

电场诱导 Fe-Ti-C 系燃烧合成： 电流对合成产物的影响

王宏亮, 杨 屹, 冯可芹, 林慧敏, 王文娟

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘要: 采用 Gleeble-1500D 热模拟试验机, 利用电场诱导 Fe-Ti-C 体系发生燃烧合成反应, 并研究了外加电流对合成产物的影响。对产物进行了 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 等分析。结果表明: 产物中均存在 TiC 相, 而少量的 Fe₂Ti 相仅存在于特定的阶段; 随着外加电流的增加, 颗粒的平均尺寸也发生不同程度的减小。外加电场能够促进反应物粒子的固相扩散和形核长大, 并最终影响合成产物的物相组成和颗粒尺寸。

关键词: Fe-Ti-C 系; 燃烧合成; 电场; 热模拟; 物相组成; 颗粒尺寸

中图法分类号: TB39

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2007)08-1483-04

1 前言

自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis 简称 SHS), 也称燃烧合成, 是近年来发展起来的一种引起材料界和工程界广泛关注的材料合成新技术。与传统方法相比, SHS 法具有节能、省时等特点, 而且合成的材料纯度高, 活性高^[1-3]。由于自蔓延合成法为极短时间内高温原位合成, 避免了常规复合方法中的颗粒界面污染、增强相比比例低等问题, 所以特别适合制备金属-陶瓷复合材料。TiC 以其高硬度、高强度、高弹性模量及良好的耐磨性能等优势, 常被用来作为复合材料的陶瓷增强相, 如 TiC/Fe 等^[4]。

以 Munir Z A 为首的研究小组, 对电场辅助燃烧合成过程进行了大量的研究。在他们的研究中, 电场仅仅是用于维持反应的进行^[5-7], 并未利用电场来激发体系发生反应。本研究采用热模拟方法, 不仅利用电场激发体系发生合成反应, 同时还利用电场维持燃烧过程的进行, 并就外加电流对 Fe-Ti-C 体系燃烧合成产物的物相组成和颗粒尺寸的影响进行了分析。

2 实验方法

采用 Fe-Ti-C 三元系, 原材料为纯度>98%的还原铁粉、石墨粉和钛粉, 粒度均<74 μm。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 φ12.8 mm×13.6 mm 的圆柱坯。

使用 Gleeble-1500D 热模拟机, 采集在实验过程中的温度场数据, 采用频率为 20 kHz。

在真空条件下, 按照设定的外加电流对压坯试样进行加热, 设定的外加电流如表 1。

表 1 压坯试样的加热电流

Table 1 Heating current for compact samples

Compact No.	a	b	c	d	e	f
Heating current/×10 ³ A	1.2	2.5	5	8.5	12	13.5

按设定的外加电流将试样从室温升温至 200 °C 保温 2 min, 再以同一电流升至最高温度 800 °C, 保温 6 min, 快冷以冻结组织。将实验后的终试样沿基轴线剖开, 采用 X 射线衍射 (XRD) 检测其物相组成, 并利用扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 观察合成产物的微观组织结构, 测定微区成分。

3 实验结果

3.1 合成产物的物相组成

热模拟实验后各外加电流下压坯的终试样的 X 射线衍射结果见表 2。表 2 表明, 压坯试样合成反应的产物中均有 TiC, Fe 和少量 C 相, 部分压坯的产物中出现少量的 Fe₂Ti 相。这说明, 第一, 利用电场激发

收到初稿日期: 2006-07-29; 收到修改稿日期: 2006-10-18

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (50404014)

作者简介: 王宏亮, 男, 1984 年生, 硕士研究生, 四川大学制造科学与工程学院, 四川 成都 610065, 电话: 028-85405085, E-mail: hl.wang@tom.com

