



# 添加剂对 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 系 SHS 反应的影响

林 涛\* 殷 声 赵文武 柳 牧

(北京科技大学, 100083)

**摘要** 研究了添加  $\text{CrO}_3\text{-Al}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  及  $\text{Ti-C}$  的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系的燃烧特性。实验发现, 添加  $\text{CrO}_3\text{-Al}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  时, 自蔓延反应易于引发; 体系中混入  $\text{Ti-C}$  添加剂对反应引发不利, 但在用纯  $\text{Ti-C}$  作引火剂情况下可以引发。随着  $\text{CrO}_3\text{-Al}$  添加量的增加, 燃烧温度升高, 但添加量大于 20% 时, 燃烧温度反而下降。燃烧温度随  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  添加量的增加而升高。 $\text{Ti-C}$  添加量的增大对燃烧温度影响不大。燃烧速度随以上添加剂量的增大而增大。

**主题词** 自蔓延高温合成 铝热反应 金属陶瓷

## 1 前言

自蔓延高温合成技术 (Self-propagating High-temperature Synthesis, 简称 SHS) 是一种能耗低及工艺较简单的技术<sup>[1]</sup>。它可以把材料的合成, 产品的成形以及表面涂层等工艺过程合并为一个过程, SHS 技术目前已发展成为可同粉末冶金、冶金、铸造、焊接、表面技术等互相结合而又自成体系的材料制备技术。

铬作粘结相的氧化铝基金属陶瓷广泛用于诸如炉子零件、喷焰稳定器、浇道、火焰防护杆及热电偶保护套管等高温环境下, 其制造工艺采用粉末冶金技术<sup>[2]</sup>。本文对 SHS 技术合成  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$  金属陶瓷作了一些工作, 研究了  $\text{CrO}_3\text{-Al}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$ 、 $\text{Ti-C}$  三类添加剂对  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系 SHS 反应的影响。

## 2 实验方法

实验中所用原料粉末均为化学纯, 粒度为-200目。反应原料按化学计量配比, 称量、

混合均匀后, 压成直径  $\Phi 2\text{mm}$  的圆柱形压坯。用钨丝点燃物料, 诱发其 SHS 反应。温度的测量用 WFH-655型光导纤维红外辐射温度计, 用电子秒表测量压坯的燃烧时间, 计算燃烧波速。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 系的 SHS 反应特性

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  的反应式为:



计算表明: 该反应的绝热温度  $T_{ad} = 2303\text{K}$  (计算数据均见参考文献[3])。这一温度为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的熔点, 高于金属 Cr 的熔点 (2148K)。但反应放热不足以使全部的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  熔化,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  熔化的摩尔分数为 76%。

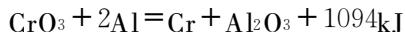
为提高  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系的燃烧温度, 在该体系中加入了  $\text{CrO}_3\text{-Al}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$ 、 $\text{Ti-C}$  三类添加剂。

### 3.2 $\text{CrO}_3\text{-Al}$ 添加剂

$\text{CrO}_3\text{-Al}$  的反应式为:

\* 林涛, 助教, 主要从事自蔓延高温合成的研究工作

收稿日期: 1996.4.27



其绝热温度  $T_{ad}$  = 5600K, 由于  $\text{CrO}_3$  在 170°C 发生分解, 生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{O}_2$ , 使得该体系易于点燃, 并且燃烧剧烈, 过程伴有喷溅发生。

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系中  $\text{CrO}_3\text{-Al}$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  的重量比  $k$  对燃烧温度的影响如图1所示。可以看出, 当  $\text{CrO}_3\text{-Al}$  的添加量 ( $k = 0.0176$ ) 足以使反应产物中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  全部熔化后,  $T_{ad}$  随  $k$  值的增大线性升高。然而, 实测的燃烧温度 ( $T_e$ ) 仅在开始阶段呈现出类似的线性关系, 而当  $k > 0.2$  时, 燃烧温度不但没有升高, 反而降低。 $\text{CrO}_3\text{-Al}$  的加入, 使反应剧烈程度增加, 反应放热增多, 使整个体系的燃烧温度升高; 但同时, 由于  $\text{CrO}_3\text{-Al}$  添加量的增大, 反应过程喷溅程度增加, 带走的热量随之增加, 实测的燃烧温度相应地降低。由于  $T_{ad}$  是在系统绝热的条件下计算的, 而实际情况不可能满足这一条件, 那么实测温度低于  $T_{ad}$  也就显而易见了。

