

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0147- 03

Al₃Ti 和 Al₂O₃ 增强铝基复合材料的 XD 合成^①

朱和国^{1,2}, 吴申庆¹, 王恒志², 吴 镡²

(1. 东南大学 材料系, 南京 210096; 2. 南京理工大学 材料系, 南京 210094)

[摘 要] 通过 XD(Exothermic Dispersion) 法原位反应生成 Al₂O₃ 与 Al₃Ti 复合增强的铝基复合材料, 结果表明 Al/TiO₂ 经充分混合、挤压成坯后, 在真空炉中以一定的升温速率加热至 1073 K 左右时发生剧烈的化学反应。由 SEM, XRD 及能谱分析可知: 生成物 Al₂O₃ 呈等轴颗粒状, Al₃Ti 呈棒状。主要分析了反应过程的热力学并简要说明了影响 XD 合成的主要因素。

[关键词] 原位反应; 热力学; 燃烧波; 铝基复合材料

[中图分类号] TG 146

[文献标识码] A

自生铝基复合材料的增强相是通过原位化学反应产生的。反应时的升温 and 冷却均存在极高的温度梯度, 易在复合材料中产生高密度的缺陷以及非平衡相, 使其具有高的活性。某些高热反应的温度可高达 3000 K 以上, 有利于制备耐高温的陶瓷材料, 生成的增强相分布均匀、尺寸细小、有的可达纳米级。与基体结合的界面干净、无污染、相容性好, 界面结合强度高, 其力学性能和磨损性能均有较大程度的改善^[1~3]。XD(Exothermic Dispersion) 法是自生法中的一种, 不需要专门的点火装置, 结构简单, 操作工艺相对简单, 成本低, 因而倍受关注。

运用 SHS(Self-propagating High Temperature Synthesis) 合成陶瓷, 或制备陶瓷粒子增强的复合材料已有大量报道^[4~6], 并建立了反应模型^[7,8]。张淑英等^[9]运用喷射沉积法成功制备了 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料并对其界面结构进行了深入分析, 而对 Al-TiO₂ 系 XD 法合成的热力学及其主要影响因素的研究尚未见报道, 本文就此作一探讨。

1 实验方法

所用铝粉和 TiO₂ 粉的纯度分别为 99.6% 和 99.0%, 粒度分别为 50~100 μm 和 2~3 μm。将质量分数比分别为 1:1, 3:2, 7:3, 4:1, 9:1 的以上粉末充分混合后挤压成直径 20 mm 和密实度为 65% 的压坯, 再以质量分数比为 4:1 的粉末制成密实度分别为 55%, 60%, 65%, 70% 和 75% 的压坯。将压坯置于真空反应炉中, 抽真空、充氩以一

定的升温速率预热; 此时, 通过检视窗口可以发现当温度升高到一定程度后, 试样的颜色骤然由红变白, 热电偶记录仪显示压坯温度已达 1000 ℃以上, 表明发生了剧烈的化学反应。之后, 保温一段时间, 冷至室温, 测量压坯在反应前后的体积变化, 算得其体收缩率, 并制成试样, 通过 XRD, SEM 及能谱等进行显微组织及成分分析。

2 结果与分析

2.1 反应过程及热力学分析

压坯在反应过程中, 主要经历 3 个阶段。1) 驱气: 压坯中的气体受热膨胀, 从压坯的缝隙中挤出, 压坯的外形基本没有变化。2) 液相烧结: 该阶段压坯中的物质经历扩散-蠕变-再结晶等微观变化过程, 压坯中的缝隙因受热膨胀以及铝的熔化而封闭, 未排尽的气体因继续受热膨胀, 从阻力相对小的缝隙中挤出, 在压坯表面形成大小不等的液包。3) 反应阶段: 预热至 800 ℃左右时, 压坯发生了剧烈的燃烧反应: $\text{Al} + \text{TiO}_2 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + [\text{Ti}]$, 在 Al-TiO₂ 系中, 由于 $\Delta G_{T, \text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -167\,000 + 51.6 T$, $\Delta G_{T, \text{TiO}_2}^0 = -945\,000 + 50.8 T$ 以及 $\Delta G_{T, \text{Al}_2\text{O}_3}^0 < \Delta G_{T, \text{TiO}_2}^0$, 反应能正常进行。由热力学计算公式

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i \text{ 生成物}} - \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i \text{ 反应物}}$$

