

文章编号: 1000-324X(2000)04-0665-08

$(\text{Ti-2B-60wt\%Cu})/(\text{3Ti-2BN-}x\cdot\text{Cu})$ 层状材料燃烧合成研究

曹文斌¹, 沈卫平¹, 葛昌纯¹,Grigoryan E H², Sytschev A E², Rogachev A S²

(1. 北京科技大学特种陶瓷研究室, 北京 100083; 2. 俄罗斯科学院结构宏观动力学与材料科学研究所, 切尔洛戈洛夫卡, 莫斯科 142432)

摘 要: 研究了当燃烧波蔓延通过 $(\text{Ti-2B-60wt\%Cu})/(\text{3Ti-2BN-}x\cdot\text{Cu})$ ($x=0$ 、10、20、40wt%) 两层混合粉料时, 稀释剂 Cu 含量和生坯压制压力 p 的变化对燃烧波形态和传播速度的影响. 经实验测定, 当 $p=60\text{MPa}$ 时, 燃烧波在 (3Ti-2BN) 、 $(\text{3Ti-2BN-10wt\%Cu})$ 、 $(\text{3Ti-2BN-20wt\%Cu})$ 、 (Ti-2B-60wt\%Cu) 单层混合物中的传播速度分别为 4.96mm/s 、 4.43mm/s 、 2.17mm/s 、 18.52mm/s , 燃烧波不能蔓延通过 $(\text{3Ti-2BN-40wt\%Cu})$ 单层混合物. 对于 $(\text{Ti-2B-60wt\%Cu})/(\text{3Ti-2BN-}x\cdot\text{Cu})$ 层状混合物, 从一端点火以后, 燃烧波形态随 $(\text{3Ti-2BN-}x\cdot\text{Cu})$ 层金属含量的增加由弯向 $(\text{3Ti-2BN-}x\cdot\text{Cu})$ 层的弧形改变为切向该层的楔形. 此外, 还研究了生坯压制压力 $p=12$ 、24、84、108MPa 时, 不同生坯密度对燃烧波形态和传播速度的影响规律.

关键词: 自蔓延高温合成; 层状材料; 燃烧波

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

燃烧合成是一个具有广阔应用前景的科学与技术研究领域. 一方面, 它最大限度地利用物质间化学反应所释放出的化学能来制取无机化合物、材料和器件. 另一方面, 作为材料制备的一种手段, 它具有独特的优点: 其一, 只需点燃反应体系, 燃烧合成即可进行, 随即得到材料, 因此节省能源; 其二、燃烧合成过程短, 常常只需要几秒钟, 因此效率高^[1]. 最重要的是, 由于燃烧合成过程高温持续时间短, 不利于材料组分迁移, 因此有利于保持体系中各组分的原始分布尤其是人为设计的成份分布, 特别有利于保持梯度材料设计成份分布而吸引了众多学者投入研究^[2].

本文通过研究金属稀释剂含量及生坯密度两个因素对 $(\text{Ti-2B-60wt\%Cu})/(\text{3Ti-2BN-}x\cdot\text{Cu})$ 体系燃烧行为如燃烧波形态和燃烧波速度等的影响, 为采用燃烧合成技术制备功能梯度材料奠定基础.

收稿日期: 1999-08-26, 收到修改稿日期: 1999-10-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59672032, 59811120918)

作者简介: 曹文斌 (1970-), 男, 博士后.

