

钛铝反应动力学及其控制

曲海涛^{1,2}, 任学平¹, 侯红亮², 赵冰²

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

摘要: 通过差示扫描量热法(DSC)对钛铝反应进行动力学分析, 研究钛铝反应过程和机理。结果表明: 钛铝反应应包括两个过程: 前期是钛(固)与铝(液)直接反应生成 TiAl_3 , 反应激活能为 (100 ± 10) kJ/mol, 后期是 TiAl_3 中的 Al 通过 TiAl 、 TiAl_2 和 Ti_3Al 层向 Ti 中扩散, 扩散激活能为 (200 ± 10) kJ/mol; 若钛铝摩尔比为 1:1, 最终反应产物为 TiAl , 其反应速率控制步骤为 Ti- TiAl_3 扩散偶中 Al 通过 TiAl 、 TiAl_2 和 Ti_3Al 层的扩散。

关键词: 钛铝反应; 动力学; 反应激活能; Kissinger 法; Friedman 法

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Kinetic analysis and control action of titanium and aluminium

QU Hai-tao^{1,2}, REN Xue-ping¹, HOU Hong-liang², ZHAO Bing²

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 10083, China;

2. Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: Kinetic analysis of Ti-Al reaction was conducted through differential scanning calorimetry (DSC), and mechanism of the preparation of titanium aluminides was elucidated. The results show that the reaction of titanium and aluminium involves two processes. First, TiAl_3 is the priority generation phase of Ti-Al reaction, and the reaction activation energy is (100 ± 10) kJ/mol. Second, Al element of TiAl_3 diffused to Ti through the formed TiAl , TiAl_2 and Ti_3Al ; and the reaction activation energy is (200 ± 10) kJ/mol. However, after fully diffusing of Al, the final stable reaction product depends on Ti/Al atomic ratio. When the Ti/Al atomic ratio is 1:1, TiAl can be obtained.

Key words: Ti-Al reaction; kinetic analysis; reaction activation energy; Kissinger method; Friedman method

Ti-Al 系金属间化合物具有高比强度和高熔点, 以及优异的高温性能和抗氧化性能, 成为未来最具发展前景的新型轻质耐高温材料^[1-6]。因此, 吸引国内外学者的广泛关注。但是, 对于钛、铝反应生成钛铝金属间化合物的过程与机理却不确定。

目前, 针对钛铝通过固相反应生成 TiAl , ALMAN 等^[7]认为包括两个反应过程:

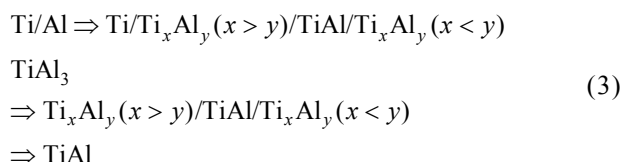


但 RAMOS 等的研究成果^[8-11]却表明:



而 LUO 和 ACOFF^[12]利用钛箔、铝箔经冷轧和热

处理循环制备 $\gamma\text{-TiAl}$, 认为其反应过程如下:



国内对钛铝反应的研究不多, 其中李志强等^[13]分析 TiAl_3 是钛铝反应唯一初生相的热力学原因, 同时指出 TiAl_2 和 Ti_2Al_5 的生成须以先期生成 TiAl 为条件。

因此, 针对钛铝反应研究存在的问题, 为研究反应生成钛铝金属间化合物的过程与机理, 本文通过差示扫描量热法(DSC)实验, 采用 Friedman 法对钛铝反应进行动力学分析^[14]。

1 实验

首先通过混粉机按照 1:1 的摩尔比将 Ti6Al4V 粉(纯度 $\geq 99.8\%$, 粒径 $\leq 75\ \mu\text{m}$)与铝粉(纯度 $\geq 99\%$, 粒径 $\leq 150\ \mu\text{m}$)进行均匀混合, 并在 400 MPa 的压力下冷压成坯, 然后在 NETZSCH-STA409C 热流型 DSC 仪上进行反应实验, 升温速率分别为 10、15、20 K/min, 气氛为流动氩气, 参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

物相结构采用 X 射线衍射仪进行分析, 扫描范围为 $10^\circ\sim 100^\circ$ 步宽为 0.02° , 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$, Cu 靶 K_α , 管电压为 20 mA, 并采用 Jade5.0 软件对 XRD 图谱进行分析。

2 分析与讨论

钛铝反应的典型 DSC 曲线如图 1 所示。分析表明, DSC 曲线在 670°C 左右均存在一个吸热峰, 可能是由于铝融化吸热引起。利用 Origin8 计算吸热峰的面积, 得到铝融化吸热 $9.8\ \text{kJ/mol}$, 接近真实值, 误差在 10% 以内, 从而证明本实验的 DSC 数据是可靠的。同时发现, DSC 曲线在 755°C 左右存在一个放热峰, 分析认为是由于钛铝发生放热反应而引起。且曲线上的放热峰紧邻吸热峰, 说明铝粉融化, 包围住钛粉, 铝与钛接触面积增大, 促使钛铝迅速发生放热反应, 与杨兵^[15]的研究结果吻合。

