

# 自蔓延高温合成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC/Fe-Al}$ 复合材料的研究

Research on  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC/Fe-Al}$  Composite by SHS

吴 一<sup>1,2</sup>, 尹传强<sup>2</sup>, 邹正光<sup>2</sup>, 李晓敏<sup>2</sup>, 周 浪<sup>1</sup>

(1 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330047;

2 桂林工学院 有色金属材料及其加工新技术教育部重点实验室, 广西 桂林 541004)

WU Yi<sup>1,2</sup>, YIN Chuan-qiang<sup>2</sup>, ZOU Zheng-guang<sup>2</sup>, LI Xiao-min<sup>2</sup>, ZHOU Lang<sup>1</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2 Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

**摘要:** 以天然钛铁矿为主要原料, 采用 SHS 技术, 通过铝热、碳热还原法合成了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC/Fe-Al}$  金属间化合物/陶瓷基复合材料。研究了 SHS 合成过程中制坯压力、预热时间、稀释剂和碳源对 SHS 合成过程的影响。研究结果表明: 制坯压力在 40MPa 时, 燃烧温度与燃烧波速率出现最大值; 随着预热时间的延长, 燃烧温度和燃烧波速率都增加, 产物中 TiC 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体的晶格间距增大, 合成更为完全, 产物中只包含有 TiC 相、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  相、Fe-Al 相和  $\alpha\text{-Fe}$  固溶相; 稀释剂会降低燃烧温度和燃烧波速率, 同时使产物的密度降低, 且不利于合成产物的形成; 与炭黑相比用石墨做碳源时, 燃烧温度、燃烧波速率以及产物的密度都高, 反映了碳源结构差异对燃烧合成的影响。

**关键词:** 钛铁矿; SHS; 复合材料; 燃烧温度; 燃烧波速率

中图分类号: TB333; TF12 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)07-0003-04

**Abstract:**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC/Fe-Al}$  composite (I/CMC) was synthesized by *in-situ* carbothermic and aluminothermic reduction using natural ilmenite as raw material. The effect of the material pressure, preheating time, dilution and carbon sources on the SHS process of the product was studied. It is shown that the temperature and velocity of the combustion wave come to the max value when the material pressure is about 40MPa; with the prolong of the preheating time, only TiC phase,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase, Fe-Al phase and  $\alpha\text{-Fe}$  binder existed in the product; the dilution can decrease the temperature and velocity of the combustion wave, meanwhile, the density of the materials can be also lowered, which is detrimental to form the ultimate product; when graphite is used as the carbon source, the temperature and velocity of the combustion wave as well as the density are higher, which can reflect the effect of the carbon source structure to the combustion synthesis.

**Key words:** ilmenite; SHS; composite; combustion temperature; velocity of combustion wave

金属间化合物由于同时具有金属键和共价键, 以及特殊的晶体结构、电子结构和能带结构, 表现出许多特殊的物理化学特性。金属间化合物相对于金属是脆性材料, 而相对于陶瓷则具有一定的塑性, 因而可以利用它来增韧陶瓷相。金属间化合物/陶瓷基复合材料不仅保持了各组分自身的优良性能, 而且由于各相的交互作用也带来了一些新的优点, 使得复合材料既具有金属间化合物的塑性、韧性, 同时又具有陶瓷的强度、硬度等优异性能。现已得到了人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。

自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temper-

ature Synthesis, 简称 SHS) 或称为燃烧合成<sup>[4]</sup>, 是近年来发展起来的一种材料合成与制备新技术。该技术充分利用材料合成过程中所释放的能量, 在短时间内合成难熔材料, 是合成复合材料的一种重要工艺, 目前已合成数百种陶瓷、陶瓷复合材料以及金属间化合物。

本工作采用 SHS 技术, 以天然钛铁矿为主要原料, 合成制备出  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC/Fe-Al}$  金属间化合物/陶瓷基复合材料。研究了压坯压力、预热时间、稀释剂及碳源对 SHS 合成过程的影响。探索了一条低成本合成高性能的金属间化合物/陶瓷基复合材料的新途径。

1 实验方法

实验选用天然钛铁矿(粒度 1~ 2μm),其化学成分分析如表 1, X 射线衍射物相分析如图 1; 胶体石墨(粒度 1μm, 纯度 99. 85%, 质量分数); 炭黑(粒度 1μm, 纯度 95% ~ 99%); 铝粉(粒度 75μm, A. R. )。