2 实验方法

2.1 实验原料

实验用原料粉末为市售 Cu 粉、Ti 粉、B 粉、BN 粉，各种粉末的性能如表 1 所示。关于混合物配比，Ti-B、Ti-BN 均按化学计量配比混合，以此为总量，再与 Cu 混合，如表 2 所示。

表 1 原始粉末性能

Table 1 Properties of initial powders

Powders	Purity/%	Particle size/Mesh
Ti	>99	-300
Cu	>99	-300
B	>98	-400
BN	>99	-200

表 2 混合物配比

Table 2 Compositions of mixed powders

Mixtures	Ti	B	BN	Cu/wt%
Ti-2B-60wt%Cu				$Cu/(Ti-B-Cu)=60$
3Ti-2BN-0wt%Cu				$Cu/(Ti-BN-Cu)=0$
3Ti-2BN-10wt%Cu	$Ti+2B=TiB_2$			$Cu/(Ti-BN-Cu)=10$
3Ti-2BN-20wt%Cu	$3Ti+2BN=TiB_2+2TiN$			$Cu/(Ti-BN-Cu)=20$
3Ti-2BN-40wt%Cu				$Cu/(Ti-BN-Cu)=40$

2.2 实验方法

2.2.1 实验装置

实验工作在俄罗斯科学院结构宏观动力学与材料科学研究所 (Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russia Academy of Sciences) 自制反应器中进行。各种粉料采用陶瓷研钵手工混合，生坯采用手工叠层布料，单轴冷压成型。在反应器中充入 1MPa Ar 气用做保护气氛。采用钨丝通电对层状材料一端点火引燃。燃烧过程通过录像机记录供后期分析使用。录像机所记录影像通过 MPEG 压缩卡输入计算机编辑处理，燃烧波形态和燃烧波速度通过分析燃烧波影像计算获得。实验装置如图 1 所示。

2.2.2 燃烧波形态及燃烧波速度测量方法

选图 2 中所示的 A~E 五个位置作为起始点，沿燃烧波蔓延方向分别测定不同时刻燃烧波波前位置，从而确定燃烧波形态和燃烧波波速。采用同样的方法测定不同成份单层混合物燃烧波传播速度。

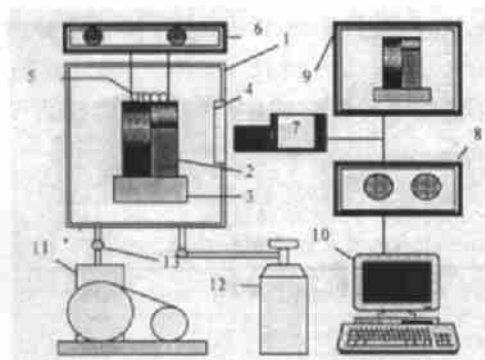


图 1 燃烧合成实验室装置

Fig. 1 Laboratory setup for combustion synthesis

1. Reaction chamber; 2. Sample; 3. Base; 4. Quartz window; 5. Tungsten coil; 6. Power supply; 7. Video camera; 8. Video cassette recorder; 9. Video monitor; 10. Computer with MPEG board; 11. Vacuum pump; 12. Inert or reactant gas; 13. Valve

波波速. 在生坯压制压力 $P=60\text{MPa}$ 条件下, 燃烧波不能蔓延通过 (3Ti-2BN-40wt%Cu) 单层混合粉末.

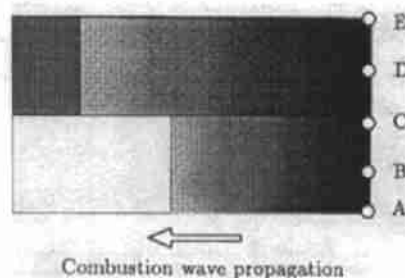


图 2 燃烧波形态和波速测量方法示意图

Fig. 2 Method for measuring combustion wave shape and combustion wave velocity

3 实验结果和讨论

3.1 单层混合物燃烧波波速

实验测得的燃烧波在单层混合物中的传播速度如表 3 所示. 从表 3 中可见, 对于 3Ti-2BN-x·Cu 体系, 随着 Cu 含量 x 的增加, 燃烧波波速随之降低. 此外, (Ti-2B-60wt%Cu) 层燃烧波波速远远大于 (3Ti-2BN-x·wt%Cu) 层中燃烧波波速.

