

碳氮化钛及其复合材料的反应合成

TANDANHUATAI JIQI FUHE GALLIAO DE FANYING HECHENG

■ 潘复生 汤爱涛 李奎 著

重庆大学出版社

碳氮化钛及其复合材料的反应合成

潘复生 汤爱涛 李奎 著

重庆大学出版社

内 容 简 介

本书对碳氮化钛粉末低成本制备技术和金属/Ti(C,N)复合材料直接合成技术进行了系统介绍。主要内容为:金属/陶瓷复合材料反应合成技术概述,用钛铁矿直接还原制备碳氮化钛粉和金属/碳氮化钛复合材料的热力学计算,钛铁矿中杂质还原的热力学计算,反应温度和反应气氛影响钛铁矿还原的热力学计算,铁加入量、碳加入量和球磨过程对 Fe/Ti(C,N)复合材料直接合成的影响,Ti(C,N)粉末的分析和评估,Fe/Ti(C,N)复合材料显微组织的评价和控制等。

该书适合于高等学校和科研院所中材料专业和冶金专业的教师和研究生作参考书,对从事复合材料研究开发和钛铁矿资源综合利用的科技人员也有很好的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

碳氮化钛及其复合材料的反应合成/潘复生,汤爱涛,李奎著. —重庆:重庆大学出版社,2005.3
ISBN 7-5624-3366-6

I. 碳... II. ①潘... ②汤... ③李... III. 金属复合材料:陶瓷复合材料—合成 IV. TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 027528 号

碳氮化钛及其复合材料的反应合成

潘复生 汤爱涛 李 奎 著

责任编辑:曾显跃 版式设计:曾显跃

责任校对:任卓惠 责任印制:秦 梅

*

重庆大学出版社出版发行

出版人:张鸽盛

社址:重庆市沙坪坝正街174号重庆大学(A区)内

邮编:400030

电话:(023) 65102378 65105781

传真:(023) 65103686 65105565

网址:<http://www.cqup.com.cn>

邮箱:fxk@cqup.com.cn(市场营销部)

全国新华书店经销

自贡新华印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:9 字数:224千

2005年3月第1版 2005年3月第1次印刷

印数:1—3 000

ISBN 7-5624-3366-6 定价:28.00元

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换
版权所有,请勿擅自翻印和用本书
制作各类出版物及配套用书,违者必究。

前言

金属—陶瓷复合材料是最有发展前景的复合材料之一，也是现代新材料的重要组成部分，已引起了世界上许多发达国家的高度重视。金属—陶瓷复合材料因具有高硬度、高强度、高耐磨性等优异性能而具有广泛的用途，目前已开始工业化应用。这类材料中的典型代表之一是金属—碳氮化钛复合材料，但这种复合材料发展应用的最大问题是材料的制备成本太高，从而严重影响着它在更大范围内的推广应用，这种复合材料高制备成本的主要原因是材料制备中使用了成本极高的碳氮化钛($\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$)粉末。因此，发展金属—陶瓷复合材料的低成本制备新技术是大规模推广和应用这种复合材料的关键。

在国家“863”高科技项目、国家自然科学基金项目和全国高校博士点基金项目的支持下，重庆大学金属—陶瓷复合材料课题组经过十多年的艰苦工作，成功地开发了一种低成本的金属—碳氮化钛复合材料制备新技术。该技术有以下几个显著特点：

①该技术所用原材料——钛铁矿(FeTiO_3)是我国的富有资源之一，成本极低；②直接还原钛铁矿制备碳氮化钛粉和金属—碳氮化钛复合材料，为开发利用细粒级钛铁矿和制备高性能低成本复合材料开辟了一条新途径；③工艺本身具有选择性，既可以生产含Fe的 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 复合粉，也可以生产较纯的 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粉末，还可以直接合成金属— $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 复合材料；④当反应产物是含Fe的 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 复合粉时，既可以充分利用 FeTiO_3 矿中的铁元素，又可以较好地解决 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 和基体的润湿性问题，有利于 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 在基体中的均匀分布；⑤中间产物的消除可采用C、Al、 N_2 等多成分的复合还原技术。

本书对碳氮化钛粉末低成本制备技术和金属—Ti(C,N)复合材料直接合成技术进行了系统介绍。主要内容包含:金属—陶瓷复合材料反应合成技术概述,用钛铁矿直接还原制备碳氮化钛粉和金属—碳氮化钛复合材料的热力学计算,钛铁矿中杂质还原的热力学计算,反应温度和反应气氛影响钛铁矿还原的热力学计算,铁加入量、碳加入量和球磨过程对Fe/Ti(C,N)复合材料直接合成的影响,Ti(C,N)粉末的分析和评估,Fe/Ti(C,N)复合材料显微组织的评价和控制等。全书由潘复生、汤爱涛和李奎撰写,参加研究工作的还有汪凌云、王雨、王健、庞华、甄永达、张静、杨佳、刘海定、吕志强等。丁培道教授和彭晓东教授对该技术成果的发展提出了很好的建议和意见。