表 1 钛铁矿化学成分分析

Table 1 Composition of ilmenite

Compo- sition	TiO <sub>2</sub> • FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Others
Mass fraction/ %	91. 94	3. 38	0. 30	0. 85	0. 83	1. 72	0. 51	0. 47

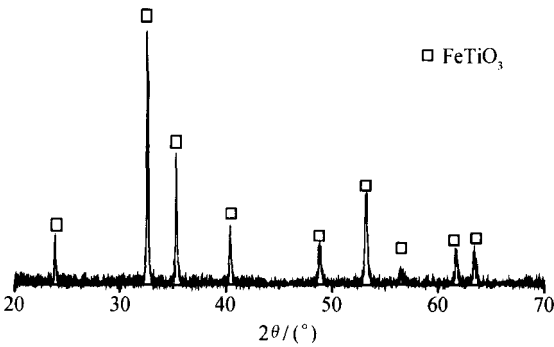


图 1 天然钛铁矿的 X 射线衍射分析

Fig. 1 XRD pattern of natural ilmenite

按反应方程式



进行配比(其中设计 Fe-Al 中 Al 占 25%, 原子分数); 球磨混料 6 h 后, 在烘箱内干燥(120℃/6h); 对混合料进行差热分析; 用 SBY 型手扳式液压制样机压制成 ϕ20mm × 22mm 的圆柱, 在自制的自蔓延合成炉中燃烧合成, 合成过程如图 2 所示; 用 XZM-100 型振动磨样机破碎; 在 X 射线衍射仪(日本 X-RAY 型, Co 靶加速电压 40kV, 电流强度 30mA, 扫描速度 5°/min) 上测定产物的物相组成。

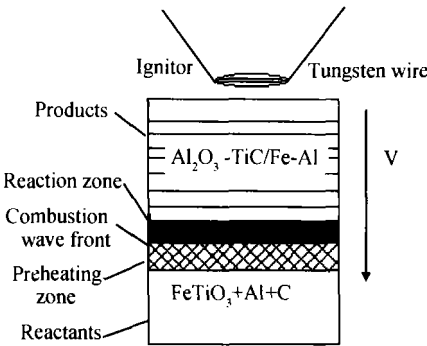


图 2 自蔓延高温合成过程示意图

Fig. 2 The represent scheme of SHS process

2 结果与讨论

2.1 差热分析

取混合料进行差热分析(高纯氩气保护, 气流流量: 10mL/min, 升温速度: 20℃/min, 测温范围: 30~1400℃)。结果如图 3 所示, 由 DTA 曲线可知: 从 660℃开始有一个尖锐的吸热谷, 然后在 920℃左右出现一个强而持续的放热峰, 随后在 1220℃开始出现一个较宽的放热峰。660℃与铝的熔点相对应, 故此吸热谷是 Al 的熔融造成的; 而随后 920℃的放热是由于熔融的 Al 与钛铁矿发生反应, 还原开始; Choi 等人<sup>[5]</sup>对 TiO<sub>2</sub>-Al-C 体系燃烧合成过程进行实时 X 衍射分析, 表明在燃烧反应过程中有系列钛的中间氧化物的形成, 即反应经一系列钛的中间氧化物 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO 等), 随着还原的进行, 钛的中间氧化物 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 中氧含量逐渐减少, 钛-氧的亲合力增强, 当还原至一定程度, 在 Ti-Al-O 体系中, Ti、O 比率达到平衡时, 铝已没有足够的还原能力使 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 继续脱氧; 至 1200℃开始的放热是还原剂碳开始起作用, 低价含钛氧化物直接还原至 TiC 硬质合金相, 这是一个强放热反应, 随着反应的进行, 富 Ti 缺 C 的 TiC<sub>x</sub> 逐步形成接近化学计量比的 TiC, 在此过程中多余的 Al 固溶到熔融的 Fe 中, 由 Fe-Al 二元相图可知<sup>[6]</sup>, 当温度降低至 950℃左右时, α-Fe 与 Al 固溶体形成 Fe-Al 金属间化合物, 但仍有部分 α-Fe 固溶相存在于合成产物中。到反应结束, 得到设计成分的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC/Fe-Al 复合材料。

