

自蔓延高温合成 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{Cr}$ 复合材料*

朱心昆** 苏云生 高 涛

(昆明工学院, 昆明 650093)

赵昆渝

(云南工学院, 昆明 650051)

摘要 自蔓延高温合成 (Self-propagating High Temperature Synthesis) 是制备材料的一种新工艺。通过热力学和显微结构分析研究了 $\text{Al}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系统, 结果表明: 在 $\text{Al} : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 = 1 : 2.8 : 1.43$ (wt) 时, 可以自蔓延高温合成 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{Cr}$ 复合材料, ZrO_2 不与 Al 发生反应, 产物孔隙度达 35%~45%。

主题词 复合材料 压力 合成

1 前言

自蔓延高温合成 (SHS) 是 1967 年由前苏联的科学家米尔亚诺夫 (Merzhanov) 等人提出的^[1], 它是利用化学反应自身放出的热量来维持材料的合成反应, 当反应引发后, 便不需要外来热源, 而能自动持续下去。自蔓延高温合成 (SHS) 工艺的发展, 为材料的制备工艺简化提供了一条新路, 特别是在金属-难熔氧化物制备方面更具突出优点。

SHS 工艺具有工艺简单, 过程时间短, 合成物污染少, 纯度高以及节约能源等特点, 前苏联已用此方法合成了 500 多种材料^[2], 为此引起了美国、日本等工业发达国家的高度重视, 国内近几年也开展了这方面的工作^[3]。由于氧化铝 (Al_2O_3) 具有熔点高、硬度高和脆性大的特点, 为了克服它的脆性, 发现在 Al_2O_3 中加入 ZrO_2 可以改善其脆性, 利用 SHS 方法不但可在 Al_2O_3 中加入 ZrO_2 , 并且

还可以和 Cr 混合, 具有制备工艺简单等特点。本研究的目的就是用 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{Al}$ 为原料, 利用 SHS 方法合成具有耐高温、耐腐蚀的 $\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 系统。由于合成后孔隙率达到 35%~45%, 可用作高温、腐蚀环境中的过滤材料, 进一步加工使之致密化也可用作工程材料。本文仅探讨了合成前压力的大小对合成后产物的致密度的影响。

2 实验方法

本实验采用化学纯的铝粉、三氧化二铬粉 (Cr_2O_3) 和氧化锆粉 (ZrO_2), 它们的粒度范围分别为 100~200 目, -80 目, -80 目。原料粉末按 $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 : \text{Al} = 2.8 : 1.43 : 1$ (wt) 配料, 经过混合, 冷压成圆柱形, 以电焊机为电源在石墨电极下点火进行自蔓延燃烧合成。

本实验采用国产的 Y-3 型 X 射线衍射仪进行结构分析, 扫描电镜为岛津公司产的

* 云南省应用基础研究基金资助项目

** 朱心昆, 讲师, 从事粉末冶金及自蔓延高温合成方面的工作

收稿日期: 1993. 11. 12

EPMA-8705 型扫描电镜, 金相照片在大型金相显微镜(AXIOPHOT 型)下拍照得到。

3 实验结果及分析讨论

由图 1 所示可发现, 当原料混合后经过

SHS 工艺后得到 3 种物质, 即 Cr、 Al_2O_3 和 ZrO_2 , 表明 ZrO_2 并没有发生化学反应, 只有 Al 和 Cr_2O_3 发生反应, 即得下式:

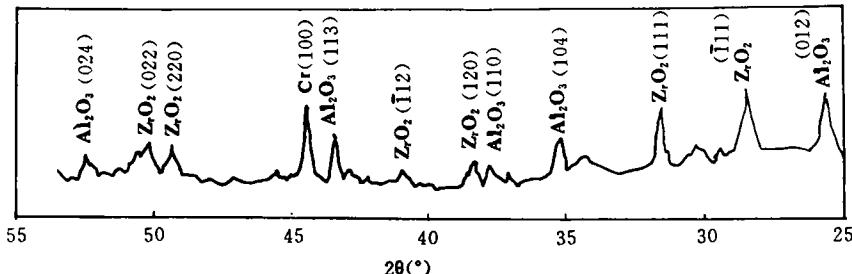
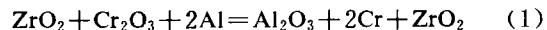


图 1 $\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 成品样的 X 射线衍射谱线

Fig. 1 X-ray diffraction spectral lines of $\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ sample

当发生 SHS 时, 由于作用时间短可认为是一个绝热过程, 根据手册^[4]可得到下式:

$$-\Delta H^{\circ}_{298} = \int_{298}^{T_{ad}} C_p dT$$

$-\Delta H^{\circ}_{298}$ 为(1)式在 298K 时的反应热, T_{ad} 为绝热温度, C_p 为与温度有关的产物热容。查手册得 $-\Delta H^{\circ}_{298}$ 为 543790J, 设 $T_{ad} = 2100\text{K}$, 方程(1)右边为:

$$\begin{aligned} & \int_{298}^{2100} [(C_p)_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2(C_p)_{\text{Cr}} + (C_p)_{\text{ZrO}_2}] dT \\ & \approx 507923 \text{ J} < \Delta H^{\circ}_{298} \end{aligned}$$

