

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0382-04

XD 合成 Al_2O_3 , TiB_2/Al 复合材料的热力学分析^①

朱和国^{1,2}, 吴申庆¹, 王恒志²

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

[摘 要] 从热力学的角度讨论了原位反应生成 Al_2O_3 和 TiB_2 陶瓷粒子增强铝基复合材料的合成机理。结果表明, 在 $\text{Al-TiO}_2\text{-B}$ 体系中, 以一定的加热速率加热至 1073 K 左右时, Al 与 TiO_2 之间首先发生铝热反应, 反应产生出活性钛原子并形成 Al-Ti-B 反应系; AlB_2 和 Al_3Ti 均系反应中间产物, AlB_2 在 1200 K 左右时分解为 Al 和 B, Al_3Ti 被 B 还原, 当 B 的加入量(摩尔)是 TiO_2 的两倍左右时, Al_3Ti 基本消失, 最终生成 Al_2O_3 和 TiB_2 陶瓷颗粒增强的铝基复合材料。

[关键词] 原位反应; 陶瓷粒子; 热力学

[中图分类号] TB331

[文献标识码] A

原位反应生成物表面干净, 无污染, 与基体的相容性好, 其磨损性能、力学性能均有明显提高^[1~3]。特别是 XD(Exothermic Dispersion) 法它不需要点火装置, 因而结构简单, 成本低, 操作方便, 已被用于制备高温陶瓷粒子增强的复合材料。原位反应的关键在于增强相组元之间的化学反应, 而化学反应需要具备一定的热力学和动力学条件, 可通过控制影响化学反应的热力学条件因素来调节反应产物(增强相)的组织形态、分布情况, 从而制备出所需要的自生复合材料。

因反应过程复杂, 研究比较困难, 文献[4]通过淬冷的方法研究了 Fe-Ti-C 系在反应过程中组织结构的演变规律及 TiC 在 Fe 和 Ti 中不同的形成机理。文献[5]分析了 B_2O_3 与 Mg-Li 合金反应的动力学及热力学, 认为 B_2O_3 与 Mg-Li 的反应温度与 Mg-Li 的熔点相近, 且反应速度快, 生成物 MgO 均匀分布于基体中。此外, 也有学者对 Al-Ti-C ^[6,7], CuO-Al ^[8], $\text{TiO}_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-NaAlF}_6\text{-Al}$ ^[9], Al-Nb-C ^[10] 等系的反应热力学及反应机理进行了研究, 但对 $\text{Al-TiO}_2\text{-B}$ 的热力学研究尚未见报道, 本文作者就此作一探讨。

1 试验方法

实验采用 Al 粉、 TiO_2 粉及 B 粉, 其纯度分别为 99.6%, 99.0%, 99.9%, 粒度分别为 50~100

μm , 2~3 μm , 2~3 μm 。将粉末按一定的质量百分比混合, 挤压成坯, 再将压坯置于真空反应炉中, 抽真空、充氩, 反复进行多次, 最后充氩至 0.4 Pa 左右, 以一定的升温速率预热压坯; 通过检视窗口发现, 在加热至 1073 K 左右时压坯发生了剧烈的化学反应, 经保温一段时间后, 冷却至室温, 制成试样, 通过 X 射线衍射、扫描电镜观察、能谱等进行显微组织分析。

2 结果与讨论

2.1 反应结果

在 Al-TiO_2 体系中, 以一定的升温速率预热至 1073 K 左右时, 压坯发生了如下的反应:



反应产物(见图 1(a))呈 3 种形态: 棒状物、细小颗粒及暗色背底。X 射线衍射分析(图 1(b))和能谱分析得知棒状物为 Al_3Ti , 暗色背底为铝基体, 细小颗粒是 Al_2O_3 。随着硼粉的加入增多, 反应持续时间延长, 基体组织细化, 棒状物 Al_3Ti 逐渐被硼还原, 棒的边缘不再光滑, 且其表面还有少量的反应产物。当 B/ TiO_2 摩尔比为 2 时, 棒状物基本消失, X 射线衍射分析(图 2(b))进一步证明了这一点, 此时的反应产物为 Al_2O_3 和 TiB_2 , 其中 TiB_2 颗粒尺寸细小, 为纳米级(图 2(a))。

① [基金项目] 江苏省自然科学基金资助项目(BK2000003)

