

[文章编号] 1004-0609(2002)S1-0214-04

具有连续组分的 Ti-Mo 系梯度材料的制备^①

杨中民, 田 丰, 张联盟

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

[摘 要] 从异相颗粒共沉降的角度出发, 通过理论分析影响颗粒堆积体内组分分布的沉降各要素之间的关系, 确立了粉末的粒度分布同沉积层组分之间的定量关系式, 在此基础上, 建立了用共沉降法制备梯度材料的数学模型。通过沉降实验和热压烧结技术, 制备出了组分连续变化的 Ti-Mo 系梯度材料。将实验测试结果同模型的计算结果相比较, 表明建立起的数学模型能很好地预测材料中的组分分布。

[关键词] 共沉降; 制备; 梯度材料

[中图分类号] TB 331

[文献标识码] A

在天体物理、固体物理和核物理等研究领域, 往往需要精细了解物质在极端高压条件下的行为和响应特性。这需要产生高压的装置与技术条件。目前发展的静高压技术远不能满足实验要求, 以飞片撞击为起点的动高压技术的出现与发展为实现上述极端高压条件带来了希望^[1]。与传统均质飞片撞击产生高压的技术相比, 用梯度飞片材料替代均质材料能够实现接近于等熵的压缩效果, 即能够对材料进行深度压缩^[2], 从而产生更高的压力。因此梯度材料性能的优劣直接影响着其准等熵压缩效果, 而梯度材料性能的实现在很大程度上依赖于梯度材料的制备技术。目前, 梯度材料的制备多采用叠层的粉末冶金法, 即先按设计要求将两种或两种以上的粉末按不同比例分别混合均匀, 然后在石墨模具中一层一层铺填, 最后压制成型并烧结, 制备出致密的梯度材料。由于该法不能消除梯度材料内部存在的界面, 故使用该法制备出的梯度材料的性能受到很大程度的限制。尤其在动高压技术中, 材料内部界面的存在会引起波的吸收与反射, 造成加载过程中动能的损失和热能的增加, 使梯度飞片材料熔化甚至汽化, 不利于对材料的深度压缩。其它方法如等离子喷涂法、气相沉积法等, 虽然能在一定程度上制备出组分连续的梯度材料, 但有制备过程复杂、产品孔隙率高、强度低的缺点, 最终往往达不到设计要求。如果能够开发或发展一种新型的制备技术, 来实现梯度材料内部组分的连续变化, 将会进一步丰富梯度材料制备技术。

作者从异相颗粒共沉降的角度出发^[3~5], 通过研究沉降各要素之间的关系, 找出了影响沉积梯度层组分分布的因素, 由此建立了用共沉降法制备梯度材料的数学模型, 并在该数学模型的指导下, 制备出了满足动高压领域要求的、组分连续分布的 Ti-Mo 系梯度材料。

1 数学模型的建立

1.1 数学关系式的推导

固体颗粒在液体介质中的沉降可用 Stokes 自由沉降公式描述^[6]:

$$V = D^2 g (\rho_p - \rho_L) / 18 \eta \quad (1)$$

式中 D 为颗粒粒径, V 为颗粒沉降速度, η 为悬浮液的粘度, ρ_p 和 ρ_L 分别为固液密度。

从该方程可知, 对于两种不同密度的粉末, 在选定的悬浮液中沉降, 可以通过选择适当的粒度分布来控制颗粒的沉降速度。这为用共沉降法制备组分连续的梯度材料提供了可能。

在固体颗粒沉降过程中, 颗粒的沉降量 M 是时间 t 的函数^[6]:

$$M(t) = m \cdot \int_{D_t}^{D_{\max}} f(D) dD + m \cdot \int_{D_{\min}}^{D_t} g(D) dD \quad (2)$$

式中 m 是粉末的质量; $f(D)$ 是颗粒的频率(质量)分布函数; D_t 是在 t 时刻从悬浮液顶部沉降到

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59771028)

[收稿日期] 2001-07-16; [修订日期] 2001-11-20

[作者简介] 杨中民(1972-), 男, 博士生。

沉降管底部的颗粒粒径, 对于粒径大于 D_t 的颗粒在 t 时刻已全部沉积到了沉降管底部, 而粒度小于 D_t 的颗粒, 只有部分沉降到了沉降管的底部; α 是颗粒沉降的比例系数, 它与颗粒的粒度、沉降的高度及沉降时间有关。

