

# Ti-C-xFe 体系自蔓延高温合成及机理

邹正光<sup>1</sup> 傅正义<sup>2</sup> 袁润章<sup>2</sup>

(1. 桂林工学院 2. 武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室)

**摘要** 采用自蔓延高温合成新技术合成 TiC/Fe 复合材料, 研究了原料组份、粒度对合成过程及产物特征的影响. 探讨了燃烧反应及结构形成机理. 结果表明, 随 Fe 含量的增大, 燃烧合成温度降低, 合成 TiC 粒度变细, 燃烧波速度在 Fe 含量为 10%(质量分数) 时出现极大值. 与碳黑作碳源对比, 细粒石墨在反应合成过程中表现出更大的活性. 用铜楔块燃烧波淬息法研究了合成过程, 整个合成过程经历了金属的熔融、碳向熔融体中的溶解扩散、大团聚的形成、小的 TiC<sub>x</sub> 颗粒生长及 TiC 长大等阶段.

**关键词** 自蔓延高温合成 Ti-C-xFe 体系 过程 机理

**分类号** TB39

**文章编号** 1005-3093(2000)05-0531-07

## STUDY OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF Ti-C-Fe SYSTEM

ZOU Zhengguang<sup>1\*</sup> FU Zhengyi<sup>2</sup> YUAN Runzhang<sup>2</sup>

(1. *Materials Engineering Department, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004*  
2. *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology*)

**ABSTRACT** TiC/Fe composites were synthesized by SHS method. The effects of Fe content, carbon sources and the size of Ti and C on the SHS processes of Ti-C-Fe system and the structure characteristics of synthesized products were studied. The mechanisms of reaction process and structure forming process were discussed. It was shown that combustion temperature becomes lower and grain size of synthesized products becomes smaller with the increasing of Fe content and that combustion wave velocity reaches its highest as Fe content is 10%. Compared with carbon black, small graphite powder as carbon source has larger activity in reaction process. It was concluded by combustion front quenching method that the whole synthesis process includes melting of metal, diffusion of C into molten metal, the forming of agglomerates, formation and growth of TiC grains.

**KEY WORDS** SHS, Ti-C-Fe system, process, mechanism

1999年9月27日收到初稿; 2000年5月8日收到修改稿.

本文联系人: 邹正光, 博士, 教授, 桂林市 541004, 桂林工学院材料工程系

\* To whom correspondence should be addressed

金属-陶瓷复合材料,既具有高强度、高硬度,又有较好的韧性,是一类非常重要的工程结构材料.与传统方法相比,自蔓延高温合成(self-propagating high-temperature synthesis,简称SHS)技术具有节能、省时等特点,合成的材料具有高纯度、高活性及优良的性能<sup>[1]</sup>.SHS法在极短时间内完成高温原位合成,避免了常规方法中的颗粒界面污染.目前已用SHS技术合成了一批性能优良的金属-陶瓷复合材料<sup>[2,3]</sup>.本文研究原料特征对合成过程及产物特征的影响.

## 1 实验方法

实验原料为工业钛粉(纯度99%,平均粒径小于45,57或76 $\mu\text{m}$ ),无定形碳黑(粒度小于1 $\mu\text{m}$ ),石墨(粒度为1,4,7 $\mu\text{m}$ )及还原铁粉(纯度98.5%,平均粒径20 $\mu\text{m}$ ).Ti与C的化学计量比为1:1,Fe含量在0~60%(质量分数,下同)间变化,将均匀混合的原料粉末压制直径为16mm、高为30mm的圆柱体,坯柱体密度约为60%.将试样柱置于Ar气压力为0.5MPa的反应腔内,采用高温平面钨丝点火(点火温度1500~3000K连续可调).燃烧温度由红外测温仪测定,温度数据由计算机处理.燃烧波速度及燃烧模式由快速录像系统记录分析.合成材料物相由XRD分析,产物结构特征由光学显微镜及扫描电镜分析.