以及热力学数据与内插法可求得该反应的理论绝热反应温度高达 2035 K, 高于稳定燃烧所需的

① [收稿日期] 2000- 05- 30; [修订日期] 2000- 09- 13

[作者简介] 朱和国(1963-), 男, 讲师, 博士研究生。

1800 K, 而小于2500 K, 表明反应须经一定的预热方可正常进行。 Al_2O_3 在原位生成, 与基体非共格^[10], 界面的表面能高、畸变能低, 呈等轴颗粒状, 尺寸为亚微米级, 而活性钛原子通过扩散的方式穿过反应层进入铝液, 铝液的粘度显著增加, 使 Al_2O_3 扩散阻力增加, Al_2O_3 呈一定的偏聚状态(图1(a))。此时铝液中活性钛原子的浓度远高于其在该温度下的饱和浓度, 与铝原子发生反应: $\text{Al} + [\text{Ti}] \rightarrow \text{Al}_x\text{Ti}_y$ ($X=1, 2, 3, Y=1, 2, 3$), 从Al-Ti两元相图可知当Al含量超过36.5%时, Al_xTi_y 以 Al_3Ti 的形式出现, 因此, Al_xTi_y 最终以 Al_3Ti 的形式在铝液中形核。因反应波的振荡作用, 形成的枝晶被分散, Al_3Ti 均匀分布于铝液基体中, 在保温和炉冷过程中, 因浓度梯度的作用使活性钛原子继续扩散进入铝液, Al_3Ti 进一步长大呈棒状(图1(a))。能谱分析进一步证明其成分为 Al_3Ti 。反应为强烈的正反馈过程, 并持续2~3 s, 反应时压坯的瞬时温度达1723 °C以上。压坯上外凸的液包因其包裹的气体受热急剧膨胀而破裂, 同时压坯收缩, 反应过程基本上按热力学方向进行。

2.2 反应过程的影响因素

2.2.1 升温速率

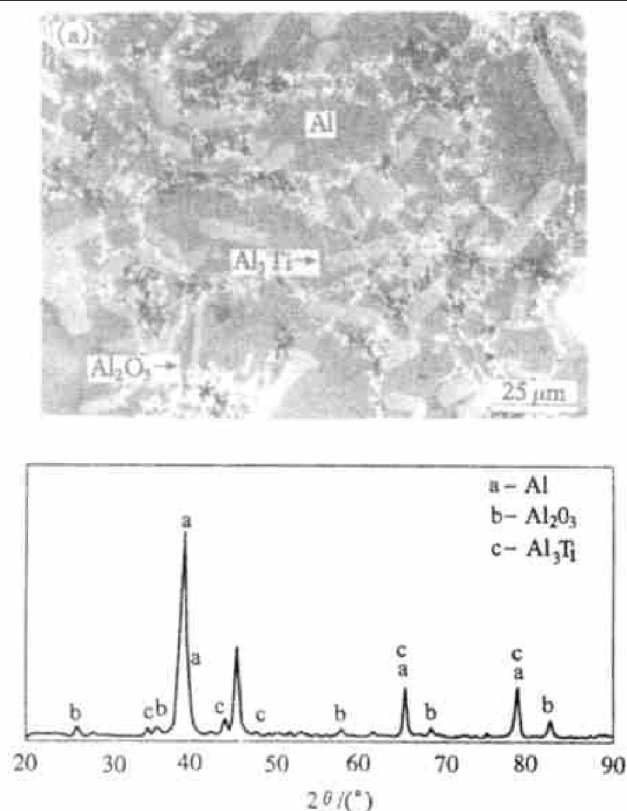


图1 Al-TiO₂ 系反应结果及其XRD图

Fig. 1 Combusted result of Al-TiO₂ system and its XRD pattern

图2显示升温速率与燃烧温度及体收缩率的关系, 从图中可以看出: 随着升温速率的提高, 燃烧温度随之升高, 高的升温速率使能量增幅大、表层易于获得反应所需的能量, 但压坯的内外温差大、储能不足, 同时铝液与TiO₂之间的润湿和原子的扩散均需要时间, 导致预燃减少, 反应相对集中, 使最高燃烧温度提高, 但空隙有所增加, 体收缩率下降(图3)。这是由于反应生成物显著地提高了液

