

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0048- 06

Ti-Al 基微孔材料的自蔓延高温合成^①

穆柏春^{1,2}, 于景媛², 李 强², 孙旭东¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006; 2. 辽宁工学院 材料工程系, 锦州 121001)

[摘 要] 以 Al, Ti, Fe 等为主要原料, 采用 SHS 法研制了 Ti-Al 基微孔过滤材料; 研究了原材料和生成相对材料的孔隙率、透气系数、孔隙形状及大小的影响; 分析了热爆与成孔机理并根据马尔科夫状态转移原理建立了热爆反应模型。结果表明: 材料的孔隙率、透气系数随原料 Fe 含量的增加而提高, 当 Fe 含量为 50% 时, 材料的孔隙率为 54%, 透气系数为 $6864.2 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$; 孔隙的形状和大小取决于原料 Al 和生成物 FeAl 的分布和大小; 热爆过程是先 Fe-Al 热爆, 然后引爆 Ti-Al; 孔隙是由于低熔点的 Al 和 FeAl 在热爆过程中的熔化、冲刷而形成的; 利用马尔科夫状态转移原理可以建立热爆反应模型, 进而可以预测热爆反应的起始时间。

[关键词] SHS; Ti-Al; 微孔材料; 马尔科夫状态转移原理; 热爆反应模型

[中图分类号] TB39; TB383; TG146.2

[文献标识码] A

用传统粉末冶金工艺生产金属基或陶瓷基过滤器对造孔剂、发泡剂、原料形状、粒度以及成型与烧结工艺等的要求都很高, 且制备微孔较难、生产周期长、能耗多、成本高。用常规的熔炼法几乎无法制造出通透微孔材料。用自蔓延高温合成(SHS)法, 利用元素粉末间的化学自放热反应产生的高温, 在几秒或几十秒钟内即可完成材料的合成, 最大限度地利用材料合成中的化学能, 节约能源^[1~3]。在 SHS 过程中, 利用低熔点产物的熔化、外流及冲刷等作用, 辅以其它手段可以制造出微孔过滤材料。

TiAl 合金具有密度低、熔点高, 较高的比强度、比模量、高温强度, 较好的抗蠕变和抗氧化性能。被看作是最有前途的航空航天及汽车工业中轻型高温结构材料之一^[4~6]。另外, 由于 TiAl 与某些催化剂相容性较好, 易于涂覆, 因此 TiAl 亦应是制造用于治理大气污染, 过滤净化分离工业、医药、食品等领域有害气体和液体的过滤器的最佳候选材料之一。

本工作以 Ti, Al, Fe 为原料, 采用 SHS 研制具有孔隙可控, 尺寸稳定的微孔材料, 研究了该系统的 SHS 问题、影响孔径尺寸及孔隙率的主要因素以及成孔机理、控孔途径等。

1 实验方法

主要原材料有: 纯度为 99%, 平均粒度为

74 μm 的铝粉; 纯度为 99.5%, 平均粒度为 74 μm 的钛粉; 纯度为 98.5%, 平均粒度为 44 μm 的铁粉。按 $(\text{Ti}-48\text{Al}-0.05 \text{ 稀土})_{1-w} \text{Fe}_w$ (其中 $w = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 的成分配比(Ti, Al, 稀土的量按摩尔分数, w 为质量分数)称取原料, 经充分混匀后在 2 MPa 下压制成 $d 50 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 的圆坯, 圆坯在特制的反应装置(见图 1)中进行热爆实验。

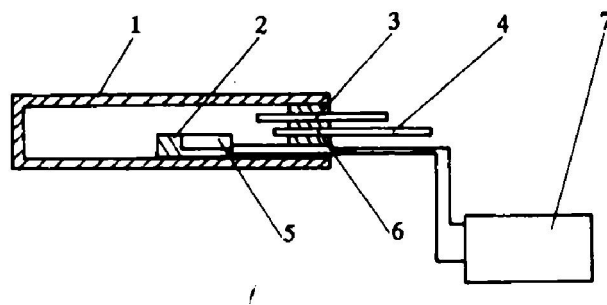


图 1 热爆反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thermal explosion

1—Explosionproof cavity; 2—Mould;

3—Import gas tube; 4—Export gas tube;

5—Specimen; 6—Thermocouple;