该书可作为高等学校和科研院所材料专业、冶金专业的教师和研究生的参考书,对从事复合材料研究开发和钛铁矿资源综合利用的科技人员有参考价值。

由于编者水平所限,书中难免存在不妥之处,请读者批评指正。

潘复生

2004年12月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 气—液反应合成技术	2
1.2.1 气—液合成技术(VLS技术)	2
1.2.2 熔体直接氧化技术(DIMOX技术)	2
1.3 液—固反应合成技术	3
1.3.1 放热弥散复合技术(XD技术)	3
1.3.2 接触反应合成技术(CR技术)	4
1.3.3 SHS—铸造复合技术(SHS-C技术)	5
1.3.4 熔体浸渍技术(MI技术)	6
1.3.5 液相接触反应涂层制备技术(CTCR技术)	6
1.4 固—固反应合成技术	8
1.4.1 自蔓延高温合成技术(SHS技术)	8
1.4.2 直接还原技术(DR技术)	10
1.4.3 机械合金化技术(MA技术)	10
1.5 其他反应合成技术	11
1.5.1 反应喷射沉积复合技术(RSD技术)	11
1.5.2 反应结合技术(RB技术)	13
1.5.3 化学气相沉积和浸渍复合技术(CVD和CVI技术)	14
1.6 Fe基TiC/TiN/Ti(C,N)复合材料制备技术进展	14
1.6.1 粉末冶金法	14
1.6.2 反应熔铸法	15
1.6.3 燃烧合成法	16
1.6.4 机械合金化法	16
1.6.5 其他方法	17
1.7 Ti(C,N)的应用	17
1.8 碳氮化钛及其复合材料制备中的问题	19

第2章 铁基复合材料中 Ti(C,N)化合物和中间产物形成的热力学计算	21
2.1 引言	21
2.2 FeTiO ₃ 还原形成中间反应产物的热力学分析	21
2.3 中间产物还原过程的热力学计算	23
2.4 Ti(C,N)和反应气氛间的热力学计算	25
2.5 铁基材料中 Ti(C,N)和基体间的热力学计算	27
2.5.1 MX 化合物摩尔自由能的热力学分析	27
2.5.2 MX 化合物平衡状态的热力学分析	28
2.5.3 三元化合物化学组成和母相平衡浓度和热力学计算	29
第3章 还原剂种类影响钛铁矿中杂质还原过程的热力学计算	31
3.1 碳直接还原杂质组分的热力学	31
3.2 CO 间接还原杂质组分的热力学.....	33
3.3 C 和 N ₂ 还原杂质组分的热力学.....	34
3.4 Al 还原杂质组分的热力学	36
3.5 Si 还原杂质组分的热力学	37
3.6 Mg 还原杂质组分的热力学.....	38
3.7 Ca 还原杂质组分的热力学	39
第4章 反应温度和反应气氛影响 FeTiO₃-C 体系还原过程的研究	41
4.1 引言	41
4.2 实验材料和方法	41
4.2.1 实验材料	41
4.2.2 实验路线和工艺.....	43
4.2.3 实验分析方法	45
4.3 FeTiO ₃ -4C 和 FeTiO ₃ 钛铁矿 TG-DSC 综合热分析	46
4.4 氮气气氛下反应温度对反应产物的影响	48
4.5 空气气氛下反应温度对反应产物的影响	50
4.6 反应温度和气氛影响反应过程的规律与机制分析	52
4.6.1 钛铁矿不同温度下的还原过程	52
4.6.2 还原气氛对还原过程和反应结果的影响	52

第5章 碳热还原钛铁矿制备 Ti(C,N) 复合粉的工艺研究	55
5.1 引言	55
5.2 非球磨条件下 Ti(C,N) 复合粉的反应合成	55
5.3 球磨条件下 Ti(C,N) 复合粉的反应合成	58
5.3.1 钛铁矿: 碳 = 1:3.0(摩尔) 球磨粉料的反应合成	58
5.3.2 钛铁矿: 碳 = 1:4.0(摩尔) 球磨粉料的反应合成	63
5.3.3 钛铁矿: 碳 = 1:3.5(摩尔) 球磨粉料的反应合成	67
5.3.4 钛铁矿: 碳 = 1:3.25(摩尔) 球磨粉料的反应合成	67
5.4 Ti(C,N) 复合粉反应合成的工艺因素分析	70
5.4.1 原料配比对还原产物组成的影响	70
5.4.2 反应温度对还原产物的影响	71
5.4.3 保温时间对还原产物的影响	72
第6章 碳氮化钛复合粉的分析 and 评估	73
6.1 引言	73
6.2 实验材料及分析方法	73
6.3 复合粉体的 X 射线衍射分析	74
6.4 复合粉体的化学成分分析	75
6.5 钛铁矿粉和复合粉体的扫描电镜分析	76
6.6 Ti(C,N) 复合粉体的粒度及比表面积	79
6.7 复合粉体的应用前景展望	81
第7章 铁含量对铁基复合材料反应合成的影响	83
7.1 引言	83
7.2 氮气气氛下铁含量对复合材料反应产物的影响	84
7.3 空气气氛下铁含量对复合材料反应产物的影响	86
7.4 含 Al 反应体系中铁含量对复合材料反应产物的影响	88
7.5 TG-DSC 综合热分析	89
7.6 铁影响铁基复合材料反应合成的规律分析	94
7.6.1 FeTiO ₃ -4C-2Fe 和 FeTiO ₃ -4C-3Fe 体系基本反应规律	94
7.6.2 铁影响 FeTiO ₃ 碳热还原过程的机制分析	95

