

AFTD₂ 系 XD 合成铝基复合材料的反应机理^①

朱和国¹, 王恒志¹, 熊党生¹, 孙强金¹, 吴申庆²

(1. 南京理工大学材料科学与工程系, 南京 210094 2. 东南大学材料科学与工程系, 南京 210096)

摘要: 分析了 AFTD₂ 系 XD 合成铝基复合材料的反应机理。研究表明: Al 与 TD₂ 之间可自发进行强放热反应, 燃烧温度随增强相体积分数的增加而增加, 在增强相体积分数为 50% 时, 燃烧温度已达 1960 K, 远高于 Merzhanov 的经验判据值 1800 K; 反应产物 Al₂O₃ 是由液态 Al 与固态 TD₂ 直接反应产生的, 呈细小颗粒状, 偏聚于基体颗粒的界面; Al₃Ti 是活性 Ti 原子扩散穿过反应层进入铝液与液态 Al 结合生成的, 呈短棒状, 分布相对均匀; 影响反应速率的主要因素有: TD₂ 颗粒尺寸、燃烧温度、反应活化能、反应界面面积等。

关键词: 复合材料; 活化能; 加热速率; 热扩散反应

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Reactive mechanism of composites synthesized by XD method in AFTD₂ system

ZHU He-guo¹, WANG Heng-zhi¹, XIONG Dang-sheng¹, SUN Qiang-jin¹, WU Shen-qing²

(1. Department of Materials Science and Engineering

Nanjing University of Sciences and Technology, Nanjing 210094, China

2. Department of Materials Science and Engineering

Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract The reactive mechanism of the composites synthesized by XD method in the AFTD₂ system was analyzed. The thermodynamic results indicate that the reactions between TD₂ and Al carry through spontaneously with high quantity of exothermic heat. The combustion temperature increases with promoting the volume fraction and exceeds Merzhanov experience criterion which is about 1800 K when the reinforcement volume fraction is higher than 50%. The combusted products consist of particulate Al₂O₃ and stick Al₃Ti. The Al₂O₃ particulates are formed directly by the reaction between Al and TD₂ and accumulated at grain interfaces of the matrix. The stick Al₃Ti is formed by the reaction between Al atoms and active titanium diffused from the reaction region of AFTD₂ and distributes uniformly in the matrix. The main factors influencing the reaction velocity of AFTD₂ system are the size of TD₂ powders, combustion temperature, reaction activation energy, area of the reaction interface etc.

Key words composites; active energy; heating rate; exothermic dispersion reaction

内生型复合材料的增强相是通过原位反应在基体中直接产生的, 具有表面干净无污染, 与基体的相容性好, 热力学稳定, 界面结合强度高, 并可充分利用化学反应能, 节约能耗。原位合成技术已成

为一种新型的复合材料制备技术^[1~5]。

通常, 由于反应条件如反应物尺寸、压力、温度等的不同, 同一反应产物在不同的反应体系中表现出来的反应机理是不同的, 即使在同一反应体系

① 基金项目: 南京理工大学发展基金资助项目 (AB96056); 国家高技术研究发展计划资助项目 (2002AA331010)

收稿日期: 2004-07-06 修订日期: 2004-11-08

作者简介: 朱和国 (1963-), 男, 讲师, 博士。

通讯作者: 朱和国, 博士; 电话: 025-84315979; E-mail: zhg1200@sina.com

中而采用不同制备方法时,其反应机理也可能不同。任何动力学因数的改变,均直接影响反应路径及其反应产物。文献[6-7]中作者通过对Al-Ti-C系反应动力学的研究表明,TiC是Ti原子穿过围裹在C周围的富钛层与C原子结合形成的,形成后的TiC原子从熔液中析出并向外扩散。Tong等^[8]通过Al-K₂Tf₆-C反应系的动力学研究结果发现,TiC的形成是在铝熔体中石墨周围的Al首先与盐K₂Tf₆发生剧烈的化学反应,放出大量的热,在铝基体中形成大量的局部高温微区,此时,晶体中的Ti或Al₃Ti才满足形成TiC的热力学条件,从而在石墨颗粒周围反应生成TiC的。赵玉涛等^[9-10]采用Al-ZrO₂反应系熔体反应合成Al₃Zr和Al₂O₃复合增强的铝基复合材料,并分析了反应机理,认为Al-ZrO₂反应系为气-液和固-液反应的复合过程。Peng等^[11]利用Al-TiD₂系XD(exothermic dispersion synthesis)合成了体积分数为30%的Al₂O₃增强金属间化合物Al₃Ti为基体的复合材料,并分析了微观结构和反应机理。

