

TiC 和 AlN 材料制备中的重力行为研究(I)

江国健 张擎雪 庄汉锐 李文兰

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

李懋滋

(中国科学院空间应用与发展中心, 北京 100080)

(2000 年 5 月 15 日收到, 2000 年 7 月 11 日收到修改稿)

为了研究失重环境对液相烧结 AlN 复合材料的影响, 在抛物线飞行飞机上, 以碳钛燃烧反应形成的高温作为实验热源, 进行了失重实验和 AlN 复合材料、TiC 材料制备中重力行为研究. 利用抛物线飞行时产生的不同重力环境, 研究了不同重力水平对碳钛燃烧反应的影响. 研究结果显示, 重力水平的差异导致燃烧温度不同, 样品的不同取向向下重力对燃烧反应的影响不同.

关键词: 微重力, 化学炉, TiC

PACC: 8180, 8120, 8120N

1 引 言

燃烧合成技术的特点(combustion synthesis)是利用反应物自身的化学反应热来合成所需材料, 因此制备材料时不需高温炉和复杂的高温处理设备, 同时还可以利用反应热, 作为实验热源, 用于空间微重力高温实验或其他高温实验. 利用碳钛粉末压块在启动电源加热下产生燃烧合成反应形成的高温作为热源的炉子, 俗称化学炉.

为了探讨碳钛燃烧反应作为空间实验热源的潜力和研究失重环境对复合材料制备的影响, 我们在抛物线飞行飞机(失重时间为 24 s 左右)上进行了失重实验. 本研究分三个部分, 这是第一部分.

微重力环境中燃烧合成技术的研究主要分两类^[1, 2] 重力对燃烧反应及产物显微结构的影响和制备多孔材料. 据我们所知, 重力对燃烧温度的影响研究不多. Lantz 等^[3] 研究重力对 Ti-B 和 TiO₂-B₂O₃-Al 体系的燃烧反应的影响, 结果发现, 对于二元体系, 微重力条件下比地面条件下的燃烧温度要高 400℃ 以上, 而对于三元体系, 微重力条件下比重力条件下的燃烧温度约有下降. 但对于碳钛系统而言, 利用抛物线飞行飞机, 进行燃烧反应过程中的重力行为研究尚未见报道. 本文将重点探讨重力对燃烧反应最高温度的影响.

2 实验过程

钛粉(纯度为 98.7%, 平均粒度为 18.4 μm)和碳黑(平均粒度为 15 μm, 使用前先在红外灯下烘 10 h 以上)为原料, 按 1:1 比例投料混合 4 h 以上, 在模具中经冷等静压压成 φ35 mm × 50 mm 的圆柱体, 取出前先保持一段时间压力, 以保证样品的均匀性. 然后沿素坯轴线方向在中间挖一个 φ10 mm × 31 mm 的圆柱孔, 可装入 φ10 mm × 18 mm 的 BN 坩埚. 坩埚内装入待制备的复合材料样品, 碳钛反应产生的热量对样品压块进行热处理, 样品热处理温度通过热电偶测量. 为了预防化学炉 TiC 材料过分膨胀和保证反应的可靠启动, 采用装置将化学炉固定在容器的架子上, 并置于密封容器中, 通过阀将反应容器抽至真空状态, 整个反应的进行通过计算机控制和记录.

飞机在抛物线飞行时得到失重环境, 如图 1 所示. 为了研究重力对燃烧反应的影响, 在不同重力水平下进行燃烧合成研究. 失重、常规重力和超重力, 点火情况又根据燃烧方向与重力方向的关系分为燃烧波蔓延方向与重力方向相同(同方向)、相反(反方向)和垂直. 为了达到以上研究目的, 设计了多工位化学炉, 其中单只反应器的示意图如图 2 所示. 下述实验样品的编号中, 大写英文字母代表抛物线飞机

飞行架次 , 英文字母后的阿拉伯数字代表化学炉的点火情况 , 1 代表燃烧方向与重力方向相反 , 2 , 3 代表燃烧方向与重力方向相同 , 4 代表燃烧方向与重力方向垂直 .