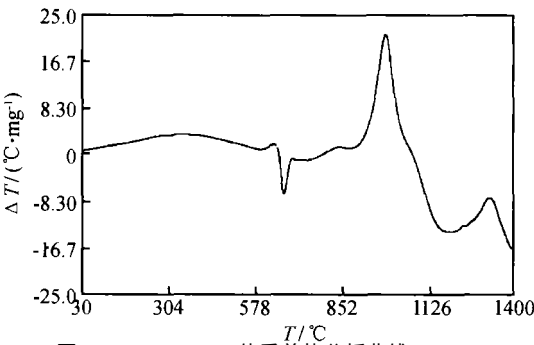


图 3 FeTiO<sub>3</sub>-Al-C 体系差热分析曲线

Fig. 3 DTA curve of FeTiO<sub>3</sub>-Al-C system

2.2 合成条件的影响

2.2.1 制坯压力

制坯压力对 SHS 合成过程的燃烧温度、燃烧波速率的影响如图 4 所示。实验表明, 当制坯压力较小时, 压坯的密实度较小, 各原料颗粒间接触程度小, 反应截面和扩散截面较小, 同时参加反应的物料少, 放出的反应热降低, 反应和燃烧波的传播能力弱, 使得燃烧温度

及速率较小; 随着制坯压力的增加, 压坯的密度增大, 容易点燃, 同时参加反应的物料多, 放出的反应热提高, 反应和燃烧波的传播能力强, 燃烧温度与燃烧波速率都随之增大; 压坯压力达到 40MPa 时, 燃烧温度与燃烧波速率都达到最大值; 在 SHS 过程中, 样品是逐层点火燃烧, 当制坯压力超过一定值时, 压坯密度太高, 使原料的热传导和热损失增大, 燃烧温度和燃烧波速率降低。因此, 可以通过制坯压力来控制压坯密度, 进而控制 SHS 合成过程的燃烧温度、燃烧波速率。

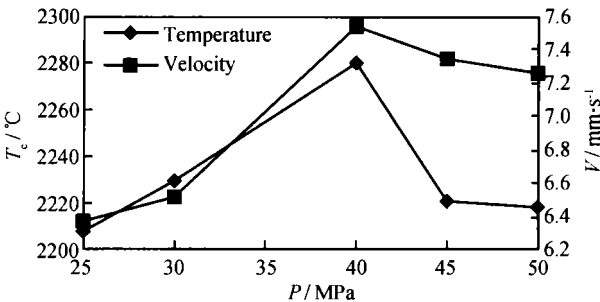


图4 压坯压力对燃烧波速率与燃烧温度的影响  
Fig. 4 Effect of material-pressure on the temperature and velocity of the combustion wave

2. 2. 2 预热时间

研究预热时间对自蔓延合成过程的燃烧温度、燃烧波速率的影响如图 5 所示。由图可知, 随着预热时间的延长, 燃烧温度和燃烧波速率都将提高。将合成产物破碎后进行 X 射线衍射分析, 如图 6 所示, 比较不同预热时间的 XRD, 随着预热时间的加长, 出现的衍射峰强度相对提高。而在不同预热时间下合成的产物中, 均无钛的氧化物中间相, 这是由于  $\text{FeTiO}_3\text{-Al-C}$  体系属于强放热体系, 即使在不预热的条件下, 反应也可自发进行, 且较为剧烈, 反应较为完全, 在每种预热时间下合成的产物几乎相同, 都仅含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相、TiC 相、Fe-Al 相和 Fe 固溶相。

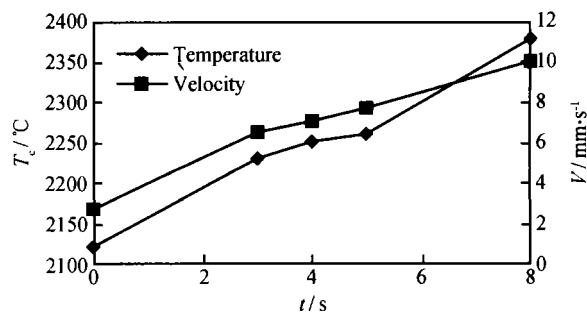


图5 预热时间对燃烧波速率与温度的影响  
Fig. 5 Effect of preheating-time on the temperature and velocity of the combustion wave

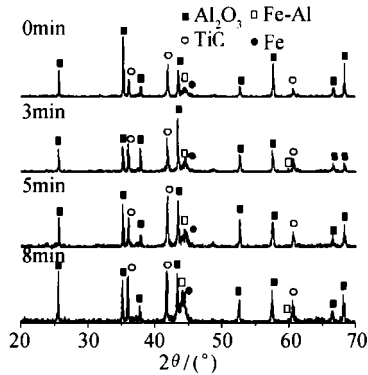


图6 不同预热时间下 SHS 生成产物的 X 衍射图  
Fig. 6 XRD analysis of SHS composite at different preheating time