两种不同密度粉末 A, B 形成的悬浮液, 如果颗粒沉降行为不相互影响, 则单位时间内沉积层组分含量 $\varphi(t)$ 与 A, B 两种粉末沉降量有关:

$$\varphi(t) = \frac{1}{\rho_A} \frac{dM_A}{dt} / \left[\frac{1}{\rho_A} \frac{dM_A}{dt} + \frac{1}{\rho_B} \frac{dM_B}{dt} \right] \quad (3)$$

式中 dM_A/dt , dM_B/dt 分别是单位时间内 A, B 两种粉末的沉降量。假设沉积层在烧结后完全致密, 则经过时间 t 颗粒的堆积厚度 h 和单位时间内的堆积厚度 dh/dt 可表示为

$$h(t) = \left[\frac{M_A(t)}{\rho_A} + \frac{M_B(t)}{\rho_B} \right] / S \quad (4)$$

$$\frac{dh}{dt} = \left[\frac{1}{\rho_A} \frac{dM_A}{dt} + \frac{1}{\rho_B} \frac{dM_B}{dt} \right] / S \quad (5)$$

式中 S 是沉降管的底面积。

上述数学关系式表明: 沉积层的组分分布(位置($h(t) + dh$), 含量 $\varphi(t)$) 同粉末的粒度分布 $f(D)$ 有直接关系, 通过调整粒度分布就可以改变梯度材料的组分分布。

1.2 沉降过程的设计

颗粒在量筒或其它容器中沉降时, 位于容器底部的颗粒不经过沉降过程而直接堆积在容器底部, 其成分同 A, B 两种粉末的配比相同。对于该沉积层组分, 因其颗粒未经沉降过程, 则无法用颗粒的粒度分布来调整。如果在悬浮液底部加一段清液, 使每一个颗粒通过这段清液后沉降在容器底部, 就

可以利用颗粒粒度的不同来形成梯度层。

依据设计的沉降过程和推导出的以颗粒的粒度分布为自变量、沉积层组分分布为因变量的数学关系式, 建立起共沉降的数学模型。该模型适合于任何两种颗粒之间的沉降。

2 实验

分别选取平均粒径为 8.63, 3.10 μm 的 Ti 粉, Mo 粉, 按 1:1 和 2:1 的比例在无水乙醇溶液中配制成含量为 0.6% 的悬浮液, 然后在 $d 45 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$ 的玻璃管中沉降, 其中清液高度为 500 mm。沉积体经烘干, 压制成型后, 移至石墨模具中, 在 1673 K, 20 MPa 下, 氩气保护烧结 1 h。

用电子探针观察烧结后 Ti-Mo 试样纵断面的组分分布, 其结果如图 1 所示, 其中发亮的部分为 Mo 元素, 发暗的为 Ti 元素。图 2 所示是图 1(b) 纵断面上相应点区域的 SEM 像。利用能谱分析技术沿试样纵断面作元素微区分析, 其结果与模型的计算结果同时示于图 3 中。

3 结果与讨论

从图 1 可以看出, 在 Ti-Mo 梯度层中没有宏观层间界面存在, 形成了连续的梯度组分结构。但 Ti 与 Mo 质量比为 1:1 的组成结构和比为 2:1 的不同。从前面的数学关系式我们知道, 改变粉末的粒度分布可以改变梯度层的组成。但在粉末粒度分布不变的前提下, 改变 Ti, Mo 粉配比同样可以改变梯度层的组分分布。这是因为颗粒的大小影响着颗