DSC 试验后样品的 XRD 谱如图 2 所示, 分析表明, 反应产物为 Ti_3Al 、 TiAl 、 TiAl_2 、 TiAl_3 , 还有剩余的 Ti。

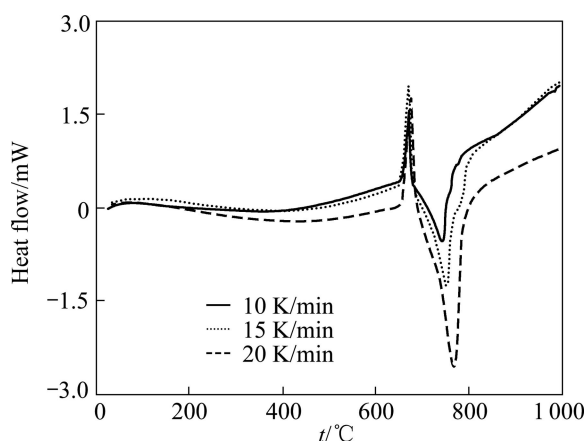


图 1 不同升温速率时钛铝反应的典型 DSC 试验曲线
Fig.1 Typical DSC curves of Ti-Al reaction at different heating rates

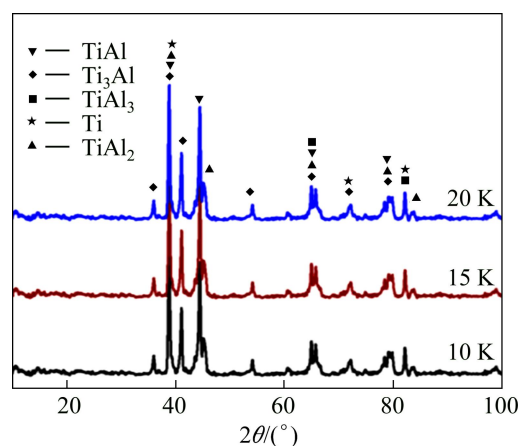


图 2 DSC 试验反应产物 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of reaction products

利用 Kissinger 微分法^[16]对 DSC 曲线进行分析。假设 DSC 曲线的峰顶处为反应的最大速率发生处, 与之相对应的温度为 T_p , 将反应动力学的基本方程(如式(4)所示):

$$\frac{d\alpha}{dT} = (A/\beta)(1-\alpha)^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

式中: α 为转变率; T 为温度; A 为指前因子; β 为升温速率; n 为反应级数; E_a 为反应激活能; R 为理想气体常数。

在 T_p 处对温度取二阶导数并令 $(d^2\alpha)/(dT^2)=0$, 可得式(5)。

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = (A/\beta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

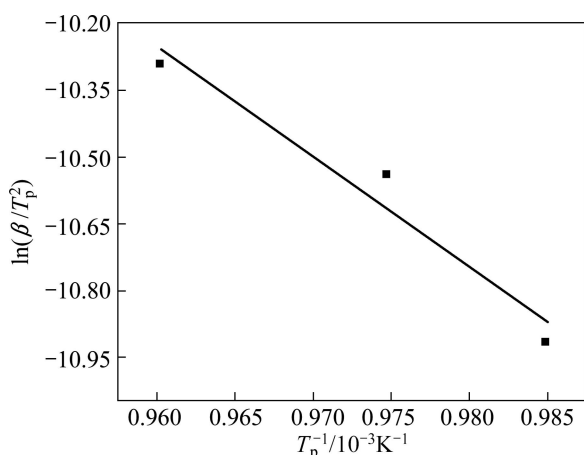
式中: T_p 为峰顶处对应温度。

对式(5)两边取对数, 并对 $1/T_p$ 微分可得:

$$\frac{d\left(\ln \frac{\beta}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (6)$$

确定出与各 β 值相对应的峰顶温度 T_p , 并计算得 $1/T_p$ 、 $\ln(\beta/T_p^2)$ 各数值, 然后绘制出 $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 关系图, 如图 3 所示, 根据直线斜率, 可计算求得反应活化能 $E_a=211\ \text{kJ/mol}$, 接近于 Ti-TiAl₃ 扩散偶通过 TiAl、TiAl₂ 和 Ti₃Al 的互扩散激活能 $206\ \text{kJ/mol}$ ^[17]。

由图 1 可以看出, 钛铝反应的放热峰呈光滑的钟型, 但该反应不一定是简单的单步反应, 因为固态反应多为复杂的多步反应过程, 其反应峰仍可能具有光滑的钟型峰。因此, 为研究钛铝反应过程与机理, 采用可识别多步复杂固态反应的 Friedman 法, 进一步研