作者曾采用Al-TiD₂系制备了Al₂O₃和Al₃Ti复合增强的铝基复合材料^[12],并分析了增强相的体积分数对反应过程的影响。对Al-TiD₂系的深入研究直接影响到Al-TiD₂-X反应系的开发和研究,为此,本文作者对Al-TiD₂系的反应机理展开讨论。

1 实验方法

采用纯Al和TiD₂粉末为反应物,纯度分别为99.6%和99.0%,粒度尺寸分别为50~100 μm和20~30 μm。以一定的化学计量比进行配粉、球磨,再以不同的压力冷挤成直径为30 mm、高度为10 mm左右的压坯,将之置于真空反应炉中,抽真空、充氩,反复两次,再以一定的升温速率预热,在1000 K左右时压坯发生化学反应,保温一段时间后冷至室温,制样后进行SEM电镜观察(型号:QUANTA 200)、X射线衍射和能谱分析。

2 实验结果

图1所示为Al-TiD₂反应系的反应产物的SEM照片及其X射线衍射谱。从图1(a)可以看出反应产物由棒状物、偏聚的细小颗粒以及基体3部分组成。由X射线衍射谱(图1(b))可知3种组织为Al、Al₂O₃和Al₃Ti;棒状物由其能谱分析(图2)可

知为Al₃Ti;则细小颗粒为Al₂O₃,暗色为铝基体。

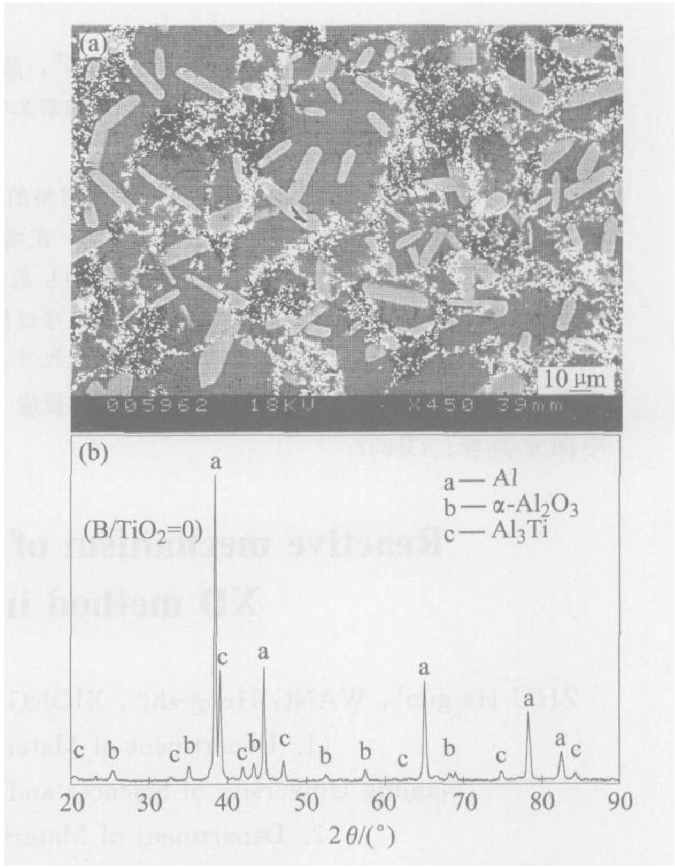


图1 Al-TiD₂系反应产物的SEM显微组织及其X射线衍射谱

Fig 1 SEM microstructure(a) and XRD spectrum(b) of reacted products of Al-TiD₂ system

