

TiC-Al₂O₃-Fe 金属陶瓷的自蔓延高温合成研究

Investigation of TiC-Al₂O₃-Fe Cermet by SHS

张化宇, 韩杰才, 张卫方, 杜善义

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

ZHANG Hua-yu, HAN Jie-cai, ZHANG Wei-fang, DU Shan-yi

(Center for Composite Material of Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

[摘要] 通过自蔓延高温合成结合准热等静压法 (SHS/ PHIP) 制备出了致密度为 97.7% 的 TiC-Al₂O₃-20Fe 金属陶瓷 (TAF20)。分析了金属陶瓷的相组成、微观组织及性能。结果表明: 金属陶瓷由 TiC, Al₂O₃ 陶瓷颗粒和 Fe 粘结相组成; 粘结相中 Fe 与 Al₂O₃ 之间的界面光滑, 与 TiC 之间有一薄的扩散层; TAF20 金属陶瓷的抗弯强度和抗压强度分别为 890MPa 和 18.4GPa。

[关键词] SHS/ PHIP; TiC-Al₂O₃-Fe 金属陶瓷; Fe 粘结相

[中图分类号] TQ 174. 58 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 05-0023-04

Abstract: Densified TiC-Al₂O₃-20Fe cermet was produced by self-propagating high temperature synthesis and pseudo-hot isostatic pressing (SHS/PHIP). The composition, microstructure and properties of the product were analyzed. The results show that the cermet consists of TiC and Al₂O₃ particles and quasi-continuous Fe-binder phase. The interfacial bonding between Fe and Al₂O₃ is smooth. Transverse rupture strength and compressive strength are approximately 890MPa and 18.4GPa.

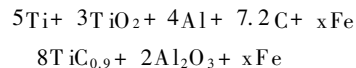
Key words: SHS/ PHIP; TiC-Al₂O₃-Fe cermet; Fe binder

自 1967 年 Merzhanov 发明自蔓延高温合成技术^[1] (简称 SHS) 以来, 由于 SHS 具有耗能少、效率高、产物纯和工艺相对简单等优点, 因而受到了各国科研人员的高度关注。SHS 合成技术得到了迅猛的发展和提高。利用 SHS 技术不仅可以合成碳化物、硼化物、硅化物、氮化物、及金属间化合物等 500 多种化合物, 而且也是制备陶瓷/金属复合材料的重要方法之一^[2,3]。利用传统方法制备的 TiC-Al₂O₃ 基金属 (通常指 Ni, Co, Mo 等) 陶瓷已有了工业应用^[4], 由于金属粘结相对金属陶瓷的性能有很大的影响, 因此选择具有较佳性能的粘结金属或合金来替代和节省昂贵而稀缺的战略资源是必要和可能的^[5]。以 Fe 作为粘结相代替 Ni, Co 等战略资源合成 TiC-Al₂O₃ 基金属陶瓷, 目前报道很少。本工作通过自蔓延高温合成结合准热等静压法 (SHS/PHIP), 采用计算机控制, 一次性完成材料的合成与致密化, 成功地制备出了致密的 TiC-Al₂O₃-20wt% Fe 金属陶瓷 (简称 TAF20), 并研究了合成产物的相组成、微观组织

和性能。

1 试验方法

原材料采用 Ti 粉 (纯度³99.5%, 粒度⁵50mm)、碳黑 (纯度³98.5%, 粒度⁵1mm)、TiO₂ (纯度³98%, 粒度⁵2mm)、铝粉 (纯度³99%, 粒度⁵29mm)、还原 Fe 粉 (纯度³98.5%, 粒度⁵45mm) 按下式配比:



将各组成配料在不锈钢罐中干混 24h。混合后将粉末放入水循环干燥箱中干燥 12h。均匀混合的粉末在 16MPa 压力下制成 70mm × 70mm × 20mm 的预制块, 约达理论密度的 50%。SHS/PHIP 反应装置示意图如文献 [6] 所示, 将预制块埋入石英砂 (粒度为 0.2 ~ 0.8mm) 中, 通过电阻丝引燃点火剂, 从而使整个预制块自蔓延燃烧。过 10s 左右迅速通过压头对石英砂 (石英砂作为传递压力介质, 加压时在反应物上产生一个准等静压状态) 施加压力, 并保压 20s。反应产物取出后