图3 $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 关系图Fig.3 Curve of $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$

究钛铝反应动力学。

Friedman 法是假设: 1)放热曲线总面积正比于固化反应总放热量; 2)固化反应速率与热流速率成正比。即:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d(\Delta H)}{dt} \cdot \frac{1}{F} \quad (7)$$

根据图 1 可得 $d(\Delta H)/dt$, 即 DSC 曲线的纵坐标, 对式(7)积分可得式(8):

$$\alpha = \frac{1}{F} \int_{T_0}^T \frac{d(\Delta H)}{dt} \cdot \frac{1}{\beta} dT = \frac{S}{F} \quad (8)$$

式中: F 为 DSC 曲线上整个反应峰面积; S 为与 α 相对应的点之前的那部分峰的积分面积; T_0 和 T 分别为反应开始温度和与 α 相对应的温度。

根据式(7)求出不同升温速率 β 下的 $d\alpha/dt$, 再做出不同升温速率 β 下的 $\lg(d\alpha/dt) - 1/T$ 关系图, 即 Friedman 图, 如图 4 所示。在图 4 中, 对转变率 α 相

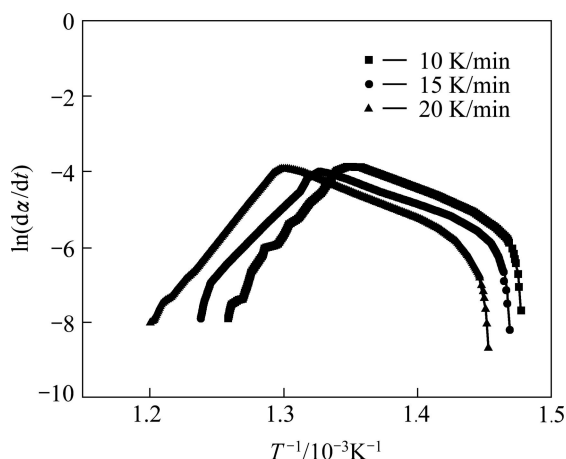
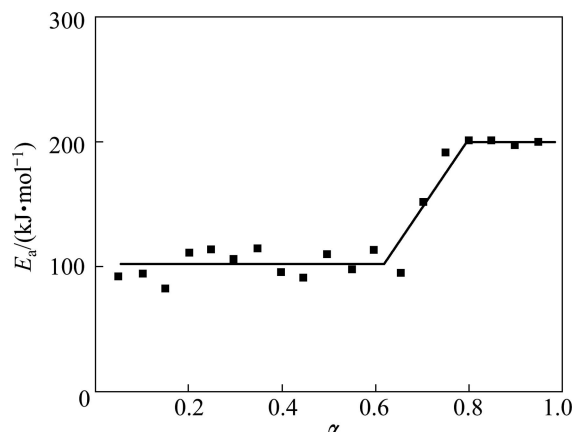


图4 不同升温速率下 Friedman 图

Fig.4 Curve of Friedman at different heating rates

同的点进行线性拟合, 由直线的斜率可得到该转变率 α 下的反应表观激活能 E_a 。根据 Friedman 法求得的反应表观激活能 E_a , 做出 $E - \alpha$ 关系图, 如图 5 所示。

图5 $E_a - \alpha$ 关系图Fig.5 Curve of $E_a - \alpha$

分析表明 Friedman 曲线由两个平台组成, 钛铝反应并不是简单的单步反应, 包括两个过程: 平台 1 的反应表观激活能为 (100 ± 10) kJ/mol; 平台 2 的反应表观激活能为 (200 ± 10) kJ/mol。与文献中钛铝反应的激活能对比^[15], 可知平台 1 的激活能接近于钛(固)与铝(液)直接反应生成 TiAl_3 的反应激活能(97 kJ/mol), 而平台 2 的激活能接近于 Ti-TiAl_3 扩散偶中通过 TiAl 、 TiAl_2 和 Ti_3Al 层的扩散激活能(206 kJ/mol)。

因此, 在反应初期钛(固)与铝(液)迅速反应生成 Al_3Ti 层。随着反应的进行, TiAl_3 与 Ti 进一步反应生成 TiAl 、 TiAl_2 和 Ti_3Al ; 若钛铝原子比为 1:1, 最终产物为 TiAl 。钛与铝反应生成 TiAl 的反应速率控制步骤为 Ti-TiAl_3 扩散偶中 Al 通过 TiAl 、 TiAl_2 和 Ti_3Al 层的扩散。

