

TiC 和 AlN 材料制备中的重力行为研究(II)

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 6 月 6 日收到修改稿)

利用化学炉, 在不同重力水平下燃烧合成了一系列 TiC 材料, 并研究了不同重力水平对 TiC 显微结构的影响. 结果表明, 失重与重力条件下制备的材料显微结构不同, 失重条件下, 材料具有更细的孔径和更加均匀的气孔分布.

关键词: 微重力, 化学炉, TiC

PACC: 8180, 8120, 8120N

1 引 言

微重力环境下燃烧合成的首次报道, 是用来制备 TiC 多孔材料^[1], 它是一种宇宙飞船用隔热体. 但到目前为止, 在微重力条件下 Ti + C 体系燃烧产物相组成和显微结构的研究尚未见报道. 为此, 本研究在无任何气化助剂的情况下, 合成 TiC 材料, 并进一步研究微重力对材料合成的影响, 重点探讨重力对 TiC 材料相组成和显微结构的影响.

2 实验过程

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

燃烧合成主要由燃烧蔓延和结构形成两个过程组成, 在燃烧波通过反应区后, 产物将进行结构形成. Shteiberg 等^[1], Odawara 等^[2]利用抛物线飞行飞机开展了微重力条件下燃烧合成的研究, Yoshinari Kaieda^[3]利用矿井(微重力时间为 2.2 s)在微重力条件下燃烧合成了 TiN 材料, 他们的研究结果都显示, 燃烧合成速率很快, 燃烧反应都能在失重时间

段内完成, 这些短时微重力环境(探空火箭、抛物线飞行飞机、升空气球、落塔、落管等)特别适合进行燃烧合成研究. 从我们的实验结果来看, 燃烧速率很快, 其数值都超过了 4 mm/s, 而每一个抛物线飞行周期里, 失重时间大约为 24 s, 超重时间一般为 14 s 左右, 因此实验样品系在各时间段的重力状态下完成的. 利用抛物线飞行飞机产生的各种重力环境, 通过化学炉的方式在空间制备了一系列 TiC 材料, 下面选取有代表性的样品分别对它们进行讨论.

3.1 重力水平对燃烧产物相组成的影响

从文献^[4]可知, 燃烧温度与反应的完全程度有关. 此外, 燃烧反应的完全程度也可由燃烧产物的 X 射线衍射(XRD)图看出. 选择有代表性的失重条件下制备的样品和重力条件下制备的样品进行分析. 图 1(a)至图 1(d)分别为样品 A1, A2, B1 和 C4 的 XRD 图.

比较失重和超重条件下制备的 TiC 样品的 XRD 图, 发现在失重条件下制备的 TiC 样品(B1)中含有很少量的非晶态碳(图 1(c)), 而重力条件下制备的样品(A1, A2 和 C4)则全是 TiC, 而没有发现残余碳.

Holt 和 Muni^[5]在进行 TiC 合成研究时发现, 燃烧合成 TiC 中总有一些 Ti 由于燃烧时产生的高温而损失掉, 因此在初始反应物中总要适当调高 Ti 的比例, 以保证合成出的燃烧产物都是 TiC 单相.