表 3 燃烧波在单层混合物中的传播速度

Table 3 Combustion wave velocity in single-layered mixtures

Single-layered mixtures	Compacting pressure /MPa	Combustion wave velocity /mm·s ⁻¹	Memo
3Ti-2BN-0wt%Cu	60	4.96	
3Ti-2BN-10wt%Cu	60	4.43	
3Ti-2BN-20wt%Cu	60	2.17	
3Ti-2BN-40wt%Cu	60	—	Can't sustain and extinguished
Ti-2B-60wt%Cu	60	18.52	

3.2 金属稀释剂 Cu 的含量对 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-x·Cu) 体系燃烧波的影响

为研究金属稀释剂 Cu 的含量对该体系燃烧波传播行为的影响, 分别进行了 $x=0$ 、10、20、40wt% 时 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-x·Cu) 体系的燃烧合成实验, 如表 4 所示.

图 3 是 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-x·Cu) 体系 (3Ti-2BN-x·Cu) 层金属稀释剂 Cu 含量变化时燃烧波前位置-燃烧时间关系图. 从图中可见, 燃烧波在 (Ti-2B-60wt%Cu) 层中传播速度始终大于在 (3Ti-2BN-x·Cu) 层中的传播速度. 图 3(a) 为 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN) 体系燃烧波传播情况, 经测定, (Ti-2B-60wt%Cu) 侧燃烧波传播速度为 22mm/s, (3Ti-2BN) 侧燃烧波传播速度为 9mm/s, 燃烧波波速比其单独燃烧时提高一倍, 这是受 (Ti-2B-60wt%Cu)

层燃烧所释放热量预热的影响. 图 3(b) 为 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-10wt%Cu) 体系燃烧波传播情况, (3Ti-2BN-10wt%Cu) 侧燃烧波波速为 4.43mm/s, 与 3(a) 相比, 下降了将近 50%. 图 3(c) 中, 由于 (3Ti-2BN-20wt%Cu) 侧金属稀释剂含量增大, 燃烧波在该侧中的传播速度持续减小, 实测表明, 燃烧波在该层中仅为: 2.17mm/s.

表 4 Cu 含量的变化对燃烧波蔓延的影响
Table 4 Influence of Cu content on combustion wave propagating

Number	Composition	Compacting pressure/MPa
23	(Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-0wt%Cu)	60
24	(Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-10wt%Cu)	60
25	(Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-20wt%Cu)	60
26	(Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-40wt%Cu)	60

在生坯压制压力为 $p=60\text{MPa}$ 条件下, 尽管燃烧波不能蔓延通过 (3Ti-2BN-40wt%Cu) 单层, 但是, 受相邻 (Ti-2B-60wt%Cu) 层燃烧时所释放热量加热的影响, 燃烧波能够顺利蔓延通过 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-40wt%Cu) 层状材料 (3Ti-2BN-40wt%Cu) 侧. 图 3(d) 是 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-40wt%Cu) 体系燃烧波波前位置 - 燃烧时间关系图. 从该图中可以看出, 燃烧波能够在 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-40wt%Cu) 层中稳定燃烧, 但是由于 (3Ti-2BN-40wt%Cu) 中金属稀释剂 Cu 含量高, 燃烧波波速很低, 在两层材料中燃烧波波前距离之差较大, 形成较长的台阶状.