[收稿日期] 1998-10-31

迅速埋入石英砂中缓慢冷却。采用 X 射线衍射鉴定相组成,在带有能谱仪 (EDS) 的扫描电镜 (SEM)、电子探针 (EPMA) 和透射电子显微镜上进行金相组织观察和成分测定。采用三点弯曲法测抗弯强度 (σ_b), 试样尺寸为 $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 36\text{mm}$, 跨距为 30mm 。采用压缩试验进行抗压强度 (σ_d) 的测定, 试样尺寸为 $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 7\text{mm}$ 。采用 Archimedes 法测密度 (ρ), HV 硬度的测量在维氏硬度仪上进行, 载荷为 10kg 。

2 试验结果与讨论

2.1 TAF20 的相组成

图 1 是 TAF20 的 X 衍射结果, 可以看出, 最后的产物中包含有 TiC, Al_2O_3 和 Fe。据资料报道^[7,8], 在 Ti-C-Al 和 Ti-C-Fe 系燃烧过程中, TiC 生成之前分别有 TiAl_x 和 Ti_2Fe 低共熔中间相的形成。Choi 等人^[9]对 TiO_2 -Al-C 系燃烧合成过程进行实时 X 衍射分析。结果表明: 在燃烧反应过程中有 Ti_3O_4 , Ti_2O_3 , TiO 等中间产物的形成, 随着反应的进行和反应温度的升高, 其衍射峰强度逐渐降低。有人认为^[10], 在熔融 Fe 的作用下,

TiC 薄膜分解, 易形成 Fe_3C 。然而在本文 X 衍射分析中, TiAl_x 、 Ti_2Fe 、 Fe_3C 及 Ti 的氧化物等化合物并不存在。

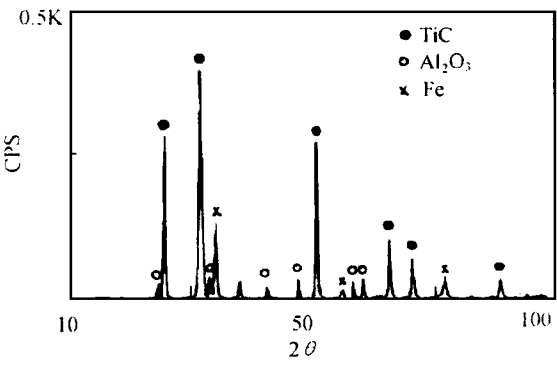


图 1 TAF20 合成产物 X 衍射图谱
Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of TAF20

2.2 TAF20 的微观组织

图 2 是 TAF20 的 EPMA 照片, 可以看出, TiC 晶

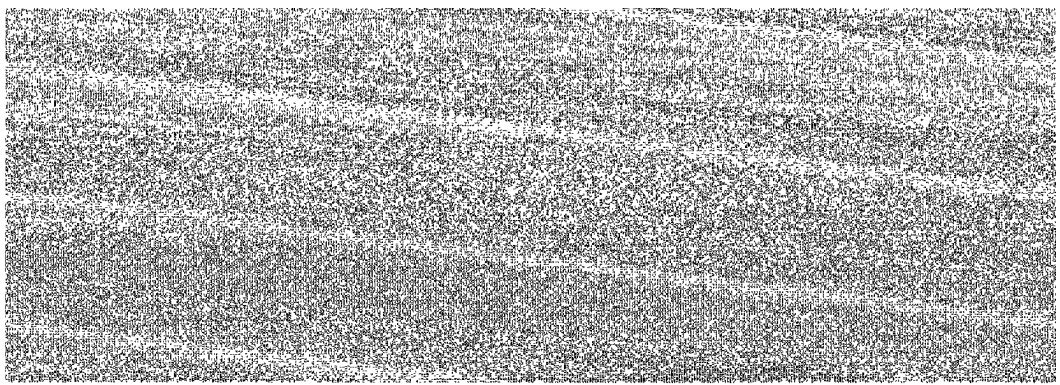


图 2 TAF20 的微观组织 (EPMA) (a) 背散射照片; (b) Fe 元素面分布; (c) Al 元素面分布
Fig. 2 Microstructure of TAF20 (a) back-scattered electron images; (b) Fe element distribution; (c) Al element distribution