第 8 章 碳含量对铁基复合材料反应合成的影响	97
8.1 引言	97
8.2 碳加入量对复合材料反应产物的影响	98
8.3 TG-DSC 综合热分析	98
8.4 碳影响铁基复合材料反应合成的规律分析.....	104
第 9 章 球磨过程和粉末尺寸对铁基复合材料反应合成的影响	105
9.1 引言.....	105
9.2 球磨对粉末颗粒尺寸的影响.....	105
9.3 球磨对 TG-DSC 综合热分析结果的影响	109
9.4 球磨过程对复合材料反应产物的影响.....	113
9.5 球磨影响原料混合粉末尺寸和反应过程的规律分析.....	115
9.5.1 球磨对原料混合粉末尺寸的影响	115
9.5.2 球磨对 FeTiO_3 碳热还原反应过程的影响	115
第 10 章 铁基 Ti(C,N) 复合材料的组织评价和控制 ...	118
10.1 引言	118
10.2 实验方法	118
10.3 铁基复合材料中 Ti(C,N) 化合物的尺寸和分布	118
10.4 铁基复合材料中 Ti(C,N) 化合物的形状和界面结合的情况	121
10.5 工艺参数对铁基复合材料中 Ti(C,N) 化合物形成量的影响	122
10.6 铁基复合材料中 Ti(C,N) 化合物的成分	123
10.7 铁基复合材料的透射电镜研究	124
10.8 铁基 Ti(C,N) 复合材料显微组织的控制规律	126
10.8.1 铁基 Ti(C,N) 复合材料的显微组织	126
10.8.2 铁基 Ti(C,N) 复合材料中相组成物类型的控制 ...	127
10.8.3 铁基复合材料中 Ti(C,N) 的成分、尺寸和分布的控制	127
参考文献	129

第 1 章

绪 论

1.1 引 言

金属—陶瓷复合材料(MMCs)因其特有的高强度、高硬度、耐磨及耐高温等优良性能而引起国内外材料科学工作者的普遍关注,现已发展成为先进复合材料的一个重要分支。长期以来,金属—陶瓷复合材料制造工艺的研究往往侧重于传统的外加增强体复合法,如铸造复合、粉末冶金(P/M)复合等工艺技术,但人们却发现这类复合技术存在着许多问题,如工艺复杂、成本昂贵、增强体易偏聚等。针对这些情况,近十多年来一种新型的金属—陶瓷复合材料生产方法——反应合成(Reactive Synthesis)技术应运而生。

反应合成技术又称原位生成复合法,是 Koczak 等首先于 1989 年提出来的,但实际上最早出现于 1967 年苏联 Merzhanov 用 SHS 法合成 TiB_2/Cu 功能梯度材料的研究中。金属—陶瓷复合材料的反应合成法是指借助合金设计,在一定条件下基体金属内原位反应形核生成一种或几种热力学稳定的增强相的一种复合方法。这种增强相一般为具有高硬度、高弹性模量和高温强度的陶瓷颗粒,即氧化物、碳化物、氮化物、硼化物甚至硅化物,如 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 SiC 、 TiC 、 TaC 、 TiN 、 TiB_2 、 Si_3N_4 等颗粒,它们往往与传统的金属材料,如 Al 、 Mg 、 Ti 、 Fe 、 Cu 等金属及其合金或与 $NiTi$ 、 $AlTi$ 等金属间化合物复合,从而得到具有优良性能的结构材料或功能材料。

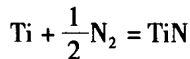
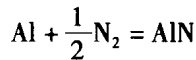
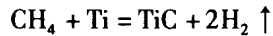
反应合成技术的特点是:①一般而言增强体表面无污染,并且由于避免了与基体浸润不良的问题,因而与基体结合良好;②增强体大小和分布较易控制,并且数量可在较大的范围内调整;③在保持材料较好的韧性和高温性能的同时,可较大幅度地提高材料的强度和弹性模量;④具有工艺简便和成本低廉的特征,并且可制得形状复杂、尺寸大的构件,被认为是最有前途实现产业化的工艺技术之一。

金属—陶瓷复合材料的反应合成技术分类较为复杂,若干技术在方法或内容上相互交叉,目前尚无统一的普遍认可分类。

1.2 气—液反应合成技术

1.2.1 气—液合成技术(VLS 技术)

VLS 技术首先由 Koczak 和 Kumar 于 1989 年发明并申请专利。该技术将气体(如 CH_4 、 N_2 或空气)通入熔融金属或合金液中,使之与熔体中的个别组元反应,生成稳定的高强度及高弹性模量的碳化物、氮化物或氧化物,最终冷却凝固获得这种陶瓷颗粒增强的金属基复合材料,其中典型反应类型有:



Khatri 等人研究了利用 CH_4 气体与 Al-Ti 熔体反应生成 TiC/Al 复合材料的复合工艺。美国 Lanxid 公司和日本学者 Makoto 等人研究并开发了一种利用 N_2 (或 NH_3)与铝液反应获得 Al-Ti 合金液反应还可得到 AlN 和 TiN 增强的金属基复合材料。同时,他们还发现在合金液体中加 Mg、Li 等元素,有利于降低液态铝的表面能,并能增强新生成的陶瓷粒子与铝液的相容性。

