

[文章编号] 1004- 0609(2002)03- 0561- 05

TiB-Ti 基金属陶瓷的燃烧合成^①

汪建利¹, 张光胜¹, 张幸红²

(1. 安徽机电学院 机械工程系, 芜湖 241000; 2. 哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 通过自蔓延高温燃烧合成, 结合准热等静压工艺(SHS/ PHIP) 制备了相对密度超过 94% 的 TiB- x Ti 基金属陶瓷复合材料, 研究了金属 Ti 含量对燃烧合成 TiB-Ti 基金属陶瓷复合材料的影响。研究表明: 随着 Ti 含量的增加, 绝热温度、燃烧温度和燃烧速度均降低, 反应产物主要由 TiB 和 Ti 两相组成, 部分产物还有 TiB₂ 相存在, 产物组织中, TiB 相主要有针状、棒状和片状等形态, 增强相的尺寸随 Ti 含量的增加而减小; 随 Ti 含量的增加, 产物的抗弯强度、抗拉强度、抗压强度和断裂韧性提高, 且在 Ti 含量为 40% (质量分数) 时达到最大值。

[关键词] 燃烧合成; 准热等静压; 金属陶瓷; 硼化钛

[中图分类号] TF 124.1

[文献标识码] A

金属陶瓷复合材料既保持有陶瓷的高强度、高硬度特性, 又具有金属的韧性, 是非常重要的工程结构材料。钛基复合材料由于具有高的比强度、使用温度和比弹性模量等特点, 已经引起了人们的广泛关注。而自蔓延高温合成法(SHS) 是在极短时间内高温原位合成, 避免了常规方法的颗粒界面污染问题, 所以用自蔓延高温合成金属陶瓷复合材料是 SHS 研究的重要方向之一^[1]。目前, 利用燃烧合成反应已经成功制备了 TiC-Ni^[2], TiB₂-Fe^[3] 等金属陶瓷复合材料, 但有关 TiB-Ti 基金属陶瓷复合材料的研究还很少。作者选择 TiB-Ti 体系进行研究, 是由于 TiB 有较好的化学稳定性, 较低的残余应力和相对较高的韧化基体能力^[4]; TiB 和 Ti 的热传导率、线膨胀系数以及密度值比较接近, 从而产生的内热应力低^[5]; TiB 与金属 Ti 不容易形成界面反应相, 界面结合好^[6]。通过燃烧合成与同时致密化工艺制备了 TiB- x Ti 基金属陶瓷, 研究了金属 Ti 含量的变化对燃烧合成 TiB-Ti 基金属陶瓷的影响。

1 实验方法

所用粉末原料为 Ti 粉(粒度 $\leq 44 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 99.5\%$) 和 B 粉(粒度 $\leq 1 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 90\%$, 无定形 B)。首先分别将原材料 Ti 粉和 B 粉在水循环干燥箱中于 80 °C 真空干燥 2 h 和 24 h。按反应式 $(1+x)\text{Ti} + \text{B} \rightarrow \text{TiB} + x\text{Ti}$ 配置了 Ti 含量分别为 0,

20%, 30%, 40%, 50%, 60% (质量分数) 的混合料, 反应后的产物分别记为 TiB100, TiB80, TiB70, TiB60, TiB50, TiB40。在不锈钢球磨罐中干混 24 h, 混合好的粉末再放入水循环干燥箱中于 80 °C 真空干燥 24 h。分别取各混料 200 g 放入 70 mm $\times$ 70 mm 的钢模中, 在 4 MPa 压力下压制成密度大约为 55% 的预制块。将预制块放入图 1 所示的自蔓延高温燃烧合成结合准热等静压(简称 SHS/ PHIP) 反应器装置中, 将反应器装置放入四柱液压机中, 给预制坯施加一定的预压力 p_1 , 从装置的侧面或底面通过加热电阻丝引燃点火剂, 激发预制块的自蔓延反应, 经过时间 t_1 燃烧反应刚结束, 产物仍处于红热软化状态时, 迅速施加一个高压压