采用燃烧波铜楔块淬熄法研究SHS过程机理.自蔓延高温合成燃烧波铜楔块淬熄装置如图1所示.楔尖角度为30°.将均匀混合的原料粉末装入楔角内,整个铜楔块置于压力为0.5MPa Ar气的反应腔内.在楔尖的上端点燃燃烧合成反应,形成蔓延燃烧波.由于热量通过铜块快速损失,燃烧合成反应不能遍及整个样品,燃烧波峰将中途停止,采用XRD对燃烧波峰前后各特征区(预热区、反应区及产物区)进行物相分析,用SEM进行显微结构分析.

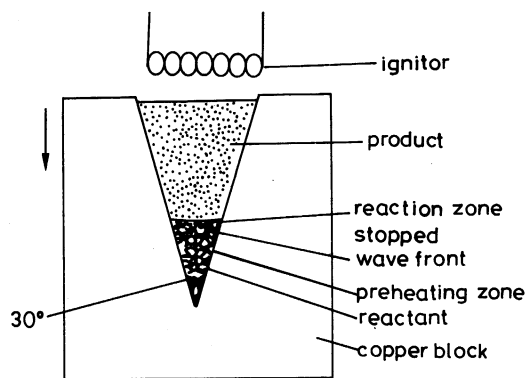


图1 燃烧波铜楔块装置示意图

Fig.1 CFQ diagram using wedge

## 2 结果与讨论

### 2.1 燃烧温度

通过热力学计算,可得出该体系的理论燃烧温度,即绝热温度 $T_{ad}$ .图2表明,随着Fe含量增加, $T_{ad}$ 减小,在Fe含量为55%~60%之间出现一个温度平台, $T_{ad}$ 值为1808K,对应Fe的熔点.研究表明,能以SHS方式进行的反应,其 $T_{ad}$ 应不小于体系中金属熔融的温度<sup>[4]</sup>.含Fe为60%的Ti-C-xFe体系处于能否进行SHS过程的边界,实验结果也证实这一点.图2还给出了SHS过程中实际燃烧温度 $T_c$ 与Fe含量的变化关系(用碳黑作碳源). $T_c$ 随Fe含量变化的趋势是相同的,但由于实际过程的热损失, $T_c$ 比相应的 $T_{ad}$ 要低几百度. $T_c$ 曲线的温度平台出现于Fe为30%~35%之间.因此,对于Ti-C-xFe体系,当Fe含量高于40%时,在SHS过程中没有大量液相出现,只有少量由接触共熔而形成的共熔液相.

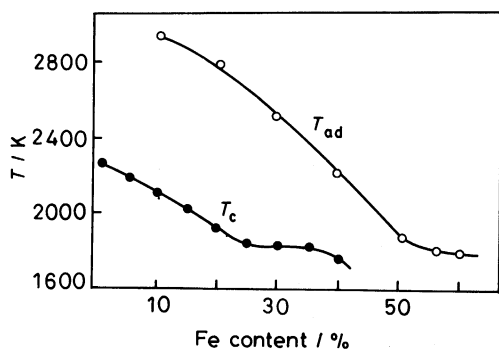


图 2 燃烧温度与 Fe 含量的关系

Fig.2 Relationship between combustion temperature and Fe content

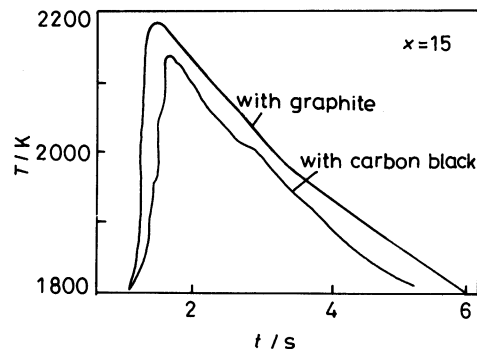


图 3 不同碳源的燃烧温度与时间的关系

Fig.3 Combustion temperature vs time for different carbon sources

由图 3 可见,用碳黑作碳源时,最高燃烧温度较低,曲线折弯较多,由于碳黑中含有较多的碳氢化物杂质,这些杂质在 SHS 过程中呈气体挥发,带出了一部分热,也造成了碳的不足,使最高燃烧温度较低。另外,由于不均匀挥发引起所测量的温度变化曲线出现多个折弯变化。

