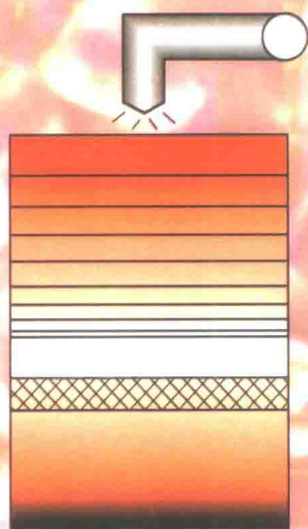


21 世纪新材料科学与技术丛书

TiC/Fe 复合材料的 自蔓延高温合成 工艺及应用

邹正光 著

冶金工业出版社



图书在版编目(CIP)数据

TiC/Fe 复合材料的自蔓延高温合成工艺及应用/邹正光著.
—北京:冶金工业出版社,2002.12
(21世纪新材料科学与技术丛书)
ISBN 7-5024-3130-6

I. T… II. 邹… III. 复合材料—高温—合成,
自蔓延 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 081201 号

TiC/Fe 复合材料的自蔓延高温合成工艺及应用

出 版 人 曹胜利(北京市东城区沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)
作 者 邹正光
策划编辑 张 卫(联系电话:010-64027930;E-mail:bull.zw@sina.com.cn)
责任编辑 郭庚辰(联系电话:010-64027928;E-mail:lee.m@263.net)
美术编辑 熊晓梅
责任校对 卿文春
责任印制 牛晓波
版式设计 张 青
出 版 冶金工业出版社
发 行 冶金工业出版社 发行部电话:010-64044283; 传真:010-64027893
冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711); 电话:010-65289081
经 销 全国各地新华书店
印 刷 北京鑫正大印刷有限公司
开 本 850mm×1168mm 1/32
印 张 4.5 印张
字 数 119 千字
页 数 132 页
版 次 2002 年 12 月第 1 版
印 次 2002 年 12 月第 1 次印刷
印 数 1~2000 册
书 号 ISBN 7-5024-3130-6/TB·72
定 价 16.00 元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

编者的话

材料是人类物质生活和人类文明进步的基础,新材料是支撑现代文明社会的基石和高新技术发展的先导。

在刚刚过去的 20 世纪,科学技术迅猛发展,各学科交叉融合。随着科学的发展与工业技术的进步,传统的金属材料、无机非金属材料和高分子材料越来越不能满足现代科技应用的需要,科技工作者不断研制出新材料,特别是新型功能材料,如超导材料、智能材料、纳米材料、生物医用材料、储能材料、环境材料、薄膜材料、先进陶瓷材料等等。正是这些新材料所具有的特殊性能,使其他高新技术及产业得以高速发展,同时材料科学与技术本身相关产业也将快速发展。如纳米材料和技术为功能器件的小型化、多功能化和智能化展示了其未来诱人的发展前景;又如光电子材料的研究与开发为信息技术及产品不断满足人们的需求提供了保障。

21 世纪,材料科学与技术将与信息技术、生物技术等其他科学技术一同为人类的

进步做出贡献。然而,目前有些具有美好发展前景的新材料的研究与开发,还处于基础阶段,还需要材料工作者做大量理论研究与技术开发工作,并不断总结提高。基于此,我社将有重点、有系统地组织国内从事新材料基础研究、材料制备工艺与先进测试分析技术研制以及产品应用开发的科技工作者,将其取得的最新科技成果及时归纳总结,撰写成著作,编入《21世纪新材料科学与技术丛书》陆续出版,以推进我国材料科学与技术及其产业化的进程,满足其他高新技术产业发展对新材料提出的更高要求;同时,让更多的科技工作者同享这些研究成果,记录我国在21世纪中材料科学与技术的发展历程。

欢迎承担国家“863”项目、国家自然科学基金资助项目、国家“973”项目以及省、部级重点研究课题的材料研究学者踊跃参与此项工作,欢迎广大科技工作者和读者提出建议和意见。