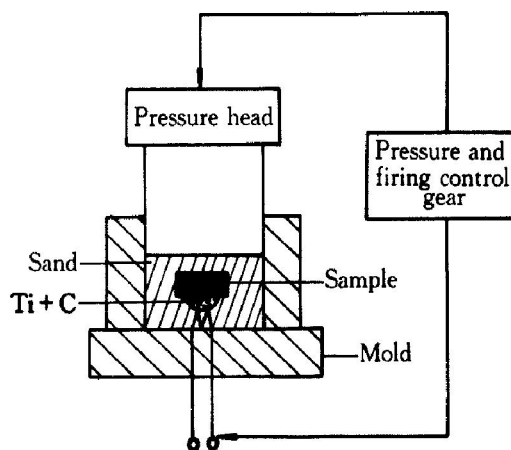


图 1 SHS/ PHIP 装置示意图

Fig. 1 Scheme of SHS/ PHIP equipment

① [基金项目] 安徽省自然科学基金资助项目(2001KJ057ZD)
[作者简介] 汪建利(1959-), 男, 教授, 硕士。

[收稿日期] 2001- 07- 19; [修订日期] 2001- 11- 23

力 p_2 , 并保压一段时间 t_2 , 取出产物、冷却。SHS/PHIP 工艺过程曲线如图 2 所示。

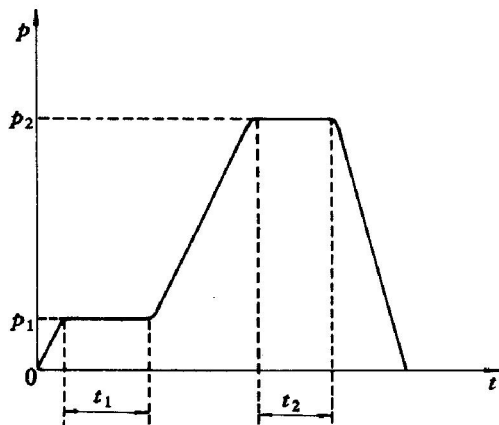


图 2 SHS/PHIP 工艺过程图

Fig. 2 Schematic diagram of process for SHS/PHIP

2 结果与讨论

2.1 Ti 含量对 TiB-Ti 基金属陶瓷燃烧温度和燃烧速度的影响

一般情况下, 只有当反应体系的理论热力学温度 $T_{ad} \geq 1800$ K, 才能发生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, 才能维持自发反应^[7]。

根据热力学第一定律及 Ti, TiB 的热力学数据^[8] 计算了 TiB/Ti 体系的热力学温度, 结果表明, 当 TiB 的质量分数小于 41.78% 时, Ti 粉和 B 粉的反应将不能自行进行, 实验结果也证实了这一点, 所以在制备 TiB40 时, 需要在预制块的周围铺设一定的高放热量的 TiB100 以提高反应温度, 使反应能持续下去。

图 3 所示为 SHS 过程中实际燃烧温度 T_c 与 Ti 含量的关系。实测的 T_c 随 Ti 含量的增加呈下降趋势, 其变化趋势与理论计算的 T_{ad} 变化趋势是相同的。由于实际过程中的热量损失 (热传导、热辐射和杂质挥发带走了一部分热量), 使得实际燃烧温度比理论值低。但可以看出, Ti 含量不超过 40% 时, 燃烧温度均高于 Ti 的熔点 (1933 K), 说明反应产生的热量能够熔化金属 Ti 使其处于熔融状态, 形成金属液相。燃烧温度 T_c 与 Ti 含量的关系说明, Ti 在该反应中不仅是反应物, 同时还起着稀释剂的作用。图 4 所示为燃烧速度 v 随 Ti 含量的变化曲线。随着 Ti 含量的增加, 燃烧速度逐渐减小, 当 Ti 含量达到 60% 时, 预制块的燃烧波将会中途熄灭。