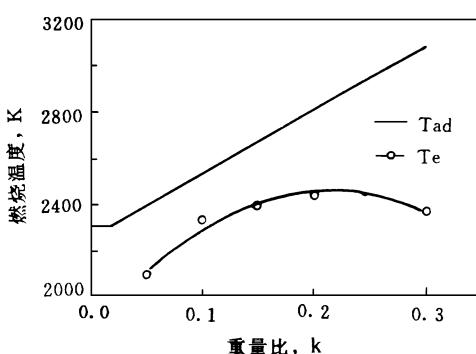


图1 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系中  $\text{CrO}_3\text{-Al}$  重量比  $k$  对燃烧温度的影响

Fig. 1 Relation between combustion temperature and the ratio  $k$  of the weight of  $\text{CrO}_3\text{-Al}$  to that of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$

实验中观察到, 仅在  $k = 0.05$  时, 燃烧后试样的形状能够保持原来压坯的圆柱体, 呈蜂窝状。 $\text{Cr}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中分布不均匀, 可以见到光亮的金属  $\text{Cr}$  小颗粒。 $k = 0.1, 0.15, 0.2$ ,

0.3 时, 反应产物全部熔化, 在重力的作用下, 金属  $\text{Cr}$  聚集在下面, 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  则在其表面形成一层外壳。

图2是燃烧波速  $v$  与  $\text{CrO}_3\text{-Al}$  在  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  中重量比  $k$  的关系。随  $k$  值的增大, 反应变得越来越剧烈, 燃烧波蔓延速度加快。另外, 反应速度的加快, 也与熔化的产物渗入未反应的物料中有关。

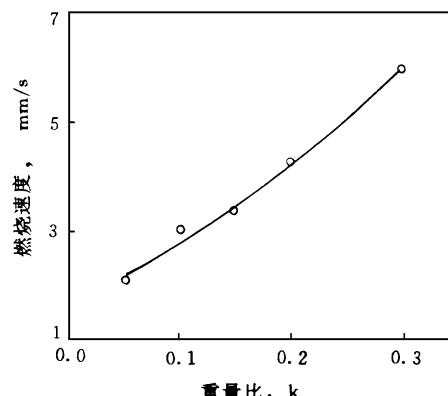


图2 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系中  $\text{CrO}_3\text{-Al}$  重量比  $k$  对燃烧波速的影响

Fig. 2 Relation between combustion velocity and the ratio  $k$  of the weight of  $\text{CrO}_3\text{-Al}$  to that of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$

### 3.3 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$ 添加剂

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  的反应式如下:



该体系的绝热温度  $T_{ad}$  = 3498K。添加  $\text{MgO}$  在烧结时与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成镁铝尖晶石分布于晶界上, 抑制  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的长大<sup>[4]</sup>。另外, 镁铝尖晶石的形成也是一个放热过程 ( $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 35\text{kJ}$ ), 对整个燃烧过程起到促进作用。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  添加剂中固定  $\text{MgO}$  的含量为 15wt%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}$  按化学计量配比。

添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  的  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系中,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  重量比  $k$  对燃烧温度的影响如图3所示。随  $k$  值增大, 燃烧温度逐渐升高。 $T_e \sim k$  关系曲线的前段与  $T_{ad} \sim k$

曲线近似,但后段变得平缓。可能与液态产物流散带走大量的热有关。

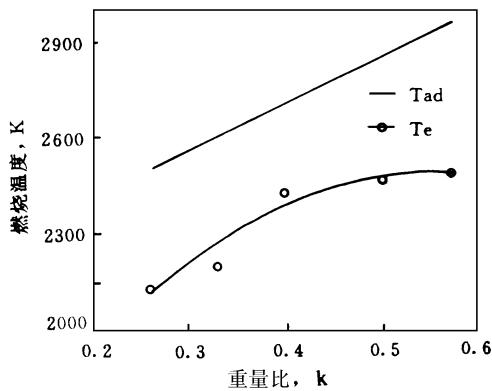


图3 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  中  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  重量比 k 对燃烧温度的影响

Fig. 3 Relation between combustion temperature and the ratio k of the weight of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  to that of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$

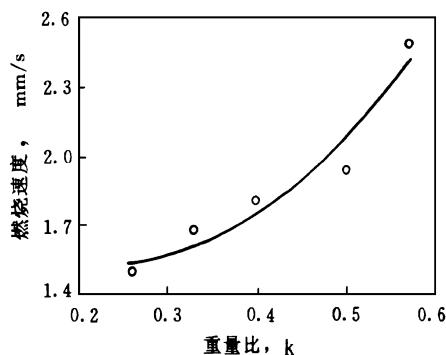


图4 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  中  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  重量比 k 对燃烧波速的影响

Fig. 4 Relation between combustion velocity and the ratio k of the weight of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  to that of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$

当  $k = 0.26, 0.33$  时, 燃烧后的试样均能基本保持原来压坯的形状, 但内部疏松多孔, 金属相与陶瓷相不能均匀分布, 同样也能见到光亮的金属小滴。说明金属相与陶瓷相之间润湿不太好。

