

爆炸固结加自蔓延高温合成

Ti/Al₂O₃ 梯度功能材料^①

郑子樵 李益民 梁叔全
(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要 采用爆炸固结加自蔓延高温合成(SHS)法制备了 Ti/Al₂O₃ 梯度功能材料(FGM), 并对所制备的 FGM 的成分、组织和性能进行了研究。实验结果表明, 采用该法可制备成分、组织和性能呈梯度分布、且符合设计要求的致密 FGM。此外还研究了 Ti/Al₂O₃ FGM 合成过程中的反应模式。

关键词 梯度功能材料 爆炸固结 自蔓延高温合成 Ti/Al₂O₃

梯度功能材料(FGM)在宇航、原子能、机械、电子、医学和生物工程等领域有着广泛的应用前景, 因而受到材料科学界的极大重视^[1]。目前在制备 FGM 的方法中, 自蔓延高温合成(SHS)是最基本的方法之一。SHS 法的特点是发热量大、反应时间短、体系温度高、可大大节约能源, 简化操作, 但采用常压 SHS 制备的材料致密度偏低^[2,3]。爆炸固结可在瞬间产生一般机械装置不能达到的高压, 可使通常难于致密化的粉体达到很高的致密度^[4]。将爆炸固结和 SHS 相结合, 可望克服单纯 SHS 法制备 FGM 致密度偏低的缺点, 但到目前为止, 尚未见采用这种联合工艺制备 FGM 的有关报导。为此, 本文尝试用爆炸固结加 SHS 工艺进行了制备 Ti/Al₂O₃ FGM 的研究, 并探讨了合成 Ti/Al₂O₃ 的反应过程和机理。

1 实验方法

实验用原料为 Al 粉(13 μm), TiO₂ 粉(2 μm), Ti 粉(8 μm)和 Al₂O₃ 粉(5~ 6 μm)。采用叠层铺设法得到 FGM 生坯, 并在 93.5 MPa 的

轴向压力下预压实。本文设计的 Ti/Al₂O₃ FGM 梯度层为 10 层, 各层设计成分见表 1。为使合成的 FGM 各层的成分符合设计要求, 根据 SHS 反应: $4Al + 3TiO_2 = 3Ti + 2Al_2O_3$, 在各叠层中添加一定量的 Ti 粉或 Al₂O₃ 粉作稀释剂以保证各层最终生成物的成分。预压生坯进一步爆炸固结时, 采用双向爆炸加压法, 炸药和试样质量之比为 10: 1, 爆炸压力约 1.2×10^4 MPa。预压生坯尺寸为 $d 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 爆炸压实后为 $d 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 左右。经过爆炸固结的坯料最后用化学炉法通过 SHS 反应合成 Ti/Al₂O₃ FGM。

表 1 Ti/Al₂O₃ FGM 各层设计成分(%)

层次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ti	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Al ₂ O ₃	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

将生坯、爆炸固结坯和燃烧合成的 FGM 取样进行金相和扫描电镜观察以及电子探针能谱分析, 并测试 FGM 的致密度和各梯度层的显微硬度。作为比较, 对成分和工艺与梯度层相一致的均匀复合材料进行了物相分析。

① 国家自然科学基金资助项目(编号 5918004) 收稿日期: 1995- 10- 11; 修回日期: 1996- 04- 29
郑子樵, 男, 52 岁, 教授

2 实验结果与分析

2.1 爆炸固结坯的微观组织

以含 40% Ti 层为例, 该层配比最接近反应化学计量比, 只是在其中添加了极少量的 Al_2O_3 , 可将其视为标准配方层。图 1 分别为该层预压实生坯和爆炸固结坯的扫描电镜照片。可以看到, 生坯经爆炸固结处理后, 由于爆轰波的作用, 使得细小的 TiO_2 粒子(白色)聚集在一起, 而大尺寸的 Al 颗粒(黑色)均匀分布在整個 TiO_2 聚集体中, 同时还存在一些尺寸不大的孔隙, 与生坯相比, 孔隙明显减少, 致