了压坯内的化学反应，且主要为生成 TiC 的反应；第二，随电场条件的不同，其合成产物的组成存在着一定的差异。

表 2 合成产物的相组成

Table Phase composition of synthesized products						
Applied Current/ $\times 10^3$ A	1.2	2.5	5	8.5	12	13.5
Phase composition	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC
	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	C	C	C	C	C	C
			Fe ₂ Ti (strong)	Fe ₂ Ti (weak)	Fe ₂ Ti (weaker)	

进一步分析得知，外加电流的变化对体系最终合成产物的物相组成有很大的影响。当外加电流为 1.2

$\times 10^3$ A 和 2.5×10^3 A 时，压坯的合成产物中有 TiC 相而没有 Fe₂Ti 相；当外加电流为 5×10^3 A， 8.5×10^3 A 和 12×10^3 A 时，压坯的合成产物中不仅有 TiC 相而且还存在少量的 Fe₂Ti 相，且 Fe₂Ti 相的衍射强度随电流的提高而逐渐降低，特别是当外加电流提高到 12×10^3 A 时，压坯中 Fe₂Ti 相的衍射强度大幅减小；当外加电流为 13.5×10^3 A 时，压坯的合成产物中存在 TiC 相，而 Fe₂Ti 相消失。

3.2 合成产物的颗粒尺寸

各外加电流下终试样的 SEM 照片示于图 1。结合能谱分析 (EDS) 可知，图 1 中较暗的球形颗粒为合成反应所生成的 TiC 颗粒，而较亮区域为富 Fe 粘结相，而且大量近乎圆球形的 TiC 颗粒较为均匀地分布在 Fe 基体中。

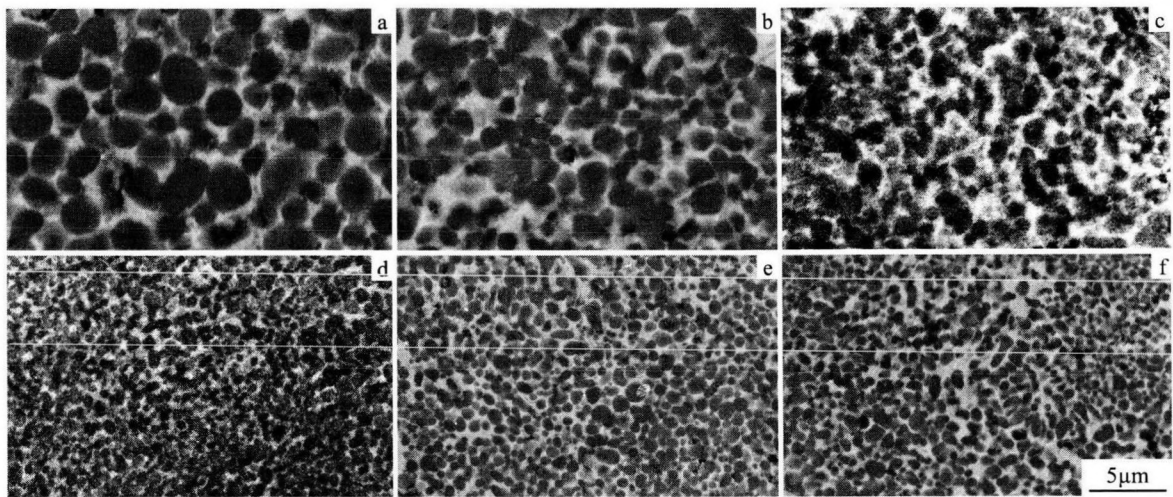


图 1 不同外加电流下合成产物的 SEM 照片

Fig.1 SEM micrographs of products synthesized at different applied currents: (a) 1.2×10^3 A; (b) 2.5×10^3 A; (c) 5×10^3 A; (d) 8.5×10^3 A; (e) 12×10^3 A; (f) 13.5×10^3 A