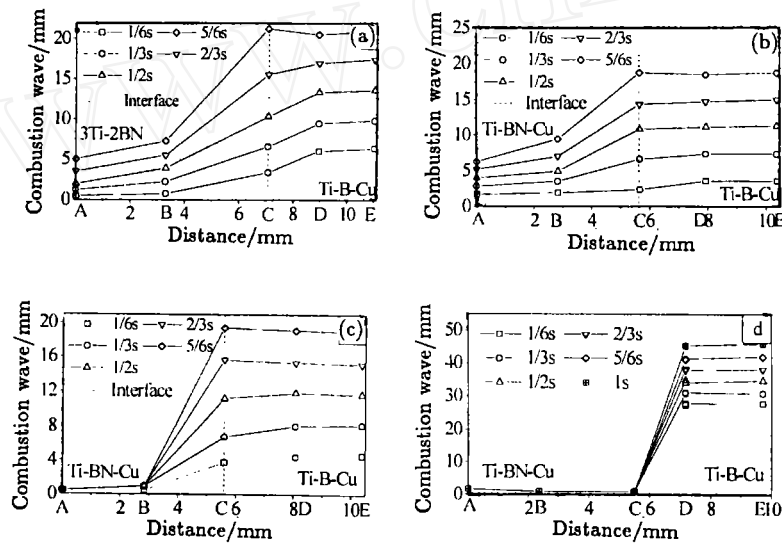


图 3 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-xCu) 体系燃烧波波前位置 - 时间图

Fig. 3 Combustion wave front location vs combustion time in (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-xCu) system
Point A, B, C, D and E, measuring points; (a) (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-0wt%Cu) ; (b)
(Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-10wt%Cu) (c) (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-20wt%Cu) ; (d)
(Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-40wt%Cu)

图 4 是 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-xCu) 体系 (3Ti-2BN-xCu) 层金属稀释剂 Cu 含量改变时摄像机记录到的某一时刻燃烧波波前蔓延影像图. 图 4(a) 是摄像机记录到的 (Ti-2B-

60wt%Cu)/(3Ti-2BN) 体系某一时刻燃烧波波前蔓延状态. 从图中可以看出, 燃烧波波前呈弧形, 波前叠加有台阶状次级小波. 这是由于燃烧波在 (Ti-2B-60wt%Cu) 层传播速度较快, 当 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN) 体系层状材料从一端点燃后, (Ti-2B-60wt%Cu) 层中顺层传播的燃烧波波前总是在顺 (3Ti-2BN) 层中传播的燃烧波波前之前, 因此, (Ti-2B-60wt%Cu) 层燃烧所释放的热会对相邻的 (3Ti-2BN) 层的燃烧起到预热和点燃两个作用. 这样, 当燃烧波以较快速度通过 (Ti-2B-60wt%Cu) 层时, 燃烧所释放的热预热了 (3Ti-2BN) 层, 从而加速燃烧波在该层的传播速度; 此外, (Ti-2B-60wt%Cu) 层燃烧释放的高热还将点燃 (3Ti-2BN) 层在该层顺层传播的燃烧波之前的区域, 形成垂直该层面传播的次级燃烧波. 即在 (3Ti-2BN) 层具有平行和垂直传播的燃烧波, 两者相互叠加, 其效果表现为燃烧波呈弧形向前推进.

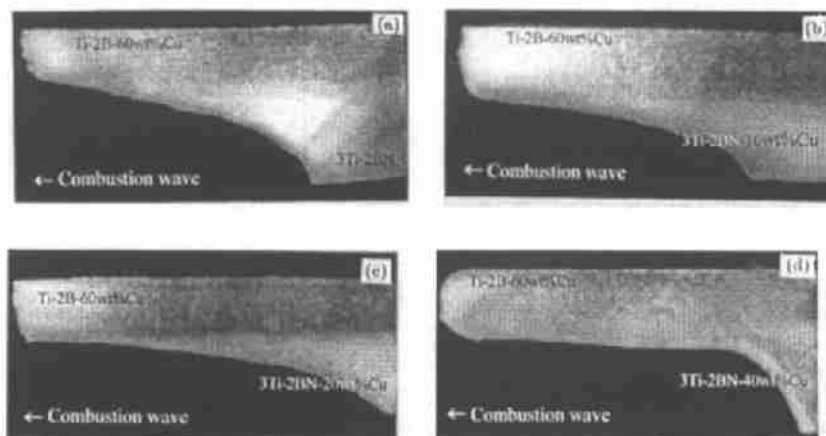


图 4 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-xCu) 体系燃烧波影像图

Fig. 4 Images of combustion wave propagation in (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-xCu) system

