

工艺参数对电场诱导 Fe-Ti-C 系燃烧合成的影响

Effects of Technologic Parameters on Combustion

Synthesis of Fe-Ti-C System Under

Action of an Electric Field

计 芳, 冯可芹, 杨 屹, 连姗姗, 吴金岭

(四川大学 制造科学与工程学院, 成都 610065)

Ji Fang, FENG Ke-qin, YANG Yi, LIAN Shan-shan, WU Jin-ling

(School of Manufacture Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

摘要: 采用 Gleeble 热模拟机, 利用电场诱导 Fe-Ti-C 系燃烧合成, 针对保温过程和压力对体系燃烧合成的影响进行了探讨。对体系燃烧合成过程的温度场和合成产物进行了分析, 结果表明: 电场作用可降低体系的点火温度, 200℃ 保温压坯的点火温度及所达到的最高温度都比相对应的未保温压坯的高, 未保温压坯的合成产物由 TiC, Fe 和 Fe₂Ti 组成, 而保温压坯的合成产物主要由 TiC 和 Fe 组成, 经过 200℃ 保温的合成产物中 TiC 颗粒比未保温的要小一些。在加热过程中对压坯施加一较小的压力不仅可以降低点火温度, 还能获得细小的 TiC 颗粒, 但压力对合成产物的组成影响不大, 都由 Fe, TiC 和少量 Fe₂Ti 组成。

关键词: 电场; 燃烧合成; Fe-Ti-C 体系; 保温过程; 压力

中图分类号: TB39; TQ038 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007)12-0052-06

Abstract: Using the thermal simulation instrument Gleeble, the effects of technologic parameters such as pressure and the process of heat preservation on combustion synthesis of Fe-Ti-C system under the action of an electric field were studied. A series of research, such as temperature analysis on combustion synthesis of the system and X-ray diffraction (XRD) analysis and scanning electron microscope (SEM) analysis of products, show that both the ignition temperature and the highest temperature of the compact with heat preservation at 200℃ are higher than that of the compact without heat preservation, the products of the compact with heat preservation at 200℃ consist of TiC and Fe. However, the products of the compact without heat preservation consist of TiC, Fe and a little Fe₂Ti. The size of the compact with heat preservation at 200℃ is smaller than that of the compact without heat preservation, a small pressure will cause the decreasing of ignition temperature and small size of TiC, the pressure has a little influence on products.

Key words: electric field; combustion synthesis; Fe-Ti-C system; process of heat preservation; pressure

近年来, 燃烧合成的发展引起材料界和工程界广泛兴趣, 人们在燃烧合成方面的研究取得了巨大的成就。利用电场辅助燃烧合成可实现一般条件下难于反应或反应不完全的反应, Z. A. Munir 是这一领域研究的代表性人物, 他们的研究小组就电场辅助燃烧合成过程进行了大量的研究^[1-4]。然而, 他们在这方面的研究工作主要还是集中于外加电场对维持燃烧过程的影响, 并未开展利用电场诱导体系反应的研究。近年来, 本课题组采用热模拟方法, 不仅利用电场激发体系发生合成反应, 同时还利用电场来维持燃烧过程的进行, 本工作就保温过程和压力对电场诱导 Fe-Ti-C 系燃烧合成中的影响进行探讨。

1 实验方法

本实验采用 Fe-Ti-C 三元系, 原材料为质量分数 98% 以上的纯粉料, 还原铁粉、石墨粉和钛粉, 粒度均为 200 目。将粉料按质量分数 55% (Ti + C) + 45% Fe (Ti : C 为化学计量比 1 : 1) 配制, 在球磨机上充分混合均匀, 然后将混合粉料在液压机上压制得到相对密度为 73%, 尺寸为 12.8mm × 13.6mm 的圆柱坯。实验用仪器为 Gleeble 热模拟机, 在真空条件下, 利用普通工频电流通过压坯试样进行加热, 并以 20Hz 频率采集试样的实际温度, 其加热原理如图 1 所示。后期通过将实验采集到的温度场数据转化处理为温度时