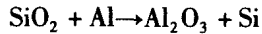
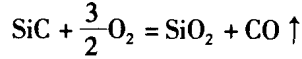
在该技术中使用的载体为惰性气体 Ar,含碳气体一般用 CH_4 ,也可采用 C_2H_6 或 CCl_4 ;含氮气体一般用 N_2 或 NH_3 。不同的气体需要不同的分解温度,但一般在 $1\ 200 \sim 1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 左右可以充分分解。在反应过程中分解出的碳存在于 Ar/ H_2 气泡中,C 和金属的反应发生于气泡的界面上,并受碳在气泡中的扩散速度、Ti 在液体中的扩散速度以及气泡在熔体内存在的时间共同控制。使用 VLS 技术可以制备 Al、Cu、Ni 基 CMC_p 以及金属间化合物,如 Al_3Ti 、 NiTi 等的 IMC_p 。增强相粒子除了 TiC、TiN 外,还可以生成 SiC、AlN 以及其他过渡金属的化合物。目前对 Al/TiC 系进行了深入系统的研究,并已成功地制备出了 Al/AlN、Al/TiN、Al-Si/SiC、Cu/TiC、Ni/TiC,另外还有 Al/HfC、TaC、NbC 的 MMC_p 。

用等离子体强化 VLS 技术也有较多研究。用高温等离子体将增强相粒子注入到合金熔体中,或将等离子反应性气体注入到合金熔体中,使之发生化学反应,可以制备出性能优异的 MMC_p ,如 AlN、 Al_2O_3 或 SiC 增强的 Al 基 MMC_p ;TiC 或 TiN 增强的 Ni、Cr、Ti 基 MMC_p ;碳、氮、氧、硼化物强化的 TiAl、 Ti_3Al 、 MoSi_2 IMC_p 和其他一些 CMC_p 。

1.2.2 熔体直接氧化技术(DIMOX 技术)

直接熔体氧化(Direct Melt Oxidation)法,简称 DMOX 或 DIMOX、DMO 法,也是利用气液反应的原理,让高温熔融金属液(如 Al、Ti、Zr 等)暴露在空气中,使其表面首先氧化生成一层氧化膜(如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2),里层金属液再通过氧化层逐渐向表层扩散,到达表面时金属液中少量金属便被氧化,进而逐渐蔓延开来,最终形成金属氧化物增强的金属基复合材料或金属增韧的陶瓷基复合材料(CMC),其中所形成的氧化物易呈网状或骨骼状。

Khatri 等人利用 DMOX 法研制出了 Al_2O_3 增强的 Al-Cu-Mg、Al-Ni、Al-Si-Mg 和 Al-Si-Zn 合金基复合材料,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Ni}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu}$ 更适合于高温使用。研究认为合金液中加入少量 Si、Mg 有利于 Al_2O_3 的生成速度,以最终调节 Al_2O_3 含量。如以 Au、Ni 代 Si,并且同时升高熔体温度,则能增加 Al_2O_3 的相对含量。印度 Dhandapani 和西班牙 Narciso 等人利用 DMOX 技术成功研制出了 Al_2O_3 -SiC 颗粒增强的铝基复合材料,从而避免了 SiC 颗粒与铝液发生界面反应而产生有害相 Al_4C_3 的问题,其反应原理式如下:

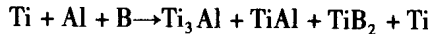


关于 DMOX 技术的 Al_2O_3 生成机制,Newkirk 于 1986 年提出了“通道”模型。但直接熔体氧化陶瓷的形成是一种非常规性的金属氧化现象,是由气、液、固相同时参与的一种类似晶体生长的复杂行为,其确切机制尚在进一步研究中。

1.3 液—固反应合成技术

1.3.1 放热弥散复合技术(XD 技术)

XD(Exothermic Dispersion) 技术是 20 世纪 80 年代初由美国 Martin Marietta 实验室的 Brupbacher 等人发明并申请专利,它是在苏联科学家 Merzhanov 发明的 SHS 法的基础上改进而来的。第一个实例是制备 TiB_2 增强的复合材料:



该技术的关键点是控制复合材料增强相的尺寸、形状和体积分数。其基本原理是将增强相组物料与金属基粉末按一定的比例均匀混合,冷压或热压成型,制成坯块,以一定的加热速率,预热试样,在一定的温度下(通常是高于基体的熔点而低于增强相的熔点),增强相各组分之间进行放热化学反应,生成增强相。增强相尺寸细小,呈弥散分布。其关键技术是:控制金属基复合材料中增强相尺寸大小、形状及体积分数等。该技术具有很多优点:①增强相的种类多,包括硼化物、碳化物、硅化物;②增强相粒子的体积百分比可以通过控制增强相组物料的比例和含量加以控制;③增强相粒子的大小可以通过调节加热温度加以控制;④可以制备各种 MMC_p 和 IMC_p ;⑤由于反应是在熔融状态下进行,可以进一步近终形成型。目前,该技术应用较为广泛。文献[16~20]已报道的由 XD 工艺生产的 MMC_s 种类包括:Al、Ti、Fe、Cu、Pb 和 Ni 及金属间化合物 TiAl、 Ti_3Al 和 NiAl,产生的增强相包括硼化物、碳化物、氮化物,它们的几何形状以片状或晶须状原位形成。文献[21]报道了含有 TiB_2 分散相的 NiAl 材料,我国学者陶春虎等人在此方面做了有特色的研究工作。这种复合材料是用 Ni、Al、Ti 和 TiB_2 都是剧烈的放热反应,且这个反应能在 Ni、Al 比率变化较大范围内进行, TiB_2 的含量也较大。最后这种复合材料的微观组织是由 TiB、 β -NiAl 及 Ni_3Al 颗粒组成。用 XD 工艺合成的增强体与基体之间无确定的晶体学位向关系,界面结合牢固。XD 工艺已被初步证明是合成颗粒增强金属基及金属间化合物基复合材料的最有效的工艺之一。但用 XD 工艺制成的产品存在着较大孔隙度的问题,目前一般采用在反应过程中直接压实来提高致密度。