随着外加电流的增加，反应产物 TiC 颗粒的平均尺寸发生了不同程度的减小。TiC 颗粒的平均尺寸随外加电流的变化关系示于图 2。当外加电流为 1.2×10^3 A 时，TiC 颗粒的平均尺寸为 2 μ m 左右；而当外加电流达到 8.5×10^3 A 以上时，TiC 颗粒就已经非常细小，平均尺寸为 0.5 μ m 左右。纵观 TiC 颗粒平均尺寸的变化趋势可以得知，外加电流 $\leq 8.5 \times 10^3$ A 时，颗粒尺寸减小趋势相当明显，而外加电流 $\geq 8.5 \times 10^3$ A 时，颗粒平均尺寸变化不明显。

4 分析

4.1 反应的热力学分析

该体系反应基本在固态下进行。根据实验的具体条件，通过热力学计算^[8]，得到 Fe-Ti-C 体系中可能存

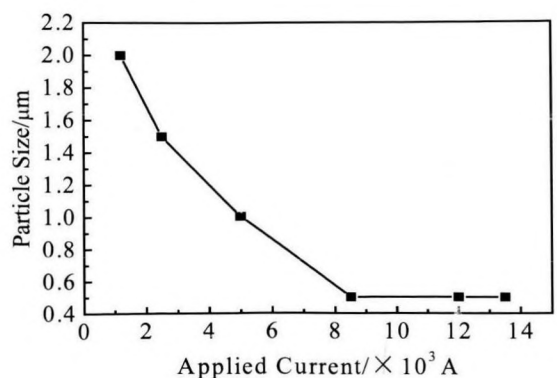


图 2 TiC 颗粒的平均尺寸与外加电流的关系

Fig.2 Relationship between average size of TiC particle and applied current

在的物相在 800 °C 以下的生成吉布斯自由能, 并做各化学反应的 $\Delta G-T$ 关系图示于图 3。

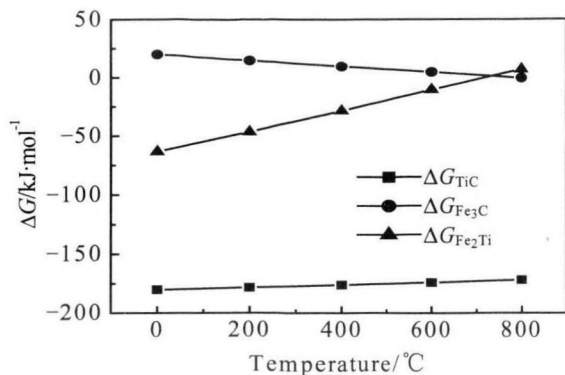


图 3 Fe-Ti-C 体系中各化学反应的 $\Delta G-T$ 关系图

Fig.3 The relation between ΔG and T of chemical reaction in the Fe-Ti-C system

根据文献[9]可知, 体系燃烧合成的产物, 由 TiC 和粘结相 Fe 以及非平衡过程中的少量过渡相 Fe_2Ti 相组成。根据图 3, 在 0~800 °C 温度范围内, $\Delta G_{TiC} < \Delta G_{Fe_2Ti}$, 即生成 TiC 的反应比生成 Fe_2Ti 的反应更易进行; 当温度高于 714 °C 时, $\Delta G_{Fe_2Ti} > 0$, 则反应生成的 Fe_2Ti 发生分解。

综上所述, 从热力学角度来看, 当温度达到一定数值时, 压坯内发生 $Ti_{(s)} + C_{(s)} = TiC_{(s)}$ 反应, 生成 TiC。此外, 由于反应过程中 Ti 原子在 Fe 粘结相中的含量超出了 Ti 在 α -Fe 中的过饱和固溶度, 而逐渐形成 Fe_2Ti 相, 也即表明在合成 TiC 反应发生的同时伴随或随后发生 $2Fe_{(s)} + Ti_{(s)} = Fe_2Ti_{(s)}$ 反应, 生成 Fe_2Ti 。随着温度进一步升高到 714 °C 左右, Fe_2Ti 会发生分解反应 $Fe_2Ti_{(s)} = 2Fe_{(s)} + Ti_{(s)}$, 所得到的 Ti 原子又会与 C 原子发生反应生成 TiC, 最终产物中的 Fe_2Ti 是残留相。由于合成反应的进行, TiC 是始终存在的, 而 Fe_2Ti 仅仅存在于特定的阶段。外加电流较小时, 合成反应较为平缓, 产物中不会出现 Fe_2Ti 相; 随着外加电流的增加, 体系燃烧合成反应加剧, 即相对而言, 该过程愈远离平衡态, 故在合成产物中得到非平衡相 Fe_2Ti ; 外加电流继续增加到一定值, 随着温度的升高和不稳定相的分解, 产物中 Fe_2Ti 消失。