2001年6月

前言

自蔓延高温合成技术是在自蔓延高温合成(SHS)的基础上发展起来的一种新的材料复合技术,主要用于制备各种金属-金属、金属-陶瓷、陶瓷-陶瓷体系复合粉末和块体材料。自蔓延高温合成是利用混合原料自身的燃烧反应所放出的热量使化学反应自发地持续进行,进而获得具有指定成分和结构产物的一种新型材料合成制备方法。与传统的材料合成方法相比,它具有如下优点:工艺设备简单、周期短、生产效率高;能耗低、物耗低;合成过程中极高的燃烧温度可使产物进行自纯;可合成常规方法无法制备的亚稳定相材料;产物具有很好的可烧结性。材料的自蔓延高温合成反应一经引发便会自动地以极快的速度进行,并在瞬间完成。如何通过对反应的过程进行控制,从而有效地控制合成材料的物相和结构,一直是自蔓延高温合成技术的重要研究课题。

本书采用非平衡热力学对 $\text{TiC-}x\text{Fe}$ 体系在 SHS 过程中出现的自组织现象进行了分析,采用非线性动力学方法对耗散结构的

形成、转变过程、转变条件进行了分析、模拟,以探讨其动力学机理,为实现可控 SHS 过程提供指导;以钛、碳、铁粉末为原料,采用 SHS 技术制备 TiC /Fe 复合粉末材料,研究了原料组分、粒度对 TiC- x Fe 体系 SHS 过程及产物特征的影响。以 SHS 技术制备的 TiC /Fe(Mo)复合粉末对铁基粉末冶金材料具有很高的增强作用,可以提高铁基粉末冶金材料强度和拓宽 SHS 技术在材料领域中的应用。

本书在编写过程中得到了武汉理工大学袁润章教授和傅正义教授的悉心指导和鼓励,还得到了余石金、刘苏桥、陈寒元、苏彩芳等同志的帮助,在此表示衷心的感谢,同时也对在此过程中给予过帮助的同志深表感谢。

由于编者水平所限,书中不妥和疏漏之处,希望广大读者批评指正。

编 者

2002 年 8 月

目 录

1 自蔓延高温合成技术的概念与特点	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 自蔓延高温合成(SHS)技术	(2)
1.3 自蔓延高温合成技术特点	(3)
参考文献	(6)
2 自蔓延高温合成工艺及理论	(8)
2.1 SHS 材料与合成工艺	(8)
2.1.1 SHS 制粉	(10)
2.1.2 SHS 烧结	(12)
2.1.3 SHS 致密化技术	(14)
2.1.4 SHS 冶金	(20)
2.1.5 SHS 焊接技术	(22)
2.1.6 SHS 涂层技术	(24)
2.2 热力学研究	(27)
2.3 燃烧合成动力学	(30)
2.4 燃烧理论	(35)
2.5 结构宏观动力学	(38)
2.6 SHS 的结构控制方法	(41)
2.7 SHS 研究新动向	(44)
2.7.1 失重条件下的 SHS	(44)
2.7.2 SHS 催化剂与载体	(44)

2.7.3	有机物的 SHS	(44)
2.7.4	场助 SHS 的研究	(45)
2.7.5	SHS 产物耗散结构的研究	(45)
2.7.6	SHS 动力学模型	(45)
参考文献		(45)
3	TiC-xFe 体系的自蔓延高温合成	(49)
3.1	实验条件及实验方法	(49)
3.2	原料特征和初始条件对 SHS 过程的影响	(50)
3.2.1	燃烧温度	(50)
3.2.2	燃烧波速度	(55)
3.2.3	燃烧模式	(59)
3.3	SHS 产物特征	(59)
3.3.1	XRD 分析	(59)
3.3.2	合成产物的结构特征	(60)
3.3.3	燃烧合成产物的密实度	(64)
参考文献		(65)
4	TiC-xFe 体系 SHS 反应动力学过程和结构形成过程	(67)
4.1	实验方法	(67)
4.2	燃烧合成的反应动力学过程	(68)
4.2.1	燃烧波铜楔块淬熄分析	(68)
4.2.2	差热分析	(70)
4.2.3	Ti+C+xFe 体系的点火过程分析	(72)
4.2.4	Ti-C-xFe 体系的燃烧反应动力学过程	(74)
4.3	TiC/Fe 复合材料的结构形成过程	(74)
参考文献		(78)
5	TiC-xFe 体系 SHS 过程中的自组织现象 及其非平衡热力学分析	(79)