7—T-t instrument

在实验中采用高温装炉的方法, 即: 先将电炉加热到 900 $^{\circ}\text{C}$, 然后将通有 N_2 保护气氛的反应装置装入炉中进行热爆反应, 用 XWT-264 台式自动平衡记录仪全程监测热爆过程, 用 R/TG-DTA·

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59474027)、辽宁省自然科学基金资助项目(9910300401)和辽宁省教育厅基金资助项目(20031008) [收稿日期] 2001- 10- 10; [修订日期] 2001- 12- 26 [作者简介] 穆柏春(1955-), 男, 教授, 硕士。

DSC 型综合热分析仪进行 DTA 分析。用 X 射线衍射仪分析试样的相成分, 根据阿基米德原理, 采用排水法测定试样的孔隙率。用 STZ 直读式透气性测定仪测定试样的透气性, 其值用透气系数 K 表示:

$$K = Qh / (Fpt)$$

(1)

式中 Q 为通过试样的空气量(cm^3), h 为试样的高度(cm), F 为试样的截面积(cm^2), p 为试样前后的压力差(98.06 Pa), t 为通气时间(min)。

2 结果与讨论

2.1 热爆曲线分析

图 2 所示是试样($w(\text{Fe}) = 0.5$)的热爆曲线。由图 2 可知, 试样于高温入炉后, 在最初的975s内试样急剧升温, 最高升温速率可达36 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 平均升温速率30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 温度升至500 $^{\circ}\text{C}$ 之后, 试样开始缓慢升温, 在562.5s内仅升温60 $^{\circ}\text{C}$, 平均升温速率为6.4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。当总时间达1537.5s时, 曲线出现一尖锐的放热峰, 试样开始热爆, 温度瞬间达到峰

值1360 $^{\circ}\text{C}$, 而后立刻降到780 $^{\circ}\text{C}$ 。在此之后的262.5s内温度又降到660 $^{\circ}\text{C}$, 平均降温速率为22.8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

由于试样最初的温度为室温, 而炉膛的温度为900 $^{\circ}\text{C}$, 两者之间的温差很大, 所以试样急剧升温。当试样达到400~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 温差减小, 升温变得缓慢。在500~ 560 $^{\circ}\text{C}$ 时曲线斜率几乎为零。在560 $^{\circ}\text{C}$ 发生热爆。热爆后由于燃烧波的传播速度很快, 在相当短的时间内蔓延过整个试样, 所以反应很快结束。反应结束后, 由于此样含 Fe 量较多($w = 0.5$), 具有一定的吸热作用, 所以导致试样温度降低, 由热爆峰值1360 $^{\circ}\text{C}$ 迅速降至780 $^{\circ}\text{C}$ 而后又降到660 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 合成材料的孔隙

图 3 所示是合成材料的孔隙率随 Fe 含量的变化规律曲线。由图 3 可知, 当 Fe 含量为 0 时, 合成材料的孔隙率很小, 随 Fe 含量的增加, 合成材料的孔隙率增加, 当 Fe 含量为0.7时, 合成材料的孔隙率达55%。由合成试样的外观照片(图 4)可知, 当Fe含量小于50% 时, 合成后的试样保持外形不

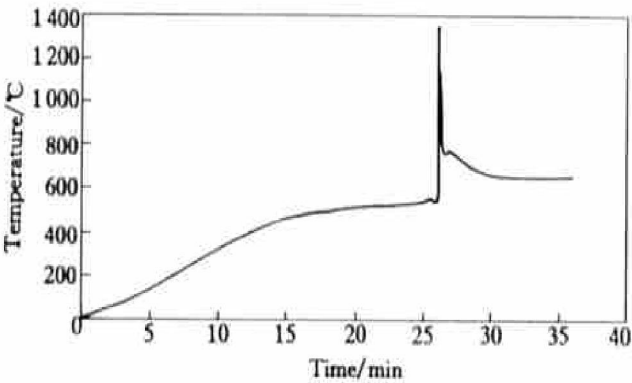


图 2 试样的热爆曲线

Fig. 2 Thermal explosion curve of sample($w(\text{Fe}) = 0.5$)