由图 4 可知,随着粒度的增大,最高燃烧温度均降低。但是对于石墨,只有当其粒度增大到一定程度后这种影响才明显。这可能与石墨在反应过程中沿平行层方向的裂开有关<sup>[5]</sup>。

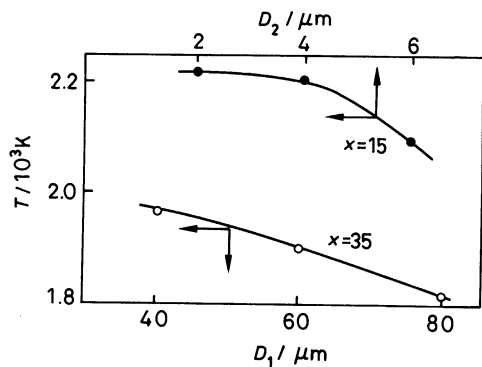


图 4 Ti 和石墨的粒度对燃烧温度的影响

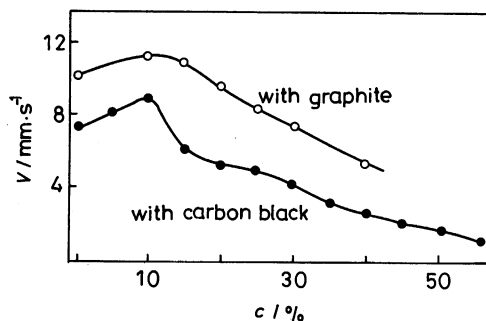
Fig.4 Effect of particle size of Ti ( $D_1$ ) and graphite ( $D_2$ ) on combustion temperature  $T$ 

图 5 燃烧波速度 V 与 Fe 含量的关系

Fig.5 Relationship between combustion wave velocity  $V$  and Fe content

## 2.2 燃烧波速度

图 5 表明,在 Fe 含量为 10% 时,燃烧波速度有一极大值。极大值的出现是燃烧合成中金属液相形成的结果<sup>[6]</sup>。如前所述,在 Fe 含量小于 40% 时,体系中的 Fe 发生熔融,形成熔融相。一方面金属相的熔融消耗能量,使燃烧温度降低,对传质扩散不利,但熔融的金属相又为反应过程的传质扩散提供了良好的介质条件,使反应速度加快,二者综合作用的效果使体系中 Fe 含

量在 10% 时, 燃烧波速度出现极大值.

随着 Ti 粒度变细, 燃烧波速度增大. 燃烧反应的发生有赖于反应物的接触. 粒度变细, 反应物之间的接触面增大, 质点扩散迁移的距离短, 故反应速度加快, 燃烧波速度增大.

### 2.3 燃烧模式

Ti-C-xFe 体系中 Fe 含量的变化对燃烧模式的影响较大. 一般在 Fe 含量小于 35% 时, 燃烧合成过程以均匀的稳态燃烧模式进行. Fe 含量为 35%~50% 时, 燃烧过程表现出明显的振荡特性, 且随着 Fe 含量的增高, 振荡频率变慢, 而振幅加大. 当 Fe 含量大于 50% 时, 燃烧模式为螺旋燃烧, 且随着 Fe 含量增高, 螺旋距增大, 频率变小.

### 2.4 合成产物的组成及结构特征

2.4.1 合成产物的组成 由图 6 可见, 合成产物由 TiC 和  $\alpha$ -Fe 组成, 有少量的  $Fe_2Ti$  相. 热力学计算表明, 如果原料配比合适, 合成产物的物相应由 TiC 和  $\alpha$ -Fe 组成. 而自蔓延高温合成过程是一个非平衡过程,  $Fe_2Ti$  是非平衡条件下出现的非平衡相.