4.2 电场作用——扩散和形核

在实验过程中, 反应体系设定的最高温度为 800 °C, 而最终反应体系所达到的最高温度稍高于 800 °C, 这个温度远低于 Fe-Ti-C 体系各单质的熔点, 也低于 Ti-C 的共晶温度 1654 °C^[10]和 Fe-Ti 的低共熔点温度 1085 °C^[11]。因此该体系反应产物是在固相下合成的。研究发现, 电场能及焦耳热是电致迁移和相变

扩散的主要因素, 在电场作用下, 材料的扩散动力学行为及扩散系数和激活能都发生了变化^[12]。其扩散系数 D 随温度的升高而提高^[13], 从而使反应更易进行。对于 Fe-Ti-C 体系而言, 电场促进了 Ti, C, Fe 原子间的固相扩散。在外加电场的作用下, 电子相对晶格作规则的定向运动, 并与晶格进行频繁碰撞, 使原子的跃迁频率增加, 为脱离正常晶格位置集聚了一定的能量; 经过保温, 随着气体的溢出, 通过试样的电流急剧增大, 大电流作用下的电子定向运动, 加剧了与晶格之间的碰撞, 致使晶格的热运动加剧, 试样温度升高, 原子或离子获得的能量增大, 从而容易摆脱晶格的束缚, 发生扩散迁移^[14]。在体系燃烧合成过程中, 不仅仅是 C 和 Fe 原子扩散到 Ti 粒子中, 而且同时也有 C 和 Ti 原子扩散到 Fe 粒子中。C 进入 Ti 和 Fe 中的扩散属空位扩散, 而 Ti 进入 Fe 中的扩散属替代扩散^[11]。在相同的温度下, 由于空位的扩散速率要比替代原子的扩散速率高^[13], 因此 C 扩散到 Ti 中比 Ti 扩散到 Fe 中容易得多, 因此反应生成 TiC 要比生成 Fe_2Ti 相对容易。

外加电流较小时, 主要是 C 原子扩散到 Ti 粒子中, 而 Ti 原子来不及扩散到 Fe 粒子中, 产物中不会出现 Fe_2Ti 相; 随着外加电流的增加, 扩散过程进一步加强, 不仅 C 原子扩散到 Ti 粒子中, 而且 Ti 原子也扩散到 Fe 粒子中, 故在合成产物中得到非平衡相 Fe_2Ti ; 外加电流继续增加到一定值, 随着不稳定相的分解, 所得到的 Ti 原子与发生空位扩散的 C 原子发生反应生成 TiC, 产物中 Fe_2Ti 消失。

在实验过程中, 随着外加电流的增加, 合成产物的颗粒平均尺寸发生不同程度的减小。颗粒平均尺寸的大小主要取决于产物晶粒的形核和长大。由于快速加热的作用和形核势垒在电流作用下的降低, 物相的形核率显著提高。外加电流对于晶粒形核起促进作用, 并对随后的长大起抑制作用, 使晶粒的临界尺寸减小^[15]。但随着外加电流的增大, 焦耳热的增加必然导致长大速度的加快和形核率的提高, 两者作用趋于平衡, 从而导致晶粒细化的趋势将会经历一个极限值^[16], 即晶粒尺寸保持不变。