5.1	引言	(79)
5.2	TiC- x Fe 体系 SHS 过程中的热力学体系	(80)
5.3	TiC- x Fe SHS 体系的熵流和熵产生	(81)
5.4	自组织结构的形成条件	(84)
5.5	TiC- x Fe 体系 SHS 过程中的自组织现象	(85)
5.6	TiC- x Fe 体系 SHS 过程中自组织现象的 非平衡热力学分析	(87)
	参考文献	(89)
6	SHS 过程的非线性动力学分析	(91)
6.1	引言	(91)
6.2	SHS 过程的燃烧动力学基本模型	(91)
6.3	Ti-C-Fe 体系的稳定燃烧波速度	(93)
6.3.1	三元体系稳态波速度的特征	(93)
6.3.2	无量纲动力学模型	(94)
6.3.3	平面稳定燃烧波速度的渐近解	(96)
6.3.4	结果讨论	(99)
6.4	SHS 过程的非线性动力学分析	(100)
6.4.1	渐近分析	(100)
6.4.2	基本解及其线性稳定性分析	(104)
6.4.3	分叉分析	(107)
6.5	一维燃烧波的燃烧动力学特征的数值模拟	(113)
6.5.1	无量纲化模型	(113)
6.5.2	一维燃烧波的数值模拟结果及讨论	(114)
6.6	自蔓延高温合成中振荡行为的非线性动力学机制	(122)
	参考文献	(123)
7	SHS TiC/Fe(Mo)粉末在铁基粉末 冶金材料中的应用	(124)

7.1 引言	(124)
7.2 实验方法	(125)
7.3 烧结铁基材料的性能测试	(127)
7.3.1 密度测试	(127)
7.3.2 磨损性能	(127)
7.3.3 硬度测试	(127)
7.3.4 抗弯强度	(128)
7.3.5 抗拉强度	(128)
7.4 烧结铁基复合材料的力学性能	(128)
参考文献	(131)

1 自蔓延高温合成技术的概念与特点

1.1 引言

现代科学技术的发展对材料的要求日益提高,使普通的单一相材料越来越难以满足需要。材料的复合化是当今材料发展的方向,国际上材料学家普遍认为当前人类已经从合成材料时代进入复合材料时代。金属-陶瓷复合材料(MMCs、CMCs)既具有金属的塑性和韧性,又有陶瓷的高强度和高硬度特性,是一类非常重要的工程结构材料。金属-陶瓷复合材料的研究已成为材料研究领域中的一个非常重要的研究课题。对金属基复合材料,目前研究得较多的是以铝、镁、钛、镍及各种金属间化合物基复合材料,其在航天工业及高科技领域取得了可喜的成就。对目前工程应用中普遍使用的铁基复合材料则研究得相对较少。因此,开展这方面的研究,研制开发出性能优良、价格低廉的铁基复合材料具有重要的实际意义。

为获得性能优良的复合材料,增强相的选择和制备方法的优化是复合材料研究的主要内容。对金属-陶瓷复合材料的制备,通常采用的制备方法是粉末冶金法和铸造法。这样在制备过程中都经历了增强相的外加混合过程,而这一过程不可避免地会存在一定程度的颗粒表面污染,从而影响颗粒与基体的界面结合和材料的力学性能。因此,材料学家纷纷研究新的材料制备方法。自蔓延高温合成技术是近年来发展起来的引起材料界和工程界广泛重视的新的材料合成与复合技术。自蔓延高温合成为短时间内的高温原位合成,避免了常规材料复合方法中的颗粒界面污染问题,所以金属-陶瓷复合材料的合成与制备成为自蔓延高温合成技术应

用的重要方向之一。

自蔓延高温合成过程是一个极为复杂的高温物理化学过程。为实现可控自蔓延过程,获得具有预期性能和特性的材料,首先必须对该过程的影响因素、过程机理及过程特征做详细深入的研究。