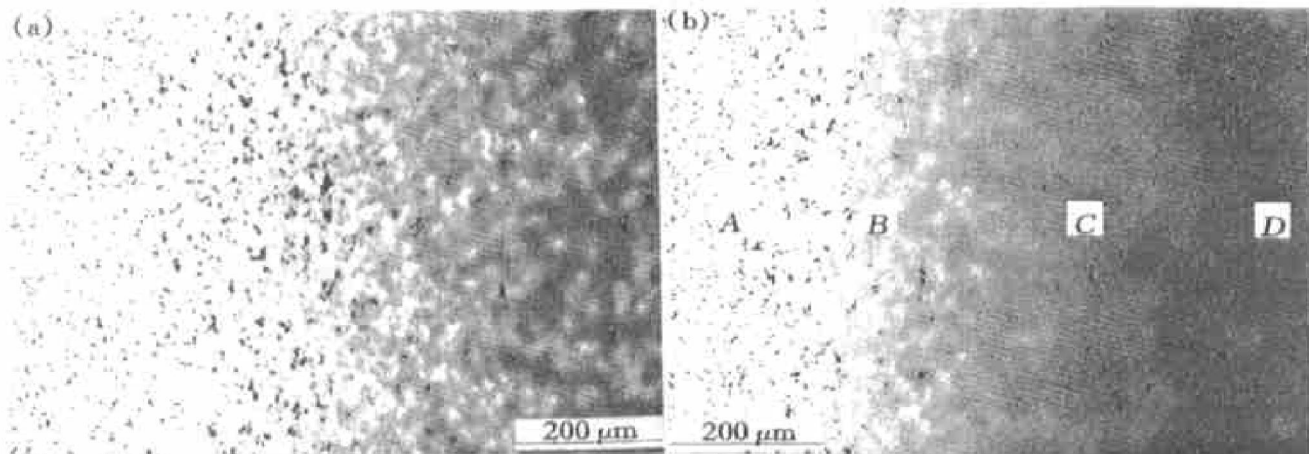


图 1 Ti-Mo 试样纵断面背散射电子像

Fig. 1 Back-scattered electron images along cross-section direction of Ti-Mo samples