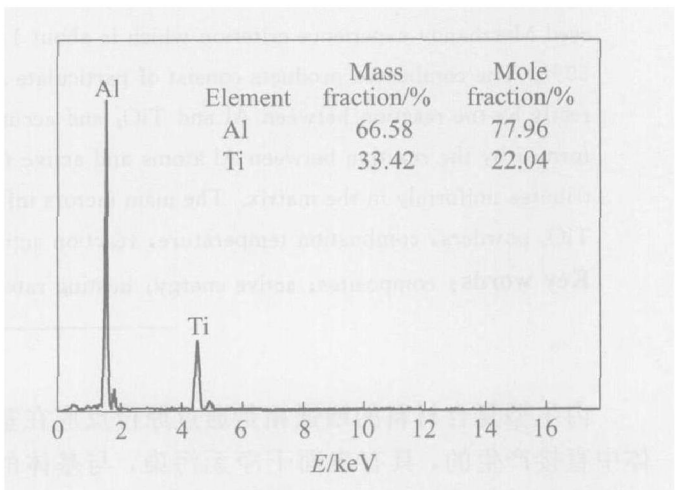


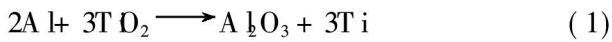
图2 棒状物的能谱图

Fig 2 EDS of stick-shape phase

3 反应机理

3.1 反应热力学

Al-TiD₂系有如下的反应:



由文献 [13 14] 及相关数据得:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3, T}^0 + 3\Delta G_{\text{Tl}, T}^0 - \\ &2\Delta G_{\text{Al}, T}^0 - 3\Delta G_{\text{TlD}_2, T}^0 \quad (2) \\ \Delta G_T^0 &= -535\,038 + 27.5T \end{aligned}$$

令 $\Delta G_T^0 = 0$ 则 $T_0 = 19\,455\text{ K}$ 。 $T > T_0$ 时, 反应式 $\Delta G_T^0 > 0$ 。 通常温度均远低于 $19\,455\text{ K}$, 因此从热力学角度来讲, ΔG_T^0 远小于 Q 式 (1) 是可以自发进行的。

反应产生的活性 Tl 原子与 Al 原子有多种结合形式, 即:



从 Al-Tl 二元相图 (图 3) 可知, 在 Al 含量较高 (大于 63.9%) 时, AlTl 以 Al_2Tl 的形式存在, 本研究涉及的铝含量均高于此值, 因此 Al 与 Tl 的结合产物应为 Al_2Tl 。

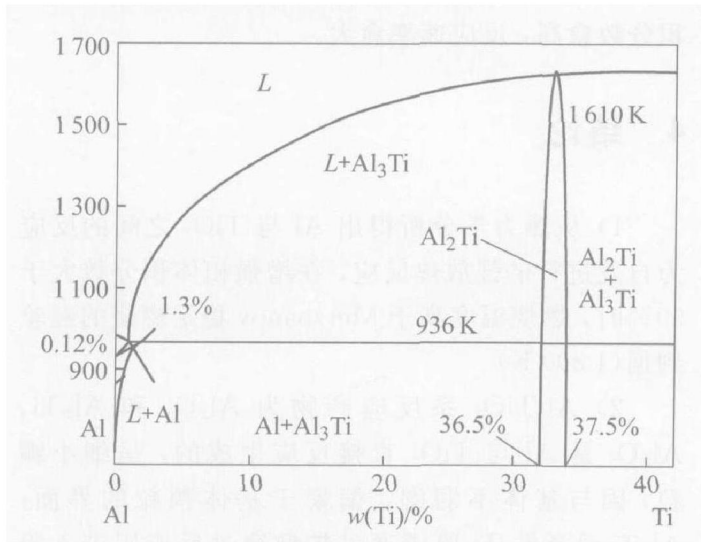
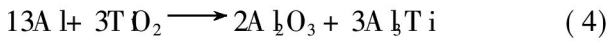


图 3 Al-Tl 二元相图

Fig 3 Al-Tl binary phase diagram

Al-TlD_2 系的总反应式为



此时

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= 2\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3, T}^0 + 3\Delta G_{\text{AlTl}, T}^0 - 13\Delta G_{\text{Al}, T}^0 - \\ &3\Delta G_{\text{TlD}_2, T}^0 = -860\,668 + 228.9T \quad (5) \end{aligned}$$

令式 (5) 等于 Q 则 $T = 3\,760\text{ K}$ 。

因此, 正常条件下 $\Delta G_T^0 < Q$ 即反应式 (5) 能自发进行。

由文献 [13 14] 得:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (6)$$

$$\Delta C_{p, T} = \sum a + \sum b \times 10^{-3}T + \sum c \times 10^5 T^{-2} + \sum d \times 10^6 T^2 \quad (7)$$

$$\sum x = \sum n_i x_{\text{生成物}} - \sum n_i x_{\text{反应物}} \quad (n_i \text{ 为反应式中}$$

的计量数) (8)