- (a) (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-0wt%Cu), (b) (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-10wt%Cu) (c) (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-20wt%Cu), (d) (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-40wt%Cu)

图 4(b) 是采用摄像机记录到的某一时刻燃烧波波前蔓延状态. 与 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN) 体系相比, 燃烧波波前位置 - 燃烧时间关系曲线并没有明显改变. 从图 6 中可以看出, 弧形燃烧波台阶状前沿依然存在, 燃烧波波前在两层材料中的前后距离增大. 这是由于 (3Ti-2BN-10wt%Cu) 层加入了 10wt%Cu, Ti-BN 反应所释放的热量必定有一部分用于加热稀释剂 Cu, 燃烧波波速必然有所降低, 燃烧波波前之间的距离也随之增大, 必然导致弧形燃烧波前沿曲率减小. 从图 4(c) 中可以看出, 由于燃烧波波速差异增大, (3Ti-2BN-20wt%Cu) 层中弧形燃烧波曲率进一步减小, 转向楔形.

图 4(d) 是 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-40wt%Cu) 体系燃烧影像图. 与单一 (3Ti-2BN-20wt%Cu) 层不同, 在这种条件下, 燃烧波能够蔓延通过 (3Ti-2BN-40wt%Cu) 层, 这是受到相邻 (Ti-2B-60wt%Cu) 层燃烧预热的原因. 但是, 由于 (3Ti-2BN-40wt%Cu) 层燃烧波波速远小于 (Ti-2B-60wt%Cu) 层燃烧波波速, 因此, 燃烧波在层状混合物中呈台阶状蔓延.

3.3 生坯密度对燃烧波的影响

为研究不同生坯密度对层状材料燃烧波蔓延的影响, 以 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-20wt%Cu) 体系为例, 按表 5 所示方案进行实验. 压制生坯的压力分别为 12、24、84、108MPa.

图 5 是 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-20wt%Cu) 体系在压制生坯的压力分别为 12、24、84、108MPa 时燃烧波波前位置 - 燃烧时间关系图. 图中 A、B、C、D、E 为图 2 所示的测量位置.

表 5 实验方案
Table 5 Experimental schedules

Number	Composition	Compacting pressure/MPa	Memo
28		12	—
29	(Ti-2B-60wt%Cu)	24	—
30	(3Ti-2BN-20wt%Cu)	84	Difficulty to ignite
31		108	Difficulty to ignite

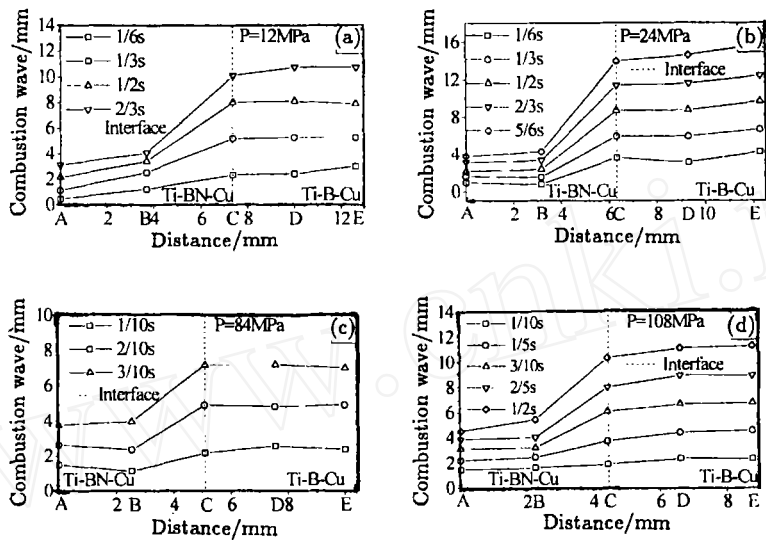


图 5 不同生坯压制压力条件下燃烧波波前位置 - 燃烧时间关系图

Fig. 5 Combustion wave front location vs combustion time under different compacting pressure
(a) $P=12\text{MPa}$; (b) $P=24\text{MPa}$; (c) $P=84\text{MPa}$; (d) $P=108\text{MPa}$