由图 6 还可看出, 碳源不同时, 衍射线的位置稍有偏差. 用石墨作碳源时, 衍射线的  $d$  值比碳黑时稍大. 合成的  $TiC_x$  的 Ti/C 原子比值可以在小于 1 的一定范围内变化. 随着  $x$  的增大, 晶胞参数也随之增大<sup>[7]</sup>. 由此可知, 用碳黑合成的 TiC 偏离化学计算的 TiC 较远一些. 由于碳黑中所吸附的挥发分使其含 C 量偏低, 以及碳黑的吸附团聚阻碍了 Ti、Fe 对它的润湿, 使反应不完全, 从而使 TiC 中的 C 偏低.

2.4.2 合成产物的结构特征 Fe 含量不同时, 产物的显微结构差别明显. TiC 颗粒粒度随着体系中 Fe 含量的增高而变细(图 7). Fe 含量增高使体系燃烧合成温度下降, 同时体系中液相量增多也抑制了 TiC 颗粒的长大. 用石墨作碳源所合成的 TiC 颗粒较粗, 且出现片状形态(图 8a); 而碳黑作碳源, TiC 一般较细, 形态为浑圆状(图 8b). 石墨作碳源, 燃烧温度较高, 使粒度较粗. 在反应合成过程中, 石墨沿平行层方向发生裂开, 出现片状形态.

### 2.5 燃烧合成的机理

由图 9 可看出, 在预热区中(图 9a), 物相中除了 Ti,  $\alpha$ -Fe 外, 还有一部分  $Fe_2Ti$ , 说明在预热区已有部分 Ti、Fe 发生低共熔形成液相. 在反应区(图 9b), 由 TiC、 $\alpha$ -Fe 及  $Fe_2Ti$  物相组成, 此区内主反应已发生并形成了 TiC. 产物区内(图 9c),  $Fe_2Ti$  相基本消失, 只剩下 TiC 和  $\alpha$ -Fe 相. 对比反应区和产物区内 TiC 的衍射谱图特征可知, 反应区内 TiC 的  $d$  值较产物区 TiC 的  $d$  值小一些. 由 TiC 的  $d$  值大小与 C 缺位的关系<sup>[7]</sup>可知, 反应区内 TiC 的  $d$  值较小是 C 不足造成的, 即反应区内先形成富 Ti 缺 C 的  $TiC_x$ , 而后  $TiC_x$  继续与 C 反应形成 TiC<sup>[8]</sup>.