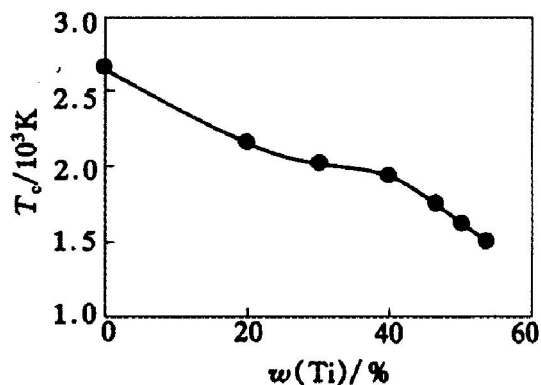


图 3 燃烧温度 T_c 随 Ti 含量的变化

Fig. 3 Change of T_c with Ti content

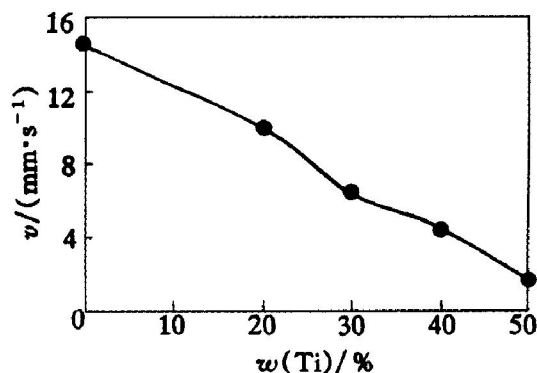


图 4 燃烧速度 v 随 Ti 含量的变化

Fig. 4 Change of v with Ti content

2.2 Ti 含量对 TiB-Ti 基金属陶瓷相组成的影响

图 5 所示为 TiB-Ti 基金属陶瓷的 X 射线衍射图。可以看出, 产物中主要为 TiB 和 Ti 相, 其中, TiB70, TiB80, TiB100 中还存在有少量的 TiB₂ 相。按照 Ti-B 二元相图可知, 在 50% Ti (摩尔分数) 以上产物中应该只有 TiB 和 Ti 两相, 反应产物中存

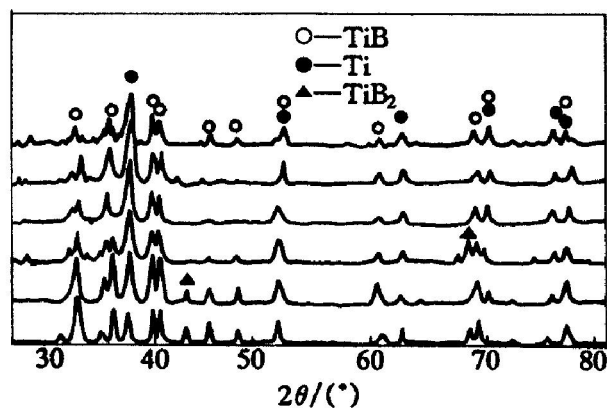


图 5 TiB-Ti 基金属陶瓷的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD patterns for TiB-Ti cermets

1—TiB40; 2—TiB50; 3—TiB60;
4—TiB70; 5—TiB80; 6—TiB100

在少量的 TiB₂ 相的主要原因是: Ti 含量低时, 自蔓延燃烧反应本身非常剧烈, 燃烧温度、燃烧速度和冷却速度均非常高, 在反应和冷却过程中产生的 TiB₂ 相不能及时和 Ti 反应而被保留到常温; 另一个可能因素是原料混合粉末的不均匀性造成局部区域贫 Ti, 使反应过程中形成的 TiB₂ 未能转化为 TiB。随着 Ti 含量的增加, 合成反应将逐渐趋向缓和, 生成的 TiB₂ 相将和 Ti 充分反应而生成 TiB 相, 所以在 Ti 含量高的体系中未发现 TiB₂ 相。

2.3 Ti 含量对 TiB-Ti 基金属陶瓷微观组织和力学性能的影响

图 6 所示为自蔓延高温合成 TiB-Ti 基金属陶瓷不同组分的扫描电镜照片。其中, 白色和灰色是 TiB 相, 黑色是 Ti 相。该组织较为致密, 陶瓷 TiB 相和金属 Ti 相互相连续分布, 反应产物中存在少量小气孔, 主要来自于燃烧过程中杂质或反应物的