[收稿日期] 2000-10-15; [修订日期] 2000-12-22

[作者简介] 朱和国(1963-), 男, 讲师, 博士研究生。

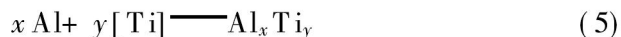
2.2 热力学分析

在 Al-TiO_2 体系中, 加热至 1073 K 左右时, Al 粉业已熔化, 而 TiO_2 由于其熔点高(1913K), 此时 TiO_2 粉被 Al 液包围, 在粉末的毛细吸附和 Al 的润湿作用下, Al 与 TiO_2 之间形成液固两相接触。

$$\Delta G^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1672000 + 325.4T \quad (3)$$

$$\Delta G^\ominus(\text{TiO}_2) = -994000 + 161.1T \quad (4)$$

因 $\Delta G^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3) < \Delta G^\ominus(\text{TiO}_2)$, Al 与 TiO_2 之间发生包共晶反应, 产生出活性 Ti 原子, 并放出大量的热。Ti 原子尺寸小, 浓度梯度大, 扩散能力强, 因此穿过反应层进入 Al 液。由于 Ti 原子能显著提高 Al 液的粘度, 因此增加了 Al_2O_3 的扩散阻力, 使原位反应生成的 Al_2O_3 颗粒呈一定的偏聚状态(图 1(a))。从 Al-Ti 二元相图可知, 1573 K 时 Ti 在 Al 液中的饱和浓度仅为 0.15% (质量分数) 左右, 在 Al 含量大于 36.5% 时 Al 与 Ti 结合发生如下反应:



且 Al_xTi_y 以 Al_3Ti 的形式出现。因此, 在保温和冷

却过程中, Ti 原子在浓度梯度的作用下, 不断向 Al 液扩散, 使 Al_3Ti 进一步长大。 Al_3Ti 呈正方结构, 优先生长方向为 [110], 反应波(图 3)的振荡冲击作用使枝晶破碎, 并相对均匀地分布于 Al 液中, 高的过冷度促使其长成棒状^[11]。反应(1), (2)均为放热反应, 形成自增强型热反馈系统, 按照关系式:

$$\Delta H_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus + \sum (H_T^\ominus - H_{298}^\ominus)_{\text{生成物}} - \sum (H_T^\ominus - H_{298}^\ominus)_{\text{反应物}} \quad (6)$$

运用数值法可分别算得反应(1), (2)的理论燃烧温度分别为 $T_{\text{ad1}} = 2035\text{ K}$, $T_{\text{ad2}} = 1975\text{ K}$, 均大于 1800 K 而小于 2500 K^[12], 故反应(1), (2)均需要在一定的加热条件下方可自动进行, 直至反应完毕。实际上, 燃烧温度仅 1700 K 左右, 这是由于系统的热损和大量的 Al 液吸收热量所致。

在 $\text{Al-TiO}_2\text{-B}$ 体系中, Al 与 TiO_2 首先发生铝热反应, 形成 $\text{Al-Ti-Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ 四元系统, 但 Al_2O_3 生成自由能低, 相对稳定, 可将该系统看成 Al-Ti-B 三元反应系。由 Al-Ti-B 三元相图可知, 在 Al 含量

