

工艺参数对 SHS 法制备 TiC-Ni(Mo) 金属陶瓷 复合材料的影响 *

张啸宇¹, 谭 俊¹, 任 伟², 董美伶³, 苏宏艺¹

(1. 装甲兵工程学院 再制造技术重点试验室, 北京 100072; 2. 冶金部钢铁研究总院, 北京 100081; 3. 哈尔滨工程大学 表界面研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: 为了研究预压坯相对密度、预热温度、反应物配比、孔隙率等工艺参数对 TiC-Ni(Mo) 铝基金属陶瓷复合材料高温合成过程的影响作用, 采用自蔓延燃烧合成(SHS)技术在 7A52 铝合金表面制备了 TiC-Ni(Mo) 金属陶瓷复合涂层, 利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射分析(XRD)对涂层的物相结构进行了分析。结果表明: 体系的燃烧速度随预压坯相对密度的提高呈先增后减的趋势, 预压坯的最佳相对密度约为 55%; 体系的燃烧温度随预热温度增长而增长, 最佳预热温度区间在 400~450 K; 体系的绝热温度随体系中 Ni-Mo 含量的提高而降低, 最合适的配比方案为 TiC-20Ni(Mo)。

关键词: 自蔓延燃烧合成; 复合涂层; 预压坯相对密度; 预热温度; 反应物配比

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)05-0100-05

Effects of SHS Processing Parameters on Preparation of TiC-Ni(Mo) Cermet Composite Coating

ZHANG Xiao-yu¹, TAN Jun¹, REN Wei², DONG Mei-Ling³, SU Hong-yi¹

(1. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072; 2. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081; 3. Institute of Surface and Interface, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract: To study the influence of technological parameters, such as relative density of the perform, preheating temperature and reactant ratio, on composite coating, the TiC-Ni (Mo) cermet composite coating was produced on 7A52 aluminum alloy by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The phase constitution of the coating was investigated by means of scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that, with the increase of the relative density of the perform, the combustion velocity first increases and then decreases, and the best relative density is about 55%. The combustion temperature increases with the increase of the preheating temperature, and the best preheating temperature is in a range in 400 to 450 K. The adiabatic temperature decreases with the increase of the content of Ni-Mo, and the most suitable reactant ratio is TiC-20Ni (Mo).

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis(SHS); composite coating; relative density of perform; preheating temperature; reactant ratio

0 引 言

自蔓延燃烧合成法(Self-propagating high-

temperature synthesis, SHS)具有操作流程简
易、产物纯度高、反应过程迅速、能源耗损低、环

收稿日期: 2015-05-26; 修回日期: 2015-08-30; 基金项目: * 军队科研计划项目(40401050201)

通讯作者: 谭俊(1961—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 材料表面工程; Tel: (010) 6671 7221; E-mail: tanjuncn@sina.com

网络出版日期: 2015-09-09 15:11; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150909.1511.008.html>

引文格式: 张啸宇, 谭俊, 任伟, 等. 工艺参数对 SHS 法制备 TiC-Ni(Mo) 金属陶瓷复合材料的影响 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(5): 100-104. Zhang X Y, Tan J, Ren W, et al. Effects of SHS processing parameters on preparation of TiC-Ni(Mo) cermet composite coating [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(5): 100-104.

境污染小等诸多优点^[1],近几年得到了广泛应用。目前国内外学者已经通过 SHS 法成功制备出碳化物、氮化物、硅化物、金属间化合物、金属陶瓷复合材料等多种材料^[2-4]。利用 SHS 法制备的金属陶瓷复合材料既具有较高的硬度、优异的耐磨、耐腐蚀、耐高温性能,其强度和韧性也很高,被广泛应用于航空航天、机械化工、装甲防护等领域^[5-7]。