据此, 失重与超重条件下燃烧产物的相组成差

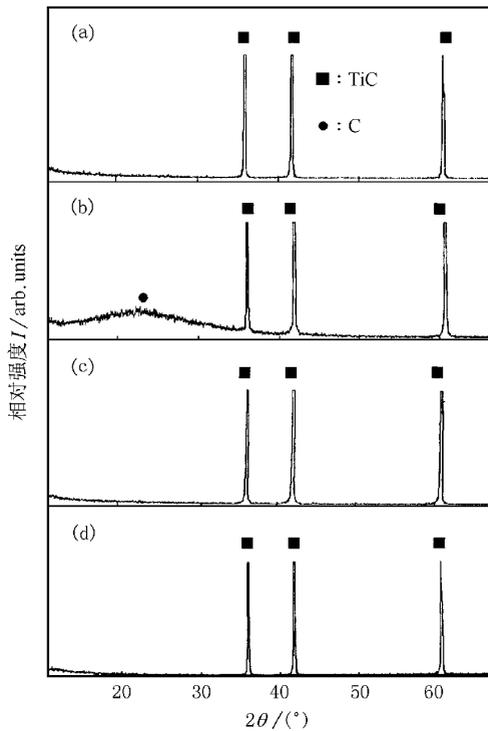


图 1 样品的 X 射线衍射图

异就比较容易理解。超重条件下未出现残余碳,说明在燃烧过程中,通过熔 Ti 直接流入或流动使熔 Ti 进入反应区。超重反向下,虽然存在由于重力作用而产生熔 Ti 流动,但主要是超重起作用,使熔 Ti 从预热区流向反应区,而超重同方向下,反应区与预热区之间熔 Ti 的流动,补充了由于燃烧产生的高温而损失的 Ti 量,因此燃烧产物中仅仅出现 TiC 一种相,而没有出现残余碳;而失重条件下,熔 Ti 的流动受到限制,不能补充反应区中熔 Ti 的损失,因此燃烧产物中出现了残余碳。

另外,燃烧产物中未出现残余 Ti,说明反应区很窄,与文献 [6] 中所说的反应区宽度为 0.1 mm 相对应,因为如果反应区很宽的话,那么熔 Ti 从反应区一端到另一端的迁移需要很长时间,燃烧产物就可能出现偏析,产物中就会出现残余 Ti,只有在反应区较窄的情况下,才能在燃烧波通过反应区后,有可能通过熔 Ti 的流动和扩散调节样品的 Ti 含量。超重条件反方向下,高温段时间很短,燃烧波曲线上出现一条很陡的直线,这也证明了反应区很窄,在燃烧波通过反应区后,温度马上下降。