间-升温速度曲线,由此找到压坯升温速度开始急剧升高所对应的温度即为点火温度,到达点火温度所需的时间即为点火延迟时间。

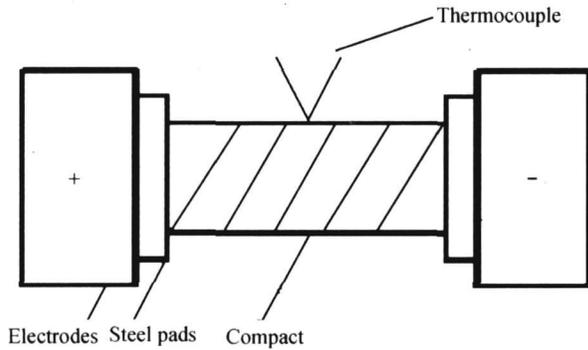


图 1 Gleeble 加热原理示意图

Fig. 1 Schematic representation of Gleeble equipment

在前期实验研究中发现,当压坯温度从室温上升至 200 左右的过程中,热模拟机真空度有所下降,表明在此阶段压坯中的残留气体会挥发出来。因此,为尽可能排除气体对体系燃烧合成的影响,采取了在 200 时保温 2min 的措施,以便使压坯中气体能够充分排除。然而此保温过程对体系的燃烧合成会有一些的影响,同时,针对压力对体系燃烧合成的影响也进行了分析。

根据实验工艺过程的不同,将压坯分为 A, B 两组,如表 1 所示。在真空条件下,两组压坯在所施加的某一恒定压力下,皆按预设升温速率 600 /s 升温,其中不保温的压坯以此升温速率从室温一直升到预设最高温度,而需保温的压坯则在 200 保温 2min,再按相同的升温速率升到预设最高温度;所有压坯都在预

设最高温度保温 6min,然后快冷以冻结组织。

表 1 两组压坯的工艺过程

Table 1 The technical process of two groups compacts

Compact	Pressure/ MPa	Heat preservation 2min at 200	Preset highest temperature /
A1	0	No	800
A2	0	Yes	800
A3	0	No	1100
A4	0	Yes	1100
B1	0	Yes	800
B2	2	Yes	800
B3	4	Yes	800
B4	6	Yes	800

热模拟实验后,采用 X 射线衍射法(XRD)对终试样进行物相分析,并用扫描电镜(SEM)观察其显微组织结构。为了保证结果的重复性,每种条件下的实验都做了三次。

2 实验结果及讨论

2.1 保温过程对 Fe-Ti-C 体系燃烧合成的影响

2.1.1 保温过程对体系燃烧合成过程的影响

图 2 是不同保温条件下压坯点火温度、最高温度的比较图,可以看出在其他条件都相同的情况下,200 保温 2min 的压坯的点火温度高于相应的 200 不保温的压坯,且保温的压坯所达到的最高温度比相对应的未保温的压坯高,这表示 200 保温过程对体系燃烧合成反应有着较大的影响。

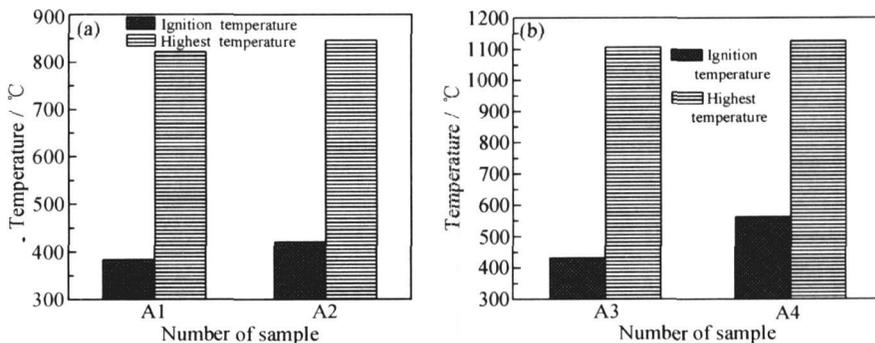


图 2 不同保温条件下压坯点火温度与最高温度的比较图(A1, A3 未保温; A2, A4 保温)