SHS 反应过程迅速并受多项试验参数影响,在可控性、稳定性方面均需进一步研究。陈威等^[8]通过自蔓延反应热压法制备出 TiC/Ni/Al 涂层并研究了热压加压时间、混粉工艺、元素比和粉末颗粒尺寸度等工艺参数对涂层与基体间界面结合状态和涂层组织的影响。张幸红等^[9]研究了 Ni 含量、Ti 颗粒尺寸以及预压坯密度对 Ti-C-Ni 三元体系燃烧合成反应的影响,发现当预压坯密度为 50%~60% 时,反应燃烧速度最快。然而对于 TiC-Ni(Mo)体系具体工艺参数对反应有何影响,尚未见到系统的研究和报道。文中研究预压坯相对密度、预热温度、反应物配比、孔隙率等工艺参数对 TiC-Ni(Mo)铝基金属陶瓷复合材料高温合成过程产生的影响,并加以讨论。

1 试验条件及方法

1.1 试验材料

制备预制压坯的原料粉末包括 Ti 粉(纯度>99.0%,粒度 48 μm);石墨粉(纯度>99.0%,粒度 0.53 μm);Ni 粉(纯度>99.0%,粒度 48 μm);Mo 粉(纯度>99.0%,粒度 46 μm);基体材料为 7A52 装甲铝合金,成分为(质量分数/%):4.0~4.8 Zn,2.0~2.8 Mg,0.20~0.50 Mn,0.30 Fe,0.25 Si,余量 Al。基体试样的加工尺寸为 130 mm×130 mm×18 mm。

1.2 试验过程

试验选用 Ti 粉、石墨粉、Ni 粉、Mo 粉作为原材料;按照 Ti/C 摩尔比 1:1、Ni/Mo 重量比 10:1 的比例配置出成分为 TiC- x (Ni-Mo)的混合料。将混合后的粉末放入不锈钢球磨罐中均匀混合 24 h,之后将混匀的粉末放入 90 $^{\circ}\text{C}$ 的烘干箱中干燥 24 h。分别称取 450 g 的混合粉均匀放置于反应磨具中,通过油压机加压得到预压块,待预压坯预热完毕后使用电阻丝点火方式进行点火,随后对试样进行加压、保压,最后当试样温度冷却至室温后对其进行热处理提高试样的

综合性能。

1.3 检测方法

试验采用 Nova Nano SEM 450/650 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)测定涂层与基体的表面形貌,采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)测定陶瓷涂层的 X 射线衍射图谱,采用 SX2-8-10 型箱式电阻炉对试样进行热处理。

2 结果与讨论

2.1 预压坯相对密度的影响

试验选取 TiC-20(Ni-Mo),测定了该试样在不同预压坯相对密度下(试验中试样的压坯致密度分别为 20%、30%、40%、50%、60% 和 70%),体系的燃烧速度以及所需要的压力大小,结果如图 1 所示。从图中可以看出:随着预压坯相对密度的增大外界压力呈现逐渐增大的趋势,燃烧速度则出现先增大后减小的趋势。

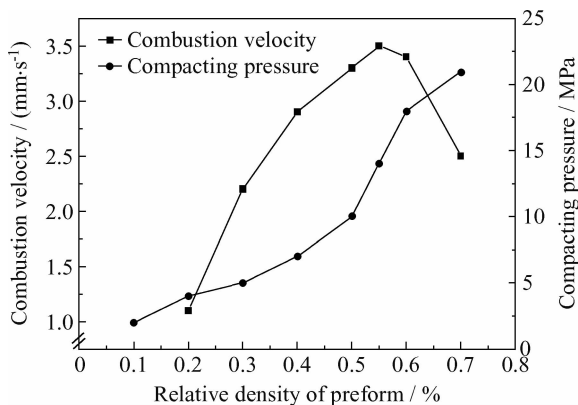


图1 燃烧速度和外界压力随预压坯相对密度变化曲线
Fig. 1 Variation of the combustion velocity and compacting pressure with the relative density of preform

分析可知,当预压坯相对密度较低时,反应物之间的接触面积会比较小,燃烧波前沿的热量累积程度较低,从而导致体系的燃烧温度和燃烧速度都较低,燃烧合成反应极有可能无法持续进行,并最终导致燃烧熄灭。随着预压坯相对密度的提高,反应体系内部的颗粒之间的接触面积会随之增加,继而提高了体系的燃烧温度和燃烧速度,但当预压坯的相对密度增加到一定范围时,体系燃烧波的迁移速度过快,燃烧波前沿的热量转移较快,使得体系产生的热量大部分通过扩散与辐射而损耗,从而同样会造成燃烧温度和燃烧速度大幅降低,最终可能导致燃烧熄灭^[10-12]。