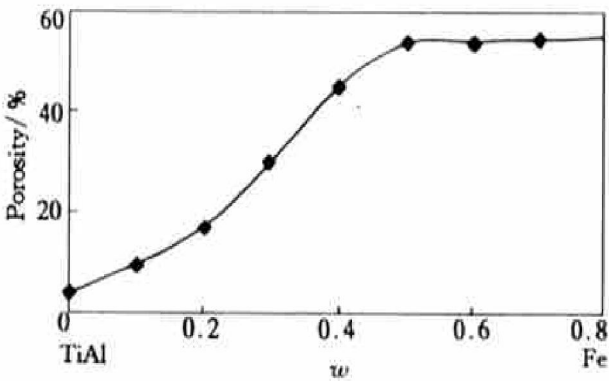


图 3 孔隙率与 Fe 含量关系曲线

Fig. 3 Porosity vs content of Fe



图 4 试样的外观照片

Fig. 4 Photographs of samples
(a) — $w(\text{Fe}) = 0.5$; (b) — $w(\text{Fe}) = 0.6$

变。当 Fe 含量大于 50% 时, 合成后的试样的外形由圆形变为椭圆形或发生轴向翘曲变形。因此, 当 Fe 含量为 50% 时为最佳值, 此时试样的外形保持不变且孔隙率已达 54%。

图 5 所示是合成材料的透气系数随 Fe 含量的变化规律曲线。由图 5 可知, 合成材料的透气系数随 Fe 含量的变化规律与孔隙率随 Fe 含量的变化规律是一致的。当 Fe 含量小于 10% 时, 试样的透气系数几乎为零。当 Fe 含量大于 10% 时, 试样的透气系数随 Fe 含量的增加显著增大, 当 Fe 含量达到 50% 时, 试样的透气系数已达到较高水平。说明当 Fe 含量达到 50% ($w(\text{Fe}) = 0.5$) 时, 试样孔隙的通透率比较高。

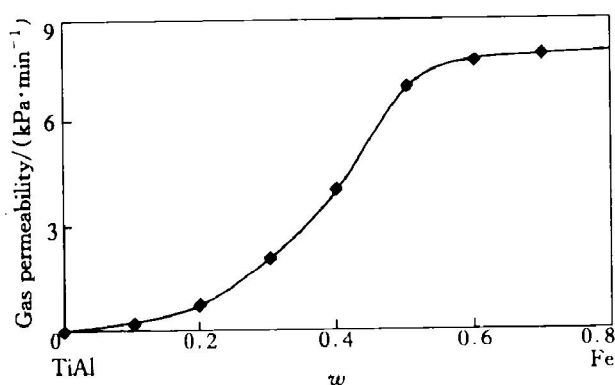


图 5 透气系数与 Fe 含量关系曲线

Fig. 5 Gas permeability vs content of Fe

2.3 合成材料的微观结构分析

图 6 是试样 ($w(\text{Fe}) = 0.5$) 的 X 射线衍射图。由图 6 可知, 试样是由 TiAl 相和 Ti_3Al 相以及少量的 FeAl 相和 Fe 相组成。此样原料中含 Fe 量较多, 试样中的 Fe 相含量理应较多, 但由于 Fe 和 Al 在烧结过程中反应生成 FeAl 而消耗大部, FeAl 相的熔点为 1250 °C, 而本试验的热爆峰值为 1360 °C (见图 2), 因此大多数 FeAl 又在热爆过程中熔化掉, 因此, 试样中的 FeAl 相和 Fe 相均较少。

图 7 是试样 ($w(\text{Fe}) = 0.5$) 的显微组织照片。由图 7 可知, 显微组织与 X 射线衍射分析的结果相一致, 其显微组织主要由针状或细棒状 $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$ 和 $\gamma(\text{TiAl})$ 两相组成, α_2 相均匀地分布在 γ 相中。