所以 T_{ad} 必然大于 2100K。再设 $T_{ad} = 2200\text{K}$, 方程(1)右方边为:

$$\begin{aligned} & \int_{298}^{2200} [(C_p)_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2(C_p)_{\text{Cr}} + (C_p)_{\text{ZrO}_2}] dT \\ & \approx 587478 \text{ J} > \Delta H^{\circ}_{298} \end{aligned}$$

则 T_{ad} 必然在 2100~2200K 之间。用内插法可得 T_{ad} :

$$T_{ad} = \frac{543790 - 509723}{587478 - 509723} (2200 - 2100) + 2100 \approx 2144\text{K}$$

则合成时达到的最高温度为 2144K, 它低于 Cr 的熔点(2176K)、 Al_2O_3 的熔点(2303K)和 ZrO_2 的熔点(2950K), 它们为固-固反应, 但产物的混合较为均匀(如图 2 所示)。

压坯压力对合成产物孔隙度和合成速度的影响, 由表 1 和图 3 的分析可以得到如下结果:(1) 随着压力的增加, 燃烧速度加快, 而且在压力较小和较大时, 压力改变对速度影响较大。当压力较小时(如图 3 中曲线 a 段), 由于粉末间接触面积迅速增大, 使反应速度提高较快, 而当压力增加到一定值后(如图 3 中曲线 b 段), 压力改变对粉末间接触面积改变影响较小, 所以合成速度变化不大, 但当压力更进一步增加时(图 3 中曲线 c 段), 试样进一步被压实, 合成引发后放出的热量不易散失, 使合成温度略有提高, 加速了反应合成速度。(2) 当压力较小时(图 3 中曲线 a 段), 冷压坯内部孔隙多, 所以压力增加明显减少了压坯中的孔隙, 导致产物孔隙度降低。当压力过大时(图 3 中曲线 c 段), 由于压坯过于密实, 燃烧放出的热量不易散发出去, 使合成温度略有提高, 出现了一些液相, 当液相凝固时, 造成较多的孔隙。当压力适中时(图 3 中曲线 b 段), 压力改变对压坯孔隙影响不大, 导致对合成产物孔隙影响不大。从图 2e 中可见, 有三种类型的孔隙存在, 即 A、B、C 三部分, A 部分是由于压坯不致密而固有的, B 部分为出现液相后冷却时产生的, 它主要

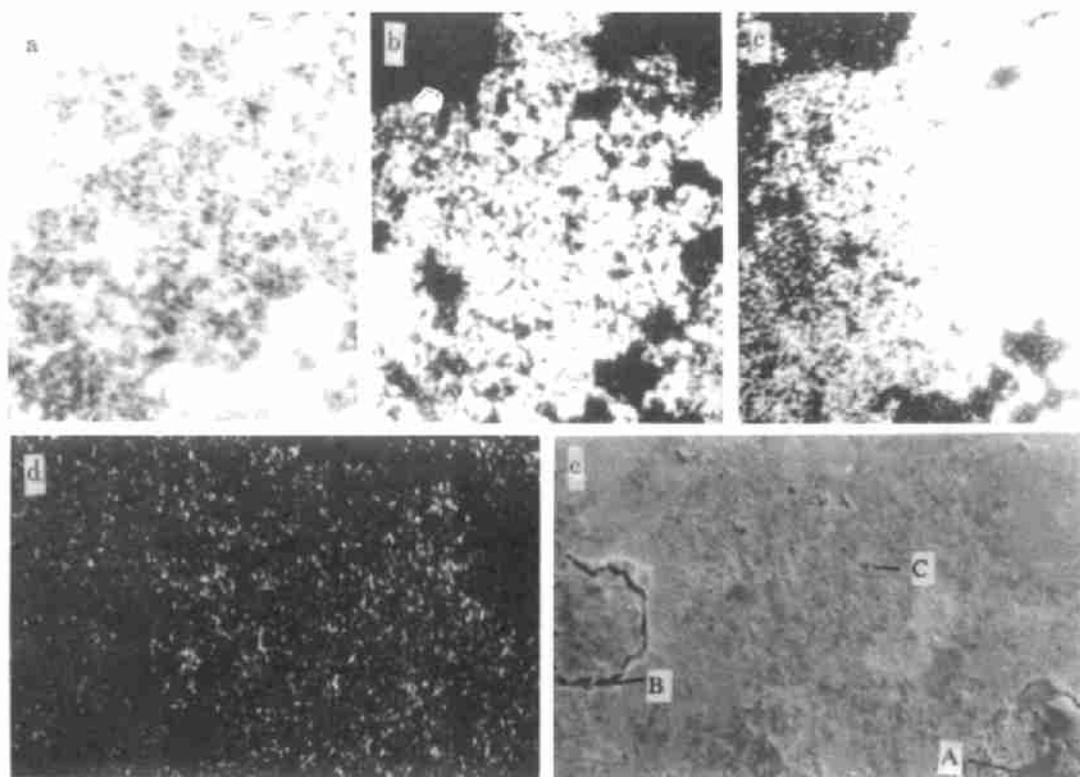
图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{Cr}$ SEM 照片 $\times 200$ a. 铬 K_α 象 b. 钨 K_α 象 c. 铝 K_α 象 d. 氧 K_α 象 e. 二次电子象Fig. 2 Scanning microscopic photograph of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{Cr}$ composite