当外加电流在 $1.2 \times 10^3 \sim 8.5 \times 10^3$ A 之间变化时, 随着电流的增加, 电场作用加强, TiC 颗粒的形核率显著提高, 其平均尺寸就明显减小。而当电流在 $8.5 \times 10^3 \sim 13.5 \times 10^3$ A 之间变化时, 随着电流的增加, 焦耳热作用加强, TiC 颗粒的形核率基本保持定值, 其平均尺寸就无明显变化。

5 结 论

1) 合成产物中始终有 TiC 相, 而少量的 Fe_2Ti 相仅存在于特定的阶段。

2) 随着外加电流的增加, 合成产物的颗粒平均尺寸发生不同程度的减小。

3) 外加电场能促进反应物粒子的固相扩散和形核长大, 并最终影响合成产物的物相组成和颗粒尺寸。

参考文献 References

- [1] Zou Zhengguang(邹正光). *Technology and Application of Self-Propagation High-Temperature Synthesis of TiC/Fe Composites*(TiC/Fe 复合材料的自蔓延高温合成工艺及应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 49
- [2] Munir Z A. *Amer Ceram Soc Bull*[J], 1988, 67(2): 342
- [3] Yang Huabin(杨华斌), Yin Weihong(殷为宏), Yang Zongpo(杨宗坡) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(2): 152
- [4] Liu Changsong(刘长松), Huang Jihua(黄继华), Yin Sheng(殷声). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料)[J], 2002, 17(2): 288
- [5] Orru R, Cao G, Munir Z A. *Chemical Engineering Science*[J], 1999, 54: 3349
- [6] Olivia A Grave, Munir A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 340: 79
- [7] Lee J W, Munir Z A, Ohyanagi M. *Materials Science and Engineering*[J], 2002, 325: 221
- [8] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *Hand Book for Thermodynamics Data of Inorganic Matter*(无机热力学手册)[M]. Shenyang: Northeast Industry University Press, 1993: 121
- [9] Feng Keqin(冯可芹), Yang Yi(杨屹), Shen Baoluo(沈保罗) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(2): 161
- [10] Zou Zhengguang(邹正光), Fu Zhengyi(傅正义), Yuan Runzhang(袁润章). *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 1999, 16(3): 78
- [11] Fan Quncheng(范群成), Chai Huifen(柴惠芬) et al. *Journal of Materials Science*(材料科学)[J], 1999, 34: 115
- [12] An Zhanjun(安占军), Chen Dajun(陈大军), Meng Qingsen(孟庆森). *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2005, 29(6): 10
- [13] Feng Duan(冯端), Shi Changxu(师昌绪), Liu Zhiguo(刘治国). *Introduction to Materials Science*(材料科学导论)[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2002: 509
- [14] Feng Keqin(冯可芹), Yang Yi(杨屹), Shen Baoluo(沈保罗) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 479
- [15] Zhang Chuanjun(张传军), Wang Baoquan(王宝全), Guo Jingdong(郭敬东). *Chinese Journal Of Materials Research*(材料研究)[J], 2005, 19(3): 237
- [16] Huang Liguo(黄立国), Zhang Weiqiang(张伟强). *Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 2005, 57(4): 6

Combustion Synthesis of Fe-Ti-C System by Electric Field Inducement: Effect of Electric Current on the Synthesis Products

Wang Hongliang, Yang Yi, Feng Keqin, Lin Huimin, Wang Wenjuan
(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The reaction of combustion synthesis was occurred by electric field inducement for Fe-Ti-C system by using Gleeble-1500D thermal simulation apparatus, and the effect of electric field on the synthetical products was researched by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that there were TiC phase in all the products, but Fe_2Ti phase only in the special stage, with the current increasing, the particle size of synthesis products decreases in different extents. Through the investigation and analysis, the conclusion is obtained that the applied electric field can promote the nuclear formation and growth of reactant particle by solid diffusion, and ultimately influencing the phase composition and particle size of synthesis products.

Key words: Fe-Ti-C system; combustion synthesis; electric field; thermal simulation; phase composition; particle size

Biography: Wang Hongliang, Candidate for Master, College of Manufacture Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85405085, E-mail: hl.wang@tom.com