(a) — $m(\text{Ti}):m(\text{Mo}) = 1:1$; (b) — $m(\text{Ti}):m(\text{Mo}) = 2:1$

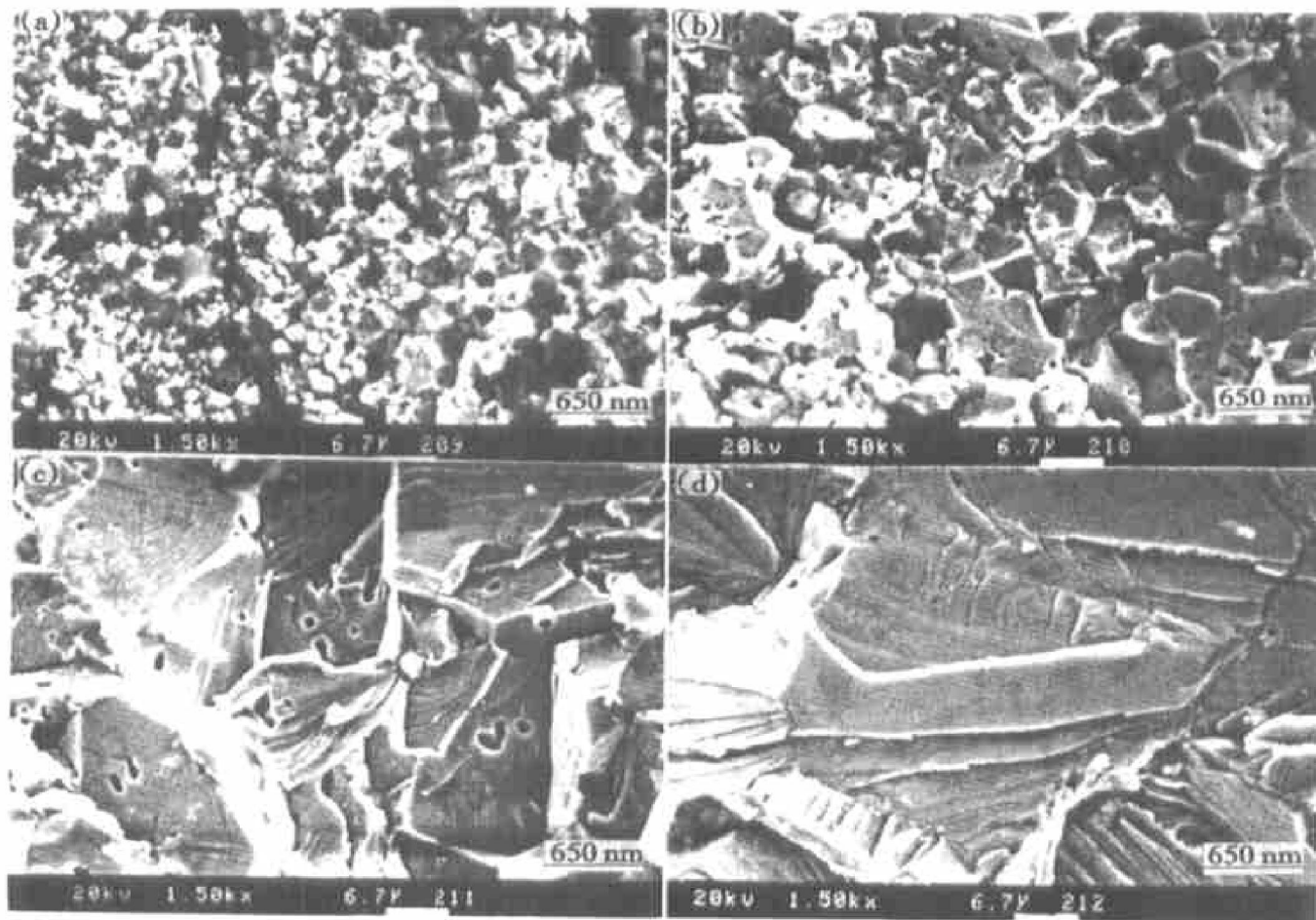


图 2 对应图 1(b) 中 A, B, C, D 各区域的断面 SEM 图

Fig. 2 Scanning electron images corresponding to A, B, C, D regions shown in Fig. 1(b)

(a) —Region A; (b) —Region B; (c) —Region C; (d) —Region D

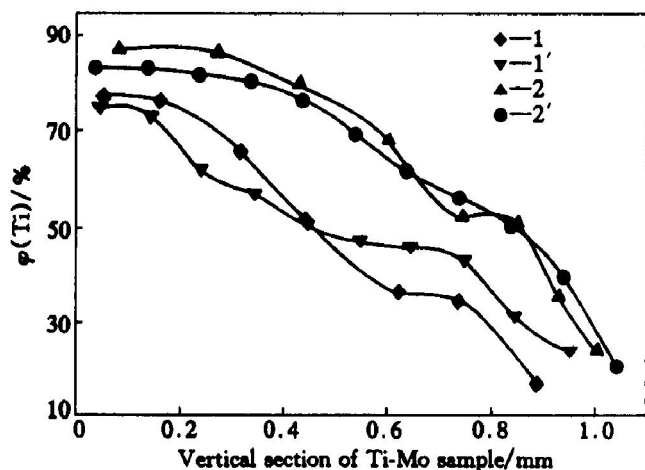


图 3 试样组分的计算结果与实测结果的比较

Fig. 3 Comparison of measured and calculated results

粒的沉降速度,即影响着颗粒到达沉降管底部的时间,也就是影响着颗粒在沉降管底部的排列顺序。而每一种尺寸颗粒的含量直接影响着颗粒在梯度层不同位置的沉积量。改变 Ti, Mo 配比就改变了每一种尺寸颗粒在混合粉末中的含量,所以也就改变

了梯度层的组分分布。

从图 2 可以看出,颗粒的大小排列基本上也是呈梯度变化的。图 2(a) 和(b) 显示:大部分 Mo 粉是以颗粒的形式存在于试样中,而有些 Ti 粉颗粒明显长大。这是因为 Ti 的熔融温度为 (1941 ± 10) K, 而 Mo 的熔融温度为 2880 K, 在 1673 K 的温度下烧结可以使 Ti 致密化,而 Mo 需要更高的温度。图 2(a), (b) 中颗粒间存在的空隙证明了富 Mo 端还未致密化。如何提高用共沉降法制备的梯度材料的致密度是需要进一步研究的问题,提高烧结温度并不是理想的方法,如果能在沉降过程中加入烧结助剂,将有利于沉积体的低温致密化。