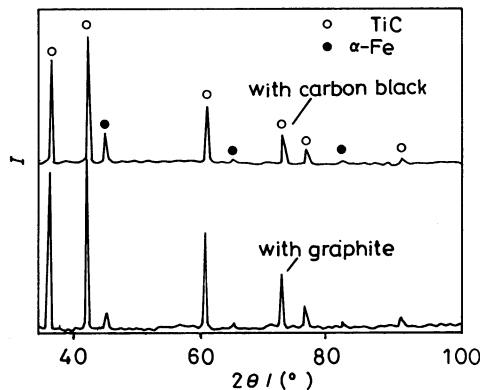


图 6 合成产物的 X 射线衍射图谱

Fig.6 X-ray diffraction patterns of synthesized products

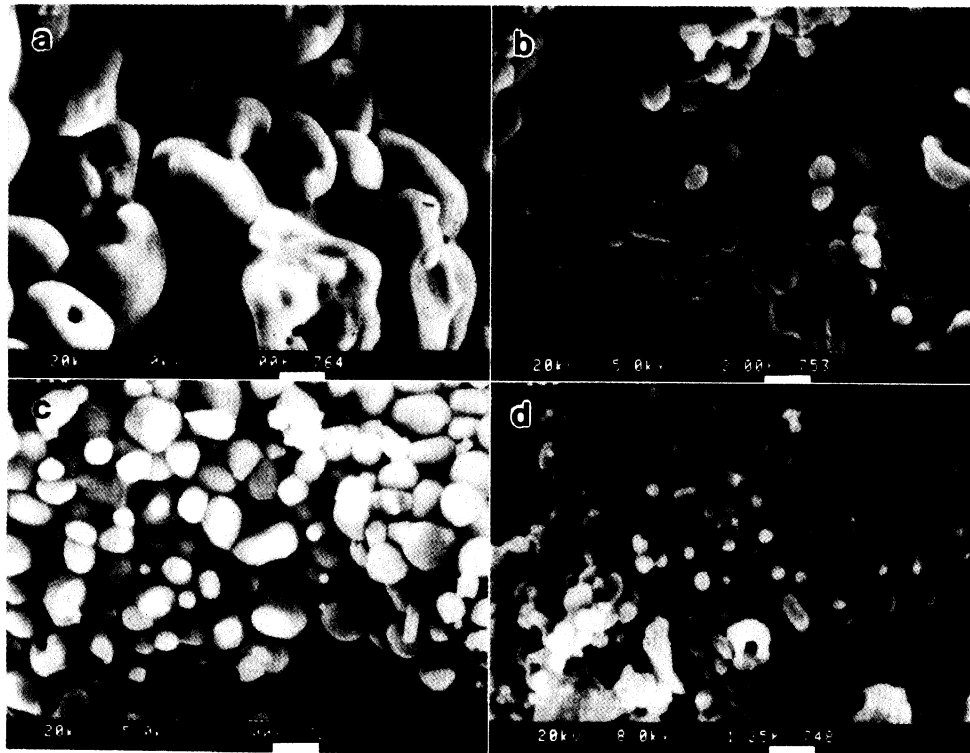


图 7 Ti-C-xFe 体系合成产物的显微结构

Fig.7 Microstructure of synthesized products with different Fe content

(a)  $x=15$ ; (b)  $x=95$ ; (c)  $x=40$ ; (d)  $x=58$

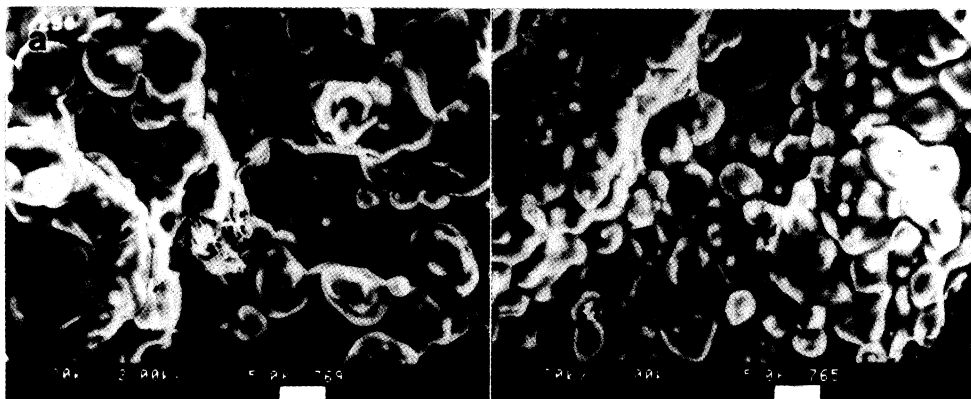


图 8 不同碳源时合成产物的显微结构

Fig.8 Microstructure of synthesized products with graphite carbon sources (a) and carbon black carbon sources (b)

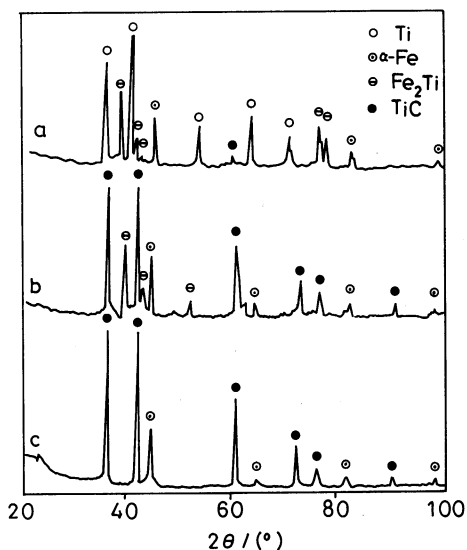


图 9 各特征区的 XRD 分析

Fig.9 XRD profile patterns of preheating zones (a), reaction zone (b) and product zone (c)