图 8 是试样的低倍放大照片。由图 8 可见, 试样中的孔隙多数呈不规则的圆形、哑铃形和三星形。孔隙的大小在 40~150 μm 之间。

2.4 微观机理

2.4.1 热爆机理

Semenov 推导出静态条件下的热爆边界判据^[7]为

$$S_e = (q\rho V/as)(E/RT_0^2) \cdot [K_0 \exp \cdot (-E/RT_0)] \quad (2)$$

式中 a 为热交换系数; s 为热交换面积; K_0 为指数因子; V 为反应物的体积; q 为反应热; ρ 为生

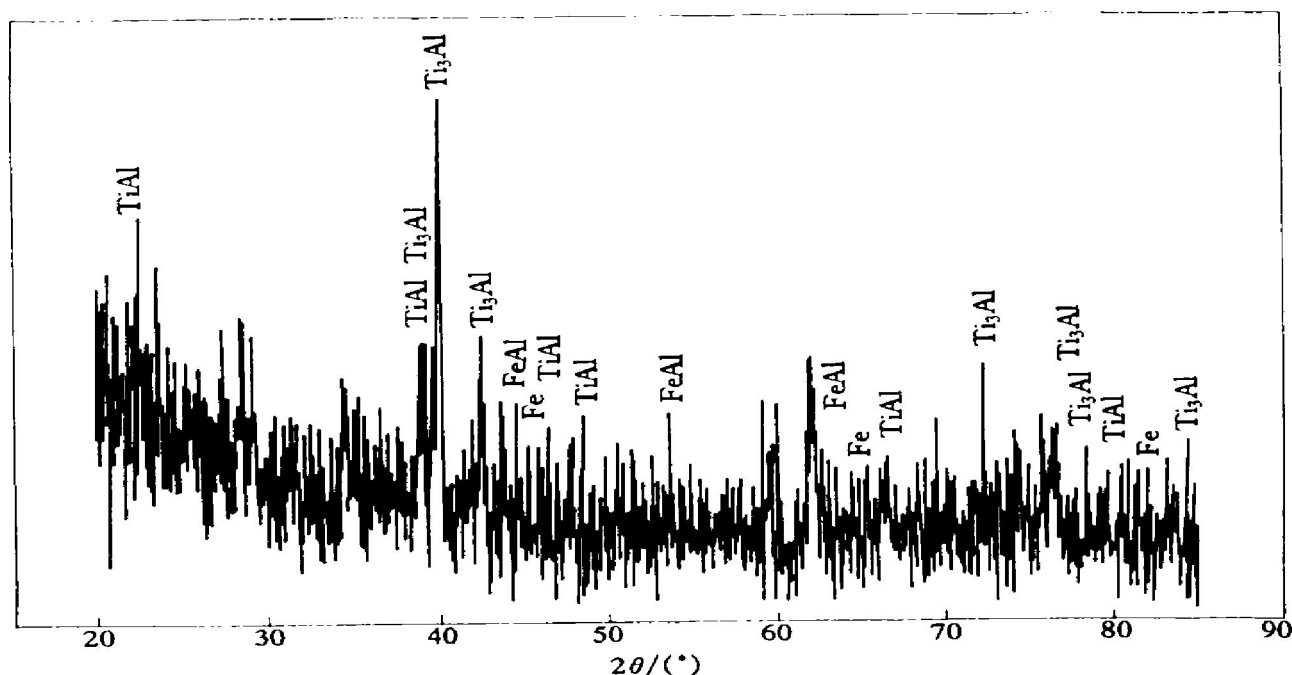


图 6 试样的 XRD 谱线

Fig. 6 XRD pattern of specimen



图 7 试样的显微组织照片

Fig. 7 Microstructure of specimen

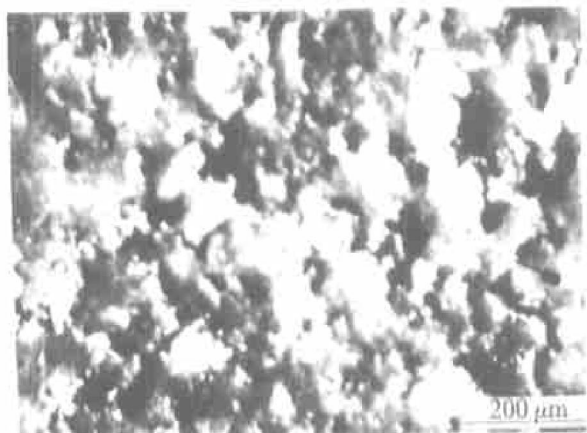


图 8 试样的低倍放大照片

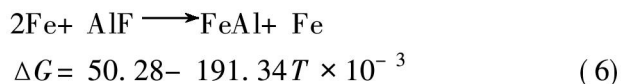
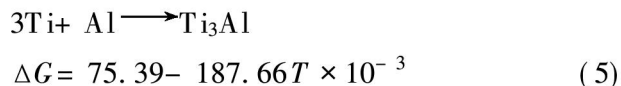
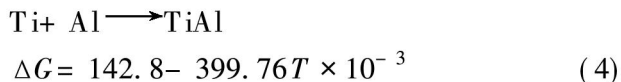
Fig. 8 Low-multiple structure of sample