图 3 显示出了模型的理论计算结果和实验测试结果。1 和 1' 分别是配比为 1:1 试样的计算和测试结果; 2 和 2' 分别是配比为 2:1 试样的计算和测试结果。对图中测试结果进行比较,同样证实了上面的分析,即改变配比就改变了颗粒在沉积层中的含量。通过比较理论曲线 1(或 2) 和实测曲线 1'(或 2') 可知,理论曲线基本上能够反映出梯度层中实际的组分分布。造成计算结果和实测结果之间差异的可能原因是: 1) Ti 颗粒的疏松堆积。大的 Ti 颗

粒最先沉积在沉降管的底部, 由于其形状不规则而形成了一些较大的空隙。由前面的数学关系式可知, 具有相同沉降时间的 Ti, Mo 颗粒将沉积在同一平面层上。在这一平面层上 Ti 粉的粒度要大于 Mo 粉的粒度(因为 Mo 粉的密度要大于 Ti 粉的密度), 因而较小粒径的 Mo 粉将有一部分填充到下面 Ti 颗粒形成的空隙中, 使得本该沉积在试样上层的 Mo 颗粒而沉积到了试样底部。所以模型预测曲线在富 Ti 端要高于实测曲线; 而在富 Mo 端正好相反。因此在沉降过程中需要尽可能减小不同粉末间粒度的差异。通过颗粒间密度的差异实现材料组成的梯度分布, 从而降低颗粒堆积过程中的误差。

2) 在烧结过程中元素的扩散作用。由于存在组分浓度梯度, 所以在烧结过程中 Ti, Mo 元素要相互扩散, 使组分梯度趋于均化。但试样在烧结过程中在高温段停留时间较短, 所以可以认为由扩散作用而引起的差异较小。

3) 试样未烧结致密化。由于气孔占据了颗粒的位置而引起计算的误差。

[REFERENCES]

- [1] 经福谦. 实验物态方程导引[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 141– 152.
JING Fu-qian. Introduction to Experimental Equations of State [M]. Beijing: Science Press, 1999. 141– 152.

- [2] Barker L. M. High pressure quasi isentropic impact experiments [J]. Shock Waves in Condensed Matter. Elsevier Sci Press, 1983. 217– 224.
- [3] 张联盟, 杨中民, 沈 强, 等. 颗粒共沉降方法消除梯度材料内部界面的可能性分析[J]. 硅酸盐通报, 1999, 6: 60– 62.
ZHANG Lian-meng, YANG Zhong-min, SHEN Qiang, et al. Analysis of the possibility of eliminating the interfaces of functionally graded materials by sedimentation [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1999(6): 60– 62.
- [4] Jüngling T, Bronback J, Kieback B. Ceramic-metal functional gradient materials by sedimentation [A]. Ilschner B, Cherradi N. 3rd International Symposium On Structural and Functional Gradient Materials [C]. Switzerland: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1994. 161– 166.
- [5] 黄继华, 赵 军, 李敬峰, 等. 共沉降法制备金属/陶瓷连续梯度功能材料[J]. 科学通报, 1998, 43(5): 550– 554.
HUANG Ji-hua, ZHAO Jun, LI Jing-feng, et al. Fabrication of metal/ ceramic functionally graded materials with continuous gradient composition by co-sedimentation [J]. China Science Bulletin, 1998, 43(5): 550– 554.
- [6] Allen T. 喇华璞译. 颗粒大小测定[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1984. 232– 240.
Allen T. LA Hua-pu transl. Measurement of Particle Size [M]. Beijing: Science Press, 1999. 141– 152.

Fabrication of Ti-Mo functionally graded material with smoothly varying composition

YANG Zhong-min, TIAN Feng, ZHANG Lian-meng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

[Abstract] From the idea of the co-sedimentation of different kinds of particles, the relationships among the factors influencing the component distribution in particle sediment were theoretically analyzed. On the basis of the quantitative relation between the particle size distributions of raw materials and the component distribution of particle sediment, a mathematical model on preparation of functionally graded material (FGM) was established. Through sedimentation experiment and hot-press sintering Ti-Mo FGM with smoothly varying composition was fabricated. Comparing the results calculated by the model with ones measured from energy spectrum instrument shows that the model could approximately predict the compositional distribution of FGM.

[Key words] co-sedimentation; fabrication; functionally graded material

(编辑 吴家泉)