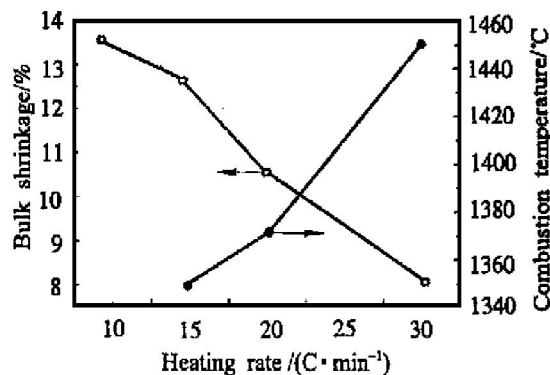


图2 升温速率对燃烧温度及体收缩率的影响

Fig. 2 Effects of heating rate on combustion temperature and bulk shrinkage

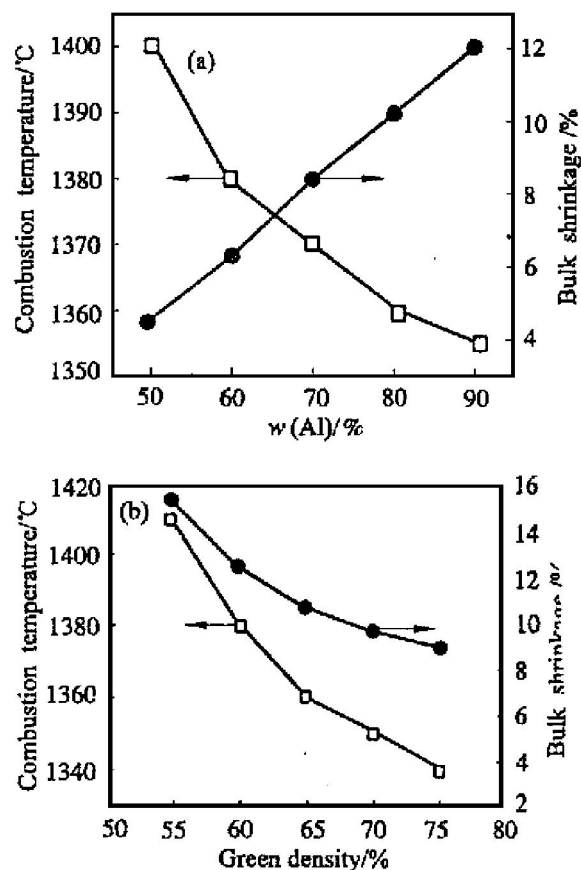


图3 铝含量及预紧实度对燃烧温度和体收缩率的影响

Fig. 3 Effect of aluminum content and green density on combustion characteristics

体的粘度和液体的流动性下降。当升温速率降低时, 燃烧温度有所下降, 特别是当升温速率低于一定值时, 通过监视窗口观察和温度记录显示已无爆燃反应。这是由于预热时间长, 加热过程中的能量增幅小, 难以满足反应所需的原子扩散激活能, 即使有局部的燃烧反应, 反应放热由于铝液的存在和体系的热损而迅速散失, 爆燃反应不能正常进行, 实验表明: Al-TiO_2 系的反应一般以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 左右的升温速率预热为宜。

2.2.2 铝的含量

铝的含量对 Al-TiO_2 系 XD 合成影响也较大(图 3(a))。实验表明当铝量过低时, 压坯中的反应放热总量不足, 反应难以维持; 但铝含量过大时, TiO_2 被大量的铝液包围, 局部的反应放热被铝液吸收, 未反应区难以迅速获得能量, 反应持续时间延长, 最高燃烧温度下降, 体收缩率增加。

2.2.3 压坯的预紧实度

压坯预紧实度对燃烧温度的影响与铝含量的影响相似(图 3(b)), 这主要是由于预紧密度的提高、压坯的导热效率提高、散热增加和燃烧温度下降; 但体收缩率则随压坯的预紧实度的提高而下降, 这是由于反应时收缩的余地减少所致。

3 结论

1) 在一定预热条件下运用 XD 法可以制备 Al_2O_3 和 Al_3Ti 增强的铝基复合材料, 反应为放热反应。

2) Al-TiO_2 系加热至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时发生化学反应, Al_2O_3 在原位生成, 呈等轴颗粒状, 尺寸达亚微米级。 Al_3Ti 则是通过活性钛原子的扩散, 穿过反应层进入铝液与铝原子结合生成, 在保温和冷却过程中进一步长大, 呈棒状, 反应受扩散控制。

3) 反应过程基本上分为 3 个阶段: 预热、液相烧结、XD 反应。整个反应过程基本上按热力学反向进行。

4) 压坯的预紧实度、铝含量、升温速率对 XD 合成均有一定影响。

[REFERENCES]

