

# SHS/QC 法制备 TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷的显微组织研究

Study on Microstructure of TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Composite Ceramics Fabricated by SHS/QC

杨波 张二林 曾松岩 安阁英 马明臻 (哈尔滨工业大学材料科学与工程系, 哈尔滨)

Yang Bo Zhang Erlin Zeng Songyan An Geying Ma Mingzhen

(School of Materials Science and Engineering of Harbin Institute of Technology, Harbin)

[摘要] 通过自蔓延高温合成结合快速加压法 (SHS/QC) 制备了 TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷。研究了在不同预热温度、不同稀释剂加入条件下制备的 TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷的相、组织特征。结果表明, 随着预热温度的升高, 燃烧由不稳定的螺旋燃烧向稳定的平面燃烧过渡, 材料易于压实成型且反应充分, 但生成的材料组织粗大。反之, 生成的 TiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒细小, 但加压成型时易出现裂纹。试验测定了该体系的燃烧特性参数, 并对反应的机理作了探讨。

关键词 TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷 SHS 反应-快速加压 预热温度 燃烧模式

[Abstract] TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramics were fabricated by SHS/QC (quick consolidation) in this paper. The phase and microstructure characteristics of TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramics made under various conditions of preheating temperature and diluent were investigated. The results show that as preheating temperature is raised, the combustion is transferred from unstable spiral model to stable planar model, materials are easy to be formed, and reaction is more complete but the microstructure of reaction product was gross. On the contrary, the particles of TiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced by reaction were fine, but cracks are easy to appear in the forming process of consolidation. The combustion characteristic parameters of this system were measured by experiments and the reaction mechanisms were also discussed in the paper.

**Keywords** TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramics SHS/QC preheating temperature combustion model

TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷是一种优良的刀具材料。但采用传统的热压烧结、热等静压等工艺, 工艺复杂, 成本高, 而采用新颖的 SHS 反应-快速加压法, 可大大降低工艺的复杂程度<sup>[1~3]</sup>。

在利用燃烧合成时发现, 材料的相、组织特征与燃烧模式、预热温度、反应物的初始状态等工艺参数关系密切。研究发现<sup>[2]</sup>, TiO<sub>2</sub>+C+Al 体系在常温下的燃烧方式多为不稳定的螺旋燃烧, 随着预热温度升高, 燃烧模式发生转变。因此本文主要研究了在不同工艺条件下, 随燃烧模式变化, 生成 TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷的相、组织特征, 并由此讨论了该体系的反应机理。这对于利用该工艺合成性能优良的 TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷刀具材料具有

重要的意义。

## 1 试验方法

试验所用 Al, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 碳黑粉分别为: 29 μm, 0.5 μm, 30 μm, 0.5 μm。将它们按不同配比混合均匀, 取样冷压成 40mm×30mm 的试样, 相对致密度 ~50%。试验所用真空加压装置如图1所示。用钨丝引燃试样后, 等待一定时间随即加压, 制得材料。对燃烧温度、燃烧波速的测定在真空无压状态下进行。通过在试样上、下部位放置热电偶所获得的时间温度曲线上可求取蔓延时间, 从而获得燃烧速度, 并通过窥视孔观察蔓延过程。对制得材料取样后进行了 X 衍射分析、电子探

