

碳化钛基金属陶瓷的燃烧合成致密化^①

罗序明 吕海波 马福康

(中南工业大学粉末冶金研究所, 长沙 410083)

摘 要 研究了用燃烧合成-压制工艺一步合成非化学计量碳化钛基金属陶瓷。结果表明, 存在一最佳施压滞后时间, 此时可获得最大密度的产物。Ti 粉的氢含量低有利于产物致密化。最终产物密度随外加压力的增大而增加, 当外加压力大于 100 MPa 后, 增加趋势变缓。外加压力保持时间超过 1 min 后, 产物密度并不增加, 最终产物由非化学计量碳化钛和钛组成。

关键词 燃烧合成 非化学计量碳化钛 金属陶瓷

燃烧合成也称自蔓延高温合成是一种利用反应物的高化学反应放热合成材料的新技术^[1]。其优点是反应过程温度高(最高可达 4 000 K), 产物纯度高, 能合成常规方法难以制备的材料, 燃烧反应速度快, 生产效率高^[2]。将燃烧合成技术与传统致密化工艺如压制、轧制、挤压结合起来可以一步合成近成型致密件。前苏联已成功地将这项技术应用于合成碳化钛基无钨硬质合金及其它高熔点难烧结材料^[3]。非化学计量碳化钛比其饱和碳化物具有更大的金属活性, 与粘结金属之间有更好的润湿性^[4], 有利于提高金属陶瓷的抗冲击性能; 减少粘结剂用量, 有利于提高金属陶瓷高温性能。用燃烧合成-压制法合成金属陶瓷时, 由于碳化物是在燃烧过程中原位生成, 与粘结金属有更好的界面结合, 有利于提高金属陶瓷性能。

1 实验方法

采用-320 目钛粉和 BET=11.98 m²/g 的冶金碳黑为原料, 按 C/Ti=0.42(原子比)配料, 混合后冷压成直径 22.7 mm、高 10 mm 的圆坯, 圆坯的相对密度为 62%。将反应物压坯置于一准等静压装置中, 用钨丝通电点火, 通

电点火后一定时间内加压, 保持压力一定时间后卸压。用光电红外高温计测燃烧温度, 用排水法测密度, 用 MeF3A 金相显微镜对产物组织进行观察, 用 XRD 确定产物相组成。

2 结果与分析

2.1 施压滞后时间对产物密度的影响

在燃烧完成后, 产物坯块处于温度低得多的环境介质中。由于散热坯块的温度急剧降低, 只有在一定时间内对尚处于高温状态的燃烧产物施加压力才能实现致密化。

根据整个过程的时间序列(图 1), 保证产物均匀致密化的条件为:

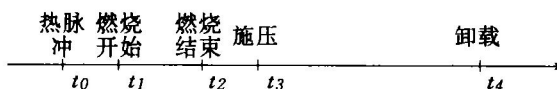


图 1 SHS-致密化全过程时间序列

$$t_1 \ll t_2$$

$$t_2 - t_1 \ll t_r (t_r \text{ 为燃烧热散失时间})$$

$$t_d = t_3 - t_2 = (t_{opt})_1 - \text{施压滞后时间}$$

$$t_r = t_4 - t_3 = (t_{opt})_2 - \text{压力保持时间}$$

上述参数中最重要的是 t_d 的确定, 它必须综合考虑反应产物的冷却过程和反应析出气体

① 收稿日期: 1994-08-30; 修回日期: 1995-02-15

的影响。

t_d 的上限由产物坯块从燃烧温度冷却到具有塑性变形能力的温度下限时间决定。对于反应结束时产物中存在足够液相的体系, 这个可塑性变形温度下限约为 $(0.8 \sim 1.0)T_L$, T_L 为液相线温度; 对于反应结束后仅存在固相的体系, 可塑性变形温度下限约为产物的韧-脆转变温度。

根据 SHS 过程的温度-时间曲线(由于反应速度快, 假设燃烧终了后产物中温度均匀分布)可确定 t_d 的上限值。图 2 为 Ti + 0.42C 体系的温度-时间曲线。Ti 与 TiC 的共晶温度为 1918 K^[3]。取可塑性变形温度下限为 $0.8 T_L(T_L$ 为共晶温度)时, 对应时间约为 5.5 s。实验中, $t_2 \approx 1.5$ s, 因此 t_d 的上限为 4 s。

