

Fe 含量对自蔓延高温合成 TiC-Al₂O₃-Fe 复合材料的影响^①

张卫方 韩杰才 陈贵清 赫晓东 杜善义

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要 采用 SHS/PHIP 工艺制备了致密的 TiC-Al₂O₃-Fe 复合材料。研究了 Fe 含量对燃烧温度、燃烧波速度、合成产物密实度及力学性能的影响。结果表明, 燃烧波速度在一定 Fe 含量范围内出现一近似平台; 密实度随 Fe 含量变化而变化, 在 Fe 含量为 10% 时, 产物的密实度最高, 为 99.4%; 随着 Fe 含量的增加产物的抗弯强度不断提高, Fe 含量为 10% 和 30% 时, 抗弯强度分别为 740 MPa 和 970 MPa。

关键词 自蔓延高温合成 准热等静压 TiC-Al₂O₃-Fe 材料性能

中图法分类号 TQ174.67

自 1967 年 Merzhanov 发明自蔓延高温合成技术^[1] (简称 SHS) 以来, 由于具有耗能少、效率高、产物纯、工艺相对简单等优点, 受到了各国科研人员的高度重视, SHS 合成技术本身也因此而得到了迅猛的发展。利用 SHS 技术不仅可以合成碳化物、硼化物、硅化物、氮化物、及金属间化合物等 500 多种化合物, 而且也是制备陶瓷/金属复合材料的重要方法之一^[2-5]。自蔓延高温合成制备陶瓷/金属复合材料时, 金属的含量对燃烧过程的影响很大, 不仅影响燃烧反应的燃烧温度和燃烧波速度, 同时还影响合成产物的密实度及微观组织结构与性能^[6]。

利用传统方法制备的 TiC-Al₂O₃ 基金属陶瓷(金属通常是 Ni, Co, Mo 等)在工业上已有应用^[7]。由于金属粘结相对金属陶瓷的性能有巨大的影响, 因此选择具有较佳性能的粘结金属或合金来替代和节省昂贵而稀缺的战略资源是必要和可能的^[8]。本文通过自蔓延高温合成结合准热等静压法 (SHS/PHIP) 制备了 TiC-

Al₂O₃-xFe (简称 TAFx, x 是质量分数, %), 并研究了 Fe 含量对燃烧特征、合成产物密实度及力学性能的影响。

1 实验材料及方法

原材料采用 Ti 粉(纯度 ≥99.5%, 粒度 ≤50 μm), 碳黑(纯度 ≥98.5%, 粒度 ≤1 μm), TiO₂(纯度 ≥98%, 粒度 ≤2 μm), 铝粉(纯度 ≥99%, 粒度 ≤29 μm), 还原 Fe 粉(纯度 ≥98.5%, 粒度 ≤45 μm) 按下式配比:



将各组成配料在不锈钢罐中干混 24 h。混合后将粉末放入水循环干燥箱中干燥 12 h。用于测燃烧温度和燃烧波速度的预制块是在 120 MPa 下制成的 $d\ 20\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的圆柱试样, 其密实度约达理论密度的 60%。将预制块放入真空反应腔中, 采用钨丝引燃, 由与计算机数据采集器相连的钨铼热电偶测燃烧温度和燃烧

① 收稿日期: 1998-07-21; 修回日期: 1998-11-15 张卫方, 男, 27 岁, 博士研究生

波速度。密实样品的制备在图 1 所示的 SHS/PHIP 反应装置中进行。预制块是在 16 MPa 压力下制成的 70 mm × 70 mm × 20 mm 的试样,其密实度约达理论密度的 50%。将预制块埋入石英砂(粒度为 0.2~ 0.8 mm)中,通过电阻丝引燃点火剂,从而使整个预制块自蔓延燃烧。预制块燃烧完成后迅速通过压头对石英砂施加压力并保压,反应产物取出后埋入石英砂中缓慢冷却。采用 X 射线衍射仪鉴定相组成,在带有能谱仪(EDS)的扫描电镜(SEM)和透射电子显微镜上进行金相组织观察和成分测定。采用三点弯曲试验测抗弯强度(σ_{bb}),试样尺寸为 3 mm × 4 mm × 36 mm,跨距为 30 mm。采用 Archimedes 法测密度(ρ),HV 硬度的测量在维氏硬度仪上进行,载荷为 10 kN。