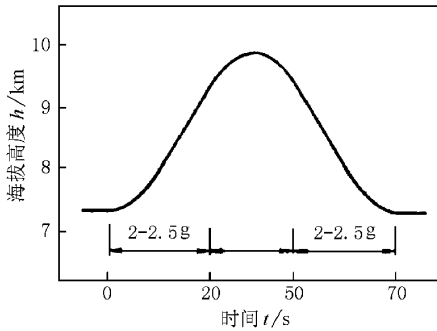


图 1 抛物线飞行示意图

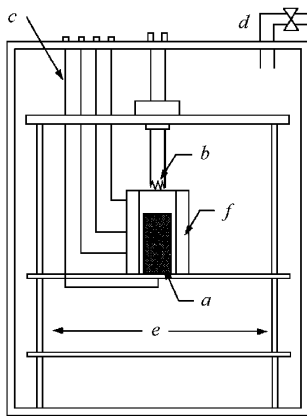


图 2 反应容器的示意图 (a) 为样品压块 (b) 为钨丝 (c) 为热电偶 (d) 为阀 (e) 为样品容器 (f) 为化学炉

碳钛燃烧产物表面镀金后 , 采用配有 Oxford 的 Link ISIS EDS 的科仪 KYKY2000 型扫描电子显微镜 (SEM) 和日本岛津 EPMA-8705H II 型电子探针仪对样品的表面进行观察 .

3 结果与讨论

由于制备 AlN 复合材料的需要 , 必须将 AlN 块体放入 BN 坩埚内 , 为了准确得到烧结时的温度曲线 , 只能将 W-Re 热电偶也放入 BN 坩埚内 , 而不是像通常放在 Ti-C 压块中 , 因此测得的温度就低于常规方法 [4] 测得的温度 .

碳钛系统的研究 [5 , 6] 结果表明 , 碳钛系统燃烧过程中钛首先熔化 , 然后与碳反应形成球状 TiC 颗

粒 . 我们的实验也证实了这个观点 , 从燃烧产物形貌照片 (图 3) 来看 , 基本上是圆球形颗粒 , 照片上白色部分是熔 Ti 漫流的痕迹 . 此外 , 通过燃烧产物的 X 射线衍射 (XRD) 分析 (第二部分讨论) , 发现化学炉燃烧产物基本上都是 TiC , 因此有理由认为燃烧时产生了高温 , Ti 发生了熔化 . 由于有液相的存在 , 重力有可能会影响燃烧反应和燃烧产物的显微结构 .

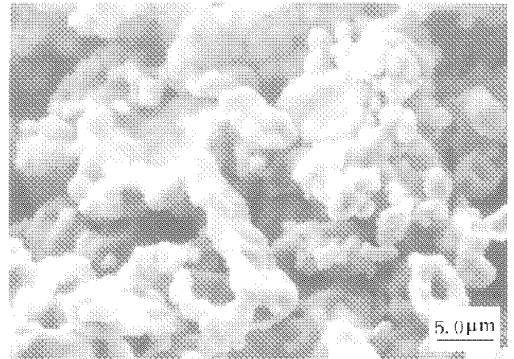


图 3 TiC 样品的 SEM 照片 (坩埚内温度为 1215℃)

样品 A1 , A2 和 A3 的重力 (Y 轴) 加速度 - 燃烧温度 - 时间曲线分别如图 4 , 图 5 和图 6 所示 , 它们在最高温度时都处于超重状态 . 超重条件反方向下 , 样品 A1 的最高燃烧温度超过 2100℃ (图 4 所示) ; 当超重方向与燃烧方向相同时 , 样品 A2 的最高燃烧温度为 1300℃ 左右 (图 5) , 样品 A3 得到了相似的实验结果 (图 6) . 从这些实验数据的对比中可以看出 , 当燃烧波蔓延方向与重力方向采取不同取向时 , 燃烧温度相差很大 .

图 7 表示不同重力水平和点火情况下熔 Ti 的流动情况 , 图 7 中白色箭头表示燃烧波蔓延方向 , 黑色箭头表示熔 Ti 的流动方向 , 双箭头表示在超重条件下熔 Ti 的相互流动现象 . 黑色块体、灰色块体和白色块体分别表示反应物、产物和反应区 . Kecskes

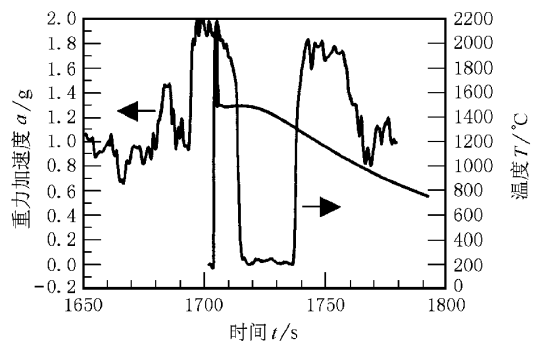


图 4 样品 A1 的 Y 轴加速度 - 燃烧温度 - 时间曲线图

度.而超重条件同方向下,由于超重使熔 Ti 有从反应区流向预热区的倾向,导致反应区内较低的燃烧温度.