本书采用自蔓延高温合成技术合成 TiC/Fe 复合粉末材料,详细研究材料合成的影响因素和结构宏观动力学特征;运用非平衡热力学和非线性动力学的原理和方法分析 SHS 过程中的自组织现象,并探讨其动力学机理;采用自蔓延高温合成的 TiC/Fe 复合粉末作为增强相制备性能较好的铁基复合材料,并探讨复合粉末特征、材料结构特征与产品性能间的相互关系。

1.2 自蔓延高温合成(SHS)技术

自蔓延高温合成(Self-propagating High-temperature Synthesis,简称 SHS)技术,也称燃烧合成(Combustion Synthesis,简称 CS),是前苏联科学家 A. G. Merzhanov 等提出并发展起来的一种材料合成与制备新技术。

自蔓延高温合成的科学研究可追溯到 19 世纪。早在 1825 年,Berzelius 发现非晶态锆在室温下燃烧生成氧化物;1865 年,Bekettov 发现铝热反应;1895 年,Goldechmedit 用铝粉还原碱金属和碱土金属氧化物,发现固-固燃烧反应,并描述了放热反应从材料的一端迅速蔓延到另一端的自蔓延现象。在 20 世纪,Zedovich、Belyaev、Pokhil、Novozhilov、Maksimov、Borovinskaya 等人的研究都为 SHS 的建立提供了充实的实验和理论基础。1967 年,苏联科学院化学物理研究所宏观动力学研究室的 Borovinskaya、Skiro、Merzhanov 等人在研究金属钛和硼的混合粉坯块的燃烧时,发现燃烧反应能以很快的速率传播,后来又发现许多金属和非金属反应形成难熔化合物时都有强烈放热现象。由于此反应受到固态反应产物的阻碍,所以这种快速燃烧模式在当时被视为一种发现,称之为“固体火焰”。在此之后又发现“固体火焰”的产物很多是用常规方法难以合成的材料,人们开始认识到这是科学

上的一大发现,从而首次完整地提出了“自蔓延高温合成”概念。1973年,苏联将 SHS 投入实际生产。据不完全统计,1990 年独联体有 154 家科研单位,800 多人发表了 SHS 方面的论文或申请专利,工业生产的 SHS 产品有 TiC 磨料、 MoSi_2 加热元件、耐火材料、形状记忆合金、硬质合金等。

20 世纪 80 年代,苏联的 SHS 技术引起各国科学界的关注,SHS 的研究也由前苏联扩展到世界范围。先后有日本的小田原修、宫本钦生等,美国的 McCauley、Holt 等,韩国和西班牙等国家的科学家开始 SHS 研究。其中美国的 McCauley、Holt 等人的 SHS 研究得到了美国政府 DARPT 计划的支持,美国还发展了新的燃烧模型、有机物的燃烧合成和非常规的 SHS 技术;日本于 1987 年成立了燃烧合成研究协会,并于 1990 年召开了第一次美、日燃烧合成讨论会,且它们研究的陶瓷内衬钢管和 TiNi 形状记忆合金已投入实际应用。在 20 世纪 80 年代后期,我国西北有色金属研究院、北京科技大学、武汉理工大学、南京电光源研究所、北京钢铁研究总院等单位相继展开 SHS 研究。“八五”期间,国家“863”计划新材料领域设立 SHS 技术项目,支持 SHS 研究开发。1994 年在武汉成功地召开了第一届全国燃烧合成学术会议,1995 年由武汉理工大学举办了第三届自蔓延高温合成技术研究进展的国际会议。我国的 SHS 的产业化成果得到了国外同行的高度评价。近年,我国在 SHS 领域加强了与国外的合作和交流,发表的 SHS 方面的论文数量仅次于俄罗斯、美国,与日本持平。

1.3 自蔓延高温合成技术特点

自蔓延高温合成技术是利用外部提供的能量诱发,使高放热反应体系的局部发生化学反应,形成反应前沿燃烧波,此后化学反应在自身放出热量的支持下,继续向前行进,使邻近的物料发生化学反应,结果形成一个以一定速度蔓延的燃烧波,随着燃烧波的推进,原始混合物料转化为产物,待燃烧波蔓延至整个试样时,则合