由图 10 可见, 在原料区内, 细小的碳黑充填于 Ti 与 Fe 颗粒的空隙中 (图 10a). 在预热区内, 由于低共熔体的形成及部分铁的熔化而形成大的团聚体, 小颗粒的碳及未熔的金属被包于其中. 在此过程中, 大团聚体的流动, 形成一些大的孔洞 (图 10b). 在反应区内, 大团聚体中 C 溶解于液相熔体之中, 并与  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 、Ti 等发生反应形成富 Ti 的  $\text{TiC}_x$ , 此时  $\text{TiC}_x$  颗粒细小, 为纳米级 (图 10c). 燃烧波峰过后, 样品仍处于较高的温度之下, C 通过扩散与  $\text{TiC}_x$  继续反应形成较大的 TiC 颗粒, TiC 颗粒大小一般为  $2\sim 5\mu\text{m}$  (图 10d).

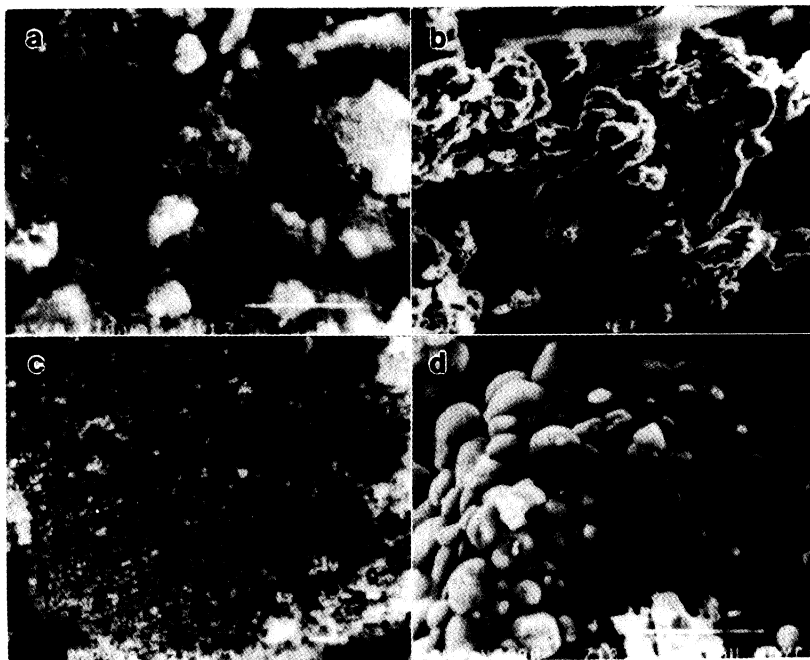


图 10 淬熄样品各特征区的显微结构

Fig.10 Microstructure of various zone of the quenching sample  
(a) raw mixture; (b) preheating zone; (c) reaction zone; (d) product zone

### 3 结 论

1. 在 Ti-C-Fe 体系燃烧反应的动力学过程中, Ti、Fe 低共熔形成共熔体, C 溶解于其中并反应形成 TiC. 熔融金属使体系形成大团聚体和大空洞, 在团聚体中生成小 TiC 粒子, TiC 粒子在高温阶段长大.

2. Fe 含量增加, 使燃烧温度降低, 产物颗粒变细, 燃烧波速度在 10%Fe 时出现极大值. Fe 的熔融有利于加速反应. 用石墨作碳源, 燃烧温度较高、燃烧波速度较大, 合成产物粒度较粗, 并出现片状形态的 TiC.

### 参 考 文 献

- 1 梁叔全, 郑子樵, 硅酸盐学报, 21(3), 261(1993)
- 2 梅炳初, 袁润章, 武汉工业大学学报, 15(3), 178(1993)
- 3 汪华林, 李海林, 吴东棣, 功能材料, 27(3), 206(1996)
- 4 A.G.Merzhanov, Prog. Energy Combust. Sci., 14,7(1988)
- 5 Yoon Choi, J.Mater.Sci., 30, 4637(1995)
- 6 傅正义, 无机材料学报, (2), 303(1996)
- 7 Wei Changlee, Inter.J.SHS, 1(2), 83(1992)
- 8 Zou Zhengguang, Fu Zhengyi, Yuan runzhang, Inter. J. SHS, 7(4), 529(1998)