图 8 为样品 B1 的 Y 轴加速度 - 燃烧温度 - 时间曲线,从图 8 中可见 样品 B1 在最高温度时处于失重状态.失重条件下 样品 B1 的燃烧最高温度为 1215°C.图 7(b) 和 7(c) 分别表示失重条件反方向和同方向下熔 Ti 的流动情况,在这两种情况下,熔 Ti 基本上不流动,与碳在原位反应合成 TiC.

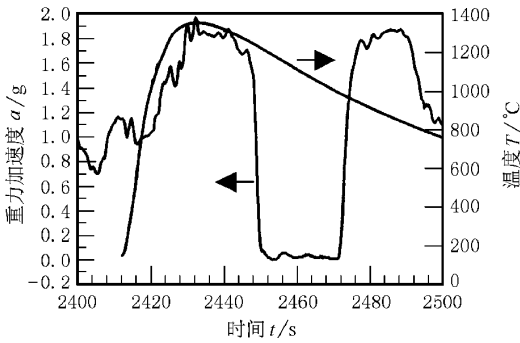


图 5 样品 A2 的 Y 轴加速度 - 燃烧温度 - 时间曲线图

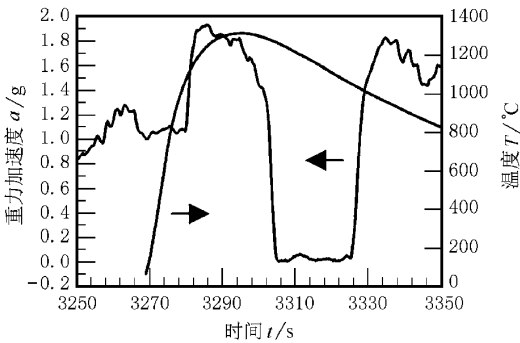


图 6 样品 A3 的 Y 轴加速度 - 燃烧温度 - 时间曲线图

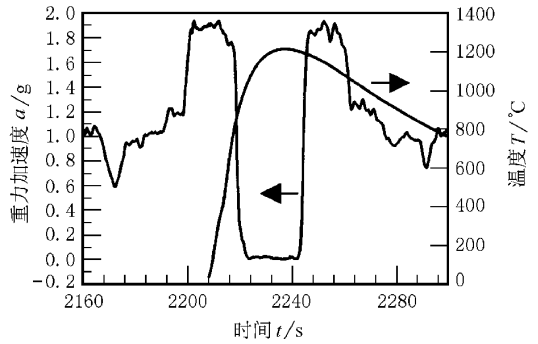


图 8 样品 B1 的 Y 轴加速度 - 燃烧温度 - 时间曲线图

另外,失重情况下,由于 Ti 的挥发,Ti 和 C 的摩尔比例略小于 1:1,因此反应进行不太完全.相反,超重情况下,反应中形成的 Ti 熔体流到固态 C 粉里,补充了 Ti 的损失,碳钛接触较好,使反应更充分,也更激烈.所以超重条件下碳钛反应从整体上要优于失重条件下的碳钛反应.关于熔 Ti 的流动对燃烧温度的影响将在本研究第二部分中继续阐述.

样品 C4 的 Y 轴加速度 - 燃烧温度 - 时间曲线如图 9.从图 9 中可见,C4 处于平飞状态,燃烧波蔓延方向与重力方向垂直,其燃烧最高温度与常规重力条件下,碳钛燃烧反应的燃烧最高温度(燃烧温度-时间曲线如图 10 所示)相近,但比失重条件下的燃烧最高温度高,这与熔 Ti 在预热区与反应区之间

等^[6]关于碳钛燃烧反应的研究结果显示,对于干燥的实验样品(消除了后期 CO 和 H₂O 的产生),当温度达到 800°C 时,大多数气体已经从反应物中放出,因此对于碳钛反应而言,当燃烧温度还未达到 Ti 熔点时,气体大部分已从燃烧波前沿或预热区放出,因此图 7 中未考虑反应物中气体的释放对熔 Ti 流动的影响.