表 1 不同压力下,合成速度和产物孔隙度的试验数据

Table 1 Data obtained by testing synthesis speed and product density under different pressure

压力, MPa	70	105	140	175	210	245	280	315
试样长度, mm	28	15	20	18	18	22	20	21
燃烧时间, s	30	15	19	15	17	20	18	5
燃烧速度, mm/s	0.667	1.00	1.053	1.067	1.080	1.100	1.250	4.200
平均孔隙度, %	42.49	38.77	38.48	38.36	35.88	35.89	37.63	41.05

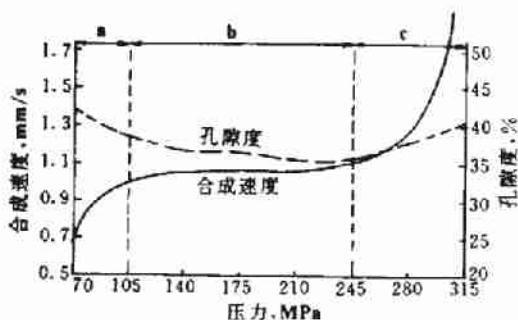


图 3 压力与合成速度和产物孔隙率之间的关系

Fig. 3 Relational curve between pressure and the synthesis speed and product porosity

在 Cr 与氧化物边界处出现, C 部分较少。可见, 前两种占主要部分, 对孔隙度的影响较大。

从图 4 可见, 图中深黑色的部分为孔隙, 白亮部分为 Cr, 而黑白相混的区域为 $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$ 的混合物。图 4a 中孔隙较大, 相对比例也较大。图 4b 中孔隙较小, 相对比例也较少, 图 4c 中的孔隙大小和数量都增加, 这就证实了图 3 中实线的规律。

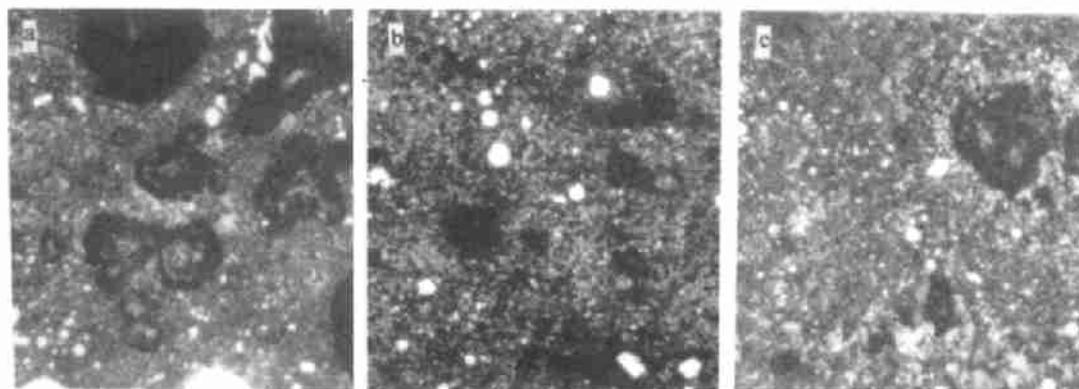


图 4 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{Cr}$ 的光学显微照片 $\times 100$
 a. 压力为 105MPa b. 压力为 245MPa c. 压力为 315MPa
 Fig. 4 Optical microphotograph of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{Cr}$ composite

4 结论

(1) $\text{Al} : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2$ 重量比为 1 : 2.8 : 1.43 时, 能发生自蔓延高温合成反应, 产物为 $\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, (2) ZrO_2 加入后不发生化学反应。
 (3) 产物中孔隙度较大, 达到 35%~45%。

5 参考文献

- 1 Yukhvid V I. Modifications Of SHS Processes. Pure and Appl chem, 1992, 64(7): 977~988
- 2 张树格. 燃烧合成与粉末冶金. 粉末冶金技术, 1992, 10(4): 301~310
- 3 殷 声, 魏和怡. 自蔓延高温合成法(SHS)的发展. 粉末冶金技术, 1992, 10(3): 223~227
- 4 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1979. 26~282

SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS OF $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{Cr}$ COMPOSITE

Zhu Xinkun, Zhao Kunyu, Su Yuneng and Gao Tao

(Kunming Institute of Technology, Kunming 650093)

Abstract The self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is a kind of advanced process for manufacturing materials. The system of $\text{Al}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ has been studied by thermal-kinetics and microstructure analyses. The results have shown that in case of $\text{Al} : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 = 1 : 2.8 : 1.43$ (wt), $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{Cr}$ composite be obtained by be SHS without the reaction between ZrO_2 and Al . The products have a porosity of 35~45%.

Key words composite material pressure synthesis