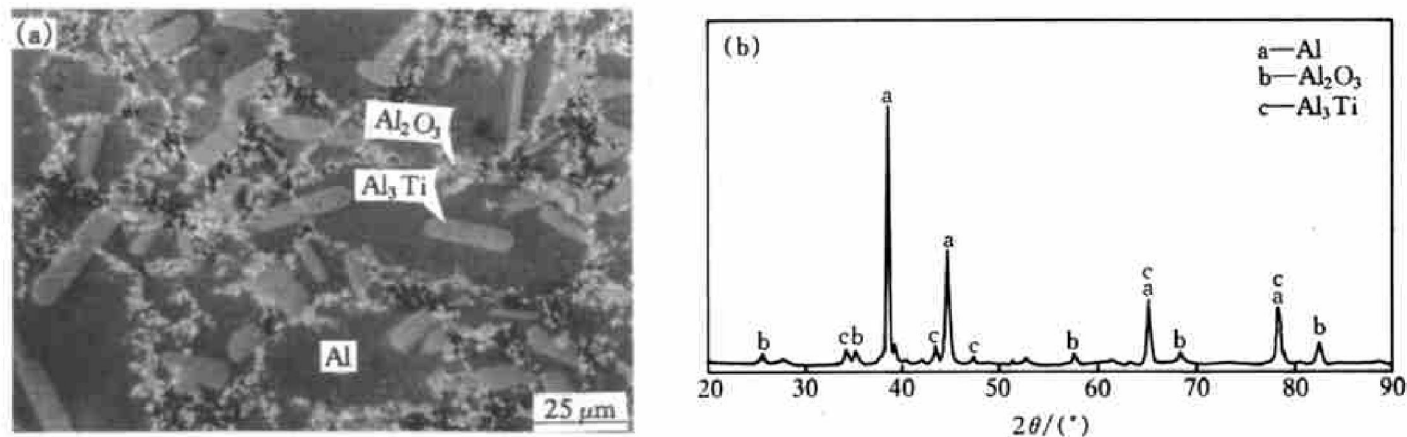


图 1 Al-TiO_2 体系反应产物的 SEM(a) 和 XRD(b) 图

Fig. 1 SEM (a) and XRD (b) pattern of Al-TiO_2 system after combustion

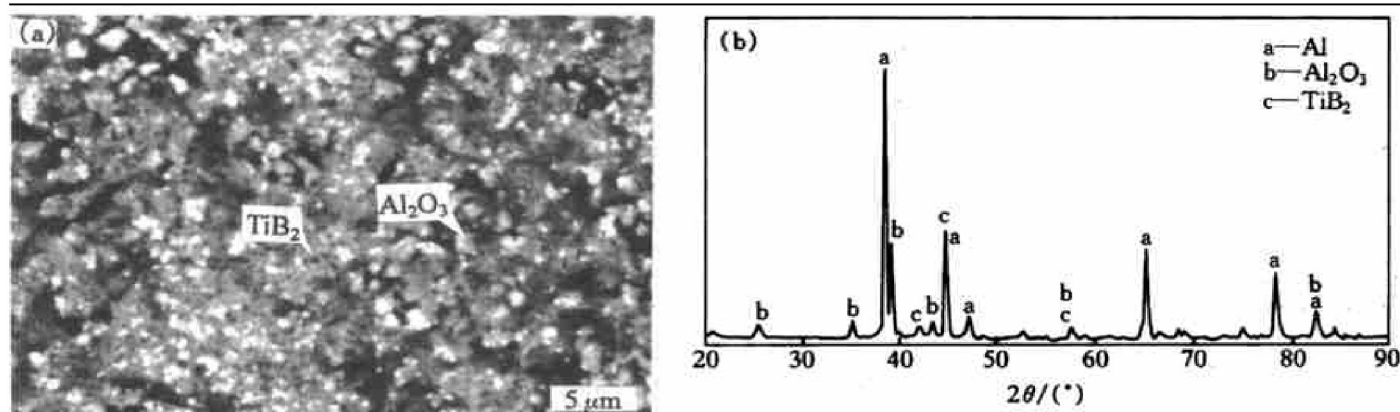
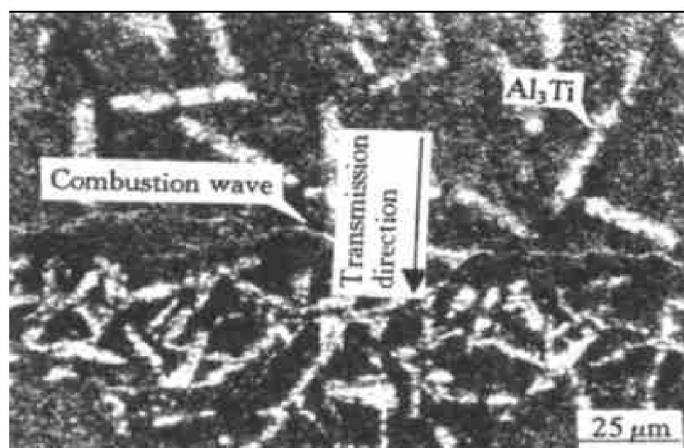


图 2 $\text{Al-TiO}_2\text{-B}$ 体系反应产物的 SEM(a) 和 XRD(b) 图

Fig. 2 SEM (a) and XRD (b) pattern of $\text{Al-TiO}_2\text{-B}$ system after combustion