图 7(a) 和 7(d) 表示超重条件下熔 Ti 的流动情况.超重条件反方向下,超重会引起燃烧温度的升高,这主要是由于超重使熔 Ti 由预热区流向反应区,使反应区内碳钛反应加剧,导致很高的燃烧温

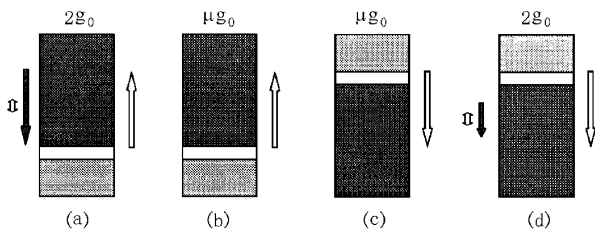


图 7 不同重力水平和点火情况下熔 Ti 的流动情况 (a)为超重条件下的反方向 (b)为失重条件下的反方向 (c)为失重条件下的同方向 (d)为超重条件下的同方向 ;⇨为燃烧方向 ;⇨为熔钛流动方向 ;⇨为熔钛对流方向

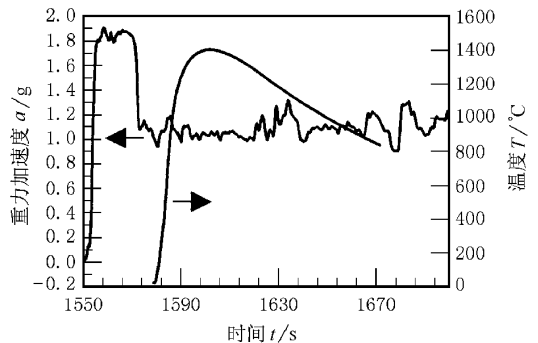


图 9 样品 C4 的 Y 轴加速度 - 燃烧温度 - 时间曲线图

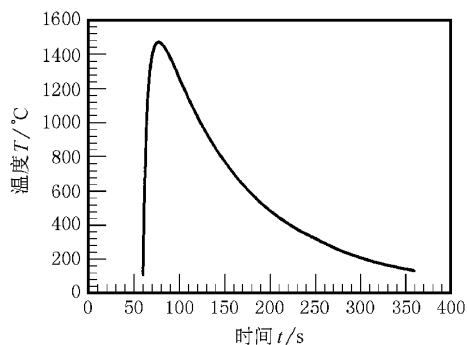


图 10 常重力条件下碳钛燃烧温度 - 时间曲线图

的流动有关 相似的解释如上.

4 结 论

利用碳钛粉末压块在启动电源加热下,熔 Ti 液与 C 产生燃烧合成反应,主要结论如下:重力条件下的燃烧最高温度高于失重条件下的燃烧最高温度.在超重力条件下,化学炉燃烧波蔓延方向与超重力方向相反时,则其最高燃烧温度比方向相同时高很多.

作者感谢中国科学院空间应用与发展中心的支持与微重力实验小组的通力合作.

- [1] O. Odawara, K. Mori, A. Tanji, S. Yoda, *J. Mater. Synth. Process.*, **1**(1993), 203.
- [2] A. S. Shteiberg, V. A. Scherbakov, V. V. Martynov, M. Z. Mukhoyan, A. G. Merzhanov, *Soviet Physics - Doklady*, **36**(1991), 385.
- [3] C. C. Lantz, P. A. Tefft, J. H. Moore, D. W. Readey, Self Propagating Synthesis of Ceramics in a Microgravity Environment (R. A. Schiffman eds., 7th International Symposium

on Experimental Methods for Microgravity Materials Science, TMS Publication, Warrendale, PA, 1995), p. 41.

- [4] S. C. Deevi, *J. Mater. Sci.*, **26**(1991), 2662.
- [5] A. C. Рогачев, А. С. Мукасьян, А. Г. Мержанов, *Докл. АН СССР*, **297**(1987), 1425.
- [6] L. J. Kecskes, N. Andrus, K. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(1993) 2961.

STUDIES OF GRAVITY BEHAVIORS IN THE COURSE OF PRODUCING AlN AND TiC MATERIALS(I)

JIANG GUO-JIAN ZHANG QING-XUE ZHUANG HAN-RUI LI WEN-LAN
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

LI MAO-ZI

(Center for Space Science and Applied Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 15 May 2000; revised manuscript received 11 July 2000)

ABSTRACT

The gravity behaviors in the combustion synthesis of Ti and carbon on the parabolic flight aircraft were investigated. The results showed that the combustion temperatures vary with different gravity levels. Moreover, the study of gravity effect on combustion reaction in different sample orientations was also investigated.

Keywords: microgravity, chemical oven, titanium carbide

PACC: 8180, 8120, 8120N