(a) 预设最高温度 800 ; (b) 预设最高温度 1100

Fig. 2 Comparing picture of ignition temperature and the highest temperature of the compacts under different heat preservation condition(A1, A3 without heat preservation; A2, A4 heat preservation)

(a) preset highest temperature 800 ; (b) preset highest temperature 1100

从图 2 中发现体系的点火温度在 390~ 570 范围内变化,均远远低于体系中各单质以及它们之间的

低共熔点温度,表明合成反应是在固态条件下发生的。而 Fe-Ti-C 体系在较低温度下可能存在的物相中, TiC

相最稳定,用普通的燃烧合成方法,在如此低的温度下 Fe-Ti-C 体系是不可能合成 TiC 的。因此在整个燃烧合成过程中,电场对体系的低温燃烧合成起了很大的作用。

在本研究条件下进一步分析,电场的作用主要体现在两个方面^[5,6]: 1) 利用电流通过粉末压坯在颗粒接触部位和颗粒内部本身产生的焦耳热来提供合成反应发生所需的激活能,并为燃烧合成过程的维持提供焦耳热; 2) 电场及其所提供的热场共同作用,促进体系中原子的低温固相扩散,在低电压、大电流下,电子运动速度相当快,并与晶格原子频繁碰撞,使得体系的温度不断升高^[7]。晶格上的 Ti、C 原子作剧烈的热运动,从而容易获得足够大的能量并摆脱晶格的束缚,发生扩散迁移,进而使体系发生合成反应。

由于 Gleeble 热模拟机是通过预设升温条件来控制电流的输出,预设升温速率越大,输出电流越大,所以在其他条件都相同的情况下,当压坯在 200 °C 保温时,由于在保温时段内所预设的升温速率趋近于零,因而在此段时间内通过压坯的电流远低于不需保温而按预设升温速率 600 °C/s 继续加热的压坯,晶格上的原子未能获得足够大的能量来摆脱晶格的束缚,扩散迁移不够,即电场和热流密度对其反应物原子间的低温固相扩散迁移的附加贡献相对较弱,其结果表现为点

火温度比未在 200 °C 保温压坯的点火温度高。此外,当预设最高温度相同时,由于未在 200 °C 保温压坯的点火温度相对较低,则其合成反应热量释放相对较早,因而热惯性相对较小,故而表现出其所达到的最高温度较低。

2.1.2 保温过程对合成产物的影响分析

图 3 是不同保温条件下压坯合成产物的 X 射线衍射图谱,从这些压坯合成产物的 XRD 结果可看出: 压坯在 200 °C 保温与否的合成产物是有所不同的,即未保温压坯的合成产物由 TiC、Fe 和 Fe₂Ti 组成,而保温压坯的合成产物主要由 TiC 和 Fe 组成, A2 压坯含有少量 Fe₂Ti 而 A4 基本不含有 Fe₂Ti。因为 Fe₂Ti 是在非平衡状态得到的一个非平衡相,在加热的过程中会进一步分解并转化为 TiC^[8]。而燃烧合成反应由于合成反应速度很快,属于非平衡过程。在相同的加热时间段内,通过 200 °C 未保温压坯的电流比通过保温压坯的电流大得多,则未保温压坯的合成反应与保温压坯相比更远离了平衡态,即更容易生成 Fe₂Ti,相应地保温压坯在加热过程中,由于增加了在 200 °C 保温 2min 的环节,使得固体反应物之间的扩散进行得更充分, Ti 与 C 的接触也更充分,因而其合成产物主要是 TiC,即使不可避免地生成了 Fe₂Ti,也是极少量的^[9]。