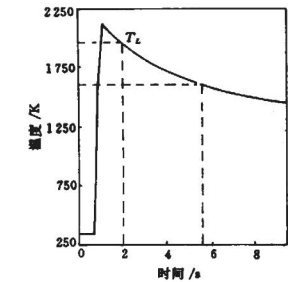


图 2 Ti + 0.42C 体系的温度(T)-时间(t)关系

t_d 的下限则由析气时间决定, 它与坯块的尺寸, 原料粉末特性等有关。Ti 与 C 燃烧反应中析出的气体绝大部分为氢气^[4], 因此 Ti 粉原料的氢含量将显著影响最佳 t_d 值。由于 t_d 下限值影响因素很多, 一般地由实验获得。

图 3 所示为施压滞后时间对最终产物密度的影响。从图 3 可以看出, 确实存在一对应最大产物密度的最佳施压滞后时间。而且, Ti 粉的氢含量越高, 所需析气时间越长, 从而对应的最佳施压滞后时间后延。从曲线 1、2 可知, 使用较高氢含量的 Ti 粉将导致最终产物的密

度低于使用低氢含量 Ti 粉时产物的密度。

最终产物孔隙组织观察表明: 使用 0.1% 氢含量的 Ti 粉时, 最终产物中残留有宏观孔洞, 如图 4 所示。而使用 0.004% 氢含量的 Ti 粉时, 最终产物组织中没有宏观孔洞存在, 产物较好地实现了致密化。

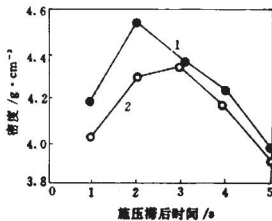


图 3 施压滞后时间对最终产物密度的影响
1—Ti 粉氢含量 0.004%;
2—Ti 粉氢含量 0.1%

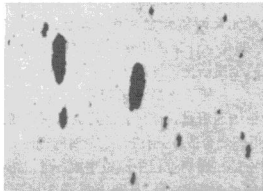


图 4 使用 0.1% H 含量 Ti 粉产物孔隙, $\times 25$

2.2 外加压力对产物密度的影响

根据图 2 中温度-时间曲线可知, 燃烧合成-压制实际上是一个变温热压过程。致密化的驱动力包括产物中气孔表面张力产生的内压力和外压。由于施加的外压较表面张力产生的向心内压力大许多, 压制过程外压对致密化速率的作用可用下式表示^[1]:

$$(d\rho/dt)_{P_H>0} = 3P_H(1-\rho)/(4\eta) \quad (1)$$

式中 ρ —产物相对密度; t —时间; P_H —外

加压力； η —产物粘度。该式表明，在其它参数相同时，产物的致密化速率与所加外压成正比，与产物的粘度成反比。因此，外加压力越大，越有利于在产物温度降低到初—脆转变温度之前实现产物致密化。

图5所示为外加压力对最终产物密度的影响。在 $P_H < 100 \text{ MPa}$ 之前，产物的密度随 P_H 的增大而迅速增大；在 $P_H > 100 \text{ MPa}$ 之后，密度增大趋势变缓，这是因为在 $P_H > 100 \text{ MPa}$ 之后，产物密度已接近终极密度。

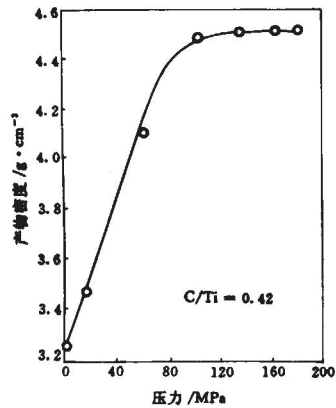


图5 外加压力对产物密度的影响

2.3 压力保持时间对最终产物密度的影响

由于燃烧合成—压制过程是一个变温压制过程，当燃烧产物温度高于初—脆转变温度时，随保持压力时间延长，产物密度增加。当压力保持时间超过一定值后，由于产物温度降低不利于塑性变形，另外也可能是产物接近终极密度，从而产物的密度不再随压力保持时间的延长而增加。压力保持时间对Ti+0.42C系燃烧产物密度的影响如图6，可见当时间超过1 min后，压力保持时间对最终产物密度的影响不明显，即说明过长时间保持压力无实际意义。

2.4 最终产物的组织

对Ti-C二元系，当C/Ti(原子比) < 0.49

时，组织由碳化钛相和钛相组成。本实验中C/Ti=0.42，产物XRD图谱如图7所示，标定结果可知金属陶瓷由非化学计量碳化钛和钛组成。产物的金相组织如图8所示。钛分布于碳