挥发、反应前后摩尔体积的变化以及空位扩散。随着 TiB 质量分数的增加, Ti 从网状形态逐渐过渡到分散相, TiB 主要有针状、棒状和片状等形态。Fan^[9] 等认为, TiB 为 B27 有序斜方结构, 在形核与长大时, 易于沿 *b* 轴方向优先生长, 即易形成针状、棒状和片状等形态。而且, 从组织中可以看出, 随着 Ti 含量的增加, TiB 颗粒逐渐变小。这是因为随着 Ti 含量的增加, 其稀释作用增强, 体系的放热量减少, 燃烧温度 *T_c* 降低, 而 TiB 晶粒的生长速度是燃烧温度的指数函数^[10], 因此, Ti 含量的增加使得 TiB 颗粒尺寸变小; 同时随着 Ti 含量的增加, 体系中的液相逐渐增多, 抑制了 TiB 颗粒的长大。

表 1 为燃烧合成 TiB-*x*Ti 基金属陶瓷的力学性能, 可以看出, 燃烧合成 TiB-*x*Ti 基金属陶瓷的相对密度均超过 94%, 最高达到了 98.45%。随着 Ti 含量的增多, TiB 颗粒之间的孔隙逐渐被金属相填

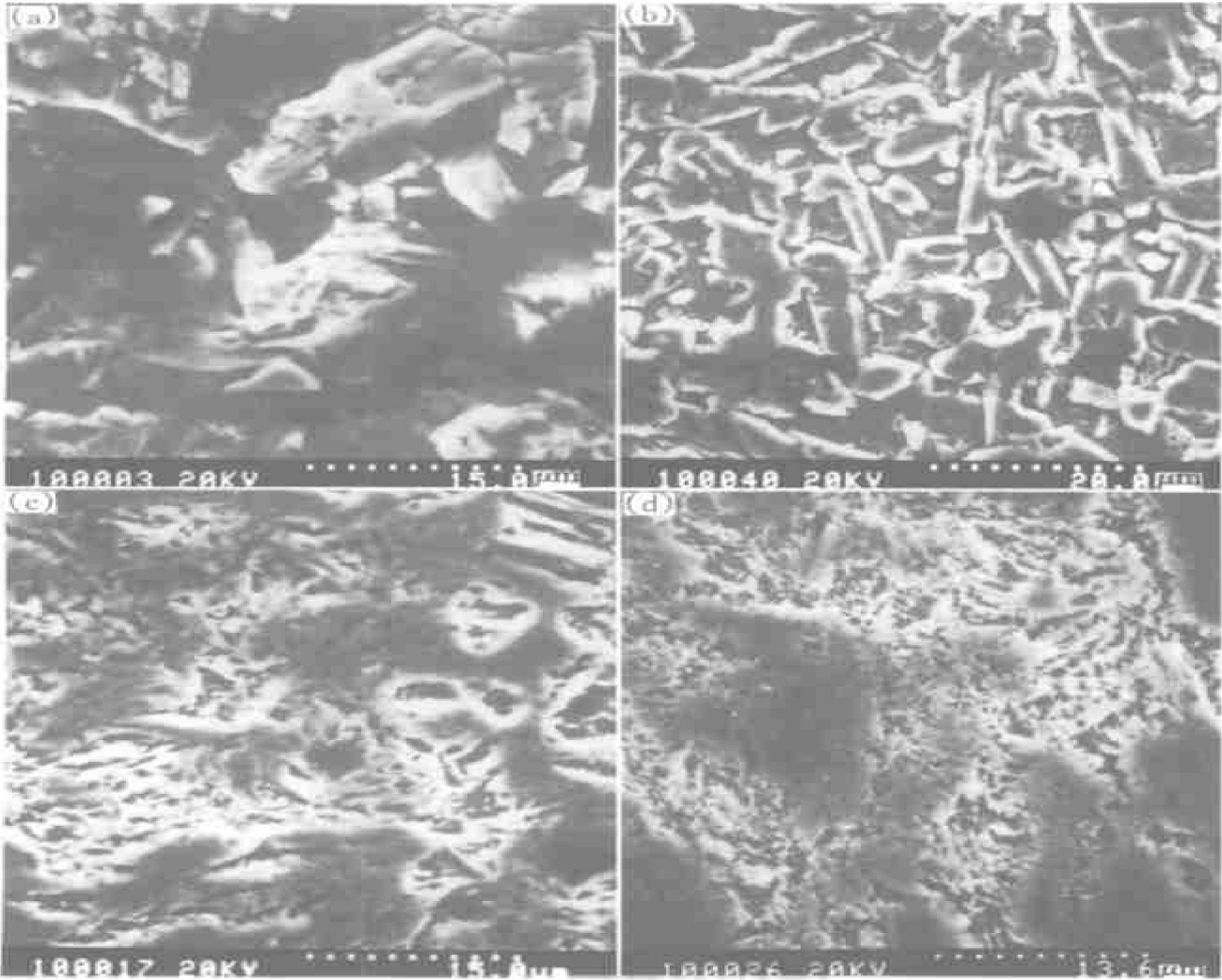


图 6 TiB-*x*Ti 的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM morphologies of TiB-*x*Ti cermets

(a) $-w(\text{Ti}) = 0$; (b) $-w(\text{Ti}) = 20\%$; (c) $-w(\text{Ti}) = 30\%$; (d) $-w(\text{Ti}) = 50\%$

表 1 燃烧合成 TiB-xTi 金属陶瓷的力学性能

Table 1 Mechanical properties of SHS/ PHIP TiB-xTi cermets

Specimen	Density /(g·cm ⁻³)	Relative density/ %	Hardness HRA	Bending strength/ MPa	Tensile strength/ MPa	Compression strength/ GPa	Elastic modulus/ MPa	Fracture toughness /(MPa·m ^{-1/2})
TiB40-Ti	4.248	94.31	82.68	192.72	140.0	1.74	191.54	6.11