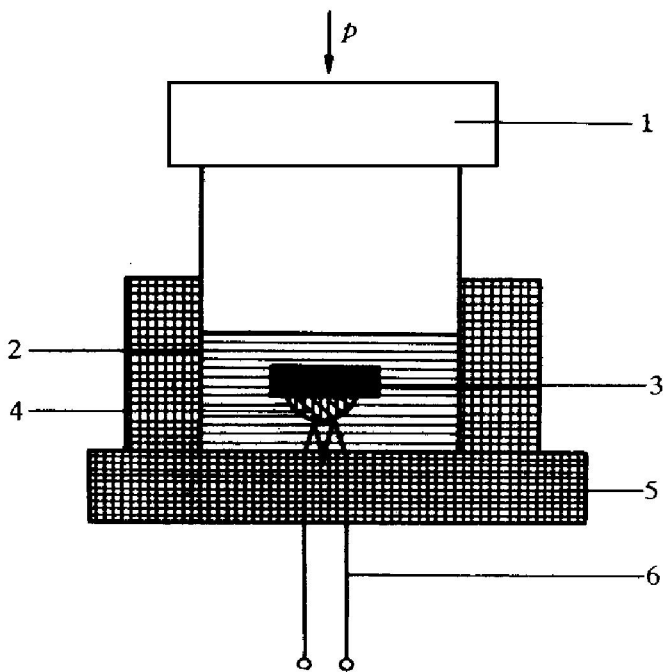


图 1 SHS/PHIP 示意图

Fig. 1 Schematic representation of SHS/PHIP equipment

1—Mould; 2—Sand; 3—SHS reaction mixture;
4—Uncompact Ti + C; 5—Mould; 6—Igniting

2 实验结果与分析

2.1 燃烧温度和燃烧波速度

燃烧温度和燃烧波速度随 Fe 含量的变化如图 2 所示,可以看出,随着 Fe 含量的增加,

燃烧温度逐渐下降,当金属 Fe 含量不超过 40% 时,燃烧温度都高于 Fe 的熔点,即 Fe 处于熔化状态。燃烧波速度随 Fe 含量的变化较复杂,随着 Fe 含量的增加,且 Fe 含量小于 15% 时,燃烧波速度下降较快;当 Fe 含量为 20%~ 30% 时燃烧波速度出现一近似平台,之后下降。燃烧波速度的这种变化可能是受“第二类燃烧合成模式”^[9]的影响。在 Ti+ TiO₂+ Al+ C 反应体系中,Al 熔点较低,燃烧合成反应中 Al 熔化包敷在 Ti 颗粒上形成 TiAl_x 低共熔中间相,有利于元素之间的扩散。之后当温度大于 1400 K 时, TiAl_x 中间相分解, Ti 与 C 反应生成 TiC^[10, 11]。少量金属 Fe 相的加入,并不改变反应主要受 TiAl_x 低共熔中间相形成影响的趋势,但是由于 Fe 熔化需吸收热量,使燃烧温度和燃烧波速度下降。随着 Fe 含量的增加,易形成 TiFe_x 和 FeAl_x 低共熔中间相^[12],一方面由于低共熔中间相的存在,减小了中间阻碍层,使扩散加快;另一方面 Fe 熔化吸收热量,二者共同作用的结果使燃烧温度和燃烧波速度在 Fe 含量为 20%~ 30% 时出现一近似平台。随着过量金属 Fe 相的加入,其熔化过程将消耗大量热量,使燃烧波速度减慢。