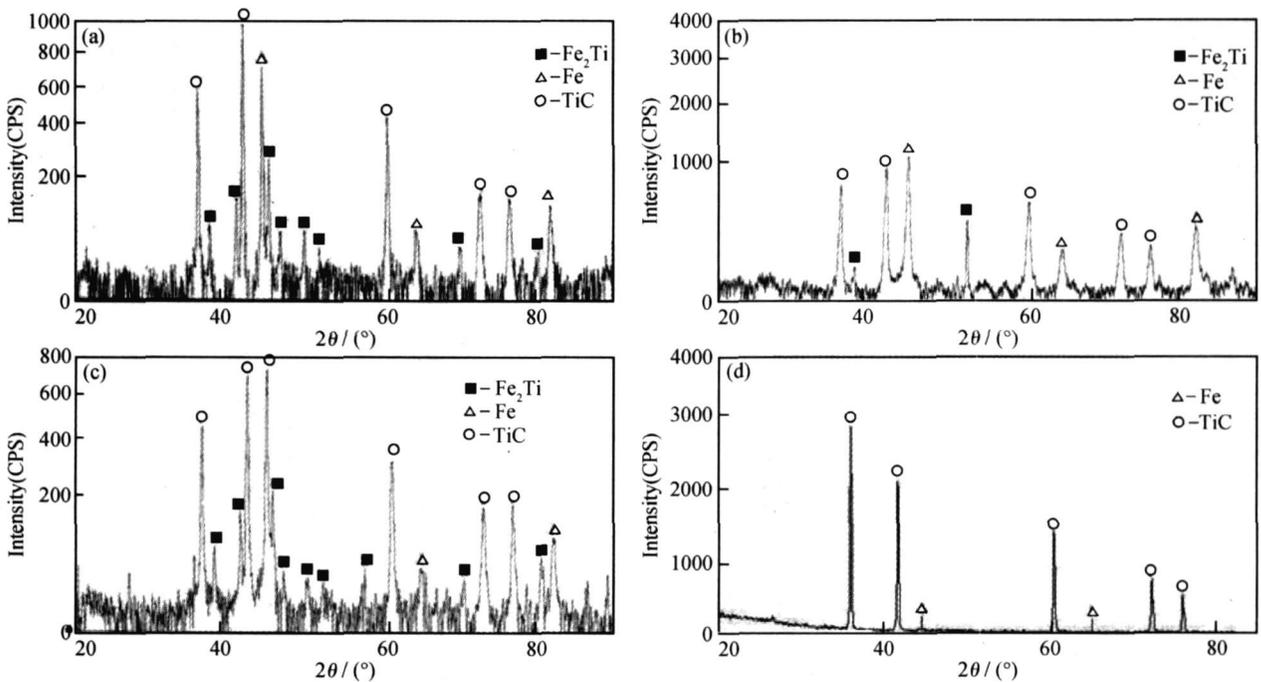


图 3 不同保温条件下压坯合成产物的 X 射线衍射图谱

(a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of synthesized products of the compacts under different heat preservation condition (a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4