图 5 是生坯压制压力为 12、24、84、108MPa 时, (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-20wt%Cu) 体系燃烧波波前位置 - 燃烧时间关系图. 图中 A、B、C、D、E 分别是沿传播方向, 燃烧波波前位置测量起始点. 经过测定, 图 5(a) 中 (Ti-2B-60wt%Cu) 层燃烧波平均传播速度为 20mm/s, (Ti-2B-20wt%Cu) 层燃烧波平均传播速度为 7mm/s.

图 5(b) 中 Ti-2B-60wt%Cu 侧平均燃烧波速度为 18mm/s, 与 Ti-2B-60wt%Cu 层在 60MPa 压制压力时燃烧波速 18.93mm/s 相当. Ti-2B-20wt%Cu 侧燃烧波平均波速为 4mm/s, 比测得的压力为 60MPa 时传播速度为 2.17mm/s 高出一倍.

图 5(c) 为 $P=84\text{MPa}$ 时燃烧波波前位置 - 燃烧时间关系图, 此时, 3Ti-2BN-20wt%Cu 层燃烧波速度与 $P=24\text{MPa}$ 压力成型的试样相比提高到平均为 10mm/s, Ti-2B-60wt%Cu 层燃烧波波速也略有提高为 22.5mm/s.

从图 5(d) 可见, 体系燃烧行为发生明显改变. 3Ti-2BN-20wt%Cu 层燃烧波速度与 $P=84\text{MPa}$ 的试样相比降低到平均为 7mm/s, Ti-2B-60wt%Cu 层燃烧波波速则基本不变.

从上述分析可见, 随生坯密度提高, 燃烧波波速也随之提高, 到生坯压制压力达到 84MPa 时, 燃烧波波速达到最大, 随后, 燃烧波波速随着压制生坯的压力的提高, 波速反而降低。

图 6 是生坯压制压力为 12、24、84、108MPa 时, (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-20wt%Cu) 体系某一时刻燃烧波蔓延影像图。图中 A、B、C、D、E 分别是沿传播方向, 燃烧波波前位置测量起始点。从图中可见, 随着生坯密度的变化, 燃烧波形态并未发生明显变化。