密度显著提高。

2.2 FGM 的金相组织和成分分析

图 2 为采用爆炸固结加 SHS 合成的 Ti/ Al_2O_3 FGM 沿厚度方向的金相组织照片。由此可见, 从左至右, 白色部分逐渐减少, 黑色部分逐渐增多, 组织沿厚度方向呈明显梯度变化。电子探针能谱分析表明, 白色组织为金属 Ti, 而黑色部分则为 Al_2O_3 和少量孔隙。值得指出的是采用本文所述工艺合成的 FGM 金相组织没有显示明显的叠层界面, 这是由于强大的爆轰波的作用使得各叠层之间界面处粉末彼此错动造成的(如图 3)。这说明采用爆炸固结可消除叠层铺设时形成的各梯度层界面, 更有

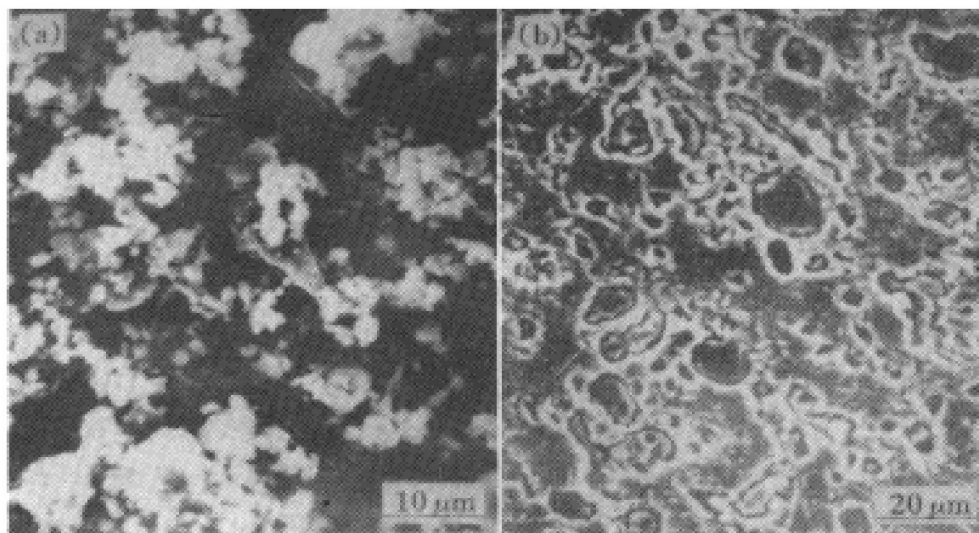


图 1 40% Ti 层生坯
(a) —爆炸固结坯; (b) —SEM 形貌

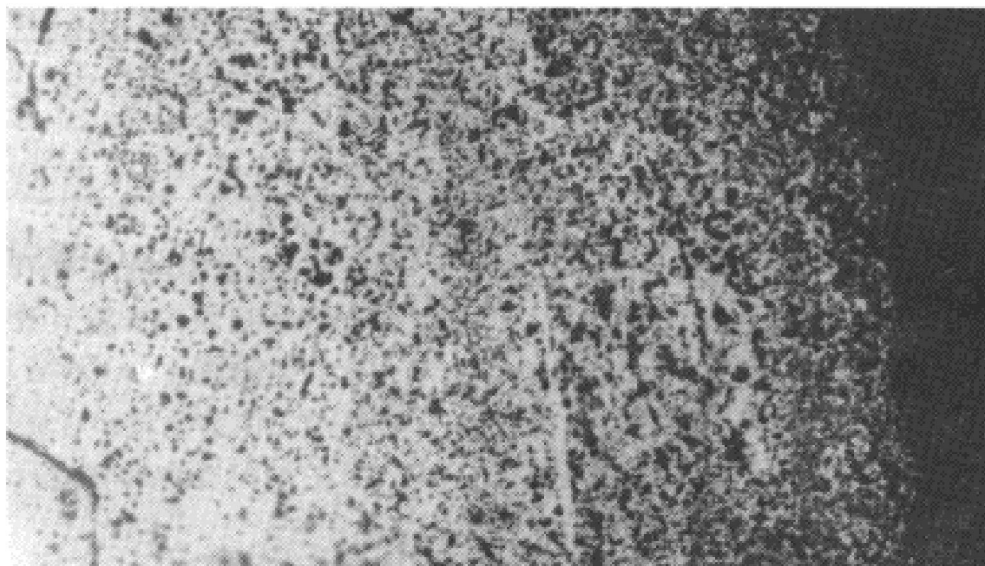


图 2 Ti/ Al_2O_3 FGM 的金相组织, $\times 40$

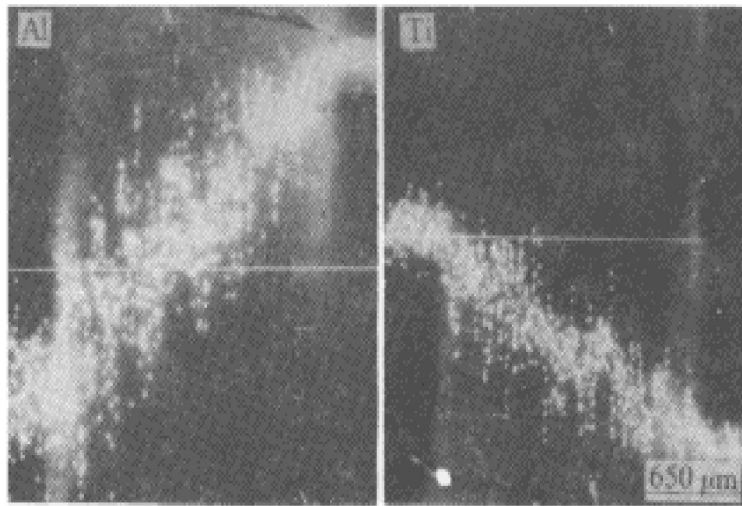


图3 Ti/Al₂O₃ FGM 中 Al 和 Ti 元素的线扫描分布

利于获得组织、成分接近连续分布的梯度功能材料。图4为沿合成的FGM厚度方向Al和Ti元素的线扫描能谱分析图片,可以清楚地看到Al和Ti的浓度呈相反方向的明显梯度变化,达到了成分梯度分布的设计要求。

2.3 致密度和显微硬度