近年来,重庆大学对 Al-TiO₂ 反应体系进行了较多的研究。Al-TiO₂ 反应体系作为一合成高性能新材料的新型体系,得到了国内外不少材料科学家的青睐,但如果 Al-TiO₂ 反应完全,并且铝量足够,则除了在铝基体中原位生成 α-Al₂O₃ 颗粒外,还有粗大的块状或长条状的 Al₃Ti 相出现,该相在铝基体中呈明显的各向异性生长,是一种不利的硬脆相。为此,在 Al-TiO₂ 反应烧结粉末体系中添加一定量的石墨粉,以期消耗 Al-TiO₂ 反应产生的活性 Ti 原子,一方面避免各向异性的不利硬脆相 Al₃Ti 的出现,另一方面原位生成另一种增强效果更好的增强颗粒 TiC(4Al + 3TiO₂ + 3C = 2Al₂O₃ + 3TiC),从而获得了综合性能较佳的 Al₂O₃-TiC/Al 原位复合材料。实验结果表明:①Al-TiO₂ 粉末压坯在 1 200 °C 高温烧结后,可以原位形成 Al₂O₃-Al₃Ti/Al 铝基复合材料。Al₃Ti 呈粗大条状或块状,由晶界向晶内生长;α-Al₂O₃ 颗粒沿晶原位形成。②Al-TiO₂-C粉末压坯在 900 °C 以下烧结时,因铝液表面致密 Al₂O₃ 薄膜的存在,反应极其微弱;而在 1 000 °C 以上烧结时,反应明显加剧;当烧结温度达到 1 200 °C, Al₃Ti 已基本被 TiC 颗粒所取代。③Al-TiO₂-C 完全反应后可得到 Al₂O₃-TiC/Al 原位复合材料,其中 α-Al₂O₃ 颗粒(小于 1 μm)和 TiC 颗粒(0.5 ~ 2 μm)相混杂沿晶网状原位生成,并且有向铝晶粒内弥散的趋势。该复合材料的硬度为 89 HV,约为纯铝的 8 倍。

Al-TiO₂-C 反应烧结中 TiC 的形成原因分析是很有意义的。在反应烧结时,首先 Al-TiO₂-C 粉末体系中 TiO₂ 与熔融铝液接触反应,原位生成 α-Al₂O₃ 颗粒和 Ti 原子,而后 [Ti] 再与 C 反应形成 TiC 颗粒。可以认为 TiC 颗粒的形成有两种机制:①在反应烧结时,Al-TiO₂ 反应生成的 Ti 原子在铝液中有一定的溶解度,即部分 [Ti] 原子溶于铝液中,通过扩散逐渐富集于石墨粒子的四周,形成 Ti 富集层(如图 1.1(a)所示),并与 C 原子接触发生预期的原位反应,生成 TiC 颗粒;②Al-TiO₂ 反应生成的大量的 [Ti] 原子并不能完全溶解于铝液中,大部分仍从 Al-TiO₂ 反应界面向晶内生成形成 Al₃Ti 条块,在这种情况下,Al₃Ti 中的 Ti 原子和石墨粒子中的 C 原子可以通过扩散相遇而原位生成的 TiC 颗粒(如图 1.1(b)所示)。研究工作已经证实 TiAl₃ 和 C 发生反应形成 TiC 是完全可能的。复合材料中较细的 TiC 颗粒是由于在原料配比时严格控制了 TiC:C = 1:1(原子百分比)。当反应结束时,铝液中 Ti 和 C 含量已很低,不会导致 Ti 和 C 原子向已反应生成了的 TiC 颗粒表面有更多的扩散,所以反应后就获得了微细的 TiC 颗粒。

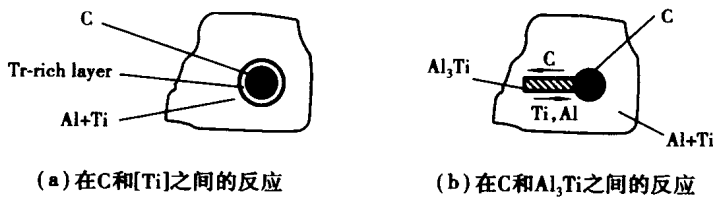


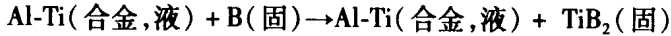
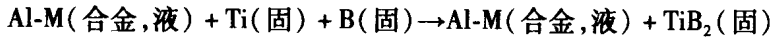
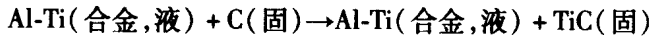
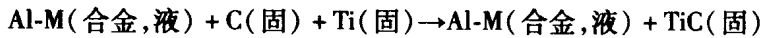
图 1.1 Al-TiO₂-C 反应中 TiC 形成的示意图