针及能谱分析。

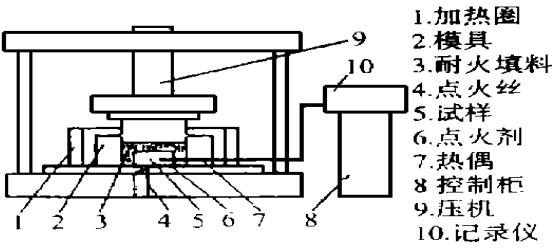


图1 真空加压致密装置示意图

Fig. 1 Schematic representation of consolidated vacuum equipment

2 试验结果与分析

2. 1 燃烧特征及分析

图2是燃烧温度、燃烧速度及蔓延形式随初始温度

和稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入量变化的关系。可以看出，随预热温度降低，稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入量增加，导致燃烧温度、燃烧速度降低，燃烧由稳定的平面燃烧向不稳定的螺旋燃烧过渡。这是由于预热温度降低、稀释剂含量增加使 SHS 过程放热量减小，并使反应物间的相互扩散更加困难所致。由图中还可以发现，燃烧温度在 2040 附近出现了一个恒定的平台，这是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (其熔点为 2040 ) 发生熔化的结果。与此对应，发现当燃烧温度从 2040 以上下降到此温度附近时，燃烧速度降低十分显著，这说明反应受扩散控制明显， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的熔化加速了反应物间的扩散，从而使燃烧速度大大提高。

图3是利用测定的波速及燃烧温度，根据波速方程<sup>[1]</sup>：

$$v = f(n) \frac{K}{q} \left( \frac{RT_c^2}{E^*} \right) K_0 \exp \left( - \frac{E^*}{RT_c^2} \right)$$

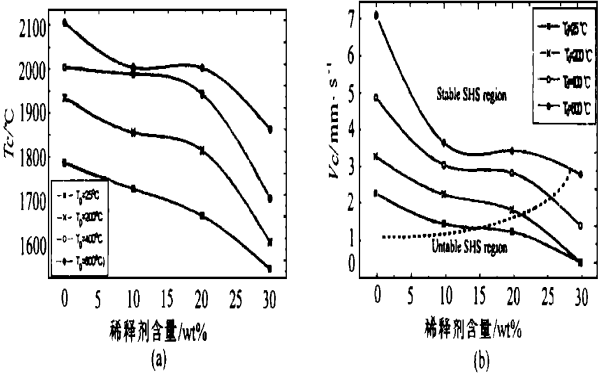


图2 燃烧温度及燃烧速度与稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量、预热温度的关系

(a) 燃烧温度与预热温度、稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的关系； (b) 燃烧速度与预热温度  $T_0$ 、稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的关系

Fig. 2 The relationships among combustion temperature and speed and diluent ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) content and preheating temperature

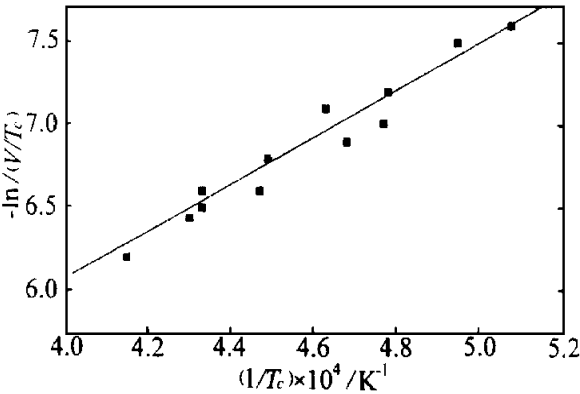


图3 体系的  $-\ln (v/T_c)$  与  $1/T_c$  的关系曲线

Fig. 3 Plot showing the relationship between  $-\ln (V/T_c)$  and  $1/T_c$  in the system

其中： $v$  是燃烧波蔓延速度； $f(n)$  为动力学级数  $n$  的函数； $T_c$  燃烧温度； $R$  是气体常数； $K_0$  是常数； $E^*$  是过程的激活能； $K$  是产物比热； $q$  是反应热； $\rho$  是产物密度从  $-\ln (V/T_c)$  对  $1/T_c$  的关系曲线可以看出，所测定的点都近似分布成一条直线，对这些点进行拟合，根据直线的斜率可计算得到该体系的激活能为 323 kJ/mol，发现它与 Ti-C 自蔓延体系的反应激活能<sup>[1]</sup> 310 kJ/mol 接近，这说明在体系 Al-TiO<sub>2</sub>-C 中所发生的两个前后相继的反应过程<sup>[2]</sup>：(a)  $\text{Al} + \text{TiO}_2$ ；(b)  $[\text{Ti}] + \text{C}$ ，实际是由后一步反应对整个体系的反应起控制作用，比较 C 在 TiC 中扩散激活能<sup>[4]</sup> (234 ~ 410 kJ/mol)，可以认为， $[\text{Ti}] + \text{C}$  反应中 C 在 TiC 中的扩散过程是整个反应的控制环节。