- [1] ZHU He-guo(朱和国), WU Sheng-qing (吴申庆). 自生铝基复合材料的制备、性能及反应机理[J]. *Materials Review* (材料导报), 1998, 12(4): 61- 64.
- [2] WU Sheng-qing, ZHU He-guo. Wear behavior of in-situ Al-based composites containing TiB_2 , Al_2O_3 , and Al_3Ti particles [J]. *Metallurgical Transactions*, 1999, 30A: 243- 248.
- [3] MA Z Y, LI J H, LI S X, et al. Property-microstructure correlation in in-situ formed Al_2O_3 , TiB_2 and Al mixture reinforced [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31: 741- 747.
- [4] XIA T D, MA B Y, ZHAO J, et al. Cathodoluminescence of combustion synthesized Al_2O_3 -TiC ceramics [J]. *Journal of Materials Science Letters*. 1999, 18: 1339- 1333.
- [5] Orru R, Cao G, Munir Z A. Field-activated combustion synthesis of titanium aluminum [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30A: 1101- 1108.
- [6] Kobashi M, Choh T. Synthesis of Al_2O_3 matrix composites by reactive infiltration [J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32: 6279- 6282.
- [7] ZHANG E L, ZENG S Y, YANG B, et al. A Study on the kinetic process of reaction synthesis [J]. *Metallurgical Transactions*, 1999, 30A: 1147- 1157.
- [8] He C, Blanchetiere C, Stangle G C. A micro-mechanistic model of the combustion synthesis process influence of the intrinsic kinetics [J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(8): 2269- 2279.
- [9] ZHANG Shu-ying(张淑英), CHEN Yu-yong(陈玉勇), SHEN Guang-jun(沈光俊), et al. 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB_2 自生铝基复合材料的界面结构[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1999, 9(1): 131- 135.
- [10] MA Zhong-yi(马宗义), LÜ Yu-xiong(吕毓雄), LI Ji-hong(李吉红), et al. 金属和陶瓷界面对复合材料的影响[J]. *Material Engineering* (材料工程), 1994, 8: 61- 63.

- the solid-state displacement reaction between iron and
nicked oxide at 1 000 °C [J]. Metall Trans, 1982,
13A: 585– 593.
- [11] Purdy G R. Fundamentals and Applications of Ternary
Diffusion [M]. New York: Pergmon Press, 1990.
- [12] Cao C R and Chang Y A. A theoretical analysis for the
formation of periodic layered structure in ternary diffu-
sion couples involving a displacement type of reactions
[J]. Acta Metall Mater, 1993, 41(12): 3463– 3471.

Interface stability analysis of solid-state displacement reaction

GAN Guo-you, SUN Jia-lin, CHEN Jing-chao, CHEN Yong-chong, YAN Ji-kang

(School of Materials and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, P. R. China)

[Abstract] A new interface-perturbation model of ternary system is suggested and the interface-stability criterion is derived in the form of chemical potential. If the chemical potential of rate-control element at frontier of tiny perturbative zone goes up less than 20.7%, linear interface will grow up stably and form layered structure; if it goes up more than 20.7%, linear interface is not stable and will form aggregate structure. The aggregate density of rod-aggregate structure is also calculated on the basis of a common presumption.

[Key words] solid-state displacement reaction; in-situ composite; interface stability; aggregate density

(编辑 黄劲松)

(上接第 149 面)

Al₂O₃ and Al₃Ti reinforced composites prepared by exothermic dispersion synthesis technology

ZHU He-guo^{1,2}, WU Sheng-qing¹, WANG Hen-zhi², WU Chang²

(1. Department of Materials Science and Engineering, South East University,
Nanjing 210096, P. R. China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology,
Nanjing 210094, P. R. China)

[Abstract] Al₂O₃ and Al₃Ti reinforced aluminum matrix composites were prepared by means of exothermic dispersion (XD) in-situ synthesis technique. Its kinetic mechanism was also discussed. The results show that Al-TiO₂ system can be reacted in very short time. The reaction is propagated in combustion wave. It is also shown that aluminum initially react with TiO₂ to form Al₂O₃ and reduced Ti by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. Then the reaction between reduced Ti and aluminum is subsequently followed. The Al₂O₃ and Al₃Ti take the shapes of equiaxed particle and block respectively. A certain heating rate and content of aluminum are needed, if thermal explosion occurs commonly in the Al-TiO₂ system. The aluminum content and green density also have influences on the combustion temperature and bulk shrinkage. The combustion temperature would be lower for higher aluminum content, but its bulk shrinkage would be higher.

[Key words] in-situ chemical reaction; thermodynamic; combustion wave; aluminum matrix composites

(编辑 朱忠国)