根据图 1 可以确定试样的最佳预压坯相密度为 55% 左右,此时油压机提供的压力值约为 14 MPa。

2.2 预热温度的影响

自蔓延燃烧合成反应的进行情况主要取决于体系的放热热效应,体系的绝热温度 T_{ad} (Adiabatic temperature) 的大小决定着燃烧能否正常进行。Merzhanov 通过试验总结出:当燃烧体系的 $T_{ad}>1\,800\text{ K}$ 时体系的燃烧合成才可以正常进行^[13]。调整燃烧体系的 T_{ad} 可以通过改变体系的预热温度来实现,燃烧体系在绝热温度下的反应焓变计算公式为:

$$-\Delta H_T = \int_{T_0}^{T_{ad}} \Delta C_P dT \tag{1}$$

式中: T_0 为点火温度即体系的预热温度(K),为初始温度即温度 T_0 时体系的反应热焓(J), C_P 为燃烧产物的恒压热容(J/(kg·K)), T_{ad} 为燃烧体系的理论绝热温度(K)。由反应焓变计算公式可以得出:体系的理论绝热温度 T_{ad} 的大小同体系的预热温度 T_0 之间存在正比关系。预热温度对燃烧温度以及绝热温度的影响结果如图 2 所示(试验选用的试样为 TiC-20(Ni-Mo))。

图 2 中可以看出试验中测得的燃烧温度 T 要比理论计算得到的绝热温度 T_{ad} 低,但体系燃烧温度 T 与体系预热温度 T_0 大小之间的变化趋势同理论分析基本一致;当体系预热温度在 450 K 以下时,提高预热温度对体系燃烧温度的增加较

明显;当预热温度高于 450 K 时,随着预热温度的提高燃烧温度增加较平缓。适量的提高体系的预热温度可以较好地促进整个燃烧合成反应顺利进行,使涂层与基体达到预期的冶金结合状态;但是当预热温度过高时,体系发热量过大,造成基体铝合金过度熔化、涂层中的颗粒之间的熔化粘结程度较严重,最终试验产物无法达到预期效果。不同预热温度下燃烧合成最终基体的厚度以及基体由于熔化造成的厚度差见表 1。基体 7A52 铝合金的原始厚度为 18 mm。由表 1 可以看出当体系预热温度超过 500 K 时,基体厚度损失量较大;当体系预热温度低于 350 K 时,基体表面熔化程度不高,此时基体与陶瓷之间的结合强度难以有保证。所以在保证基体厚度的前提下比较理想的预热温度区间为 400~450 K。

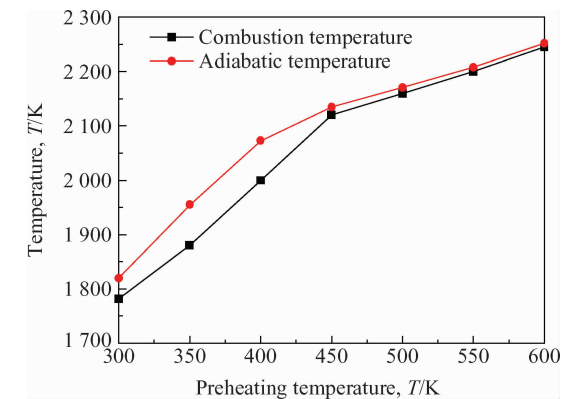


图 2 预热温度对燃烧温度和绝热温度的影响
Fig.2 Effect of preheating temperature on combustion temperature and adiabatic temperature

表 1 预热温度对基体厚度的影响
Table 1 Effect of preheating temperature on thickness of substrate

Preheating temperature/K	300	350	400	450	500	550	600
Thickness of substrate/mm	17.7	17.45	17.3	17.2	16.4	15.8	15.2
Variation in thickness/mm	0.3	0.55	0.7	0.8	1.6	2.2	2.8