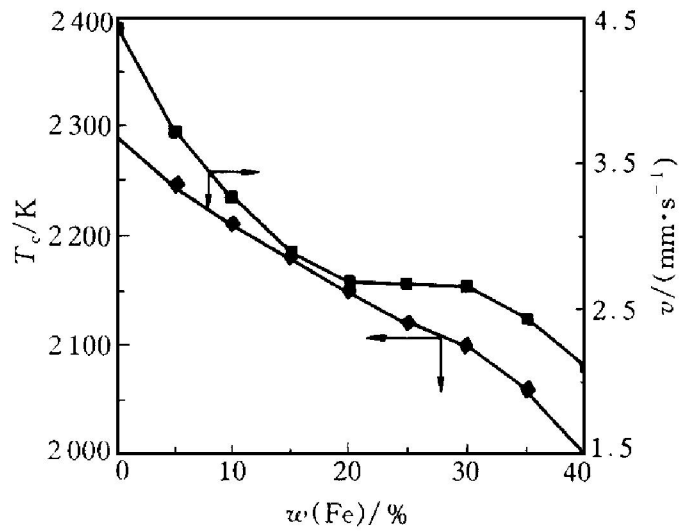


图 2 Fe 含量对燃烧温度(T_c)和燃烧波速度(v)的影响

Fig. 2 Influence of Fe content on combustion temperature (T_c) and combustion velocity(v)

2.2 产物的XRD分析

图3是TAF00, TAF10, TAF30三种燃烧产物的X射线衍射结果。从图中可以看出, 采用SHS/PHIP技术制备的TAF_x合成产物为TiC, Al₂O₃, Fe三种相的混合物; 不存在Ti, Al, Fe三种元素之间的金属间化合物。随着Fe含量的增加, Fe衍射峰强度逐渐增大。

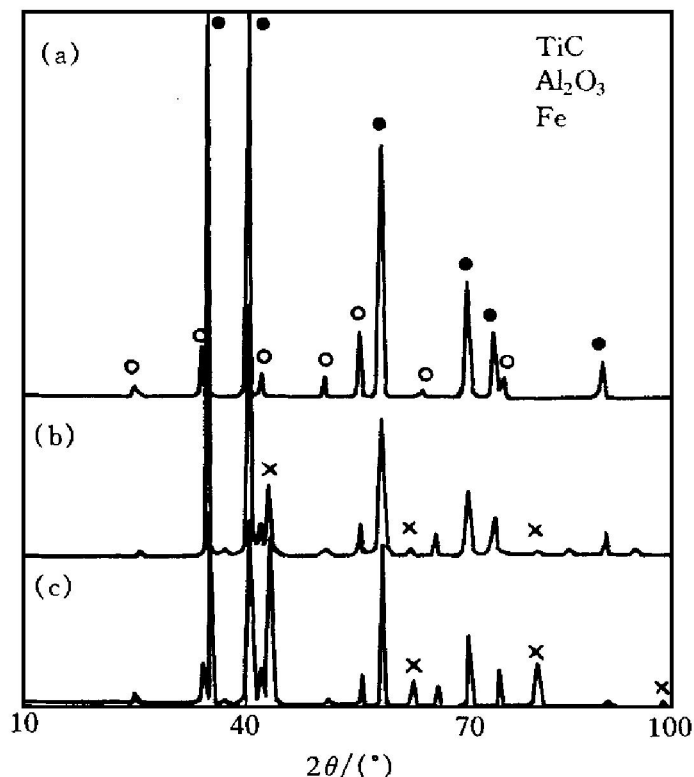


图3 TAF_x合成产物X射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of TAF_x

(a) —TAF00; (b) —TAF10; (c) —TAF30

2.3 Fe含量对材料密实度的影响

图4是Fe含量对材料密实度的影响。从图中可以看出; 采用SHS/PHIP技术合成的几种TAF金属陶瓷的密实度较高, 均大于96%; Fe含量较少时, 随着Fe含量的增加, 材料密实度逐渐提高, Fe含量为10%时, 材料的密实度最高, 达99.4%, 基本接近材料的理论密度; 随着Fe含量进一步增加, 合成产物的密实度反而呈下降趋势。这主要是由于SHS反应过程中的燃烧特征(燃烧温度和燃烧波速)、合成产物中液相的存在以及组成相之间的润湿性决定的。从图2可知, 对于本实验所研究的材料体系, 当不加金属相Fe时, SHS反应过程中燃烧温度较高($T_c = 2290\text{ K}$), Al₂O₃熔