粒近乎球形, 颗粒尺寸为 $2 \sim 4 \mu\text{m}$; Al_2O_3 形状不规则, 且有局部异常长大现象; Fe 作为粘结相分布于 TiC 和 Al_2O_3 颗粒之间。 Al_2O_3 局部异常长大的原因如下: 对于本实验所研究的材料体系, 尽管燃烧温度 ($T_c = 1900^\circ\text{C}$) 低于 Al_2O_3 的熔点, 但由于原材料中有 TiO_2 , 它和 Al_2O_3 有相近的晶格常数, 同时是变价氧化物, 由于变价作用, 使 Al_2O_3 内部产生晶格缺陷, 活化晶格, 使液相线温度降低, Al_2O_3 部分熔化。在 Al_2O_3 中加入 $0.5\% \sim 1\%$ 的 TiO_2 , 可使烧结温度降低 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ ^[11]。粗大

的 Al_2O_3 晶粒强度很低, 在材料承载过程中有可能首先发生脆断, 对材料的性能造成不良的影响。从图 2a, b 可以看出, Fe 作为粘结相几乎呈网状分布, 但也有局部团聚。Fe 团聚的原因主要是因为 Fe 与 Al_2O_3 的润湿性较差, Fe 与 TiC 也不能完全润湿^[12]。改善金属与陶瓷的润湿性可提高金属陶瓷中各组成相的弥散分布程度, 有效防止金属粘结相的团聚。另外, 图 2a 中发现 Fe 粘结相与 TiC, Al_2O_3 颗粒之间, TiC 与 Al_2O_3 颗粒之间还存在有微孔缺陷, 产生微孔缺陷的原因如下: (1) 材料在

燃烧过程中产生一些挥发气体,难以完全排出,从而在材料内部形成孔隙;(2)在燃烧过程中有 Al 的蒸发^[8],容易使材料内部形成一个背压,产生的抗力将会阻碍材料的致密化;(3)高温停留时间过短,造成 Fe 粘结相不能均匀渗透到陶瓷颗粒之间,使得有些陶瓷颗粒之间因缺乏粘结相而形成孔隙;(4)Fe 和 Al₂O₃ 之间的润湿性较差,容易在界面处形成微孔。

图 3 为 TAF20 的 TEM 照片和选区衍射斑点,可以看出,Fe 与 Al₂O₃ 之间的界面光滑,而 Fe 与 TiC 之间则明显存在一扩散层,这主要是因为 Fe 与 Al₂O₃ 和 TiC 之间的润湿性不同(Fe 与 Al₂O₃ 之间的润湿角 = 141°;Fe 与 TiC 之间的润湿角 = 36°^[12])。润湿性较差的金属与陶瓷之间的界面光滑平整,几乎不会发生元素

之间的扩散,而润湿性较好的 Fe, Ni 与 TiC 之间的界面则有明显的扩散现象^[9], 本文的研究也证实了这一点。从图 3b, c 计算可知, 粘结相 Fe 为体心立方结构, 晶格常数 $a = 0.2877\text{nm}$, 比 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶格常数 $a = 0.2866\text{nm}$ 大; TiC 的晶格常数为 $a = 0.4315\text{nm}$, 约为 $\text{TiC}_{0.9}$ 。EDS 能谱分析表明, 粘结相 Fe 中有一定量的 Ti 和 Al 存在(Fe, Ti, Al 的原子摩尔比为 7 : 2 : 1), 可以认为, Ti 和 Al 是以过饱和固溶方式存在的, 并导致了晶格畸变, 使点阵常数增大。Ti 和 Al 在 Fe 中的固溶, 可起到固溶强化的作用, 有利于提高粘结相的强度。部分 Ti 原子在粘结相中的固溶, 容易使 C 原子富余, 但由于燃烧合成过程中不可避免的出现 C 的烧损, 合成的 TiC 基本符合原始压坯中 Ti 和 C 的原子配比。