成物的密度; E 为反应的自由能; T_0 起始温度。

当满足公式 (3) 时系统发生热爆。

$$S_e > 1/e \quad (3)$$

在常温下, Ti 粉、Fe 粉和 Al 粉的混合体并不发生化学反应。当 Ti 粉、Fe 粉和 Al 粉的混合体被加热到热爆温度时, 热力学条件得到满足, 反应自发进行。根据文献[8] 计算得到有关反应式的 ΔG 如公式 (4)~(6) 所示:



当 $T = 560 \text{ K}$ 时, 式 (4)~(6) 均满足 $\Delta G < 0$, 反应自发进行。反应过程中放出大量的反应热, 可以满足公式 (3) 使热爆发生。

图 9 所示是试样的差热分析曲线。由图 9 可

见, 随着温度的升高, DTA 曲线上产生 3 个放热峰。第一个放热峰从 560°C 左右开始直到 600°C 达到峰值, 第二个放热峰值在 780°C 左右, 第三个放热峰值在 1050°C 左右。文献[9] 指出, FeAl 的点火温度为 $(650 \sim 920) \text{ K}$, TiAl 的点火温度为 993 K 左右, 可见第一个放热峰是生成 FeAl 时的放热所致, 第二个放热峰是生成 TiAl 时的放热所致, 第三个放热峰是生成 Ti_3Al 时的放热所致。因此, 本试验的过程应是 Fe 与 Al 首先热爆, 使温度提高引起 Ti 与 Al 热爆。由于以上过程是瞬间完成的, 图 2 的热爆曲线横坐标是时间, 纵坐标是温度, 所以热爆峰应是 3 个放热反应瞬间累积的结果, 因此, 热爆峰只有一个。

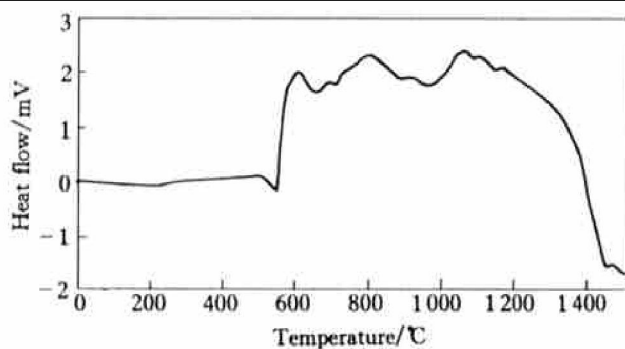


图 9 试样的 DTA 曲线

Fig. 9 DTA curve of sample

2.4.2 热爆反应的预测

2.4.2.1 建立热爆反应模型

热爆反应过程中, 时间是连续的, 而反应物的状态是分散的, 分为热爆和非热爆两种状态。如果反应物没有热爆, 则认为处于状态 1, 如果反应物热爆, 则认为处于状态 0。假定反应物从开始加热到热爆是随机的, 并且服从参数 u 的负指数分布, 其概率密度为 ue^{-ut} 且 $t \geq 0$; 而整个热爆过程亦是随机的, 服从参数 λ 的负指数分布。假定不同配方的反应物从起始到热爆的时间相互独立。记 $x(t)$ 为在 t 时刻反应物所处的状态。由于 t 时刻之后反应物的状况仅与 t 时刻有关。所以热爆反应是第二种类型的马尔科夫过程^[10]。下面求解此马尔科夫过程的转移概率函数。计算结果将由热爆曲线(图 2)来验证。

为了列出柯尔莫哥洛夫方程, 先确定 q_{ij} 。当 Δt 很小时, 如果试样在 t 时刻处于热爆状态, 而在 $t + \Delta t$ 时刻处于非热爆状态, 那么只要求在 $(t + \Delta t)$ 时间内反应物的热爆, 此时,

$$p_{01}(\Delta t) = \int_0^{\Delta t} \lambda e^{-\lambda t} dt = 1 - e^{-\lambda \Delta t} \quad (7)$$