再由文献 [13 14] 的相关数据得:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 2\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + 3\Delta H_{\text{AlTl}}^0 - \\ &13\Delta H_{\text{Al}}^0 - 3\Delta H_{\text{TlD}_2}^0 = -936\,530\text{ J} \\ \sum a &= -82\,26 \quad \sum b = 121\,47 \\ \sum c &= 123\,72 \quad \sum d = 0 \\ \Delta C_{p, T} &= -86\,26 + 121\,47 \times 10^{-3}T + \\ &123\,72 \times 10^5 T^{-2} \end{aligned}$$

则 (4) 式的热效应为

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= -936\,530 - 86\,26T - 6\,07 \times 10^{-1}T^2 - \\ &123\,72 \times 10^5 T^{-1} \quad (9) \end{aligned}$$

通过线性插值法计算得 Al-TlD_2 系的燃烧温度为 $2\,966\text{ K}$ 。

当增强相体积分数小于 100% 时, 反应过程中有过量铝存在, 并吸收反应热, 导致燃烧温度下降。在增强相体积分数分别为 20% 、 30% 、 40% 、 50% 、 100% 时, 通过计算燃烧温度分别为 $1\,320$ 、 $1\,507$ 、 $1\,736$ 、 $1\,982$ 、 $2\,996\text{ K}$ 。由 Merzhanov 经验判据 [15]: $T > 1\,800\text{ K}$ 时, SHS 燃烧反应可稳定进行。在 Al-TlD_2 系中只有增强相体积分数高于 50% 时燃烧反应方可稳定进行, 因此在增强相体积分数低于 50% 时, 不宜采用 SHS 法, 而 XD 法可通过预热和调整升温速率等工艺参数弥补其放热不足, 仍可制得体积分数相对较低的金属基复合材料。

3.2 反应动力学

在 $1\,000\text{ K}$ 左右时, Al 已液化, 并通过原子扩散和毛细吸附的作用包裹 TlD_2 粉, 形成液固界面 (如图 4 所示)。反应过程剧烈, 持续时间仅数秒钟, 界面的瞬时温度达 $2\,000\text{ K}$ 左右 [16], 在 Al-TlD_2 反应界面产生 Al_2O_3 颗粒和活性 Tl 原子, 因 $Q_{\text{Al}_2\text{O}_3} > Q_{\text{TlD}_2}$, 这样反应产物层的体积减小, Al_2O_3 不能完全致密分布在 TlD_2 颗粒的表面, 这样铝液可通过毛细扩散穿过 Al_2O_3 反应层。尽管 Al_2O_3 与 Al 液的润湿性差 (润湿角为 118° [17]), 影响了铝原子的扩散, 但反应界面温度高, 由粘温性可知, 高温时铝液的粘度降低, 毛细吸附能力增强, 扩散速率相应提高。浓度梯度和高温促使各自反应区内的活性 Tl 原子向 Al 液中扩散, 同时也促使 Al 液向反应界面传输。随着反应的进行, 原子的扩散路程和扩散阻力逐渐增加, 反应界面逐渐减小, 反应速率也随之降低。因此, Al-TlD_2 之间的反应速率和扩散速率的变化基本同步。为此, 以反应控制建立动力