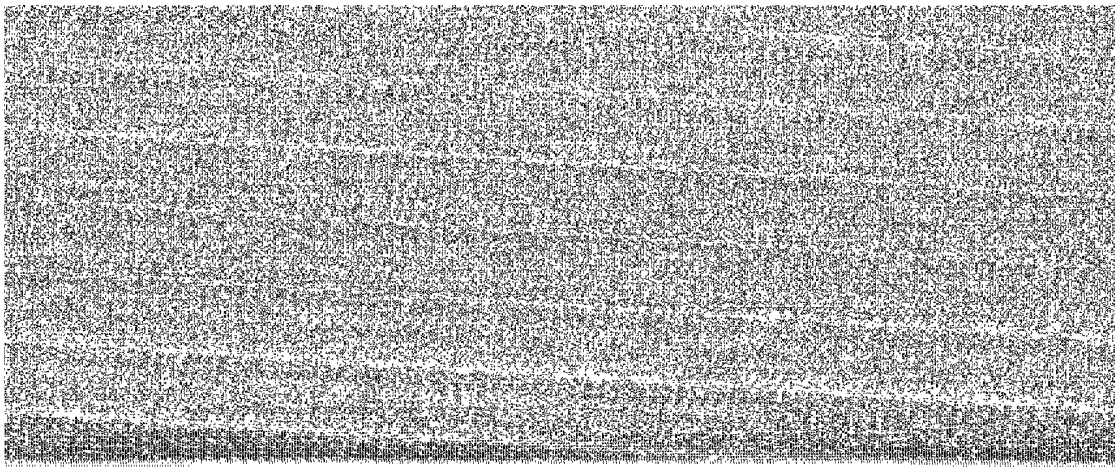


图 3 TAF20 的微观组织 (TEM) (a) TEM 形貌; (b) Fe 的衍射花样; (c) TiC 的衍射花样

Fig. 3 Microstructure of TAF20 (a) TEM of TAF20;

(b) Fe selected area diffraction pattern; (c) TiC selected area diffraction pattern

2.3 TAF20 的性能

TAF20 的性能如表 1 所示, 与 TAF20 的理论密度 $5.01\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 相比, 材料具有较高的密实度 ($= 97.7\%$)。从表 1 中可以看出, TAF20 具有优良的力学性能。当然与传统方法制备的成分相近的 Ni, Co 基金属陶瓷相比, 其强度还存在一定差距。结合微观组织的分析可以认为, Al₂O₃ 晶粒的异常长大、粘结相本身的强度及与陶瓷相的润湿性以及少量微孔的存在都对金属陶瓷的性能有一定的影响。图 4 示出了 TAF20 的三点弯曲断口形貌。可以看出 TAF20 是以穿晶和沿晶两种方式断裂的, 粗大的 Al₂O₃ 以穿晶断裂为主, Fe 粘结相呈类蜂窝分布于 TiC 和 Al₂O₃ 陶瓷颗粒周围, 具有撕裂的痕迹。从图 4b 可以看出, Fe 粘结相有明显的变形,

并伴随有滑移台阶的产生。在外载作用下, 裂纹可能从粗大的 Al₂O₃ 或孔隙处萌生, 扩展直到出现宏观断裂。

表 1 TAF20 的性能

Table 1 The properties of TAF20

$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	σ_b / MPa	σ_d / GPa	HV/GPa
4.89	890	18.4	11.0

3 结论

(1) 通过 SHS/PHIP 技术制备出了具有高致密度的 TiC-Al₂O₃-Fe 金属陶瓷 TAF20。

(2) TAF20 微观组织由 Fe 粘结相和 TiC, Al₂O₃ 颗粒组成。TiC 晶粒细小, 平均尺寸为 $2 \sim 4 \mu\text{m}$; Al₂O₃ 颗