对产物的 TiC 相和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相的晶格间距分析如表 2 可知, 随着预热时间的递增, TiC 相的衍射峰  $d$  值增大, 向低角度方向偏移, 由  $d$  值大小与缺位的关系<sup>[7]</sup>可知,  $d$  值较小是由于 TiC 中贫碳造成的, 正符合  $\text{Fe-TiO}_3\text{-Al-C}$  体系的反应形成过程, 在自蔓延合成中, 先形成富 Ti 贫 C 的  $\text{TiC}_x$ , 然后  $\text{TiC}_x$  继续与 C 反应形成接近化学计量比的 TiC; 同时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相的衍射峰  $d$  值增大, 向低角度方向偏移, 晶面间距增大, 随着时间的延长, 反应更为完全, 晶形更加完整。另一方面 SHS 合成过程中可能有少量的含钛氧化物与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生固溶, 由于 Ti 离子半径(0.61)大于 Al 离子半径(0.54), 当 Ti 离子固溶到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后, 使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶面间距增大、晶格发生畸变。并且随着预热时间的递增,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中固溶的 Ti 离子量增加, 使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶面间距递增。

表 2 合成产物 TiC 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶面间距/0.1 nm  
Table 2 The interplanar distance of TiC and  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Preheating-time / min	TiC				$\text{Al}_2\text{O}_3$	
	(200)	(111)	(220)	(104)	(113)	(116)
0	2.1599	2.4930	1.5281	2.5493	2.0836	1.6011
3	2.1610	2.4946	1.5283	2.5510	2.0865	1.6016
5	2.1613	2.4953	1.5285	2.5525	2.0858	1.6021
8	2.1617	2.4963	1.5297	2.5542	2.0875	1.6025

2. 2. 3 稀释剂

将合成产物破碎、球磨、过 250 目筛, 作为稀释剂加入到混合料中, 进行燃烧合成, 稀释剂添加量对燃烧温度、速率的影响如图 7 所示。由图可见, 当没有添加稀释剂时, SHS 反应的燃烧温度和燃烧波速率最高; 随着稀释剂的添加量提高, 单位体积内的原料减少, 单位时间、单位体积内反应放出的能量降低, 同时稀释剂使压坯内的原料不连续, 不利于 SHS 反应燃烧波的传播, 使燃烧温度和燃烧波速率降低, 当稀释剂添加量达到 25%

(质量分数, 下同) 时, 反应不能自发进行, 使 SHS 过程不能自我维持。由图 8 可知, 当加入稀释剂时, 合成产物的密度明显降低, SHS 反应过程中, 有低熔点物的挥发和产生气体的排放, 在不加入稀释剂时, 缺乏气体排放通道, 气体在产物内部局部聚集, 形成一定的大孔洞, 造成产物内部孔隙密度不均匀; 由于 SHS 产物是疏松的, 由其制备的稀释剂是多孔的, 稀释剂的加入一方面增加气体的排放通道, 另一方面减少体系低熔点挥发物和反应产生气体的量, 当加入添加剂时, 使得产物孔洞分布均匀、细小, 同时使产物整体的密实度降低, 随着稀释剂添加量超过 5%, 利于气体的排放, 使产物密度变化不再明显。在反应自发进行的范围内, 稀释剂加入量过多, 不利于合成产物的形成和烧结。

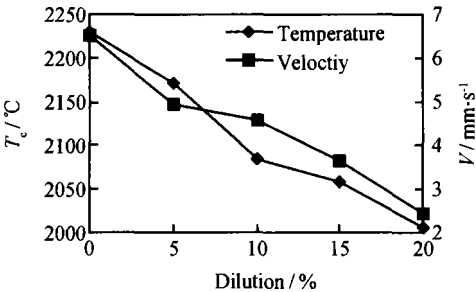


图 7 稀释剂添加量对燃烧波速率与温度的影响  
Fig. 7 The effect of the degree of dilution on the temperature and velocity of the combustion wave