成了所需的材料。

自蔓延高温合成燃烧过程分类方法很多,较常见的是以燃烧模式和燃烧过程以及反应物料状态几个方面来进行分类。

按燃烧模式可以分为:稳态燃烧和非稳态燃烧。稳态燃烧是指燃烧过程中燃烧波以稳定的速率向同一方向传播的燃烧模式。非稳态燃烧,是指燃烧过程中燃烧波的速率不恒定或燃烧波的传播方向随着时间而变的燃烧模式。非稳态燃烧又可进一步细分为振荡燃烧、螺旋燃烧和无序燃烧。振荡燃烧是指燃烧波时快时慢;螺旋燃烧又分单点螺旋和多点螺旋两种,其燃烧点或燃烧面以螺旋状向前推进;无序燃烧,又称混沌燃烧,是指其燃烧波毫无规律可言。

由燃烧过程的不同可分为:无气燃烧、渗透燃烧和气相燃烧。无气燃烧又有3种,固相火焰、液相火焰和伪固相火焰。固相火焰是燃烧原料、燃烧中间产物和最终产物都为固体的燃烧;而液相火焰和伪固相火焰,在燃烧过程中原料、燃烧中间产物、最终产物3者之中有部分或全部为液相或气相。渗透燃烧是指多孔金属或非金属压坯与气体发生燃烧反应,气体通过孔隙进入固体多孔压坯从而得到不断补充,产物一般为固相。渗透燃烧又可分为自发渗透和压力渗透。气相燃烧,又可称为气相火焰,它可分为扩散火焰和预混合火焰。

根据反应物料状态的不同,可分为固-固反应系统、固-气反应系统、气-气反应系统、液体反应系统。典型的固-固反应有: $\text{Ti} + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl}$; $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$; $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Ti} + \text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$; $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ 等;典型的固-气反应有: $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$; $\text{Ti} + \text{N}_2 \rightarrow \text{TiN}$; $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{BN} + \text{MgO}$; $\text{B} + \text{N}_2 \rightarrow \text{BN}$; $\text{Ti} + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiH}_2$ 等;典型的气-气反应有: $\text{TiCl}_3 + \text{BCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{HCl}$ 等;典型的液体反应系统:高分子材料的合成反应。图 1-1a、1-1b 分别为固-固和固-气 SHS 过程示意图。

自蔓延高温合成技术最显著的特点是合成过程中燃烧温度高(可高达 5000K)、反应带中温度梯度极大(达 $10^5 \text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$)和燃烧

波速度快(可达 $25\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)。因此,与传统的材料合成方法相比,SHS 技术有许多优点,主要表现在以下几个方面:(1)工艺设备简单、能耗少。自蔓延高温合成技术无需复杂的合成设备、仪器,且反应物料一旦点燃,不需外部提供任何能量,整个燃烧合成过程完全依靠燃烧合成反应自身所放出的热量得以支持完成。(2)可获得高纯的合成产物。由于 SHS 过程中燃烧波温度高,一些杂质可以在合成过程中挥发掉,故 SHS 技术有自纯作用。表 1-1 中列出了合成 TiC 过程中杂质含量的变化情况,主要杂质的含量在合成过程中均有所降低,而铁、硼、铬及镍含量的升高可能与合成后产物的加工过程有关。(3)可获得亚稳定相的燃烧合成产物。由于燃烧合成过程中极大的温度梯度及快的冷却速度,故合成过程是一高度非平衡过程,可得到其他合成方法不易合成的亚稳定相。(4)可集合成与密实化为一体。(5)可通过改变热的释放和传输速度来控制过程的速度、温度、转化率和产物的成分及结构。(6)对于 SHS 粉末,由于合成过程中的温度梯度大,粉末材料缺陷浓度高,故有较高的活性,在较低的温度下易于烧结,且烧结的材料具有较好的性能。