3.2 重力水平对燃烧产物显微结构的影响

比较超重条件下的燃烧产物 A1(图 2)和 A3(图

3)与失重条件下的燃烧产物 B1(图 4),发现失重条件下制备的样品气孔较小,气孔分布比较均匀,而超重条件下制备的样品中的气孔较大,而且气孔分布很不均匀。

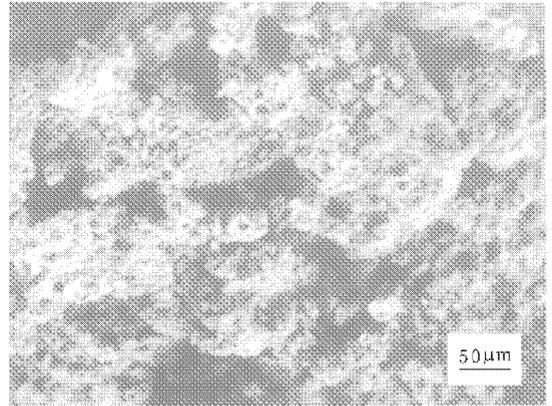


图 2 超重条件下 TiC 样品 A1 的 SEM 图象

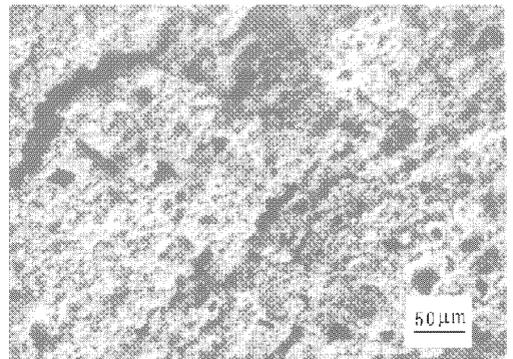


图 3 超重条件下 TiC 样品 A3 的 SEM 图象

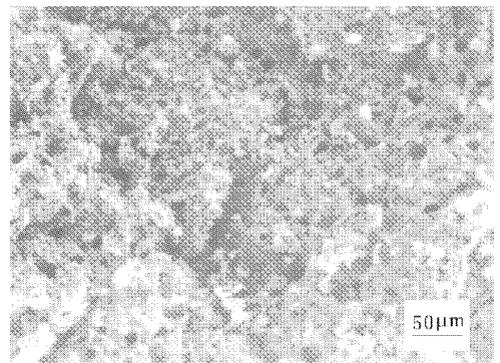


图 4 失重条件下 TiC 样品 B1 的 SEM 图象

燃烧产物中气孔的形成有四种来源^[7](a)反应前原料中的初始气孔(b)反应物与产物摩尔体积的差异(c)反应产生气体及气体的膨胀、释放、

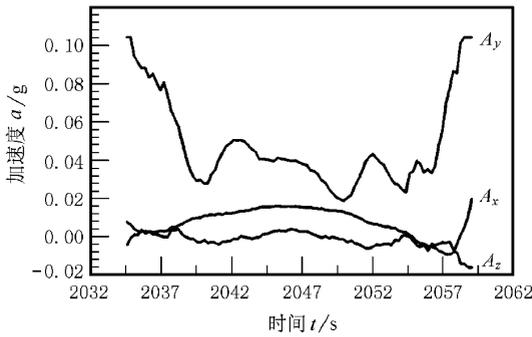


图 5 三轴加速度-时间曲线

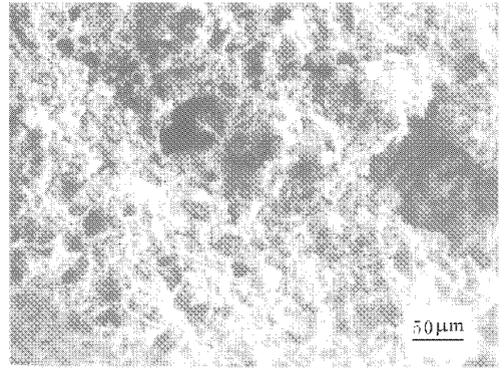


图 6 平飞条件下 TiC 样品 C4 的 SEM 图象

溢出等 (d) 吸附的气体. 对于压块而言, 由于原材料和加工工艺都相同, 因此燃烧产物中的气孔, 主要与反应物中存在吸附气体和所经历的重力水平有关. 形貌上的差别主要由两方面原因造成的: 一方面失重条件下, 重力对气体的作用消失(其三轴加速度-时间曲线如图 5 所示), 气体释放无方向性, 因此得到小的多孔燃烧产物, 而在重力条件下, 气体释放有一定的方向性, 因此易生成较大气孔的燃烧产物; 另一方面, 失重条件下, 熔 Ti 的流动受到限制, 造成燃烧反应的不完全, 燃烧温度有所降低, 气体的释放速率较慢, 因此气孔较小.

图 6 为平飞条件下制备的 TiC 样品 C4 的显微结构照片. 比较失重条件下制备的样品 B1(图 4)与重力条件下制备的样品 C4(图 6), 发现失重条件下样品的气孔分布比较均匀, 而平飞条件下燃烧产物

的显微结构与它不同, 主要表现在孔径大小和气孔的分布上, 以上的分析可解释这种差异.

4 结 语

利用化学炉在抛物线飞行飞机上制备了一系列 TiC 材料, 通过对燃烧产物的相组成和显微结构进行分析, 可以得出以下结论: 失重条件下, 燃烧产物中含有残余碳, 而在超重条件下, 燃烧产物全是 TiC, 反应比较完全. 反应的完全程度与熔 Ti 的流动有关. 失重条件下, 制得的样品气孔较小, 而且分布较均匀.

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] A. S. Shteiberg, V. A. Scherbakov, V. V. Martynov, M. Z. Mukhoyan, A. G. Merzhanov, *Soviet Physics-Doklady*, **36** (1991), 385.
- [2] O. Odawara, K. Mori, A. Tanji, S. Yoda, *J. Mater. Synth. Process.*, **1**(1993), 203.
- [3] Yoshinari Kaieda, *J. Mater. Synth. Process.*, **7**(1999), 67.
- [4] G. J. Jiang, Q. X. Zhang, H. R. Zhuang, W. L. Li, M. Z. Li, *Acta Physica Sinica*, **49**(2000), 2494 (in Chinese) 江国

健、张擎雪、庄汉锐、李文兰、李懋滋, *物理学报*, **49**(2000), 2494.]

- [5] J. B. Holt, Z. A. Munir, *J. Mater. Sci.*, **21**(1986), 251.
- [6] W. C. Lee, S. L. Chung, *Inter. J. Self-propagation High-temperature Synthesis*, **1**(1992), 211.
- [7] K. S. Vecchio, J. C. Lasalvia, M. A. Meyers, G. T. Gray III, *Metal. Trans.*, **23A**(1992), 87.

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

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 6 June 2000)

ABSTRACT

A series of porous TiC materials have been synthesized on a parabolic flight plane by using chemical ovens and the effects of gravity on the microstructures of combustion products were studied. As a result of the present work , the morphologies of combustion products obtained in the present microgravity environment are quite different from those under normal gravity conditions. In microgravity , TiC materials with more uniform distribution and finer porosity could be attained.

Keywords : microgravity , chemical oven , titanium carbide

PACC : 8180 , 8120 , 8120N