化, 熔融的Al₂O₃填充于高熔点TiC颗粒之间, 产物的密实度较高。但由于TiC与Al₂O₃之间的润湿性较差, 在TEM下可明显看到微孔的存在, 如图5(a)所示。少量金属Fe相的加入, 在燃烧过程中Fe熔化后填充于TiC与Al₂O₃颗粒之间, 由于Fe与TiC的润湿性较好($\theta = 36^\circ$)^[13], 不同相之间接合较好, 不容易产生微孔, 如图5(b)所示。随着Fe含量增加, 产物的密实度增加, 当Fe含量为10%时, 基本达到材料的理论密度。随着Fe含量进一步增加, 燃烧温度和燃烧波速降低, 难致密化, 如图6所示(图中大块黑色阴影处为孔洞), 合成产物中孔洞较多, 密实度降低。当Fe含量较高时, 在合成过程中进行预热, 可提高产物的密实度, 本文没有作进一步的研究。

2.4 合成产物的性能

不同Fe含量的TAF复合材料的性能如表1所列。随着Fe含量的增加, 产物的抗弯强度明显提高, 和不含Fe的复相陶瓷TAF00相比, TAF10和TAF30金属陶瓷的抗弯强度分别提高了45%和90%。图7是不同Fe含量材料的三点弯曲断口形貌。从图中可以看出复相陶瓷TAF00主要以沿晶方式断裂, 随着金属Fe相的加入, 金属陶瓷逐渐向穿晶和沿晶两种方式断裂过渡。断口则呈类韧窝状, 凹坑边缘有明显撕裂的痕迹, 具有延性断裂的特征,