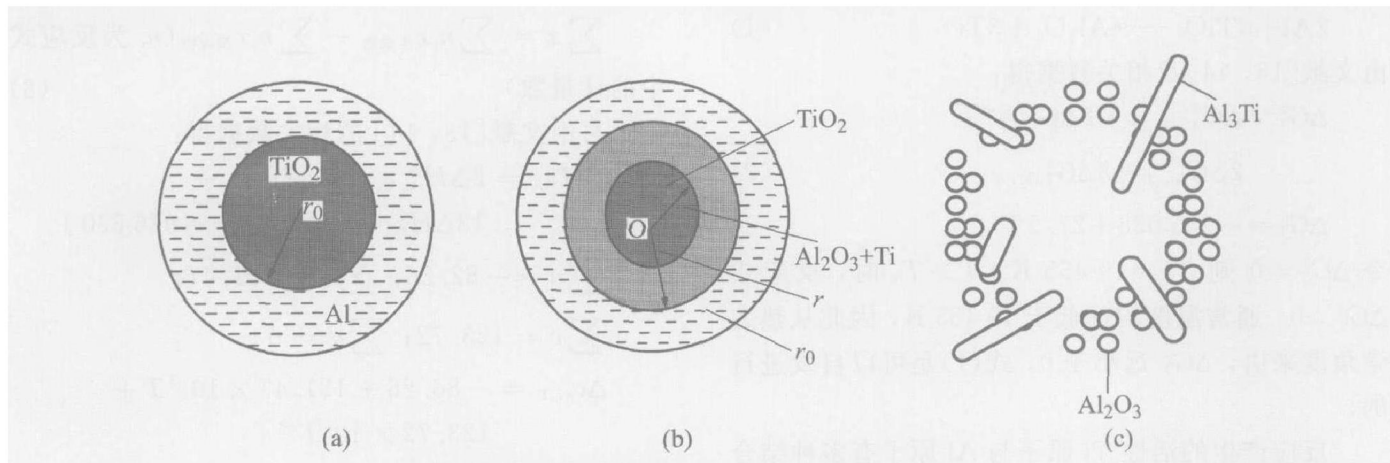


图 4 Al-TiO₂ 系反应过程的动力学模型

Fig 4 Kinetic model of Al-TiO₂ reaction system

(a) —Reaction start; (b) —Reaction process; (c) —Reaction end

学反应模型, 同时作如下假设:

1) 反应组元 TiO₂ 固体颗粒为球形, 反应时被铝液包裹, 原始半径为 r_0 , 反应过程中的半径为 r , 如图 4 所示;

2) 反应过程为等温过程;

3) 产物形核在瞬间完成。

此时, 反应产物的体积用 V 表示, 则

$$V = \frac{4}{3} \pi (r_0^3 - r^3) \quad (10)$$

由反应控制原理得

$$\frac{dV}{dt} = KS \quad (11)$$

式中 S 为反应界面面积; K 为反应速率常数。

$$\frac{dV}{dt} = \frac{d[\frac{4}{3} \pi (r_0^3 - r^3)]}{dt} = K \times 4\pi r^2$$

得

$$-\frac{dr}{dt} = K \quad (12)$$

表明在反应过程中, 球形颗粒的半径减小的速率即为反应速率常数。

由定义得

$$\eta = \frac{\Delta V}{V_0} = 1 - \left[\frac{r}{r_0} \right]^3$$

$$1 - (1 - \eta)^{1/3} = \frac{K}{r_0} t \quad (13)$$

式中 η 为转化率; $K = K_0 \exp(-\frac{E}{RT})$; R 为气体常数; E 为反应活化能; K_0 为常数。

由反应速率的定义得

$$\varphi = \frac{d\eta}{dt} = -\frac{3r^2}{r_0^3} \frac{dr}{dt} = 3 \frac{K}{r_0^3} r^2 = \frac{3K_0}{4\pi r_0^3} S \exp(-\frac{E}{RT}) \quad (14)$$

因此, 反应速率 φ 与 TiO₂ 颗粒的粒径 $2r_0$ 、反应温度 T 、反应活化能 E 、反应界面面积 S 等因素有关。TiO₂ 颗粒愈细, 混粉质量愈好, 增强体的体积分数愈高, 反应速率愈大。

4 结论

1) 从热力学分析得出 Al 与 TiO₂ 之间的反应为自发进行的强放热反应, 在增强相体积分数大于 50% 时, 燃烧温度高于 Merzhanov 稳定燃烧的经验判据 (1800 K)。

2) Al-TiO₂ 系反应产物为 Al₂O₃ 和 Al₃Ti。Al₂O₃ 是 Al 与 TiO₂ 直接反应生成的, 呈细小颗粒, 因与基体不润湿, 偏聚于基体颗粒的界面; Al₃Ti 是活性 Ti 原子通过扩散穿过反应层进入铝液, 与铝原子结合生成的, 呈棒状, 分布相对均匀。

3) Al-TiO₂ 系 XD 合成时, 反应和扩散基本同步, 影响反应速率的主要因素有 TiO₂ 颗粒的尺寸、反应温度、反应活化能、反应界面面积等。

REFERENCES

- [1] 刘江, 彭晓东, 刘相果, 等. 原位合成铝基复合材料的研究现状 [J]. 重庆大学学报, 2003, 26(10): 1-5
LIU Jiang PENG Xiao-dong LIU Xiang-guo et al The studying status of in situ aluminum matrix composites [J]. Journal of Chongqing University, 2003, 26(10): 1-5
- [2] YANG B, WANG F, ZHANG J S. Microstructure characterization of in situ TiC/Al and TiC/Al-20Si-5Fe-3Cu-