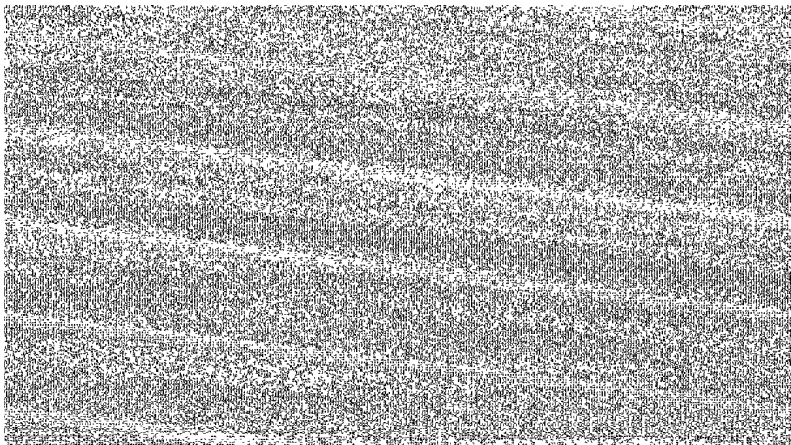


图 4 TAF20 三点弯曲断口形貌

Fig.4 Fracture morphology of TAF20 cermet (a) and it s magnification (b)

粒形状极不规则，局部有异常长大。

(3) Fe 与 TiC, Al₂O₃ 界面结合较好。Fe 与 TiC 之间的界面光滑，Fe 与 TiC 之间有一很薄的扩散层。

(4) TAF20 具有优良的力学性能，但和传统方法制备的成分相近的 Ni, Co 基金属陶瓷还有一定的差距。

参考文献

[1] Merzhanov A G, Shikro V M. Authors Certificate Application, No.255221, 1967.

[2] Subrahmanyam J, Vijakamar M. J Mater Sci, 1992, 27: 6249.

[3] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. Mater Sci Rep, 1989, 3 (7): 277.

[4] Burden S J, Hong J, Rue T W, Stromborg C L. Am Ceram Soc Bull, 1988, 67 (6): 1003.

[5] 童国权, 王尔德, 何绍元. 粉末冶金技术, 1995, 13 (4): 243.

[6] 张卫方, 韩杰才, 董世运等. 材料工程, 1998, (10): 15.

[7] Lee W C, Chung S L. J Am Ceram Soc, 1997, 80 (1): 53.

[8] Saidi A, Chrysanthou A. Wood J V, Kellie, J L F. J Mater Sci, 1994, 29: 4993.

[9] Choi Y, Woorhee S. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (4): 986.

[10] 王家祥, 陈宝清, 郭可仞, 黄燕清. 真空, 1991, 119 (3): 26.

[11] 王零森. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994, 136.

[12] Dufour L C. Kluwer Academic Publisher, 1989. 393.

[作者简介] 张化宇 (1971-), 男, 哈尔滨工业大学复合材料研究所, 博士生, 主要从事自蔓延高温还原合成方面的研究。

* * * * *

(上接第 22 页)

随淬火温度的升高, 淬火组织逐渐由针状与板条状马氏体的混合组织变成针状马氏体组织, 马氏体组织的亚结构由位错型马氏体向孪晶马氏体转变。

(3) 65MnV 钢在 180℃ 回火时析出共格的弥散分布的须状 碳化物, 碳化物随回火温度的升高发生转变或分解, 形成棒状渗碳体。

参考文献

[1] 程宇航, 赵建生, 孙培祯. 电子工艺技术, 1993, 6: 14 ~ 16.

[2] 程宇航, 赵建生, 吴一站, 陈建国. 材料工程, 1998, (1): 25 ~ 27.

[作者简介] 程宇航 (1968-), 男, 博士。联系地址: 湖北武汉华中理工大学材料学院 (430074)