2.3 反应物配比的影响

试验采用的原料为 C、Ti、Ni、Mo 4 种粉末,其中 C 与 Ti 之间的放热反应是燃烧体系热量的主要来源,而 Ni、Mo 在燃烧体系中放热较少,会使整个体系的绝热温度降低,因此反应物的配比将直接影响到燃烧体系的绝热温度 T_{ad} 。试验选取预热温度 T_0 为 450 K,按照吉布斯-赫姆霍兹方程、基尔霍夫(kirchhoff)方程,公式(2)~(5)

计算得出体系绝热温度。
反应自由焓和与温度的关系可用吉布斯-赫姆霍兹方程如公示(2)所示:

$$d\left[\frac{\Delta G_T^0}{T}\right] = \frac{\Delta H_T^0}{T^2}dT \tag{2}$$

式中: ΔG_T^0 为标准反应自由焓(J); ΔH_T^0 为标准反应热效应(J/mol)。

基尔霍夫(kirchhoff)方程:

$$d\Delta H_T^0 = \Delta C_p dT \tag{3}$$

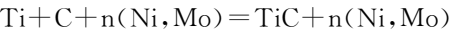
式中: ΔC_p 为生成物摩尔定压热容之和与反应物摩尔定压热容之和的差值(J/(kg · K)),通过公式(4)得:

$$\Delta C_p = \sum (n_i C_{p,i})_{\text{生成物}} - \sum (n_i C_{p,i})_{\text{反应物}} \tag{4}$$

n_i 为参与反应各物质中 i 物质的摩尔量(mol),物质摩尔定压热容 C_p 随温度变化的规律,可近似地用如下的方程来表示:

$$C_p = A_1 + A_2 \times 10^{-3} T + A_3 \times 10^5 T^{-2} + A_4 \times 10^{-6} T^2 + A_5 \times 10^3 T^{-3} \tag{5}$$

理论上 C、Ti、Ni 3 种粉末之间可反应生成碳化钛,此时反应标准反应自由焓最低,因此本计算只简化考虑生成 TiC 的情况^[14]:



将计算得到的体系绝热温度与试验测得出的体系燃烧温度二者与 Ni-Mo 质量分数之间的变化关系绘制成图 3。

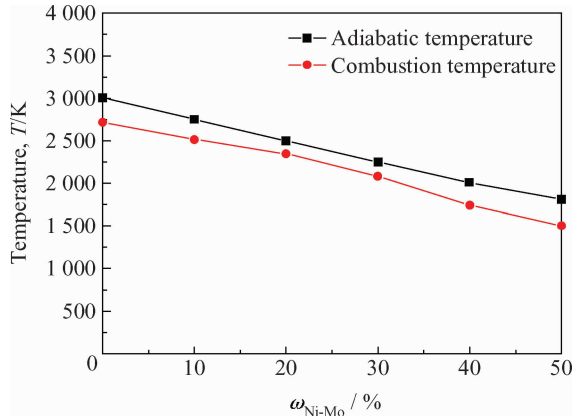


图 3 绝热温度和燃烧温度随 Ni-Mo 含量的变化曲线
Fig.3 Variation of adiabatic temperature and combustion temperature with Ni-Mo content

图 3 中可以看出体系的燃烧温度与绝热温度之间存在一定的差值,但是其增减的趋势是一致的;当体系中的 Ni-Mo 质量分数低于 50% 时,体系的绝热温度 $T_{ad} > 1\,800\text{ K}$,体系的燃烧合成符合自维持条件。其中 Ni-Mo 为涂层陶瓷颗粒间的金属粘结相,王零森^[14]提出 Mo 作为粘结相可在燃烧过程中提高材料的抗高温、抗氧化强度,当在 Ni 中加入 10% 的 Mo 时可以改善粘结相与陶瓷相之间的润湿性。金属粘结相 Ni-Mo 在燃烧合成过程中吸收体系热量转化为液相(其