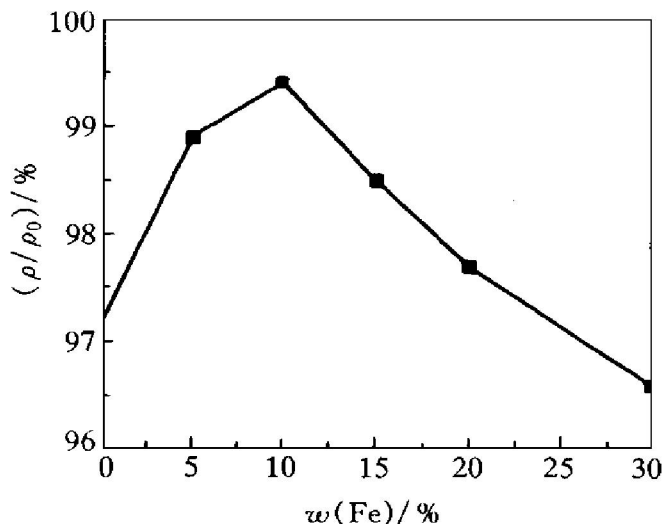


图4 Fe含量对产物密实度(ρ/ρ_0)的影响

Fig. 4 Influence of Fe content on densification of TAF_x

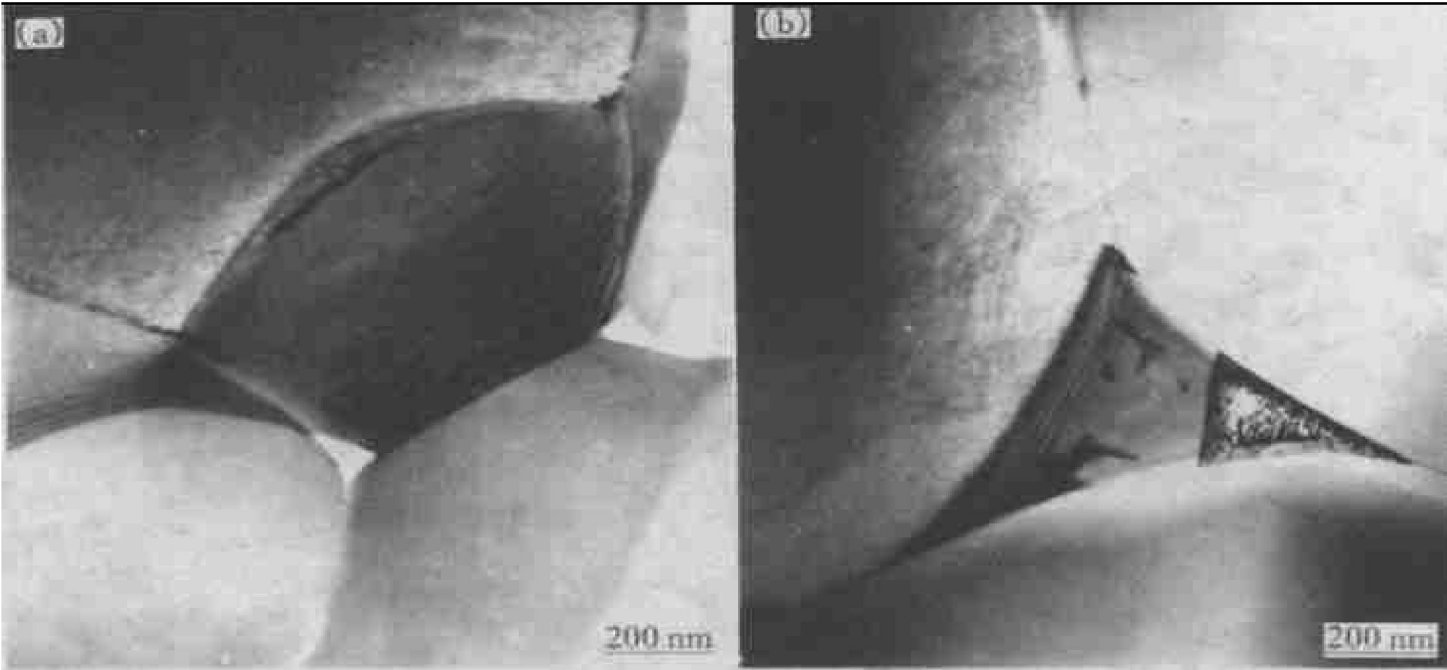


图 5 TAF00 和 TAF10 的微观组织(TEM)

Fig. 5 Microstructures of TAF00 and TAF10(TEM)

(a) —TAF00; (b) —TAF10

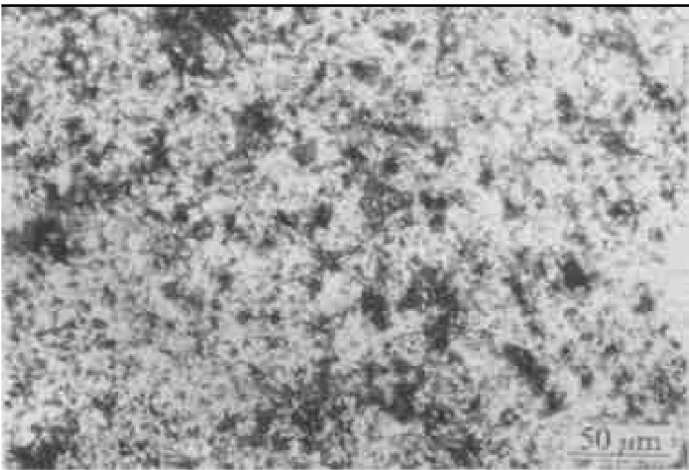


图 6 TAF30 金属陶瓷的微观组织

Fig. 6 Microstructure of TAF30

表 1 SHS/PHIP 制备的 TAF_x 复合材料的性能

Table 1 Properties of TAF _x composites materials			
Alloy	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	σ_b/MPa	HV/GPa
TAF00	4.47	510	17.8
TAF10	4.75	740	14.6
TAF20	4.89	890	11.0
TAF30	5.07	970	10.6