- IMg composites prepared by spray deposition[J]. *Acta Materialia* 2003, 51: 4977- 4989.
- [3] Ranganath S. A review on particulate-reinforced titanium matrix composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32: 1- 16.
- [4] WANG H Y, JIANG Q C, LI X L. Effect of Al content on the self-propagating high-temperature synthesis reaction of AlTiC system in molten magnesium[J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2004, 366: L9- L12.
- [5] FAN T X, ZHANG D, YANG G. Fabrication of in situ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites via remelting[J]. *Journal of Materials Processing Technology* 2003, 142: 556- 561.
- [6] 张作贵, 刘相法, 边秀房, 等. AlTiC系中 TiC形成的热力学与动力学研究[J]. *金属学报*, 2000, 36: 1025- 1029.
ZHANG Zuo-gui, LIU Xiang-fa, BIAN Xiu-fang et al. Study on the thermodynamics and kinetics of the TiC formed in AlTiC system[J]. *Acta Metallurgica Sinica* 2000, 36: 1025- 1029.
- [7] ZHANG E L, ZENG S Y, YANG B et al. A study on the kinetic process of reaction synthesis[J]. *Metallurgical Transaction A*, 1999, 30A: 1147- 1157.
- [8] TONG X C, FANG H S. AlTiC composites in situ processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology: part I microstructure evolution[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29: 875- 890.
- [9] 赵玉涛, 孙国雄. Al-ZrOC₂体系熔体反应生成 $\text{Al}_3\text{Zr}_{(p)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(p)}$ /Al复合材料的反应机制[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(3): 372- 376.
ZHAO Yu-tao, SUN Guo-xiong. Reactive mechanism of $\text{Al}_3\text{Zr}_{(p)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(p)}$ /Al composites formed by reaction between ZrOC₂ and liquid aluminum[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* 2001, 11(3): 372- 376.
- [10] 赵玉涛, 孙国雄. Al-ZrOC₂体系反应制备 $\text{Al}_3\text{Zr}_{(p)}$ + $\text{Al}_2\text{O}_{3(p)}$ /Al复合材料[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(1): 41- 46.
ZHAO Yu-tao, SUN Guo-xiong. Fabrication of the in situ composite $\text{Al}_3\text{Zr}_{(p)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(p)}$ /Al in Al-ZrOC₂ system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* 2001, 11: 41- 44.
- [11] PENG H X, FEN Z, WANG D Z. In situ $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ intermetallic matrix composites synthesis microstructure and compressive behavior[J]. *J Materials Research* 2000, 15: 1943- 1949.
- [12] 朱和国, 王恒志, 吴申庆. TiO₂/Al摩尔比对 AlTiO₂系 XD反应合成铝基复合材料的影响[J]. *铸造*, 2000, 49: 6- 10.
ZHU He-guo, WANG Heng-zhi, WU Shen-qing. Influence of Al/TiO₂ mole ratio on the XD synthesis of AlTiO₂ system[J]. *Foundry* 2000, 49: 6- 10.
- [13] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 72- 1059.
YE Da-lun, HU Jian-hua. Handbook of Thermodynamic Data for Inorganic Compound[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 72- 1059.
- [14] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 49- 381.
LIANG Ying-jiao, CHE Ying-chang. Handbook of Thermodynamic Data for Inorganic Compound[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 49- 381.
- [15] Merzhanov A. G. Combustion processes that synthesis materials[J]. *Journal of Materials Processing Technology* 1996, 56: 222- 241.
- [16] 朱和国. AlTiO₂-X及 AlFe₂O₃系原位反应合成复合材料研究[D]. 南京: 东南大学, 2003.
ZHU He-guo. Study on the Composites Fabricated by in situ Reaction Method in AlTiO₂-X and AlFe₂O₃ Systems[D]. Nanjing: Southeast University, 2003.
- [17] 于化顺, 闵文辉, 陈熙琛. 固体粒子进入熔体的条件及影响因素[J]. *复合材料学报*, 2000, 17(3): 113- 115.
YU Hua-shun, MIN Wen-hui, CHEN Xi-cheng. Conditions of the solid particles into melt and influence factors on it[J]. *Acta Materialia Composites Sinica* 2000, 17(3): 113- 115.

(编辑 袁赛前)