(B/TiO₂ mole ratio is 2)

图3 Al-TiO₂-B体系燃烧反应波Fig. 3 Combustion wave of Al-TiO₂-B system(B/TiO₂ mole ratio is 1)

大于 36% 时可能发生如下的反应:



依据文献[5]提供的计算公式得

$$\Delta G(\text{Al}_3\text{Ti}) = \Delta G^\ominus(\text{Al}_3\text{Ti}) - 3RT \ln(r_{\text{Al}}, x_{\text{Al}}) - RT \ln(r_{\text{Ti}}, x_{\text{Ti}}) \quad (11)$$

$$\Delta G^\ominus(\text{Al}_3\text{Ti}) = -33592 + 175.3T \quad (12)$$

$$\Delta G(\text{AlB}_2) = \Delta G^\ominus(\text{AlB}_2) - RT \ln(r_{\text{Al}}, x_{\text{Al}}) - RT \ln(r_{\text{B}}, x_{\text{B}}) \quad (13)$$

$$\Delta G^\ominus(\text{AlB}_2) = -237812 + 182.5T \quad (14)$$

$$\Delta G(\text{TiB}) = \Delta G^\ominus(\text{TiB}) - RT \ln(r_{\text{B}}, x_{\text{B}}) - RT \ln(r_{\text{Ti}}, x_{\text{Ti}}) \quad (15)$$

$$\Delta G^\ominus(\text{TiB}) = -302990 + 82.8T \quad (16)$$

$$\Delta G(\text{TiB}_2) = \Delta G^\ominus(\text{TiB}_2) - RT \ln(r_{\text{Ti}}, x_{\text{Ti}}) - RT \ln(r_{\text{B}}, x_{\text{B}}) \quad (17)$$

$$\Delta G^\ominus(\text{TiB}_2) = -461541 + 92.3T \quad (18)$$

由于 B 粉颗粒细小, 分布均匀, 活性强, 与 Ti 原子结合的吉布斯自由能低于其与 Al 结合的吉布斯自由能, 理论上应优先生成 TiB₂, 多余的 Ti 原子才与 Al 结合生成表面光滑的 Al₃Ti。文献[13]认为在 Al-TiO₂-B 体系中, B 粉的加入可抑制 Al₃Ti 的产生, 这与实际有出入。作者认为: 在反应温度区内, 尽管 $\Delta G^\ominus(\text{TiB}_2) < \Delta G^\ominus(\text{Al}_3\text{Ti})$, 反应应按热力学的方向进行, 但由于两者相差不大, 且反应还受动力学的影响, 铝热反应后理论上的 T_{ad} 达 2000 K 左右, 原位反应产生的活性 Ti 原子穿过反应层进入 Al 液, 而此时的 B 粉 ($T_{\text{m}} = 2352 \text{ K}$) 已被 Al 液包围, 因此, Ti 原子首先与 Al 原子结合生成 Al₃Ti ($T_{\text{m}} = 1613 \text{ K}$), 反应热使 Al₃Ti 部分熔化, B

原子通过扩散进入 Al₃Ti 熔体中, 与之发生置换反应, 还原出 Al₃Ti 中的 Ti 并结合生成 TiB₂。同时, B 原子与 Al 原子也能形成中间过渡相 AlB₂, 但在 1200 K 左右时, AlB₂ 发生如下的分解反应^[14]:



B 原子与 Al₃Ti 进一步反应生成 TiB₂。从图 3 可以看出: Al₃Ti 棒的边缘不再光滑, 棒中有少量的 TiB₂ 颗粒存在, 随着 B/TiO₂ 摩尔比的增加, 棒状物逐渐减少, 当 B/TiO₂ 的摩尔比为 2 时, Al₃Ti 棒基本消失(图 2(a))。

3 结论

1) 当 Al-TiO₂ 体系以一定的加热速率加热至 1073 K 左右时, Al 与 TiO₂ 首先发生铝热反应, 产生活性 Ti 原子, 形成 Al-Ti 二元反应系。反应产物为 Al₂O₃ 及 Al₃Ti, Al₂O₃ 呈细小颗粒状, 偏聚于铝基体的晶界, Al₃Ti 呈细长棒状。