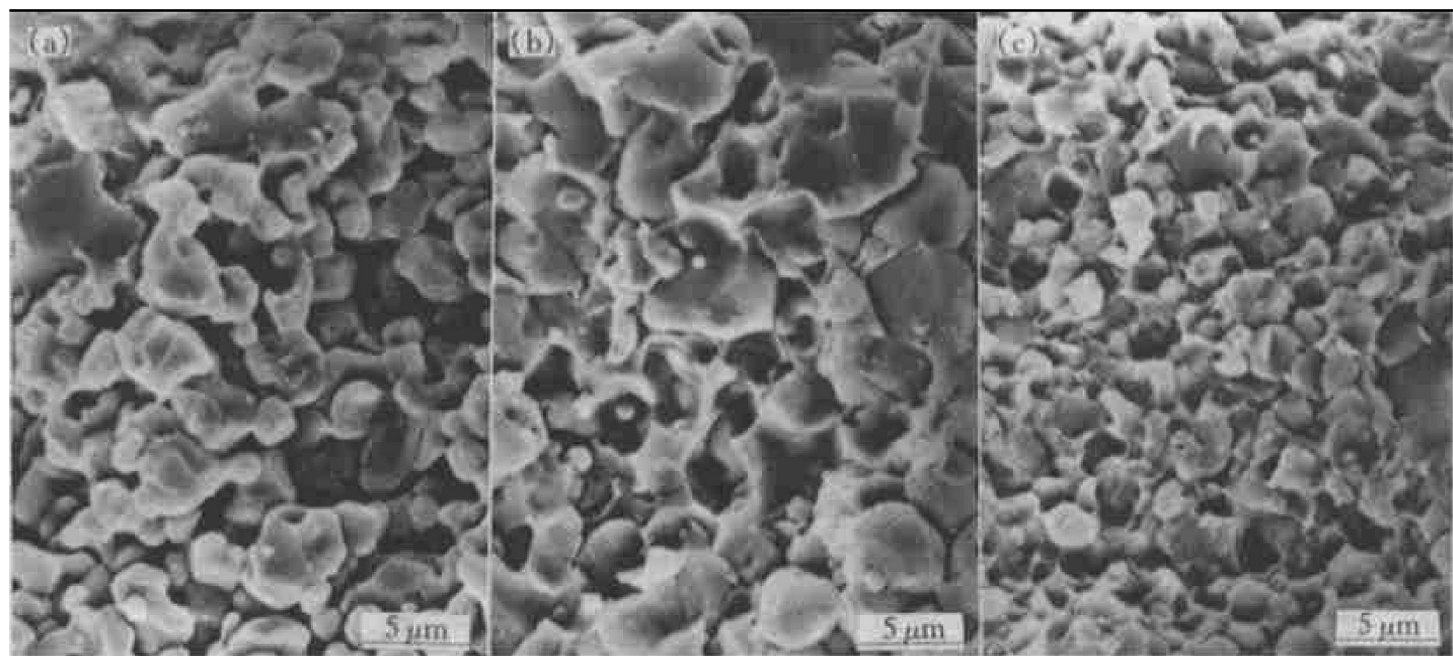
Al₂O₃ 的润湿性较差, 接合强度较低。随着金属 Fe 相的加入, 一方面由于 Fe 和 TiC 的润湿性较好, 反应过程中熔融的金属液相作为粘结剂填充于陶瓷颗粒之间, 避免了脆硬陶瓷相的直接接触, 改善了组成相之间的界面接合, 接合强度较高; 另一方面, 金属 Fe 相起到稀释剂的作用, 降低了燃烧温度, 使晶粒尺寸得到细化, 所以材料的抗弯强度(σ_{bb}) 不断提高。在试样加载过程中, 由原来脆性陶瓷相直接承受载荷改变为在具有延性的金属 Fe 相处首先发生变形, 之后随着载荷的增加, 沿金属 Fe 与陶瓷颗粒之间的接合面撕裂, 陶瓷颗粒被拔出, 断口呈类韧窝状, 随着 Fe 含量的增加, 材料变形能力提高, 延性断裂的特征越明显。

随着 Fe 含量的增加, 材料的硬度降低, 这是因为在 TAF_x 复合材料中, TiC 和 Al₂O₃ 是高硬相, 而 Fe 是软相, 随着 Fe 含量增加, 软相所占的比例增大, 材料的硬度随之降低。