1.3.2 接触反应合成技术(CR 技术)

接触反应合成技术(Contact Reaction,简称 CR)是哈尔滨工业大学等单位在 SHS 技术和 XD 技术的基础上研制的一种制备金属基复合材料的新工艺(已申请国家发明专利)。它的基本工艺流程如图 1.2 所示,将基体元素粉末和强化相元素粉末或者将有基体元素和强化相元素的合金粉末按一定比例混合,混合后的粉末冷压成具有一定致密度的预制块,然后将预制块

压入处于一定温度的合金液中,反应后在合金液中生成尺寸细小(小于 $1\ \mu\text{m}$)的强化相,该合金液经搅拌、静置,便可浇注成各种形状的复合材料铸件。

其基本原理是:在合金液中,原子通过扩散在一定温度下发生诸如以下的反应:



从而在合金液中生成细小的强化相。在随后的凝固过程中,就形成具有细小弥散强化相的复合材料。

常用的元素粉末有钛、碳、硼等,化合物粉末有 Al_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 等。该方法可用于制备 Al 基、Mg 基、Cu 基、Ti 基、Fe 基、Ni 基复合材料。强化相可以是硼化物、碳化物、氮化物等。哈尔滨工业大学从 1992 年起从事接触反应法制备复合材料的研究工作,现已成功制备了 Al-Si/TiC、Al-Cu/TiC 和 Al/TiB₂ 复合材料,其机械性能优异。Asanuma 等人利用钛粉、铝粉直接接触反应制成了 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ 复合材料,并发现硬而脆的 Al_3Ti 的形貌随冷却速度和钛的含量而改变。降低冷却速度和钛的含量时,其耐磨性明显提高,甚至强于同体积分数的 SiC_p/Al 复合材料。

接触反应合成工艺具有成本低,工艺简单,增强体与基体结合好,增强体大小和数量容易控制等优点,尤其值得指出的是该法可以通过铸造的方法获得各种形状、尺寸的复合材料铸件,应用范围较宽,是一种很有市场和经济竞争能力的方法。该法目前仍处于初步研究阶段。

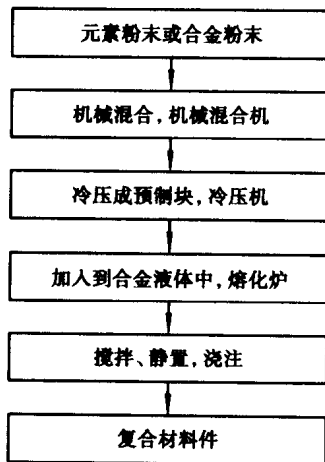


图 1.2 接触反应法制备 MMC 工艺流程及设备

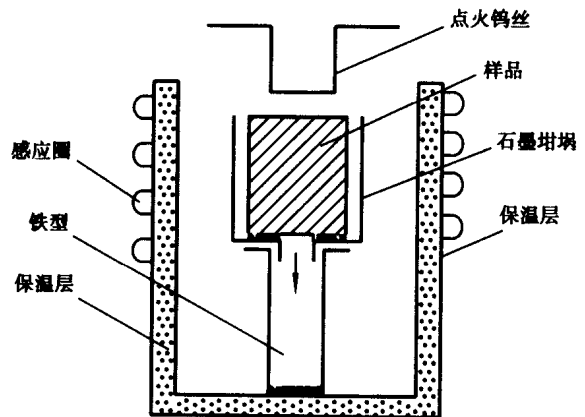


图 1.3 SHS—铸造法示意图

1.3.3 SHS—铸造复合技术(SHS-C 技术)

SHS—铸造法(SHS-casting, 简称 SHS-C)是将金属基复合材料的原位合成技术与液态铸造法结合起来的一种新技术,它包括增强颗粒的原位合成和铸造成型两个过程。其工艺过程有多样性,典型工艺为:将增强颗粒形成元素的粉末及金属基粉末按一定的比例混合均匀,压实除气后,将压坯样品置于有气氛保护的实验装置中,用点火钨丝点燃样品,使其进行 SHS 过程,SHS 过程结束后,迅速将样品的温度上升到金属基体的熔点以上,保温一定时间后,将熔体

进行铸造成型,如图 1.3 所示。

在这种工艺中,SHS 过程使基体产生一定数量的增强颗粒,而随后的熔铸过程则利用高温金属液的流动,对 SHS 过程中易产生的孔隙进行充填和焊补,因此,两个过程的综合作用,可获得较为致密的复合材料,且工艺简便、成本低,可用于制备一定形状和大小的复合材料。已有学者用这种技术制备了 TiC/Al 复合材料和 Ni₃Si 基金属化合物复合材料。

1.3.4 熔体浸渍技术(MI 技术)