2) Al-TiO₂-B 体系反应过程中有中间产物 AlB₂ 和 Al₃Ti 生成。AlB₂ 不稳定, 在 1200 K 左右时分解为 Al 和 B; Al₃Ti 中的 Ti 被 B 原子还原并生成 TiB₂, 随着 B/TiO₂ 摩尔比的增加, Al₃Ti 的量逐渐减少, 当 B/TiO₂ 摩尔比为 2 左右时, Al₃Ti 基本消失。

[REFERENCES]

- [1] ZHU He-guo(朱和国), WU Shen-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 S Q, ZHU H G, Tjong S C. Wear behavior of in situ Al-based composites containing TiB₂, Al₂O₃ and Al₃Ti particles [J]. Metallurgical Transaction, 1999, 30A: 243-248.
- [3] YAN Y W, WEI B K, FU Z Y, et al. Effects of technological parameters on microstructures and properties of in situ TiC/Fe composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(2): 187-191.
- [4] FAN Q C, CHAI H F, JIN Z H. Microstructural evolution during combustion synthesis of TiC-Fe cermet [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(2): 286-291.
- [5] YU Hua-shun(于化顺), MIN Wen-hui(闵文辉), REN Xu-fang(任旭芳), et al. B₂O₃ 与 Mg-Li 合金反应复合材料的热力学及热力学研究[J]. Acta Materiae Com-

- posites Sinica (复合材料学报), 1998, 15: 18–22.
- [6] ZHANG E L, ZENG S Y, YANG B, et al. A study on the kinetic process of reaction synthesis of TiC [J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 1999, 30A: 1147–1157.
- [7] ZHANG E L, JIN Y X, ZENG S Y, et al. Microstructure of in-situ TiC particle reinforced titanium alloy matrix composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(6): 764–768.
- [8] LI G B, WU J J, GUO Q M. et al. Reaction thermodynamics and kinetics on in-situ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(3): 617–612.
- [9] CHEN Zr yong(陈子勇), CHEN Yr yong(陈玉勇), SHU Qun(舒群), et al. 熔体反应法制备 $\text{Al}-4.5\text{Cu}/\text{TiB}_2$ 复合材料的热力学[J]. Chinese Journal of Materials Research (材料研究学报), 2000, 14(Suppl. 2000): 68–74.
- [10] Cheng H, Chantal B, Gregory C, et al. Micro-mechanistic model of the combustion synthesis process: Influence of intrinsic kinetics [J]. J Materials Research, 1998, 13: 2269–2279.
- [11] Yi H C, Moore J J. Review self-propagating high-temperature combustion synthesis (SHS) of powder-compacted materials [J]. J of Materials Science, 1990, 25: 1159–1168.
- [12] Garicia D E, Janssen R, Claussen N. Effect of heating rate on grain morphology of in-situ reinforced reaction bonded aluminum niobate-based composites [J]. J of Mate Sci, 1999, 34: 769–772.
- [13] Ma Z Y, Tjong S C. In-situ ceramic particle-reinforced aluminum matrix composites fabricated by reaction pressing in the $\text{TiO}_2(\text{Ti})-\text{AlB}(\text{B}_2\text{O}_3)$ systems [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28A: 1931–1942.
- [14] YANG B, WANG Y Q, ZHOU B L. The mechanism of formation of TiB_2 particles prepared by in-situ reaction in molten aluminum [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1998, 29B: 635–640.

Thermodynamics analysis of Al_2O_3 , TiB_2/Al composites fabricated by exothermic dispersion method

ZHU He-guo^{1,2}, WU Shen-qing¹, WANG He-nzhi²

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

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

[Abstract] The thermodynamics of in-situ reaction from the reaction system of $\text{Al-TiO}_2\text{-B}$ to form Al_2O_3 , TiB_2/Al composites was studied. The results show that under the condition of certain heating rate, aluminum reacts with TiO_2 firstly at 1 073 K and then forms Al-Ti-B reaction system. The phases of AlB_2 and Al_3Ti occur during the reaction process as med-products and the AlB_2 phase is decomposed into Al and B at the temperature of about 1 200 K, meanwhile, Al_3Ti is deduced by B to form TiB_2 . When the mole ratio of B/ TiO_2 is about two, the Al_3Ti phase is almost eliminated completely.

[Key words] in-situ reaction; ceramic particles; thermodynamics

(编辑 袁赛前)