故有

$$q_{01} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{p_{01}(\Delta t)}{\Delta t} = \lambda \quad (8)$$

同理可得

$$q_{10} = u$$

利用数率函数的性质可得

$$q_{00} = -\lambda \quad q_{11} = -u$$

因而

$$Q = \begin{bmatrix} -\lambda & \lambda \\ u & -u \end{bmatrix} \quad (9)$$

柯尔莫哥洛夫向前方程是

$$\frac{dp_{i0}(t)}{dt} = -\lambda p_{i0}(t) + u p_{i1}(t) \quad (10)$$

$$\frac{dp_{i1}(t)}{dt} = \lambda p_{i0}(t) - u p_{i1}(t), \quad i = 0, 1 \quad (11)$$

由于 $p_{i0}(t) + p_{i1}(t) = 1$, 因而 $p_{i1}(t) = 1 - p_{i0}(t)$, 代入(10)式得:

$$p'_{i0}(t) + (\lambda + u)p_{i0}(t) = u \quad (12)$$

容易解得

$$p_{i0}(t) = \frac{u}{\lambda + u} + c e^{-(\lambda + u)t} \quad (13)$$

利用初始条件 $p_{00}(0) = 1$ 和 $p_{01}(0) = 0$, 可以确定常数 c 。因而得

$$p_{00}(t) = \frac{u + \lambda e^{-(\lambda + u)t}}{\lambda + u} \quad (14)$$

$$p_{10}(t) = \frac{u - u e^{-(\lambda + u)t}}{\lambda + u} \quad (15)$$

2.4.2.2 验证热爆反应模型

设 $\lambda = 0.00002$, $u = 0.002$, 将参数代入公式(15)得:

$$\text{当 } t = 1537 \text{ s 时, } p_{10}(t) = 94.6\%;$$

$$\text{当 } t = 300 \text{ s 时, } p_{10}(t) = 44.1\%;$$

$$\text{当 } t = 600 \text{ s 时, } p_{10}(t) = 69.3\%;$$

$$\text{当 } t = 900 \text{ s 时, } p_{10}(t) = 82.9\%;$$

$$\text{当 } t = 1200 \text{ s 时, } p_{10}(t) = 90.2\%。$$

由上述运算结果可知, 在 $t = 300$ s 时热爆概率低, 此时试样仅有 300°C 。在 $t = 900$ s, $t = 1200$ s 时热爆概率较高, 此时温度为 550°C , 试样处于热爆反应前的吸热期, 随着时间的延长, 吸收热量的增多, 热爆反应的概率增大。在 $t = 1537$ s 时, 反应物的热爆概率为 94.6% , 反应物即将开始热爆。这与热爆曲线基本吻合。

根据马尔科夫状态转移原理所建立的热爆反应模型可以预测不同配方下的热爆起始时间, 当参数选定后, 输入不同的时间就会得出不同的概率值, 当概率值达到最大时试样开始热爆。

2.4.3 成孔机理

由图 8 可见, 试样中的孔隙多数呈不规则的圆形、哑铃形和三星形。孔隙的大小在 $40 \sim 150 \mu\text{m}$ 之间。由图 2 可知, 热爆峰值为 1360°C , 而 Al, Fe, Ti, TiAl, Ti_3Al , FeAl 的熔点分别为 660°C , 1538°C , 1668°C , 1460°C , 1600°C , 1250°C , FeAl 的点火温度为 $(650 \sim 920) \text{ K}$, TiAl 和 Ti_3Al 的点火温度为 993 K , 由图 2 可知, 本次试验的热爆温度为 560°C (833 K), 因此, 本试验的过程应该是 Fe 与 Al 首先热爆, 使温度提高引起 Ti 与 Al 热爆。由于 TiAl 和 Ti_3Al 的熔点较高 (高于热爆峰值 1360°C), 而 Al 与 FeAl 的熔点较低 (低于热爆峰值 1360°C)。因此可以认为, 较小的不规则圆形孔隙 (在 $40 \mu\text{m}$ 左右) 是在热爆过程中较粗的铝粉熔化后经基体收缩而形成的; 较大的哑铃形和三星形孔隙是在热爆过程中, 相邻的 Al 与 Al 以及 Al 与 Fe 熔化或先生成 FeAl 再熔化、最后经外流冲刷而形成的。