密度测量结果表明,经爆炸固结加SHS制得的FGM的平均密度达到了平均理论密度的94%,而未经爆炸固结单用SHS法合成的FGM的密度仅为平均理论密度的82%,可见采用爆炸固结加SHS联合工艺制备的FGM的致密度明显提高。

显微硬度测量结果如图4所示。可以看到,从Ti侧向Al₂O₃侧逐渐变化的过程中,由于Al₂O₃粒子弥散分布在金属Ti基体上起第二相强化作用,而使得梯度层硬度逐渐增加,在40%Ti层附近,由于该层配比最接近Al/TiO₂反应化学计量比,反应最为充分和完全,因此硬度最高。过了这一层之后,由于Al₂O₃为主体相,孔隙增多,硬度下降。硬度测量结果还表明,经过爆炸固结后,最高硬度值为HV 1450,而未经爆炸固结直接合成的FGM,最高硬度值仅为HV 212。这说明采用该工艺不仅可获得成分、组织呈梯度变化的FGM,而且使其致密度和硬度显著提高。

2.4 各梯度层的微观组织和反应模式

图5为含40%Ti层的扫描电镜照片,可

以看到一种网眼状结构,白色枝干相互连接成网络状骨架,中间为孔洞和细小弥散质点。能谱分析表明,白色枝干只含有Al,可以判定为Al₂O₃,细小弥散质点主要含有Ti,此外还含有少量Al。对比爆炸生坯组织发现,四周为白色Al₂O₃枝干的黑色大孔洞尺寸和形貌与原始Al粉很相似;此外,考虑到Al/TiO₂自蔓延反应起始温度为1173K左右^[5],故可以认为,反应按如下模式进行:首先Al粉在943K左右熔化,Al液向TiO₂颗粒中渗透,反应开始时,Al量充足,故在原颗粒周边反应形成一圈较厚的Al₂O₃层,形成了图5中所示的白色网络状骨架。另一部分渗透到TiO₂区域中的Al液则原