3 结论

(1) 采用 SHS/PHIP 技术制备的 TAF_x 陶瓷/ 金属复合材料密实度较高, 均大于 96%;

且随着 Fe 含量的增加, 延性断裂的特征越明显。这是因为 TAF00 复相陶瓷中, TiC 与

图7 TAF_x 试样三点弯曲断口形貌**Fig. 7** Fractographs of TAF_x composites materials

(a) —TAF00; (b) —TAF10; (c) —TAF30

少量金属 Fe 相的加入, 有利于 TAF 金属陶瓷的致密化, 当 Fe 含量为 10% 时, 合成产物的密实度为 99.4%, 基本达到材料的理论密度; 随着 Fe 含量的进一步增加, 产物的密实度降低。

(2) 随着 Fe 含量的增加, 燃烧温度和燃烧波速度逐渐下降; Fe 含量为 20% ~ 30% 时, 由于受燃烧反应过程中低共熔中间相形成的影响, 燃烧波速度随 Fe 含量的变化出现一近似平台。

(3) 金属 Fe 相的加入, 改善了组成相之间的界面接合, 大幅度提高了材料的抗弯强度, 如 TAF10 和 TAF30 的抗弯强度分别为 740 MPa 和 970 MPa, 和 TAF00 相比, 分别提高了 45% 和 90%; 而随着 Fe 含量的增加, 硬度随之下降。

(4) TAF 金属陶瓷的断口呈类韧窝状, 具有延性断裂的特征, 随着 Fe 含量的增加, 延性断裂的特征越明显。

REFERENCES

- 1 Merzhanov A G and Shikro V M. Author's Certificate Application, No. 255221, 1967.
- 2 Subrahmanyam J and Vijakumar M. *J Mater Sci*, 1992, 27: 6249.
- 3 Zhu X K (朱心昆) and Zhao K Y (赵昆渝). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1997, 7(Suppl. 1): 339.
- 4 Zhu X K (朱心昆), Zhao K Y (赵昆渝), Yong Q L (雍歧龙) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1997, 7(Suppl. 1): 344.
- 5 Munir Z A and Umberto. *Mater Sci Rep*, 1989, 3 (7): 277.
- 6 Fu Zhengyi (傅正义), Wang Weimin (王为民), Wang Hao (王浩) *et al.* *J Inorganic Materials* (无机材料学报), 1996, 11(2): 303.
- 7 Burden S J, Hong J, Rue T W *et al.* *Am Ceram Soc Bull*, 1988, 67(6): 1003.
- 8 Tong G Q (童国权), Wang E D (王尔德) and He S Y (何绍元). *P/M Technology* (粉末冶金技术), 1995, 13(4): 243.
- 9 Merzhanov A G. *Inter J SHS*, 1993, 2(2): 1.
- 10 Choi Y and Woorhee S. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78 (4): 986.
- 11 Lee W C and Chung S L. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(1): 53.

12 Saidi A, Chrysanthou A, Wood J V *et al.* J Mater Sci, 1994, 29: 4993.

13 Dufour L C. Kluwer Academic Publishers, 1989: 393.

INFLUENCE OF Fe CONTENT ON TiC-Al₂O₃-Fe COMPOSITES SYNTHESIZED BY SHS/ PHIP

Zhang Weifang, Han Jiecai, Chen Guiqing, He Xiaodong and Du Shanyi

Center for Composites Materials,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

ABSTRACT The influence of Fe content on combustion temperature, combustion velocity, density and mechanical properties of TiC-Al₂O₃-xFe composites fabricated by SHS/ PHIP was studied. The results show that the combustion velocity has an approximate plateau, when the content of Fe is between 20% ~ 30%; the densities of products vary with content of Fe and reach up to the highest (i. e. 99.4%), when the content of Fe is 10%; the transverse rupture is increased with Fe content, e. g. when Fe contents are 10% and 30% the transverse rupture are 740 MPa and 970 MPa, respectively.

Key words SHS PHIP TiC-Al₂O₃-Fe property

(编辑 黄劲松)