3 结论

1) 自蔓延高温合成 Ti-Al 基微孔过滤材料是可行的。

2) 材料孔隙率、透气系数的主要影响因素是原料 Fe 的含量, 孔隙的形状和大小主要取决于原料 Fe 和生成物 FeAl 的分布和大小。

3) 利用马尔科夫状态转移原理可以建立热爆反应模型, 预测热爆反应的起始时间。

[REFERENCES]

- [1] Adachi S, Wada T. High pressure self-combustion sintering of aluminum titanium carbide ceramic composites [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(5): 1451-1453.
- [2] Ouabdesselam M, Munir Z A. The sintering of combustion synthesized titanium diboride [J]. J Mater Sci, 1987, 22: 1799-1801.
- [3] 梅炳初, 袁润章, 杨振林. TiC-Al₂O₃ 复合材料的自蔓延高温合成和致密化 [J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(5): 488-491.
MEI Bing-chu, YUAN Run-zhang, YANG Zhen-lin. Fabrication of TiC-Al₂O₃ composites by self-propagating high-temperature synthesis and densification [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1994, 22(5): 488-491.
- [4] 陆永浩, 张永利, 乔利杰. γ -TiAl 片层界面在裂纹形

- 核中的双重作用[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 774–778.
- LU Yong-hao, ZHANG Yong-li, QIAO Li-jie. Twofold effects of lamellar interface on crack nucleation in fully lamellar TiAl based alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 774–778.
- [5] 何秀丽, 王华明. 工艺参数对 TiAl 合金激光表面合金化改性层组织与耐磨性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 790–795.
- HE Xiur-li, WANG Huaming. Effects of processing parameters on microstructure and wear resistance of laser surface alloyed layer on TiAl alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 790–795.
- [6] Morinaga M, Saito J, Yukawa N, et al. Electronic effect on the ductility of alloyed TiAl compound [J]. Acta Metall, 1990, 38: 25–29.
- [7] 韩杰才, 王华彬, 杜善义. 自蔓延高温合成的理论与研究方法[J]. 材料科学与工程, 1997, 15(2): 20–24.
- HAN Jie-cai, WANG Huabin, DU Shan-yi. The theory and research method of self-propagating high-temperature synthesis [J]. Materials Science & Engineering, 1997, 15(2): 20–24.
- [8] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 15–22.
- YE Da-lun. Applied Handbook of Inorganic Thermodynamics Data [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999. 15–22.
- [9] 殷声. 自蔓延高温合成技术和材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 29–32.
- YIN Sheng. Self-Propagating High-Temperature Synthesis Technology and Materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 29–32.
- [10] 刘嘉琨. 应用随机过程[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 3–5.
- LIU Jiakun. Applied Stochastic Process [M]. Beijing: Science Press, 2000. 3–5.

Research on SHS Ti-Al based porous material

MU Baichun^{1,2}, YU Jingyuan², LI Qiang², SUN Xudong¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China;

2. Department of Materials Engineering, Liaoning Institute of Technology, Jinzhou 121001, China)

[Abstract] Ti-Al based porous material was investigated through SHS process of Al, Ti, Fe. The influences of raw materials and phases on the porosity, gas permeability, pore size and shape were studied. The mechanism of thermal explosion and pore formation was analyzed. The thermal explosion model was established on the basis of Markov. The results show that the porosity and gas permeability of material are enhanced with the rise of the Fe content, at 50% Fe, porosity is 54%, gas permeability $6\,864.2\text{ Pa}\cdot\text{min}^{-1}$; the shape and size of pore is related to the distribution and size of Al and FeAl; the thermal explosion is achieved by Fe-Al thermal explosion, inducing Ti-Al thermal explosion; the formation of pore is accomplished with melting, scouring of Al and FeAl; the thermal explosion model can be established on the basis of Markov, and by means of it, the time of thermal explosion can be predicted.

[Key words] SHS; Ti-Al; porous material; Markov; model of thermal explosion

(编辑 朱忠国)