状的TiC尺寸大部分约为0.5~2 μm。若钛的颗粒尺寸进一步减小时,原位反应产物中将有更多的颗粒状TiC形成。

3 结论

1) 通过原位反应自发渗透技术成功地制备了致密度高的TiC_p/Mg复合材料,原位反应进程以及产物形态受反应温度和碳颗粒尺寸的影响。

2) 在较高的反应温度以及使用细小的碳颗粒时,原位合成的增强体TiC均匀分布于基体镁中,TiC的微观组织主要呈互穿网络状、等轴颗粒状以及其它一些形态。

3) 随碳颗粒尺寸的进一步减小,反应温度的升高,则更有利于原位反应产物TiC的生成,同时TiC颗粒更容易形成细小等轴状,其尺寸约为0.5~2 μm。

REFERENCES

- [1] 李荣华,黄继华,殷声. 镁基复合材料研究现状与展望[J]. 材料导报, 2002, 16(8): 17-19.
LI Rong-hua, HUANG Ji-hua, YIN Sheng. Research and development of magnesium matrix composites[J]. Materials Review, 2002, 16(8): 17-19.
- [2] Hryn J N. Magnesium Technology 2001[M]. Warrendale, PA: TMS, 2001.
- [3] Lee D W, Kim B K. Synthesis of nano-structured titanium carbide by Mg-thermal reduction[J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 1513-1518.
- [4] 李劲风,张昭,张鉴清. 金属基复合材料(MMCs)的原位制备[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(3): 453-456.
- LI Jin-feng, ZHANG Zhao, ZHANG Jian-qing. In situ fabrication of metal matrix composites[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 20(3): 453-456.
- [5] Dong Q, Chen L Q, Zhao M J, et al. Synthesis of TiC_p reinforced magnesium matrix composites by in situ reactive infiltration process[J]. Materials Letters, 2004, 58(6): 920-926.
- [6] 陈礼清,董群,赵明久,等. 原位反应渗透法TiC_p/Mg复合材料的制备与性能[J]. 材料研究学报, 2004, 18(2): 193-198.
CHEN Li-qing, DONG Qun, ZHAO Ming-jiu, et al. Fabrication and room-temperature compressive behavior of TiC_p/Mg matrix composites by in situ reactive infiltration technique[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2004, 18(2): 193-198.
- [7] Dong Q, Chen L Q, Zhao M J, et al. Analysis of in situ reaction and pressureless infiltrating process in fabricating TiC/Mg composites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2004, 20(1): 3-7.
- [8] Aghajanian M K, Burke J T, White D R, et al. A new infiltration process for the fabrication of metal matrix composites[J]. SAMPE Quarterly, 1989, 20(4): 43-46.
- [9] Aghajanian M K, Rocazella M A, Burke J T, et al. The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique[J]. J Mater Sci, 1991, 26: 447-454.
- [10] Lee K B, Sim H S, Cho S Y, et al. Reaction products of AlMg/B₄C composite fabricated by pressureless infiltration technique[J]. Mater Sci Eng A, 2001, A302: 227-234.
- [11] Lee K B, Ahn J P, Kwon H. Characteristics of AA6061/BN composite fabricated by pressureless infiltration technique[J]. Metall Mater Trans, 2001, 32A: 1007-1018.
- [12] 边涛,潘颐,崔岩,等. 金属基复合材料的自发浸渗制备工艺[J]. 材料导报, 2002, 16(1): 21-26.
BIAN Tao, PAN Yi, CUI Yan, et al. Fabricating metal matrix composites by spontaneous infiltration technique[J]. Materials Review, 2002, 16(1): 21-26.
- [13] 郝元恺,赵恂,杨盛良,等. 纯镁对碳化硼颗粒的常压浸渗[J]. 复合材料学报, 1995, 12(3): 12-16.
HAO Yuan-kai, ZHAO Xun, YANG Sheng-liang, et al. Investigation of normal pressure infiltration of pure

- magnesium into boron carbide particle[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 1995, 12(3): 12 - 16.
- [14] Tjong S C, Ma Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites[J]. *Mater Sci Eng R*, 2000, R29: 49 - 113.
- [15] 李 青, 华文君, 崔 岩, 等. 无压浸渗法制备 B₄C/Al 复合材料研究[J]. *材料工程*, 2003(4): 17 - 20.
- LI Qing, HUA Wenjun, CUI Yan, et al, Fabrication of aluminum toughened boron carbide composites by pressureless infiltration technology[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2003(4): 17 - 20.
- [16] Srinivasa B, Jayaram V. Pressureless infiltration of Al-Mg based alloys into Al₂O₃ preforms: mechanisms and phenomenology[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 2373 - 2385.
- [17] Contreras A, Leon C A, Drew R A L, et al. Wettability and spreading kinetics of Al and Mg on TiC[J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48: 1625 - 1630.
- [18] Delannay F, Froyen L, Deruyttere A. Review —the wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal matrix composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22: 1 - 16.
- [19] Munir Z A, Tamburini U A. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high temperature materials by combustion[J]. *Materials Science Reports*, 1989, 3(7 - 8): 227 - 358.
- [20] Lü W J, Zhang D, Zhang X N. Growth mechanism of reinforcement in in situ processed (TiB+ TiC)/Ti composites[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(1): 67 - 71.

(编辑 李向群)