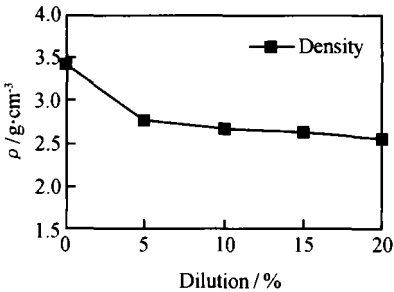


图 8 稀释剂添加量对产物密实度关系  
Fig. 8 The effect of the degree of dilution on the density

2.2.4 碳源

碳源不同时, 对燃烧合成过程及产物有很大的影响。由表 2 可知, 与炭黑相比, 以胶体石墨为碳源时, 产物密度较大, 燃烧温度和燃烧波速率较高。这种差异主要是由于不同的晶体结构及杂质含量造成的。石墨的晶体结构如图 9 所示。每个碳被其它三个碳所包围配位, 在单位层内以共价键和金属键结合, 单位层沿 C 轴方向以一定的规律重复堆垛, 层与层之间由微弱的分子键联系起来, 构成石墨的晶体结构, 其晶形完整, 石墨化度较高, SHS 反应放热量较大, 在燃烧合成过程中, C 与低价含钛氧化物  $Ti_kO_y$  的反应发生于片

层的表面, C 扩散距离短, 故燃烧速度较快。而炭黑属无定形碳, 吸附大量低熔点挥发份, 其晶形不完整, 结构比较复杂, 结构差, 石墨化度低, SHS 反应放热量小, 燃烧温度和燃烧速率低, 同时在 SHS 反应过程中, 炭黑所含的大量挥发份的逸出, 产生大量通道孔隙, 使产物密实度较低。

表 2 不同碳源对燃烧合成的影响  
Table 2 Effects of different carbon source

Carbon source	Density of products	Temperature of combustion	Velocity of combustion
	/ g · cm <sup>-3</sup>	wave / °C	wave / mm · s <sup>-1</sup>
Colloidal graphite	3.428	2137	6.52
Carbon black	2.309	1824	1.14

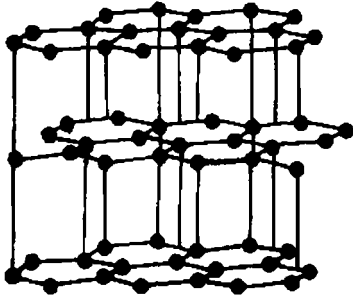


图 9 石墨的晶体结构  
Fig. 9 Crystal structure of graphite

3 结论

- (1) 以天然钛铁矿为主要原料, 采用 SHS 技术, 制备出了  $Al_2O_3-TiC/Fe-Al$  金属间化合物/陶瓷基复合材料。
- (2) 通过制坯压力可以控制压坯密度, 进而控制 SHS 合成过程的燃烧温度、燃烧波速率, 以及影响复合材料的合成。
- (3) 随着预热时间的延长, 燃烧温度和燃烧波速率都增加, 产物中  $TiC$  和  $Al_2O_3$  晶体的晶格间距增大, 合成更为完全, 但无论预热时间多长, 产物中只包含有  $TiC$  相、 $Al_2O_3$  相、 $Fe-Al$  相和  $\alpha-Fe$  固溶相。
- (4) 稀释剂的添加会降低燃烧温度、燃烧波速率, 同时使产物的密度下降, 影响产物的合成。
- (5) 石墨做碳源时, 燃烧温度、燃烧波速率以及产物密度较高, 反映了碳源结构差异及挥发分对燃烧合成的影响。

参考文献

[1] SCHICKER S, GARCIA D E, BRUHN J, et al. Reaction processing of  $Al_2O_3$  composites containing iron and iron aluminides [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80( 9): 2294 - 2300.

2.3.2 对力学性能的影响

复配体系力学性能如表 2 所示, 单独硅橡胶体系的弹性区间为高应变区, 而复配体系则向低应变区移动, 系复配造成生胶分子量分布不均, 从而交联点的分布不均, 硅橡胶分子链间距离增大, 作用力减小, 模量和硬度降低。随着乙烯基含量的增加, 在局部区域含量较大, 体系中的硅橡胶与纳米二氧化硅表面形成的交联网络增加, 扭矩差  $\Delta M$  增大, 拉伸强度和撕裂强度增加<sup>[7]</sup>。另外, 乙烯基封端的生胶由于减少了悬垂链段, 也是导致硫化胶力学性能提高的因素<sup>[8]</sup>。因此, 综合考虑表 2 中复配体系的拉伸、撕裂等力学性能, 对于 50 万分子量的硅生胶, 30 份端甲基和 70 份端乙烯基硅生胶复配, 体系的乙烯基含量为 0.15% 时, 补强硅橡胶的性能最好。