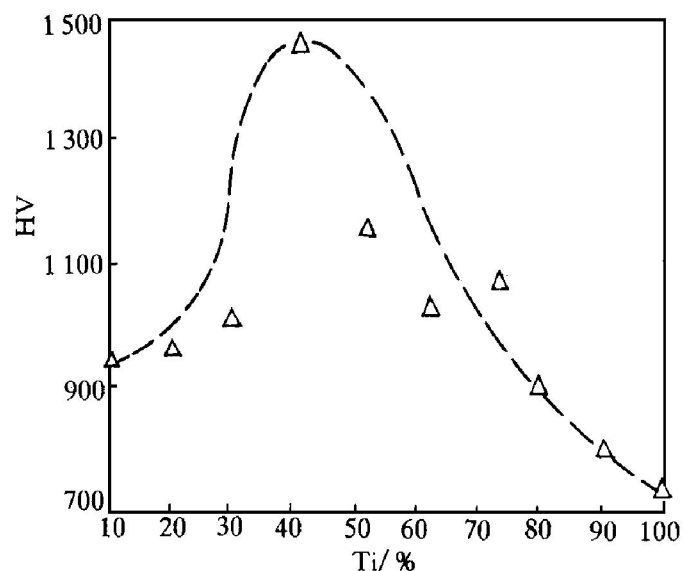


图4 Ti/Al₂O₃ FGM 梯度层显微硬度分布



图5 40% Ti层 FGM 的 SEM 形貌

位与 TiO_2 反应生成 Ti 和 Al_2O_3 , 故弥散结构为 Ti 和少量 Al_2O_3 粒子的混合体。

图6为含30% Ti层的微观结构, 其形貌特征与40% Ti层类似, 只多了一些作为稀释剂添加的 Al_2O_3 颗粒, 由此也可进一步说明 Al/ TiO_2 的 SHS 反应是按上述模式进行的。图7为与该层成分相同、用相同工艺制得的均匀材料的 X 射线衍射图谱及物相标定。由此可见添加 Al_2O_3 作稀释剂的梯度层只由 Ti 和 Al_2O_3 组成, 没有其他物相出现, 符合设计要求。

图8为含70% Ti 梯度层的扫描电镜照片。由此可以看到, 由于添加了稀释剂 Ti 粉, Al 粉含量相对减少, 因此由 Al 粉和 TiO_2 粉反应生成的 Al_2O_3 量少, 故由 Al_2O_3 构成的网络状骨架不如图5和6明显。

此外, 与该层成分和工艺相一致的均匀材

料的 X 射线物相分析结果(见图9)表明, 反应产物除 Ti 和 Al_2O_3 之外, 还有 Ti_3Al 和 TiO 等物相, 这说明在 Al 和 TiO_2 之间发生 SHS 反应时, 作为稀释剂添加的 Ti 粉可能与 Al 粉以及 O_2 之间分别发生反应, 从而生成少量 Ti_3Al 和 TiO 。