TiB50-Ti				448.72	224.2	2.11	226.95	
TiB60-Ti	4.373	97.04	84.30	514.92	279.6	2.41	271.44	6.22
TiB70-Ti	4.437	98.45	87.81	416.40	248.8	2.26	326.17	6.15
TiB80-Ti	4.398	97.57	86.70	276.96	206.7	2.23	391.42	5.23
TiB100	4.368	96.86	87.90	225.24	103.3	1.43	550.00	3.36

充, 致密性变好, 在 Ti 含量为 30% 时达到最高, 而当进一步提高 Ti 含量, 致密性又开始变差。这主要是由于当 Ti 含量增加时, TiB-Ti 体系燃烧温度和速度都下降, 燃烧结束后产物温度不均匀, 这样, 反应过程中形成的气孔由于液相的过早固化极容易被密封在产物内部, 造成较大的孔隙率。因此, TiB-Ti 体系材料的致密化有一个最佳的金属粘结剂含量, 使粘结剂完全填充 TiB 颗粒之间的孔隙, Ti 含量为 30% 可能是 TiB-Ti 体系材料致密化的最佳含量。

燃烧合成的纯 TiB 具有最高的硬度和弹性模量, 而随着 Ti 的加入, TiB-xTi 金属陶瓷的抗弯强度、抗拉强度、抗压强度和断裂韧性得到提高, 当 Ti 含量为 40% 时达到最高值, 进一步提高 Ti 含量, 材料的力学性能下降。

材料的强度产生这种变化是由于材料的强度对组织缺陷十分敏感, 在成分一定的情况下, 受到孔隙率和相组成两方面因素的综合作用。孔隙率可降低载荷作用的横截面积并导致应力集中, 材料强度 σ 与孔隙率之间的关系可用 Ryskewitsch 经验公式表达^[11]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-n\theta)$$

式中 σ_0 为完全致密材料的强度, 修正系数 n 为 4~7, θ 为孔隙率。按此式估计, 孔隙率约为 10% 时, 强度就下降到无孔隙时的 1/2。当然, 对 TiB-Ti 基金属陶瓷的强度产生本质性影响的因素是材料的相组成。由于金属 Ti 的抗弯强度远低于 TiB 陶瓷, 所以, 当 Ti 含量超过 40% 时, 随着金属含量的增加, 材料的强度呈下降趋势。