熔体浸渍(Melt Infiltration)是指在高温下金属熔体依靠毛细管力作用向多孔预形体内渗透,包括非反应的和反应的熔体浸渍两种。非反应的熔体一般针对预形体的润湿性不好而难以达到液相烧结的目的,但也有成功的实例。反应性的熔体则通常可满足润湿的需要,且可以节能(比一般烧结温度低),材料(通常为金属陶瓷)的性能也可调控,如 B₄C-Al 系统。Claussen 等人用 Al、Al-Si-Mg 合金、Ti-Al 金属间化合物及 Si 等浸渍反应结合 Si₃N₄(RBSN),使材料的力学性能明显提高。用 Si 熔体浸渍碳预形体制备的 Si/SiC 复合材料是最早利用熔体浸渍技术的成功实例。早在 20 世纪 60 年代,Popper 就用 Si 熔体浸渍 SiC + C 预形体获得了反应结合 SiC(RBSC)。若预形体采用 C 纤维,如纤维束、毡等,则 Si 用熔体浸渍后生成的 SiC 将保留纤维的形状。

近十几年来,熔体浸渍技术有了新的发展,美国 Lanxide 公司在 DIMOX 技术的基础上,利用高温下金属 Zr 熔体与 B₄C 预形体之间的定向反应制备出了 ZrB₂/ZrC/Zr 复合材料。复合材料中 ZrB₂ 具有板晶形貌,材料的性能可根据残余金属 Zr 含量来控制,当 Zr 含量为 3 ~ 12 vol% 时,材料性能为:弯曲强度 800 ~ 900 MPa,断裂韧性 10 ~ 15 MPa · m^{1/2},杨氏模量 350 ~ 400 GPa,热膨胀系数 7 × 10⁻⁶/K,这种复合材料已在工程上得到应用。采用同样的方法也可制备出 TiB₂/TiC/Ti 复合材料。前不久,Breslin 等人采用 Al 浸渍 SiO₂ 或莫来石的预形体,制备出了 Al₂O₃/Al(Si) 复合材料,这种材料中的两相互相穿插、连续,并被称为 C⁴ 材料(Co-Continuous Ceramic Composite),它具有某些特殊的性能。

该技术可以制备各种大小部件,强化相的体积比可达 60%,增强相种类有 Al₂O₃、AlN、ZrN、SiC、MgO、ZrB₂、ZrC、TiB₂、TiC 等第二相,工艺简单、原料成本低,可近终成型。

1.3.5 液相接触反应涂层制备技术(CTCR 技术)

液相接触反应涂层制备技术(Coating Technology by Contact Reaction)是重庆大学发展的一种新的复合材料涂层的制备工艺。该工艺选择 Fe-Ti 合金熔体为浇注液,在常规铸造法进行浇铸的同时,使铸模表面的 C 元素熔入高温合金液体中,与 Ti 元素发生反应,原位形成增强相,从而制备 TiC 增强的 Fe 基复合材料涂层。

实验采用的 Fe-Ti 合金的 Ti 含量分别为 2%、4%、6%。采用坩埚熔炼法和常规浇铸法进行工艺研究。

(1) 坩埚熔炼法

在温度为 1560 ~ 1580 °C 的 Fe-Ti 合金熔体中插入石墨片,分别保温 10 s、2 min 和 7 min,研究保温时间对复合材料涂层组织的影响。

(2) 常规浇铸法

在型腔中间插石墨片或在型腔侧壁涂厚约 3 ~ 5 mm 的石墨粉,浇注不同 Ti 含量的 Fe-Ti

合金熔体(约 1 500 ℃),研究浇注工艺对复合材料涂层的影响。

实验结果表明,采用坩埚熔炼法时,随着保温时间的延长和基体 Ti 含量的升高,生成的 TiC 颗粒增多,颗粒尺寸增大,涂层厚度增加。而采用常规浇铸法时,基体 Ti 含量的影响则得到了相反的实验规律,即合金基体中 Ti 含量越高,生成的 TiC 颗粒越少,而且颗粒尺寸也越小。型腔中间插石墨片的方法得到的涂层厚度小于在型腔侧壁预涂石墨粉的方法得到的涂层厚度,前者约为 500 μm ,后者约为 700 μm 。涂层与基体没有明显的界面,结合状态良好。对于坩埚熔炼保温工艺,涂层厚度可用动力学方程进行计算,计算结果与实验结果的变化规律相似。

主要结果包括:

①用液相原位反应合成的 TiC 颗粒增强的 Fe 基复合材料涂层与基体没有明显的界面,涂层与基体结合状态良好。

②保温时间是影响 TiC 颗粒的大小、数量、形状及涂层厚度的重要因素之一。随着保温时间的延长,生成的 TiC 颗粒增多,颗粒尺寸增大,涂层厚度增加。基体合金中含 Ti 为 4% 的样品,保温 2 min 时,涂层厚度约为 250 μm ;而保温 7 min 时涂层厚度约为 400 μm 。

③型腔中间插石墨片的方法得到的涂层厚度小于在型腔侧壁预涂石墨粉的方法得到的涂层厚度,前者约为 500 μm ,后者约为 700 μm 。

④采用坩埚熔炼保温工艺和常规浇铸工艺,基体中 Ti 含量对涂层厚度和组织的影响呈相反的规律。图 1.4、图 1.5 和图 1.6 所示为不同 Ti 含量和保温时间对 TiC/Fe 基复合材料涂层的影响。