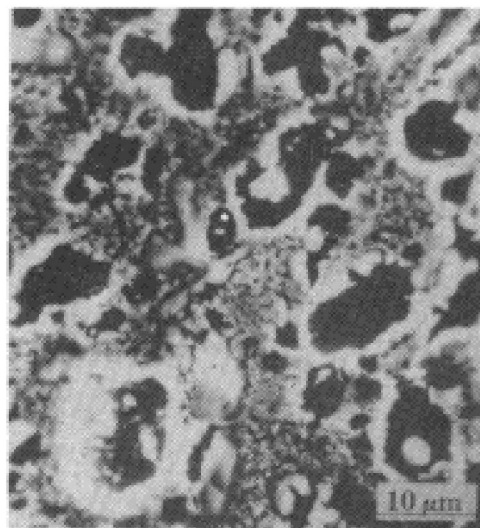


图6 30% Ti层 FGM 的 SEM 形貌

3 结论

(1) 采用爆炸固结加自蔓延高温合成工艺可制备致密的 Ti/ Al_2O_3 梯度功能材料, 合成的 FGM 的组织、成分和硬度呈明显的梯度变化。

(2) Ti/ Al_2O_3 FGM 标准化学计量比梯度层的组织为一种网眼状结构。其反应模式为 Al 先熔化, 熔融的 Al 液优先与周边的 TiO_2 反应

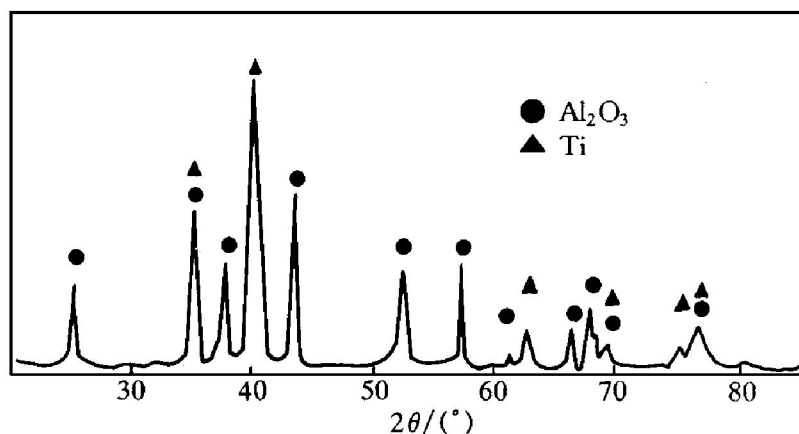


图7 含30% Ti 的均匀复合材料的 X 射线物相分析

形成 Al₂O₃ 网络骨架, 其余的 Al 液则进一步渗透到 TiO₂ 区原位与 TiO₂ 反应生成弥散的 Ti 和 Al₂O₃ 质点, 并留下与原 Al 粉形貌和大小类似的孔洞。

(3) 添加 Al₂O₃ 作稀释剂的梯度层的反应模式和组织结构与标准化学计量比梯度层相类似, 而添加 Ti 作稀释剂的梯度层由于 Ti 参与反应而使反应产物与设计要求略有出入。

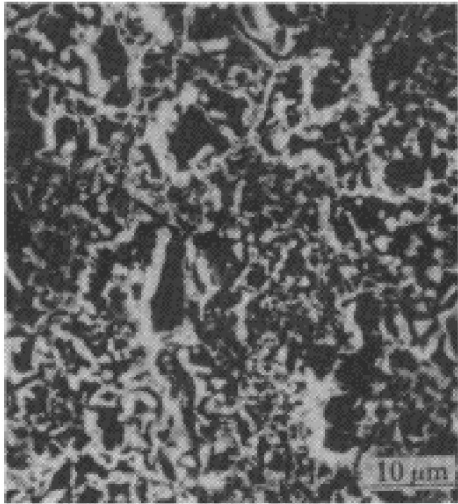


图8 70% Ti 层的 SEM 形貌

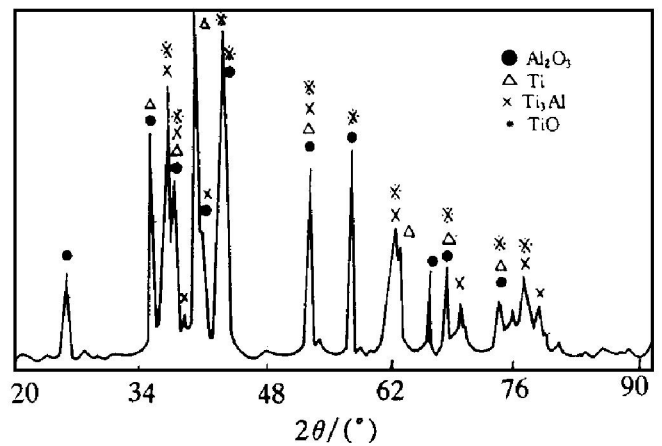


图9 含 70% Ti 的均匀复合材料的 X 射线物相分析

参考文献

- 1 郑子樵, 梁叔全, 谭澄宇. 宇航材料与工艺, 1992, 23(6): 17.
- 2 Holt J B, Munir Z A. J Mater Sci, 1986, 21: 251.
- 3 Philpot K A, Munir Z A, Holt J B. J Mater Sci, 1987, 22: 159.
- 4 Blazynski T Z. Explosive Welding, Forming and Compaction. Essex, England: Applied Science Publisher Ltd, 1983: 9.
- 5 胡文斌, 刘业翔, 王化章. 中南矿冶学院学报, 1993, 24: 657.

FUNCTIONAL GRADIENT MATERIALS Ti/Al₂O₃ PREPARED BY EXPLOSIVE COMPACTION PLUS SHS METHOD

Zheng Ziqiao, Li Yimin, Liang Shuquan

*Department of Materials Science and Engineering,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT Ti/Al₂O₃ functional gradient materials (FGM) were prepared using explosive compaction plus SHS method. The microstructure, composition and properties of the prepared FGM were investigated. The results showed that the gradient distribution concerned with the microstructure, composition and properties of this FGM was in good agreement with the designed model, and the density of the FGM was improved, the reaction model of each gradient layer in SHS process was also discussed.

Key words FGM explosive compaction SHS Ti/Al₂O₃

(编辑 朱忠国)