图 4 是不同保温条件下压坯合成产物的显微结构,从这些压坯合成产物的 SEM 照片可以看出,保温过程对压坯合成产物的显微结构具有一定的影

响。虽然各压坯合成产物中 TiC 颗粒都近乎圆球形,但经过 200 保温的合成产物中 TiC 颗粒比未保温的要小一些。

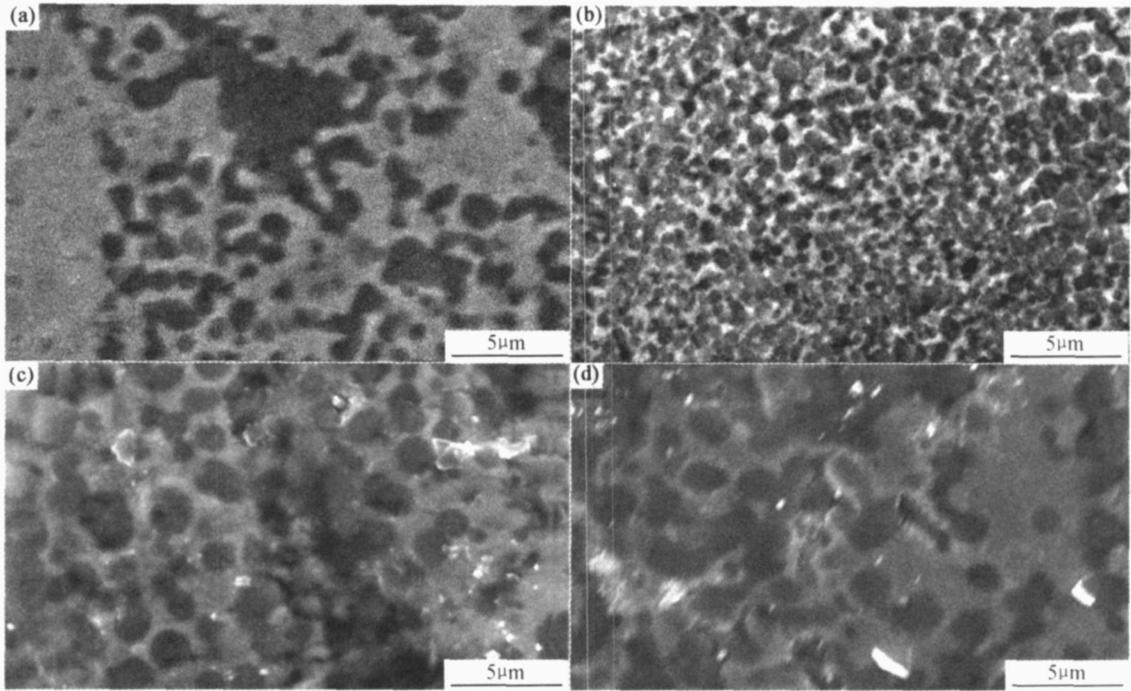


图 4 不同保温条件下压坯合成产物的显微结构

(a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4

Fig. 4 Microstructures of synthesized products of the compacts under different heat preservation condition

(a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4

2 2 压力对 Fe-Ti-C 体系燃烧合成的影响

2 2 1 压力对体系燃烧合成过程的影响

图 5 是不同压力下压坯的点火温度、最高温度及点火延迟时间曲线,从中可以看出,压力对体系燃烧合成反应有较大的影响。压坯的点火温度随压力的不同在 310~ 464 之间变化,即较低的压力可以降低体系的点火温度,而过高的压力又会提高体系的点火温度。点火延迟时间的变化规律与点火温度相同。同时,压坯实际所达到的最高温度受压力的影响相对较小,其随压力的变化规律与点火温度随压力的变化规律一致。

压力的作用体现在对压坯密度的影响上,在其他条件都相同的情况下,所施加的压力大,则相应压坯密度大,由于压坯密度的增加使得反应物颗粒间的接触面增加,压坯颗粒间的接触电阻减小,压坯的总电阻 R 减小,而通过压坯的电流 I 增大。

根据焦耳热公式: $Q = I^2 R t$ 可知,当压坯通电时间 t 一定的情况下,电场所提供焦耳热 Q 的大小由电流 I 和电阻 R 共同决定,这两者随压坯密度的变化关系呈相反规律,所以表明压坯的密度存在一个临界值,对应