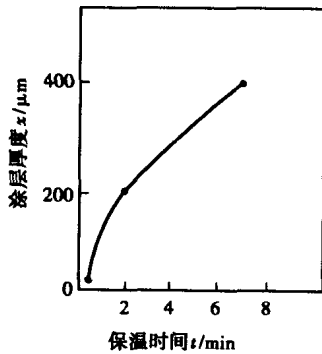


图 1.4 Fe-4%Ti 与石墨片的反应涂层

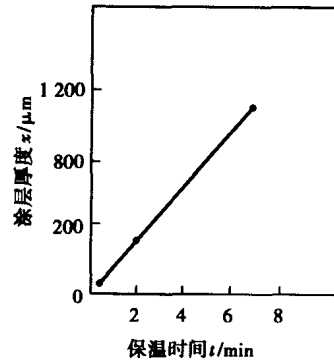


图 1.5 Fe-6%Ti 与石墨片的反应涂层

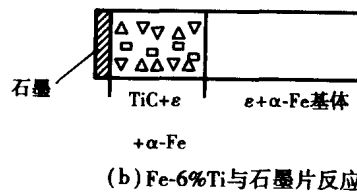
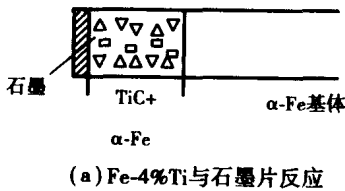


图 1.6 Ti 影响涂层组织的示意图

1.4 固—固反应合成技术

1.4.1 自蔓延高温合成技术(SHS 技术)

SHS(Self-Propagating High Temperature Synthesis) 技术由苏联学者 Merzhanov 和 Borovinskaya 于 1967 年发明并相继获得了美国、日本、法国、英国等国的专利。1972 年, Merzhanov 所在的物化研究所安装了一台实验设备生产难熔化合物粉末, 年产量(中试规模)达 10~20 t。从 1975 年开始可以不经粉末合成的中间阶段直接制成 SHS 材料和零件。在 SHS 工艺过程中, 引入了传统的冶金加工方法和机械制造技术(烧结、热压、挤压、轧制、爆炸、接焊、离心浇铸), 并把注意力转移到多组元结构件和零件, 以及黏着力极强的涂层方面。20 世纪 70 年代末, 苏联用 SHS 法生产的工业金刚石代用品 TiC 和高温加热元件 MoSi_2 已达生产规模。进入 20 世纪 80 年代, 苏联建立了“结构宏观动力学”学科, 对 SHS 的理论开展了研究, 以阐明化学反应速率、热交换、质量交换以及结构转变之间的直接和间接关系, 达到能够控制合成材料性能的目的。20 世纪 80 年代, 由于苏联研究 SHS 所取得的巨大成果, 引起了世界各国的普遍重视, 日本、美国、波兰纷纷行动起来。日本于 1987 年成立燃烧合成协会 JRACS, 已在同步合成与致密化 $\beta\text{-SiC}$ 和 TiB_2 以及制备 Si_3N_4 方面取得成功, 并成功地应用 SHS 法在管道表面沉积抗腐蚀涂层, 以及研制出用该法焊接金属和陶瓷的工艺。美国在开发这项技术方面实施了两年 DARPA 计划, 该计划的实施大大促进了美国在 SHS 技术方面的研究活动, 目前包括国防部、能源部、学术界和工业界在内共有约 30 个机构从事 SHS 的理论研究, 进行粉末及材料的合成、加工工艺及检测等方面的研究与开发工作。

这种方法起初主要用于高温难熔材料的合成。合成的材料包括: 金属间化合物、碳化物、氮化物、硼化物、硅化物、功能梯度材料等数百种, 以单相化合物粉末居多。到 20 世纪 80 年代末期, 人们又利用 SHS 制备金属基复合材料。其基本原理是: 将增强相的组分原料与金属粉末按一定的比例充分混合, 压坯成型, 在真空或惰性气氛中, 用钨丝预热引燃, 使组分之间发生放热化学反应, 放出的热量蔓延引起未反应的邻近部分继续燃烧反应, 直至全部完成, 就可以得到复合材料的毛坯, 反应的生成物即为强增相弥散分布于基体中, 颗粒尺寸可达微米级。自蔓延燃烧反应需要一定的条件: ①组分之间的化学反应热效应应达 167 kJ/mol; ②反应过程中热损失(对流、辐射、热传导)应小于反应放热的增加量, 以保证反应不中断; ③某一反应物在反应过程中应能形成液态或气态, 便于扩散传质, 使反应迅速进行。表征 SHS 法的参数有: 燃烧波速和燃烧温度。影响自蔓延燃烧的因素有: ①预制试样的压紧实度; ②原始组分物料的颗粒尺寸; ③预热温度; ④预热速率; ⑤稀释剂。

SHS 法生产过程简单, 反应迅速(0.1~1.5 cm/s), 耗热少, 反应温度高(2 273~4 273 K), 挥发性杂质熔体蒸发, 使产品的纯度提高, 但由于反应速度快, 合成过程中温度梯度大, 反应难以控制, 因此产品中孔隙率高, 密度低。直接用 SHS 法合成的材料可以用做过滤器材料、泡沫材料、待浸渍的工件及催化剂载体。利用 SHS 的这一特点可以制取超细粉末。美国加州大学的 Z. A. Munir 教授已用该法合成了纳米级粉末。但是, 在大多数情况下, SHS 产物因孔隙多必须研磨成粉后再制成致密工件, 才能加以应用。因此, 如何在 SHS 法的基础上同时实现材料合