中 Ni 的熔点为 1 726 K,Mo 的熔点为 2 890 K),渗透至陶瓷相颗粒之间。当体系中粘结相 Ni-Mo 的含量过高时,会造成体系发热量不足,粘结相无法完全转化成液相,从而降低了涂层与基体间的结合强度;粘结相含量较低时,会使得涂层与基体的结合变差。根据上述分析,当体系预热温度为 450 K 且绝热的条件下,通过热力学计算得出反应物中 Ni-Mo 的最佳含量约为 20%。

2.4 合成产物的组织

涂层与基体之间过渡层界面的组织形貌如图 4 所示。可以看出:涂层与基体之间结合紧密,结合处的界面是一条非连续直线,基体表层的部分 Al 与涂层发生了互熔。涂层部分的 XRD 分析结果如图 5。

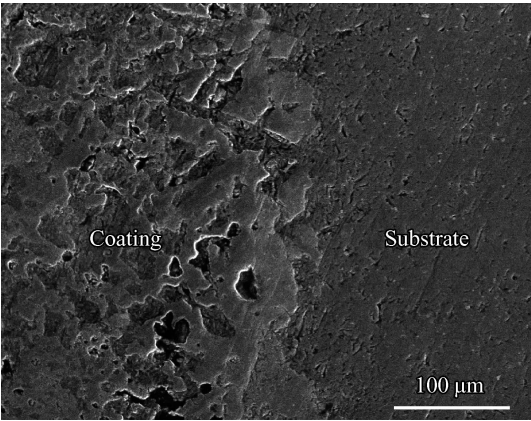


图 4 涂层与基体的过渡界面组织
Fig. 4 Interfacial microstructure of the coating and substrate

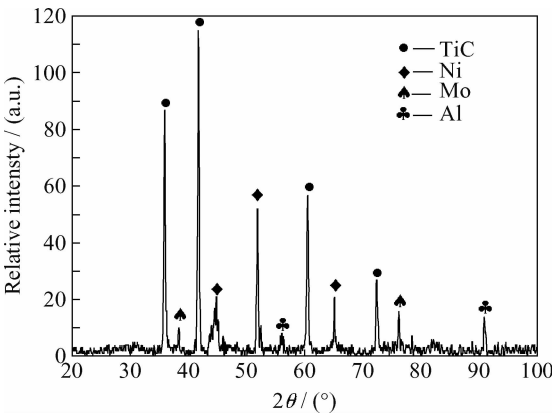


图 5 涂层的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of the coating

图 5 中可以看出:陶瓷层的相组成主要是 TiC 陶瓷相,以及部分的金属相 Ni、Al、Mo。其中金属相 Al 来源于基体,在燃烧体系的高温下

基体表面 Al 发生熔化,随后在外界压力的作用下渗透至涂层内部,从而进一步说明了涂层与基体之间的结合方式为高强度的冶金结合。

3 结 论

(1) SHS 法制备 TiC-Ni(Mo)铝基金属陶瓷涂层时,随着预压坯的相对密度的增加,体系的燃烧波速度呈现出先增后减的趋势,当预压坯的相对密度增加到 55%时,体系的燃烧速度达到最大值,此时需要外界提供预压力 14 MPa。

(2) 体系燃烧温度 T 随体系预热温度 T_0 的增加而提高。当预热温度低于 450 K 时, T 随 T_0 的增长幅度较明显,当预热温度高于 450 K 时, T 随 T_0 的增长较平缓,当预热温度超过 500 K 时合成产物的基体会出现过熔现象,试验的理想预热温度区间为 400~450 K。

(3) 体系的绝热温度 T_{ad} 随 Ni-Mo 含量增加而降低, Ni-Mo 在涂层中为金属粘结相较好的提高了涂层的致密度,但其对体系产生的热量耗损较大,通过分析计算后得出最合适的配比方案为 TiC-20Ni(Mo)。

(4) TiC-Ni(Mo)铝基金属陶瓷复合材料的涂层中主要存在的物相有陶瓷相 TiC、金属粘结相 Ni-Mo 以及少量的金属相 Al,涂层与基体之间的结合方式为冶金结合。