图4是 X 衍射分析的结果，由图可见当稀释剂

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加到一定量时 (此时燃烧为不稳定的螺旋燃烧形式), 反应产物中出现了少量的残余相 TiO<sub>2</sub>。由

前述可知稀释剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加导致该体系中无论是 Al+ TiO<sub>2</sub>, 还是 [Ti] + C 反应的扩散过程进行都更

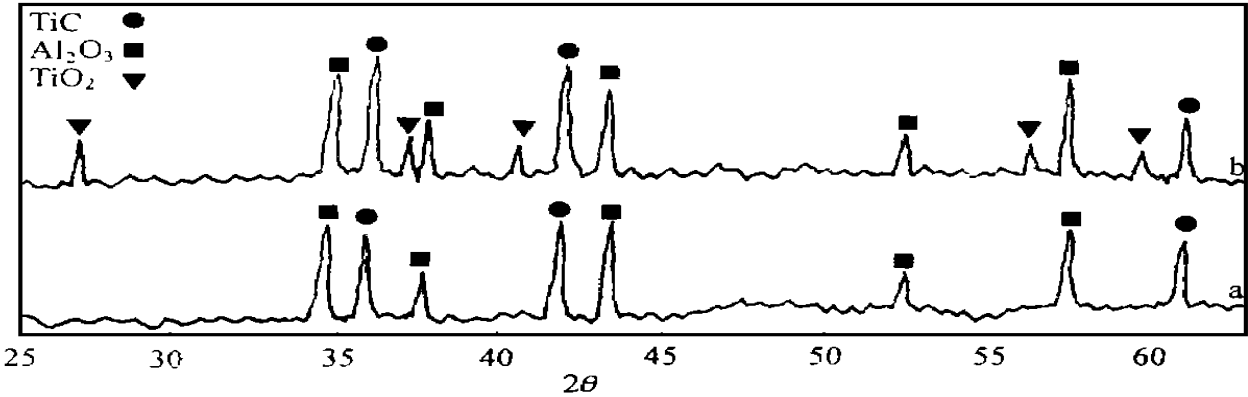


图4 燃烧产物的 X 衍射结果

(a) 稀释剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 0wt%, T<sub>0</sub> = 25 ; (b) 稀释剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 20wt%, T<sub>0</sub> = 25

Fig. 4 The XRD results of combustion products

加困难, 因而最终引起反应不完全。

### 2. 2 材料的组织及性能

表 1 列出了不同加压压力下所得材料的相对致密度。由此可以看出, 随压力增大材料的相对致密度增加。在 100MPa 压力下, 其相对致密度已达 97.4%。

表 1 不同压力下获得材料的相对致密度

Table 1 Relative density of materials prepared under various pressures

加压压力/MPa	20	50	100
相对致密度/%	90.1	95.9	97.4

图 5 是不同预热温度及不同稀释剂含量下制备材料的微观组织照片。比较图 5a, b 可以发现, 随着预热温度的升高, 生成的 TiC 颗粒变得粗大 (平均尺寸从 1 μm 左右增大到 2 μm 左右), 而生成的大块状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有熔化倾向, 当预热温度大于 400 °C 时, 反应温度超过 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔点, 生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 连接在一起, 而 TiC 颗粒则明显粗化 (见图 5c, 尺寸达到 3 μm 左右)。而外加稀释剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的作用则与预热温度相反 (见图 5d), 使生成的 TiC 颗粒变得细小, 当稀释剂含量达到 10wt% 时, 生成的 TiC 大约在 0.1 ~ 1.0 μm。并且外加的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 常与反应生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粘连在一起形成聚团块。