3 结论

1) 通过自蔓延高温燃烧合成-准热等静压工艺 (SHS/PHIP) 制备了相对密度大于 94% 的 TiB-Ti

基金属陶瓷复合材料, 产物中主要存在 TiB 和 Ti 两相, 部分产物中还有少量的 TiB₂ 相。

2) 随着 Ti 含量增加, 体系的热力学温度、燃烧温度和燃烧速度均降低。

3) 产物组织中, TiB 相分布均匀, 主要有针状、棒状和片状等形态, 并且随 Ti 含量的增加, 产物中 TiB 的尺寸减小。

4) 随着 Ti 的加入, TiB-xTi 金属陶瓷的抗弯强度、抗拉强度、抗压强度和断裂韧性得到提高, 当 Ti 含量为 40% 时达到最高值, 进一步提高 Ti 含量, 材料的力学性能下降。

[REFERENCES]

- [1] 张幸红. 自蔓延高温燃烧合成 TiC-Ni 梯度功能材料的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1999.
ZHANG Xing-hong. Self-propagating combustion synthesis of TiC-Ni functionally graded materials [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1999.
- [2] 张幸红, 赫晓东, 韩杰才, 等. Ni 含量对 SHS 法合成 TiC-Ni 基金属陶瓷的影响 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 24-29.
ZHANG Xing-hong, HE Xiaodong, HAN Jiecai, et al. Influence of Ni content on TiC-Ni cermet by SHS/PHIP [J]. Acta Materialia Composita Sinica, 1999, 16(4): 24-29.
- [3] 傅正义, 王为民, 王皓, 等. TiB₂ 系金属陶瓷的 SHS-QP 制备 [J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(6): 654-659.
Fu Zhengyi, WANG Weimin, WANG Hao, et al. TiB₂ cermet prepared by SHS-QP [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1996, 24(6): 654-659.
- [4] Gorsse S, Chaminade J P, Petitcorps Y L. In situ preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a PM technique [J]. Composites Part A, 1998, 29A: 1229-1234.
- [5] Yamamoto T, Otsuki A, Ishihara K, et al. Synthesis of near-net shape high density TiB/Ti composite [J]. Mar

- terials Science and Engineering, 1997, A239/240: 647–651.
- [6] Atri R R, Ravichandran K S, Jha S K. Elastic properties of in-situ processed Ti-TiB composites measured by impulse excitation of vibration [J]. Materials Science and Engineering, 1999, A271: 150–159.
- [7] 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): 277–358.
- [8] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1996.
- LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Handbook of Inorganic Thermodynamic Data [M]. Shenyang: Northeast University Press, 1996.
- [9] Fan Z, Bevis M J. The effect of pre-consolidation heat treatment on TiB morphology and mechanical properties of rapidly solidified Ti-6Al-4V-xB alloys [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 32(6): 833–838.
- [10] 王盘鑫. 粉末冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 205.
- WANG Pan-xin. Powder Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998. 205.
- [11] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. 陶瓷导论 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1982. 610–778
- Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Ceramic Review [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1982. 610–778.

Combustion synthesis of TiB-Ti cermets

WANG Jian-li¹, ZHANG Guang-sheng¹, ZHANG Xing-hong²

(1. Department of Mechanical Engineering, Anhui Institute of Mechanical and
Electronical Engineering, Wuhu 241000, China;

2. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

[Abstract] The TiB-Ti cermets with high relative density were fabricated by self-propagating high temperature synthesis and pseudo hot isostatic pressing (SHS/PHIP) process. The effect of Ti content on TiB-xTi cermets was investigated. The adiabatic temperatures, combustion temperatures and combustion velocity decrease with Ti content increasing for TiB-xTi system. The synthesized TiB-Ti cermets mainly consist of TiB and Ti phases, but little TiB₂ phase exists in some products. TiB phase has three morphologies, i. e. needle-like, rod-like, plate-like, in the microstructure of synthesized TiB-xTi composites. The size of TiB grain decreases with an increasing amount of metal addition. The introduction of Ti into TiB-xTi cermets results in a drastic increase in the bending strength, tensile strength, compression strength, fracture toughness, and the maximum value is obtained with the addition of 40% Ti (mass fraction). It is proved that 40% metal content is the optimal constituent for synthesized TiB-Ti cermets.

[Key words] combustion synthesis; pseudo hot isostatic pressing; cermet; titanium boride

(编辑 陈爱华)