图4是在  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  中  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$  重量比 k 对燃烧速度的影响。随 k 值递增, 反应的主导地位逐渐由  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  过渡到  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ , 整个反应变得剧烈, 燃烧速度提高, 并且提高的幅度加大。

### 3.4 Ti-C 添加剂

Ti-C 的反应式如下:



其绝热温度  $T_{ad} = 3290 \text{ K}$ , 达 TiC 的熔点温度, 有 16% 的 TiC 熔化。

图5和图6分别为  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系中 Ti-C 与  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  重量比 k 对燃烧温度和燃烧速度的影响。随 k 值增大,  $T_{ad}$  升高较快, 而实测温度  $T_e$  变化不大, 曲线较为平缓。燃烧速度则是随 k 值增加而增大。实验中发现, Ti-C 的添加, 对点火没有起到好效果, 点火仍然比较困难。在圆柱压坯上洒一层 Ti-C 混合粉作为引火剂来引燃反应物料的自蔓延反应, 由于 Ti-C 的加入, 降低了  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  之间的接触程度, 同时 Ti-C 之间也相互隔离, 造成点燃困难, 使反应速度降低, 热量不能集中释放, 散失多, 实测温度升高缓慢。

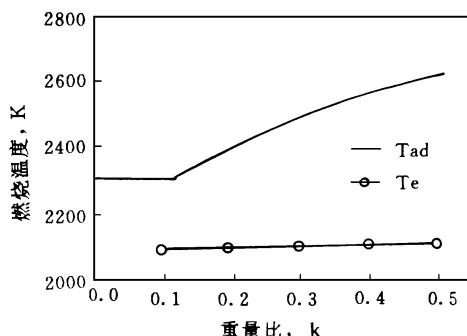


图5 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系中 Ti-C 重量比 k 对燃烧温度的影响

Fig. 5 Relation between combustion temperature and the ratio k of the weight of Ti-C to that of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$

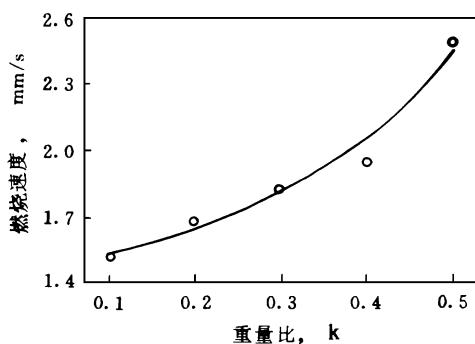


图6 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系中  $\text{Ti-C}$  重量比  $k$  对燃烧波速的影响

Fig. 6 Relation between combustion velocity and the ratio  $k$  of the weight of  $\text{Ti-C}$  to that of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$

实验中观察到自蔓延振荡式燃烧的特点,燃烧后的样品均能保持原来压坯的外形,金属相分布不均匀,整个样品疏松多孔。

#### 4 结 论

(1) 纯  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  系自蔓延反应较难引发,添加  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  使自蔓延反应易于引发;体系中加入  $\text{Ti-C}$  添加剂自

蔓延反应难以引发,但当再洒一层纯  $\text{Ti-C}$  添加剂作引火剂时,自蔓延反应可以引发。

(2) 随  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$  添加量的增加,燃烧温度升高;但添加量超过20%后,燃烧温度反而下降。燃烧速度随添加量的增加而增大。

(3) 燃烧温度和燃烧速度均随  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al} + \text{MgO}$  添加量的增加而增大。

(4) 随  $\text{Ti-C}$  添加量的增加,燃烧温度变化不大,而燃烧速度增大较快。

(5) 各体系反应产物均为疏松的多孔体,其中金属相分布不均。

#### 5 参考文献

- 1 A G Merzhanov. In Combustion and Plasma Synthesis of High-temperature Materials. edit by Z A Munir and J B Holt, VCH publisher, NY, 1988. 1
- 2 [美]金属学会主编,韩凤麟主译. 金属手册第九版第七卷. 北京:机械工业出版社, 1994. 1092
- 3 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册. 北京:冶金工业出版社, 1981
- 4 殷声. 现代陶瓷及其应用. 北京:北京科学技术出版社, 1991. 220