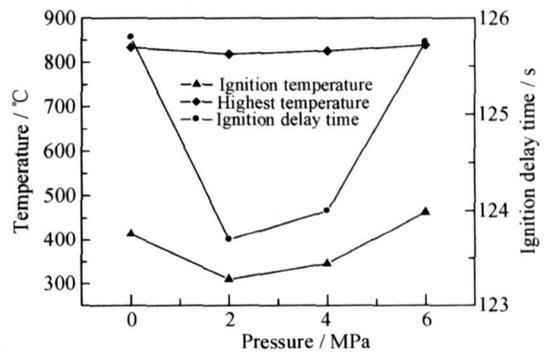


图 5 不同压力下压坯的点火温度、最高温度及点火延迟时间曲线

Fig. 5 Ignition temperature, ignition delay time and the highest temperature curves of the compacts under different pressures

于该临界密度的压坯所获得的焦耳热最大,则所对应的点火温度最低。在本实验条件下,当压力为 2MPa 时所对应的压坯密度即为临界密度。当压坯密度在小于该临界值的范围内,随压坯密度的增大,电流增大所造成的焦耳热增加量远大于由于电阻减小所造成的焦耳热减少量,即电场所提供的热量是增加的,则使得点

火温度降低;而当压坯密度高于该临界值,随压坯密度的增大,电流增大所造成的焦耳热增加量小于由于电阻减小所造成的焦耳热减少量,即电场所提供的热量是减少的,再加之由于压坯密度过大使得其导热性增强而造成热量散失快,进而使得点火温度升高,点火延迟时间延长。因为受到点火温度的影响,反应放热所导致的热惯性大小不同,使得最高温度随压力的变化规律与点火温度随压力的变化规律相似。

2.2.2 压力对合成产物的影响分析

图6是不同压力下压坯合成产物的X射线衍射图谱,从图6所示的合成产物XRD结果可看出,在本实验范围内,所有压坯的合成产物都由Fe、TiC和少量 Fe_2Ti 组成,其中 Fe_2Ti 为Fe-TiC体系燃烧合成非平衡过程的过渡相^[10,11],即压力对产物相组成的影响不大。