参考文献

- [1] 高晓菊,王伯芊,贾平斌,等. 功能梯度材料的制备技术及其研发现状 [J]. 材料导报, 2014, 28(1): 31-36.
Gao X L, Wang B X, Jia P B, et al. Preparation technology and latest development of functionally gradient material [J]. Materials Review, 2014, 28(1): 31-36 (in Chinese).
- [2] 张幸红,曲伟,张学忠,等. TiC-Ni 材料燃烧合成与致密化工艺参数的优化 [J]. 宇航材料工艺, 2000(3): 38-41.
Zhang X H, Qu W, Zhang X Z, et al. Optimization of process parameters during Ti-C-Ni cermets combustion synthesis and densifying [J]. China Academic Journal Electronic Publishing House, 2000(3): 38-41 (in Chinese).
- [3] Wang Y Q, Wang A S D. Microstructure/property relationships in three-dimensionally braided fiber composites [J]. Composites Science and Technology, 1995, 53(2): 213-222.
- [4] Shokrieh M M, Mazloomi M S. A new analytical model for calculation of stiffness of three-dimensional four-directional braided composites [J]. Composite Structures, 2012, 94

(3): 1005-15.

- [5] 焦丽娟,李军. 陶瓷-金属功能梯度复合材料在装甲防护中的应用 [J]. 四川兵工学报, 2006, 27(4): 22.
Jiao L J, Li J. Ceramic functional gradient composites material in the application of the armor [J]. Journal of Sichuan Armaments Factories, 2006, 27(4): 22 (in Chinese).
- [6] 杨敏,邹增大,刘秀忠,等. 陶瓷与金属连接的研究进展 [J]. 山东冶金, 2004, 26(1): 37-39.
Yang M, Zou Z D, Liu X Z, et al. The research and prospect of ceramic and metal bonding [J]. Shandong Metallurgy, 2004, 26(1): 37-39 (in Chinese).
- [7] 卢屹东,亢世江,丁敏,等. 金属表面陶瓷涂层的技术特点及应用 [J]. 焊接技术, 2005, 34(2): 7-9.
Lu Q D, Kang S J, Ding M, et al. The characteristics and applications technology of ceramic coating on the metal surface [J]. Welding Technology, 2005, 34(2): 7-9 (in Chinese).
- [8] 陈威,张磊,马向平. TiC/Ni/Al 自蔓延反应热压复合涂层的制备 [J]. 金属热处理, 2007, 32(11): 95-97.
Chen W, Zhang L, Ma X P. Preparation of TiC/Ni/Al composite coating by SHS reaction hot pressing [J]. Heat Treatment of Metals, 2007, 32(11): 95-97 (in Chinese).
- [9] 张幸红,曲伟,韩杰才,等. 工艺参数对 Ti-C-Ni 体系燃烧合成过程的影响 [J]. 粉末冶金技术, 2000, 18(1): 3-7.
Zhang X H, Qu W, Han J C, et al. Influence of process parameters on combustion course in Ti-C-Ni system [J]. Powder Metallurgy Technology, 2000, 18(1): 3-7 (in Chinese).
- [10] Zhang R Z, Li Q C, Wu J M, et al. Influential factors of SHS-densification methods of solidified nuclear waste in SrTiO₃ synroc [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012: 2784-8.
- [11] Jõelet M, Pirso J, Juhani K, et al. The influence of high energy milling and sintering parameters on reactive sintered (Ti, Mo) C-Ni cermets [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 635(5): 381-386.
- [12] 金云学,张二林. 自蔓延合成技术及原位自生复合材料 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业出版社, 2002: 8-9.
Jin Y X, Zhang E L. Self-propagating synthesis technology and in-situ authigenic composite materials [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2002: 8-9 (in Chinese).
- [13] 石建稳,王引真,李小龙. 自蔓延高温合成 TiC-Ni 金属陶瓷的热力学编程计算与分析 [J]. 材料热处理学报, 2005, 26(1): 93-96.
Shi J W, Wang Y Z, Li X L. Thermodynamic calculation and analysis of self-propagating high-temperature synthesis of TiC-Ni metal ceramics [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2005, 26(1): 93-96 (in Chinese).
- [14] 王零森. 特种陶瓷 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994: 500-503.
Wang L S. Special ceramics [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1994: 500-503 (in Chinese).