表 2 硅橡胶结构对力学性能的影响

Table 2 Influence of silicone rubber on mechanical properties

A % of compound	0	30	50	70	100
Shore A hardness	39	47.5	48	48	49
Tensile strength/MPa	7.85	7.90	7.90	8.62	8.26
Tear strength/(kN·m <sup>-1</sup> )	19.27	22.46	20.71	23.79	23.04
Elongation at break/%	469	412	428	428	428
Elastic modulus/MPa	2.41	2.45	2.45	2.98	2.56
Elastic initial point/MPa	1.93	2.08	2.02	2.22	2.18
Elastic terminal point/MPa	4.64	4.99	4.85	5.33	5.24
$\Delta M$	2.357	2.646	2.805	2.958	3.16

3 结论

(1) 分子量增加, 硫化胶储能模量和损耗模量增加, 刚性增强, 阻尼性能提高。端乙烯基硅橡胶, 分子链柔顺性好, 玻璃化转变温度  $T_g$  向低温移动。

(2) 乙烯基含量是影响硫化速度的关键因素, 乙烯基含量越高, 硫化速率越快; 分子量是影响混炼胶加工性能的关键, 分子量越大, 高弹态储能模量越高, 混炼

胶流动性能变差。  
(3) 乙烯基封端硅橡胶, 链段规整性好, 拉伸过程中分子链段容易发生取向, 相同应变时应力较大, 强度较高。硅橡胶复配体系有利于力学性能的提高, 其中乙烯基含量为 0.15% (质量分数) 时性能最好。

参考文献

[1] COCHRANE H, LIN C S. The influence of fumed silica properties on processing, curing and reinforcement properties of silicone rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66: 48- 60.

[2] MITRA I ARANGU REN. Rheological and mechanical properties of filled rubber: silica silicone[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67: 820.

[3] 庄清平. 白炭黑与单分散二氧化硅粒子补强橡胶的差异[J]. 橡胶工业, 2004, 51(3): 138- 142.

[4] HUANG H H, WILLKERS G L AND CARLSON J G. Structure-property behavior of hybrid materials incorporating tetraethoxysilane with multifunctional polytetramethylene oxides[J]. Polymer, 1989, 30: 2001- 2012.

[5] RONG M Z, ZHANG Q M. Analysis of the interfacial interaction in polypropylene/silica nanocomposites[J]. Polymer International, 2004, 53: 176- 183.

[6] 朱立新, 许家瑞. 改性聚乙二醇修饰高交联度不饱和聚酯网络结构的动态力学分析[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(5): 948- 951.

[7] WADDEL W H, EVANS L R. Use of non black fillers in tire compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(3): 377.

[8] 王伟良. 热硫化硅橡胶进展[J]. 有机硅材料及应用, 1997, 1: 16- 21.

基金项目: 上海市基础研究重大项目( 04DZ14002); 国家自然科学基金( 20236020, 20176009); 国家基础研究重大项目前期研究专项( 2002CCA02200); 教育部重点项目( 02159); “十五”国家科技攻关( 2001BA310A08) 和上海市纳米科技专项等支持。  
收稿日期: 2004-09-16; 修订日期: 2005-03-20  
作者简介: 何颖( 1977- ), 女, 博士研究生, 主要从事气相法纳米二氧化硅补强高温硅橡胶的性能及机理研究。联系地址: 华东理工大学材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室( 200237)。

(上接第 6 页)

[2] SUBRAMANIAN R, SCHNEIBEL J H, ALEXANDER K B, et al. Iron aluminide-titanium carbide composites by pressureless melt infiltration: microstructure and mechanical properties [J]. Scripta Materialia. 1996, 35 (5): 583- 588.

[3] 孙康宁, 尹衍升, 李爱民. 金属间化合物/陶瓷基复合材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 21- 22.

[4] 邹正光. TiC/Fe 复合材料的自蔓延高温合成工艺及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

[5] CHOI Y, RHEE S W. Reaction of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the combustion synthesis of TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite[J]. Journal of the American ceramic society, 1995, 78(4): 986- 992.

[6] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.

[7] 邹正光. TiC/Fe 的自蔓延高温合成过程、机理及应用研究[D]. 武汉: 武汉工业大学, 1998.

基金项目: 广西自然科学基金(桂科自 0007021); 广西教育厅重点基金(桂教科研 2003- 22); 广西新世纪十百千人才工程基金(2002210)资助项目  
收稿日期: 2004-12-08; 修订日期: 2005-03-29  
作者简介: 吴一(1958- ), 男, 高级工程师, 博士研究生, 研究方向: 金属及陶瓷材料的合成制备及应用, 联系地址: 桂林工学院材料与化学工程系(541004)。