图7为不同压力下压坯合成产物的显微结构,可

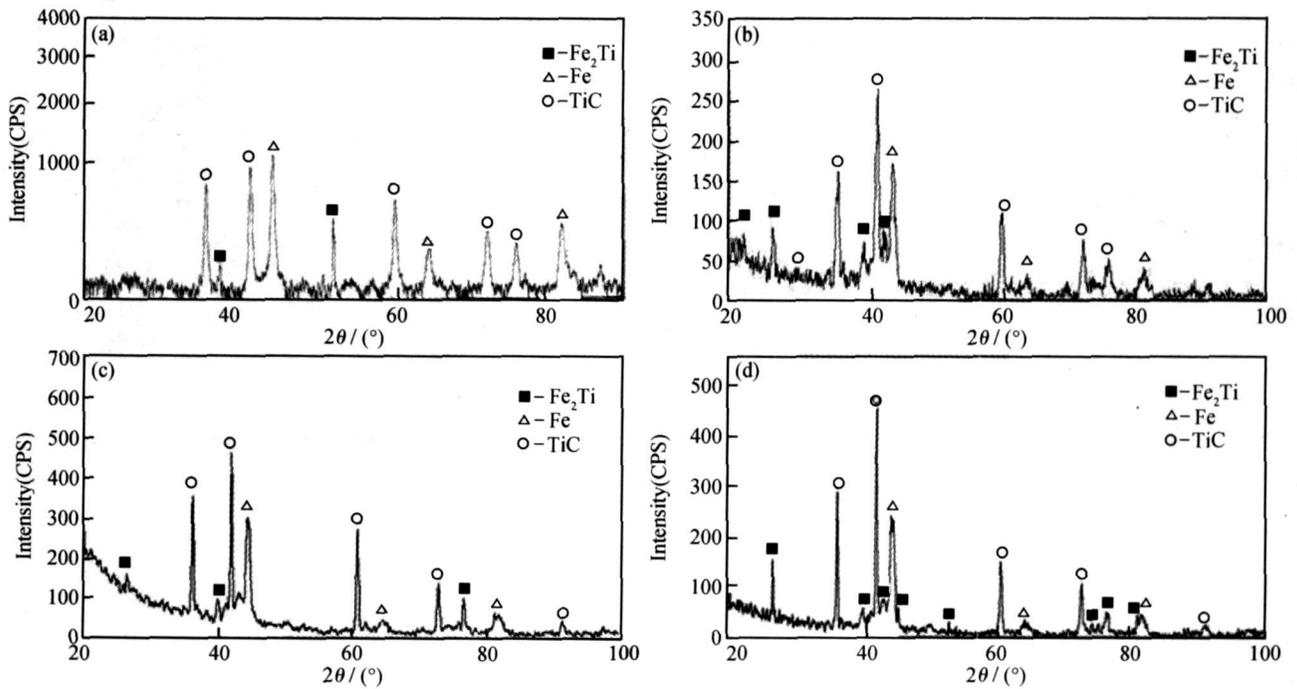


图6 不同压力下压坯合成产物的X射线衍射图谱

(a) B1; (b) B2; (c) B3; (d) B4

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of synthesized products of the compacts under different pressures

(a) B1; (b) B2; (c) B3; (d) B4

以看出压坯产物中TiC颗粒比较细小且都近乎球形。压力在0~2MPa时,随压力增加产物TiC的颗粒尺寸增大;2~6MPa产物TiC的颗粒尺寸随压力增加慢慢增大,并出现局部团聚现象。可见压力对合成产物的显微结构有一定的影响,即较小的压力可以使合成产物中TiC颗粒减小,但随压力的提高,由于点火温度有所提高,使得合成产物中TiC颗粒长大。所以,在加热过程中,对压坯施加一较小的压力,不仅可以降低点火温度,并能获得细小的TiC颗粒。

综上所述,在电场诱导下,保温过程和压力对Fe-TiC燃烧合成体系的点火温度、合成产物都有不同程度的影响。均衡各方面的影响来看,采用在加热过程中对压坯施加一较小的压力,且在200对压坯保温2min的工艺总体上都能降低体系的点火温度,获得细

小的TiC颗粒。

3 结论

(1) 电场和大热流密度使得体系的点火温度得到大幅降低。保温过程对体系燃烧合成反应有较大影响,200保温压坯的点火温度及所达到的最高温度都比相对应的未保温压坯的高,保温压坯的合成产物主要由TiC和Fe组成,且TiC颗粒比未保温的要小一些。

(2) 压力对体系燃烧合成反应有较大的影响,在加热过程中对压坯施加一较小的压力,可以降低点火温度,且所获得的TiC颗粒细小。但压力对燃烧合成产物的相组成影响不大,都由Fe、TiC和少量