3 结论

1) 钛铝反应包括两个过程: 反应前期, 钛(固)与铝(液)直接反应生成 TiAl_3 , 反应激活能为 (100 ± 10) kJ/mol; 反应后期, TiAl_3 中的 Al 通过 TiAl 、 TiAl_2 和 Ti_3Al 层向 Ti 中扩散, 最终生成 TiAl , 反应激活能为 (200 ± 10) kJ/mol。

2) 钛与铝反应生成 TiAl 的反应速率控制步骤为 Ti-TiAl_3 扩散偶中 Al 通过 TiAl 、 TiAl_2 和 Ti_3Al 层的扩散。

REFERENCES

- [1] 孔凡涛, 陈玉勇, 田 竞, 陈予勇. TiAl 基金属间化合物研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(4): 441–444.
KONG Fan-tao, CHEN Yu-yong, TIAN Jing, CHEN Zi-yong. Developments in TiAl based intermetallics research[J]. Materials Science & Technology, 2003, 11(4): 441–444.
- [2] VASSEL A. Continuous fibre reinforced titanium and aluminium composites: A comparison[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 263 (2): 305–313.
- [3] BRINDLEY P K, BARTOLOTTA P A. Failure mechanisms during isothermal fatigue of SiC/Ti-24Al-11Nb composites[J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 200(1/2): 55–67.
- [4] VEERARAGHAVAN D, WANG Ping, VAAUDEVAN V K. Kinetics and thermodynamics of the $\alpha \rightarrow \gamma_m$ massive transformation in a Ti-47.5at% Al alloy[J]. Acta Mater, 1999, 47(11): 3313–3330.
- [5] DJANARTHANY S, VIALA J C, BOUIX J. Development of SiC/TiAl composites processing and interfacial phenomena[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 300(1/2): 211–218.
- [6] 钱余海, 李美栓, 张亚明. Ti₃Al 基金属在 700–850 °C 空气中的循环氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1609–1614.
QIAN Yu-hai, LI Mei-shuan, ZHANG Ya-ming. Cyclic oxidation behaviors of Ti₃Al-based alloys at 700–850 °C in air[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(9): 1609–1614.
- [7] ALMAN D E, RAWERS J C, HAWK J A. Microstructural and failure characteristics of metal-intermetallic layered sheet composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26: 589–599.
- [8] RAMOS A S, VIEIRA M T. Kinetics of the thin films transformation Ti/Al multilayer $\rightarrow \gamma$ -TiAl[J]. Surface & Coatings Technology, 2005(200): 326–329.
- [9] RAMOS A S, VIEIRA M T, DUARTE L I, VIEIRA M F, CALINAS R. Nanometric multilayers: A new approach for joining TiAl[J]. Intermetallics, 2006(14): 1157–1162.
- [10] RAMOS A S, CALINAS R, VIEIRA M T. The formation of γ -TiAl from Ti/Al multilayers with different periods[J]. Surface & Coatings Technology, 2006(200): 6196–6200.
- [11] RAMOS A S, VIEIRA M T, MORGIEL J, GRZONKA J, SIMOSE S, VIEIRA M F. Production of intermetallic compounds from Ti/Al and Ni/Al multilayer thin films-A comparative study[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009(484): 335–340.
- [12] LUO J G, ACOFF V L. Processing gamma-based TiAl sheet materials by cyclic cold roll bonding and annealing of elemental titanium and aluminum foils[J]. Materials Science and Engineering A, 2006(433): 334–342.
- [13] 李志强, 韩杰才, 赫晓东, 张幸红. 燃烧合成 TiAl 金属间化合物的反应机制[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(1): 4–7.
LI Zhi-qiang, HAN Jie-cai, HE Xiao-dong, ZHANG Xing-hong. Reaction mechanism of combustion synthesis of gamma titanium aluminide: an overview[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31(1): 4–7.
- [14] 朱丽萍, 张延安, 张含博, 豆志河. 铝热还原制备高钛铁的热力学和动力学[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20: s425–s428.
NIU Li-ping, ZHANG Ting-an, ZHANG Han-bo, DOU Zhi-he. Thermodynamics and kinetics of preparation of high titanium ferroalloy by thermite reaction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20: s425–s428.
- [15] 杨 兵. 元素粉末法制备 TiAl 基金属[J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(4): 286–290.
YANG Bing. Manufacturing of TiAl based alloy through elemental powder process[J]. Powder Metallurgy Technique, 1999, 17(4): 286–290.
- [16] KISSINGER H E. Reaction kinetics on differential thermal analysis[J]. Anal Chem, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [17] 张俊善, 汪 涛, 祝美丽, 刘瑞岩. 燃烧合成 TiAl₃ 化学反应动力学研究[J]. 金属学报, 2002, 38(10): 1027–1030.
ZHANG Jun-shan, WANG Tao, ZHU Mei-li, LIU Rui-yan. Chemical kinetics research on the combustion synthesis of TiAl₃[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(10): 1027–1030.

(编辑 王 超)