SHS 燃烧反应的动力学特征在很大程度上影响着合成材料的相、组织。对于 Al-TiO<sub>2</sub>-C 体系的 SHS 反应, 其过程先后经历了 (a) Al-TiO<sub>2</sub>; (b) [Ti] + C 两步反应, 由前述试验结果可知, 后一步反应为该体系 SHS 过程的关键环节, 并且 C 在反应产物 TiC 的扩散

对反应的进程起到实际的限制作用。这表明该体系中, 产物相 TiC 的生成与长大较 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更困难, 各种影响扩散过程的外在条件将明显改变生成 TiC 颗粒的大小。预热温度的升高, 提高了反应温度, 并延长了 SHS 反应在高温条件下的持续时间, 从而使 C 原子的扩散更加充分, 反应更易进行, 故而 TiC 的生长更为充分, 颗粒尺寸变大。从图 5c 可以发现, 预热温度升高, 产物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生熔化后, 这无论对 Al-TiO<sub>2</sub>, 还是 [Ti] + C 间的扩散反应都是有利的, 生成的 TiC 发生明显长大。而稀释剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入, 一方面降低了反应温度, 另一方面也增加了 Ti, C 原子间的扩散距离, 使反应更加困难, TiC 颗粒的长大受到抑制。

表 2 列出了测定材料的力学性能。可以看出, 与普通方法制备的 TiC/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷材料相比, 其各项性能基本相近。

表 2 制备材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of fabricated materials

性能	TiC / wt%	硬度 / HV	抗弯强度 / MPa	断裂韧性 K <sub>IC</sub> / MPa·m <sup>-1/2</sup>
普通方法 <sup>[2, 3]</sup>	30	1900 ~ 2200	600 ~ 800	3.8 ~ 4.5
SHS-QC	37	1843	587	4.5

### 3 结论

(1) 利用燃烧合成-动态加压工艺成功制备了 TiC/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合陶瓷, 反应生成的 TiC 分布均匀, 颗粒细小圆整, 其尺寸在 0.5 ~ 2 μm 范围, 材料的相对致密度达