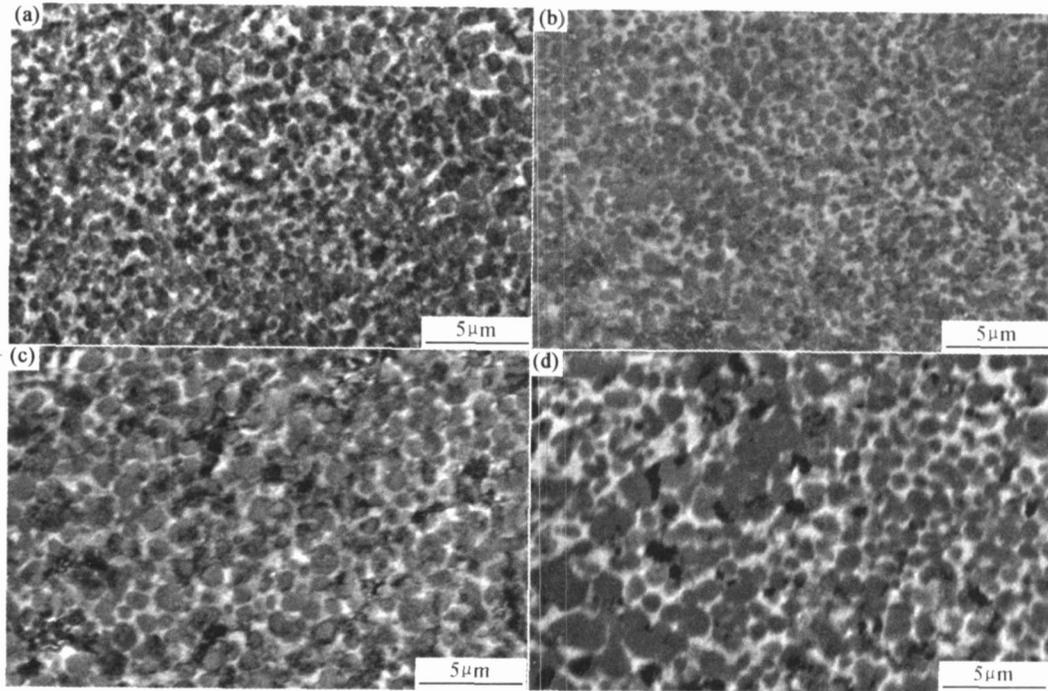


图 7 不同压力下压坯合成产物的显微结构

(a) B1; (b) B2; (c) B3; (d) B4

Fig. 7 Microstructures of synthesized products of the compacts under different pressures

(a) B1; (b) B2; (c) B3; (d) B4

Fe₂Ti 组成。

(3) 采用在加热过程中对压坯施加一较小的压力、在 200 对压坯保温 2min 这样的工艺,既能降低体系的点火温度又能获得细小的 TiC 颗粒。

参考文献

- [1] XUE H, MUNIR Z A. Synthesis of AlN-SiC composites and solid solutions field-activated self-propagating combustion [J]. Journal of European Ceramic Society, 1997, 17: 1787- 1792.
- [2] MUNIR Z A. The effect of external electric fields on the nature and properties of materials synthesized by self-propagating combustion [J]. Materials Science and Engineering, 2000, A287: 125- 137.
- [3] MUNIR Z A. Field effects in self-propagating solid-state synthesis reactions [J]. Solid State Ionics, 1997, 101- 103: 991- 1001.
- [4] GRAVE O A, MUNIR Z A. The effect of an electric field on the microstructural development during combustion synthesis of TiN-TiC composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 340: 79- 87.
- [5] 冯可芹, 杨屹, 沈保罗, 等. 电场作用下压坯密度对 Fe-Ti-C 体系低温燃烧合成的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3), 479- 482.
- [6] 冯可芹, 杨屹, 沈保罗, 等. 电场作用下 Fe 含量对 Fe-Ti-C 体系低温燃烧合成的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(2): 161- 165.
- [7] 史斌星. 量子物理学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1992. 80- 82.
- [8] 张卫方, 韩杰才, 杜善仪. SHS/PHIP 制备 TiC-Fe 金属陶瓷的微观组织研究 [J]. 复合材料学报, 2001, 8(2): 65- 69.
- [9] 杨屹, 冯可芹, 申开智, 等. 基于大热流密度的 Fe/TiC 复合材料低温反应合成过程研究 [J]. 热加工工艺, 2003, 5: 3- 5.
- [10] 杨屹, 冯可芹, 申开智. 基于电场作用下的 Fe-Ti-C 体系低温燃烧合成: 压坯升温特性及收缩动力学研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(增刊 1): 110- 114.
- [11] DUNMEAD S D, READY D W. Kinetics of combustion synthesis in the TiC and Ti-G-Ni systems [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(12): 2318- 2324.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50404014); 中国博士后科学基金资助项目(20060390177)

收稿日期: 2007-05-08; 修订日期: 2007-08-12

作者简介: 计芳(1983-), 女, 硕士研究生, 从事复合材料的制备及机理研究, 联系地址: 四川大学制造科学与工程学院(610065)。E-mail: jifang_24680@163.com