## 粉末冶金五项国家标准调整为行业标准

根据机械工业部机械科[1996]341号文,以下五项粉末冶金国家标准调整为行业标准。

序号	新标准号	标准名称	原标准号	性质	实施日期
1	JB/T 7905-95	烧结金属材料(不包括硬质合金)抽样	GB 5957-86	推荐	1994. 4. 14
2	JB/T 7906-95	烧结不锈钢过滤元件	GB 6886-86	推荐	1994. 4. 14
3	JB/T 7907-95	粉末冶金机油泵齿轮技术条件	GB10426-89	推荐	1994. 4. 14
4	JB/T 7908-95	内燃机粉末冶金机油泵齿轮技术条件	GB10427-89	推荐	1994. 4. 14
5	JB/T 7909-95	烧结金属摩擦材料摩擦性能试验台 试验方法	GB 10428-89	推荐	1994. 4. 14

## Abstracts( Selected)

### Effects of Additives on SHS Reaction in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al System

Lin Tao, Yin Sheng, Zhao Wenwu and Liu Mu (University of Science and Technology Beijing, 100083)

The combustion characters of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al system, in which Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al + MgO and Ti-C are added, have been researched. The ignition of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al system is easy to carry out when Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al + MgO are added in. When Ti-C additive is mixed in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al mixture, it has negative effect on the ignition of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al system, but combustion becomes easy to be ignited when Ti-C igniter is put on the surface of mixture. Combustion temperature will increases with the increasing of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al, but it decreases when the additive quantity of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al is more than 20 percent. Combustion temperature also increases with the increasing of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al + MgO. The increasing of Ti-C has a little effect on combustion temperature. Combustion velocity increases with the increase of these additives.

Key words:SHS, thermit reaction, cermet

### Fracture Behavior of P/M SiC/7075A1 Composite Materials

Guo hong, Li Yichun, Shi Likai and Zhang Shaoming (Beijing General Research Institute for Nonferrous Metal, 100088) Fan Jianzhong, Yao Zhongkai( Haerbin Institute of Technology, 150001)

The paper has analysed the tensile fissure of SiC/7075A1 P/M composite materials and longitudinal structure in the area around the fissure by using SEM. Dynamic in-situ observation for the fracture process of the materials has been put forward fracture mould of SiC/7075A1 composite materials have been established with the purpose of disclosure of the fracture behavior of SiC/7075A1 composite materials.

Key words: composite material, powder metallurgy, fracture behavior

### Preparation of Time Ferrophosphorus powder and its Effects on Warm Compaction of Iron Powders

Guo Shiju, Lin Tao, Wei Yanping, Jiang Longqin( University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083) Li Senrong, Liu Guangmin, Zhang Haibo( PM Company Wuhan Iron and steel Corporation, Wuhan 430085)

Fine ferrophosphorus powders have been produced through corrosion-milling method. And warm compaction of domestic iron powders with addition of fine ferrophosphorus was carried out. It has been found that corrosion-milling method is effective for crashing of coarse ferrophosphorus. Fine powders with particle size of 11 μm can be ob-

tained after 36 hours milling. The green densities of Wuhan iron powders mixed with fine ferrophosphorus powders can be increased through no-binder warm compaction processing. Fine ferrophosphorus powders enhanced sintering densification more significantly than do coarse ferrophosphorus powders. Pores became smaller and rounder.

Key words: warm compaction, ferrophosphorus powder, powder metallurgy

### Multi-bench structural parts prepared by partial Automatic Double Adaptor

Shen Xiaoping, Chen Aihua, Wang Jiye, Yang Detong( Nanjing University of Science and Technology, 210094)

The improvement of general-service partial automatic adaptor and the design of change cam toolset has been carried out. That is an effective means to make multi-bench structural parts at general fourpillar hydraulic press.

Key words: adaptor improvement, toolset design, multi-bench sturectural parts

### Investigation On Fabrication Process of P/M Ceramic Mold

Huang Baiyun, Zhou Kechao, Liu Ying, He Yuehui, Qu Xuanhui and Lei Changming( Powder Metallurgy Research Institute of Central South University of Technology, Hunan, China, 410083)

The P/M Ceramic mold process is a near-net shape technology which has an advantage in shaping the complex components. In this paper, the fabrication preocess of the ceramic mold, which includes the coating method, a new dewaxing technique and sintering process, was described. By using of this fabricating technique a turbocharger ceramic mold was obtained.

Key words:ceramic mold, coating, dewaxing, sintering

### A study on Self-Propagating High Temperature Synthesis of TiB<sub>2</sub>

Zhao Kunyu, Zhu Xinkun, Zhang Jiaqi, Su Yunsheng ( Dept. Metallic Materials, Kunming Institute of Technology)

TiB<sub>2</sub> was produced by self-propagating High temperature synthesis(SHS) when raw material was powder(Ti, B) and the ignition equipment is a electric welding machine. The products were analysed by XRD, DTA and SEM techniques. The results were that TiB<sub>2</sub> was produced by self-propagating high temperature synthesis when the process temperature was 457.0°C ~ 856.1°C.

Key words: self-propagating high temperature synthesis, TiB<sub>2</sub>