97.4%，其各项力学性能与采用普通方法制备的材料基本接近。

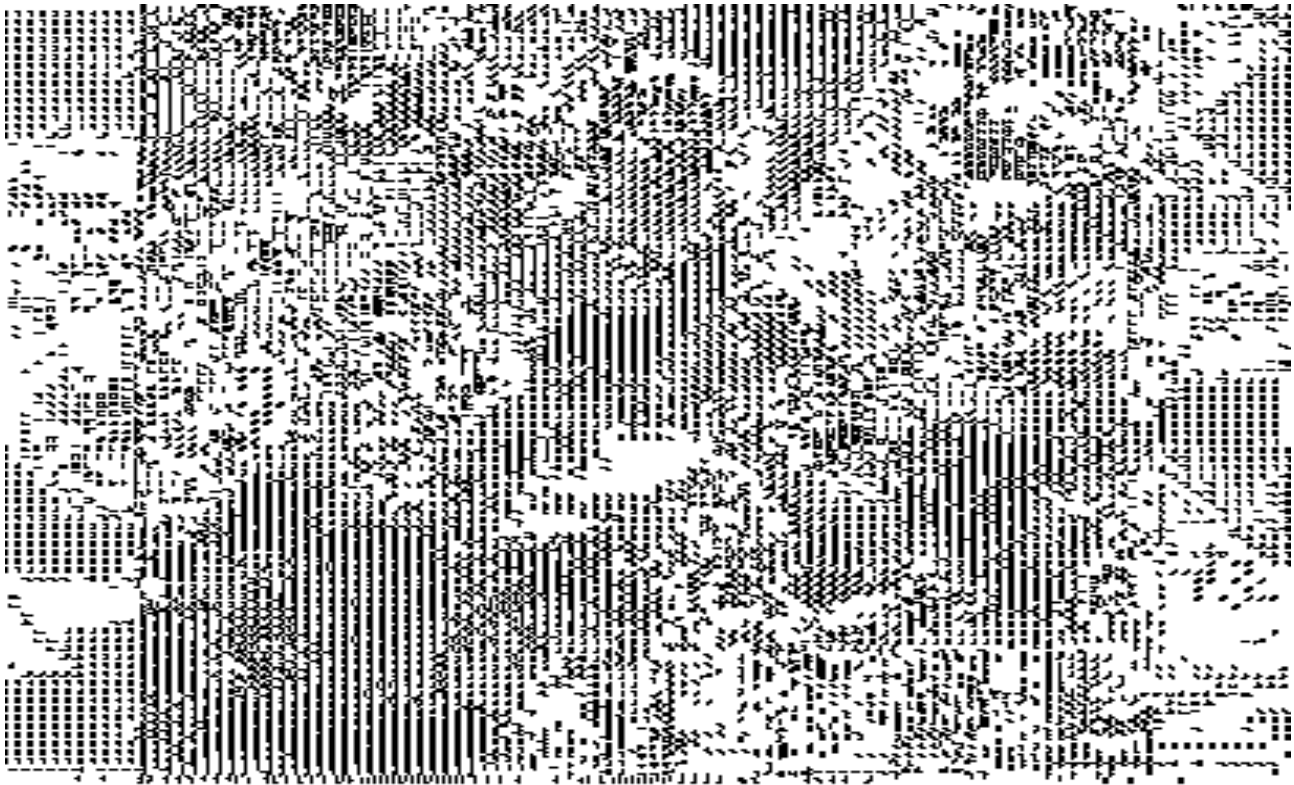


图5 制备材料的组织照片 (a) 稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量0wt%， $T_0=25$ ；(b) 稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量0wt%， $T_0=200$ ；(c) 稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量0wt%， $T_0=400$ ；(d) 稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量10wt%， $T_0=25$

Fig. 5 Microstructure photographs of fabricated materials

(2) 随着预热温度的升高，燃烧波速、反应温度升高，反应产物  $\text{TiC}$  颗粒尺寸增大，当预热温度达到400 时，产物中出现熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相，这有利于材料的成型。

(3) 稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入降低了燃烧波速的反应温度，燃烧模式由平面燃烧向不稳定的螺旋燃烧方式过渡，常出现残余反应物，且材料难于致密，但生成的  $\text{TiC}$  颗粒变得更加细小。

参考文献

1 Merzhanov A G, Borovinskaya I P. Combustion Sci Technol, 1975, 10: 195  
2 高琼. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 1997  
3 Yoon Choi, Shi-Woo Rhee. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (4): 986  
4 H E Kissinger. Anal Chem, 1987, 59 (11): 1702

修回日期: 1998-09-10  
杨波, 男, 1971年9月出生, 博士研究生, 现从事  $\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷材料、 $\text{TiC}$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合材料的研究. 联系地址: 哈尔滨工业大学材料科学与工艺系 (150001)。

\*\*\*\*\*  
(上接第6页)

3 R. F. Singer. Materials for Advance Power Engineering, Part II, eds. D. Coutsouradis, et al., 1994, Kulwer Academic Publisher, 1707  
4 C. T. 西姆斯等著. 赵杰等译. 高温合金, 大连工业大学出版社, 1992, 40~68

稿件收到日期: 1999-01-22  
魏朋义, 男, 1966年12月生, 研究员, 现从事高温合金及工艺方面的研究. 联系地址: 北京81号信箱1分箱 (邮编100095)