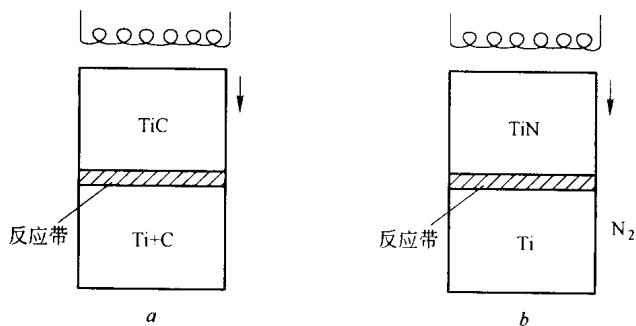


图 1-1 自蔓延高温合成过程示意图

a—固-固体系;*b*—固-气体系

表 1-1 SHS 过程中杂质含量的变化

原材料 和产物		杂质含量/%						
		Al	Ca	Ar	Mg	Si	Ba	Mn
原材料	C		3×10^{-4}			10×10^{-4}		
	Ti	$(3000 \sim 4000) \times 10^{-4}$	2000×10^{-4}	1000×10^{-4}	100×10^{-4}	100×10^{-4}	$< 30 \times 10^{-4}$	20×10^{-4}
产物	TiC	$(1000 \sim 2000) \times 10^{-4}$	30×10^{-4}	300×10^{-4}	$< 3 \times 10^{-4}$	100×10^{-4}	$< 30 \times 10^{-4}$	20×10^{-4}

原材料 和产物		杂质含量/%					
		Sr	Fe	B	Cu	Cr	Ni
原材料	C						
	Ti	10×10^{-4}	5×10^{-4}	$< 3 \times 10^{-4}$	$< 3 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-4}$
产物	TiC	$< 1 \times 10^{-4}$	100×10^{-4}	80×10^{-4}	$< 3 \times 10^{-4}$	6×10^{-4}	10×10^{-4}

参 考 文 献

- 1 Merzhanov A G, Borovinshaya I P. Combustion Sci. Tech., 1975, 10: 195
- 2 Merzhanov A G. Inter Smposium on combus and plasma syn of High - Temp. Mater, San Francisco, C A, 1988
- 3 Munir Z A. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1988, 67(2)
- 4 Munir Z A, Tamburini U A. Mater. Sci. Rep., 1989, 3(7/8)
- 5 Merzhanov A G. Sovrem Probl. Fiz. Khim. 1983
- 6 Holt J B, Munir Z A. J. Mater. Sci., 1981, 21: 251
- 7 Yamada O, Miyamoto Y, Kozumi M. Am. Corm. Soc. Bull., 1985, 64: 319
- 8 Bergmann O R, Barrinto J. J. Am Cmram. Soc., 1985, 49: 502
- 9 宋健主编. 复合材料. 天津: 天津大学出版社, 2000
- 10 殷声主编. 燃烧合成. 北京: 冶金工业出版社, 1999
- 11 Merzhanov A G. Inter. J. SHS, 1997, 6(2): 119
- 12 Merzhanov A G. Inter. J. SHS, 1995, 4(4): 323
- 13 Pojman J A. Inter. J. SHS, 1997, 6(3): 355
- 14 殷声, 赖和怡. 自蔓延高温合成法(SHS)的发展. 粉末冶金技术, 1992, 10(3): 223
- 15 Hlavacek V. Am. Ceram. Soc. Bull., 1991, 70(2): 240
- 16 Merzhanov A G. Ceram. Soc. Bull., 1995, 56: 3

- 17 Merzhanov A G. *Ceram. Trans.* ,1995,56:3
- 18 Merzhanov A G. *Ceram. Inter.* ,1995:371
- 19 Merzhanov A G. In: Munir Z A. Holt J B. VCH eds. ,*Combustion and Plasma Synthesis of High - temperatrue materials*. New York, 1990:204
- 20 Frankhouser W L et al. *Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds*. Ridge Paud, 1985
- 21 Munir Z A. Umberto Anselmi - Tamburini. *Materials Science Reports*, 1989,3:227 ~ 365
- 22 German R M et al. *Mater. Res. Sym. Proc.* ,1989,133:403
- 23 Merzhanov A G. *Proceedings of 1st US - Japanese Work Shop on Combustion Synthesis*, Yokyo, 1990
- 24 shi Likai. *Adv. Mater. Proc.* 1998:13
- 25 Chun C C et al. *Inter. J. SHS*, 1998,7(2):219