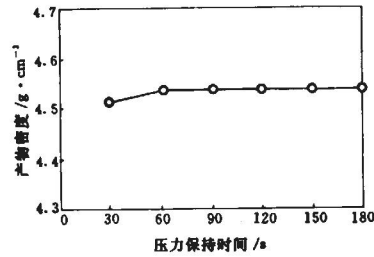


图6 压力保持时间对产物密度的影响

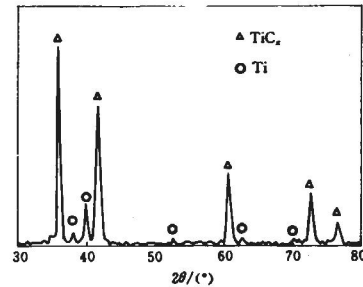


图7 最终产物的XRD图谱



图8 最终产物的组织，×500

化钛颗粒之间,并且碳化钛晶粒尺寸较一般硬质合金晶粒大得多,约为 $12\mu\text{m}$ 。

3 结论

(1) 当 $C/Ti=0.42$ 时,施压滞后时间最佳值为 2s ,过早或过晚施加压力都会使合成产物密度下降。

(2) 在使用 0.1% 氢含量的 Ti 粉原料时,最终产物有残留宏观孔洞存在;而使用 0.004% 氢含量的 Ti 粉时,产物不存在宏观孔洞,较好地实现了致密化。

(3) 外加压力越大,合成产物的密度也越大。在压力大于 100MPa 时,密度随压力增大而增加的趋势变缓。

(4) 压力保持时间超过 1min 后,本产物密度不再增加。

(5) 合成的金属陶瓷由非配位碳化钛和钛相组成。

参考文献

- 1 Munir Z A. Ceram Bull, 1988, 67(2): 342.
- 2 Merzhanov A G. In: Joseph M C ed, Advances in P/M & Particulate Materials—1992, Princeton: Metal Powder Industries Federation, APMI, 1992.
- 3 Borovinskaya I P. Pure & Appl Chem, 1992, 64(7): 919.
- 4 Kosolapova T Y. Handbook of High Temperature Compounds: Properties, Production, Applications. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1990: 683.
- 5 Toth L E. Transitive Metal Carbides and Nitrides. New York: Academic Press, 1971.
- 6 Holt J B, Munir Z A. J Mater Sci, 1986, 21: 251–259.
- 7 马福康等. 等静压技术. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 158–177.

(编辑 彭超群)

(上接 135 页)

偏聚团存在的非均匀体,升高温度后 $Al-Si$ 合金液又变为接近于理想状态的均匀体。高低温金属熔体相混后,低温熔体被快速加热,高温熔体被快速冷却,这使得高低温金属熔体混合前的状态均被相当程度地保留下来。所以,高低温金属熔体相混后,所形成的是一种既有高温熔体性质即原子均匀分布的均匀体,又具有低温熔体性质即大量 Si 原子和 Al 原子偏聚团存在的非均匀体的混合物。大量 Si 原子偏聚团的存在使 $Al-18\%Si$ 合金凝固时 Si 的结晶核心数目大大增加,故高低温金属熔体相混后 $Al-18\%Si$ 合金的初生硅被大大细化。

4 结论

(1) 高低温金属熔体相混能使 $Al-18\%Si$ 合金的组织明显改善,使合金的 σ_b 特别是 δ_5 大

幅度提高。其中初生硅尺寸处理前的 $80\mu\text{m}$ 减小 $20\mu\text{m}$, σ_b 从处理前的 138MPa 提高到 183MPa , δ_5 从处理前的 1.25% 提高到 3.83% 。

(2) 高低温金属熔体相混对 $Al-18\%Si$ 合金组织和性能的影响与 $Al-Si$ 合金中各原子对的作用能不相等而引起的 Si 原子在低温下的偏聚有关。

参考文献

- 1 Popel P S. Casting Production, 1992, (7): 3.
- 2 Nikitin V I, Popel P S, Paramonov A M, Ismagilov V S. Nonferrous Metals, 1992, (9): 63.
- 3 Rajendra Kumar, Manjit Singh. The Journal of the Australian Institute of Metals, 1970, 15(3): 185.
- 4 Mondolfo L F(著),王祝堂等(译). 铝合金的组织与性能. 北京: 冶金工业出版社, 1988, 313.

(编辑 朱忠国)