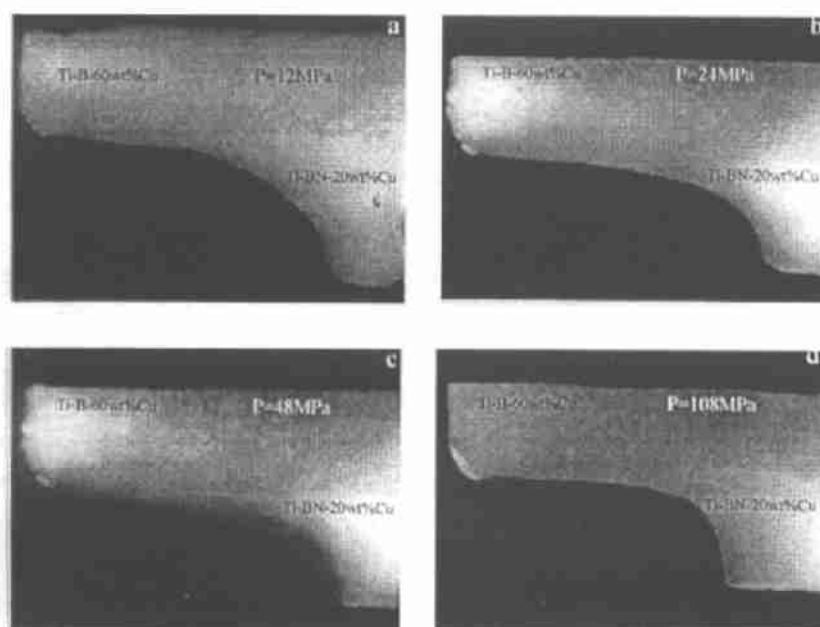


图 6 不同生坯压制压力条件下燃烧波在 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-xCu) 体系蔓延时的影像图

Fig. 6 Images of combustion wave propagation under different green compact densities

(a) $P=12\text{MPa}$; (b) $P=24\text{MPa}$; (c) $P=84\text{MPa}$; (d) $P=108\text{MPa}$

4 结论

1. 经测定, 生坯压制压力为 $P=60\text{MPa}$ 时, 燃烧波在 3Ti-2BN、3Ti-2BN-10wt%Cu、3Ti-2BN-20wt%Cu、Ti-2B-60wt%Cu 混合粉料中的燃烧波波速分别为: 4.96、4.43、2.17、18.52mm/s。
2. 在 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-x·Cu) 体系中, (Ti-2B-60wt%Cu) 层燃烧波波速大于 (3Ti-2BN-x·Cu) 层燃烧波波速。
3. 随 (3Ti-2BN-x·Cu) 层中 Cu 含量增加, 燃烧波形态由 $x=0$ 时的弧形变为 $x=20\text{wt}\%$ Cu 时的楔形; 当 $x=40\text{wt}\%$ Cu 时, 燃烧波表现为呈独立台阶状向前推进。
4. 对于 (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN-20wt%Cu) 体系, 当生坯压制压力从 $P=24\text{MPa}$ 增大到 $P=84\text{MPa}$, 燃烧波波速增加, 随后, 随着压力增大, 燃烧波波速下降。

参考文献:

- [1] Merzhanov A G. Int. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1997, 6 (2): 119-163.

- [2] Sata N, Sanada N, Hirano T, *et al.* Proc. of the First Int. Symp. on Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature materials. New York: VCH Publishers, Inc., 1990. 195–203.

Combustion Wave Propagation during SHS of Bi-Layered System (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN- x ·Cu)

CAO Wen-Bin¹, SHEN Wei-Ping¹, GE Chang-Chun¹, Grigoryan E H²,
Sytschev A E², Rogachev A S²

(1. Laboratory of Special Ceramics & Powder Metallurgy (LSCPM), University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Institute of Structural Macrokinetics and Material Science (ISMAN), Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow 142432, Russia)

Abstract: The effects of Cu content and density of powder compacts on the features and velocity of the combustion wave during its propagation through the bi-layered powder compacts of (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN- x Cu) ($x=0, 10, 20, 40\text{wt}\%$) were investigated. The combustion wave velocity for specimen (3Ti-2BN), (3Ti-2BN-10wt%Cu), (3Ti-2BN-20wt%Cu) and (Ti-2B-60wt%Cu) compacted with pressure $p=60\text{MPa}$ is 4.96, 4.43, 2.17 and 18.52mm/s respectively. While, combustion wave cannot propagate through the specimen of (3Ti-2BN-40wt%Cu). In (Ti-2B-60wt%Cu)/(3Ti-2BN- x ·Cu) bi-layered system, the features of the combustion wave change from bending toward the (3Ti-2BN- x ·Cu) layer to cutting as wedge-shape to this layer as the x increased. Besides, the effects of green densities of specimens compacted with $p=12, 24, 84, 108\text{MPa}$ on the feature and combustion wave velocity were investigated.

Key words combustion synthesis; bi-layered materials; combustion wave