

[文章编号] 1004- 0609(2001)04- 0567- 04

镁热还原自蔓延高温合成硼化钛微粉的动力学^①

张延安, 杨 欢, 牛丽萍, 张国悦, 徐淑香, 赫冀成

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

[摘 要] 应用 DTA 技术分别测定了 Mg 与 TiO₂, Mg 与 B₂O₃ 及 Mg 与 TiO₂ 和 B₂O₃ 之间的多相反应, 分析了 Mg, TiO₂ 和 B₂O₃ 三相可能存在的反应机制, 应用 Freeman-Carroll 法和 Kissinger 法计算了反应的活化能和反应级数。结果表明 Mg-B₂O₃-TiO₂ 之间的反应为复杂的固-液-液反应, TiO₂ 与 Mg 之间的固-液反应放出的强大热量诱发了 B₂O₃ 和 Mg 之间的液-液反应, 而 Ti 与 B 间的反应放出的热量反过来又促进前两者的反应。表观活化能在温度段 760~ 858 °C 为 $E_1 = 297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相应的反应级数分别为 $n_1 = 0.8$ 。采用 Kissinger 法计算的反应级数为 0.9, 与 Freeman-Carroll 法所得的 $n_1 = 0.8$ 基本一致。

[关键词] 动力学; 硼化钛的制备; 自蔓延高温合成; 差热分析

[中图分类号] TB 39

[文献标识码] A

TiB₂ 陶瓷材料具有高硬度, 高熔点, 耐热冲击, 好的导电性能及好的耐腐蚀性能, 是极具开发前景的陶瓷材料^[1~ 3]。

文献[3, 4]采用自蔓延冶金法制备了硼化钛微粉, 即以 TiO₂ 和 B₂O₃ 为原料、Mg 为还原剂, 采用自蔓延高温合成所得的硼化钛微粒弥散在海绵状的氧化物基体中, 然后溶去氧化物基体, 即可得到硼化钛微粉。在这一制备硼化钛的过程中, 燃烧合成是关系到硼化钛微粉粒度分布的关键步骤, 因而对其动力学过程的研究显得十分必要。由于燃烧合成反应的速度一般比较快、反应热较大等原因, 使得燃烧合成动力学的研究比较困难。

通常采用的方法有同步辐射 X 衍射法、动态 X 衍射法和逐层淬火分析法^[5], 不过这些方法都是以获得相转变信息为目的。通过温度分布曲线^[6~ 9]的分析也可以研究燃烧合成过程的动力学。文献[8~ 10]研究了 Ti 与 B 直接合成 TiB₂ 的动力学过程, 其活化能为 $539 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[10], 但镁热还原合成 TiB₂ 的动力学过程尚未见报道。

本文作者用 DTA 技术分析研究了镁热还原自蔓延高温合成过程的动力学。为了研究 Mg, TiO₂ 和 B₂O₃ 三相间的动力学, 分别测定了 Mg 与 TiO₂, Mg 与 B₂O₃ 反应的 DTA 曲线, 比较分析了 3 个反应体系的热效应特征, 分析了镁热还原自蔓延过程的反应机制, 应用 Freeman-Carroll 法和 Kissinger

法计算了反应的活化能和反应级数。

1 合成反应的 DTA 分析

差热分析(DTA)是在程序控制温度下, 测量物质和参比物的温度差和温度关系的一种技术, 当试样发生任何物理或化学变化时, 所释放或吸收的热量使试样温度高于或低于参比物的温度, 从而相应地在差热曲线上可得到放热或吸热峰。通过对放热、吸热峰的分析, 便可以得到相应的物理或化学变化的前后过程。利用中国科学院金属研究所的 DTA 分析仪分别测定了 Mg 和 TiO₂ 的两相反应、Mg 和 B₂O₃ 的两相反应、Mg, TiO₂ 和 B₂O₃ 三相反应的 DTA 曲线, Mg/TiO₂, Mg/B₂O₃, Mg/TiO₂/B₂O₃ 之间的配比按化学计量比, DTA 曲线如图 1 所示。

1) Mg 与 TiO₂ 的二相反应

如图 1(a) 曲线所示, 在 530~ 620 °C 之间出现了放热峰, Mg 与 TiO₂ 的合成反应在 530 °C 附近开始。显然, 反应在固-固状态下进行(镁熔点为 651 °C)。

2) Mg 与 B₂O₃ 的二相反应

如图 1(b) 曲线所示, 随着温度的升高, Mg-B₂O₃ 压坯在 130~ 190 °C 附近出现一个吸热峰。在 650~ 670 °C 之间又出现一个较尖锐的吸热峰。在

① [基金项目] 辽宁省自然科学基金资助项目(9910300402)

[收稿日期] 2000- 09- 01; [修订日期] 2001- 03- 02

[作者简介] 张延安(1960-), 男, 教授, 博士。

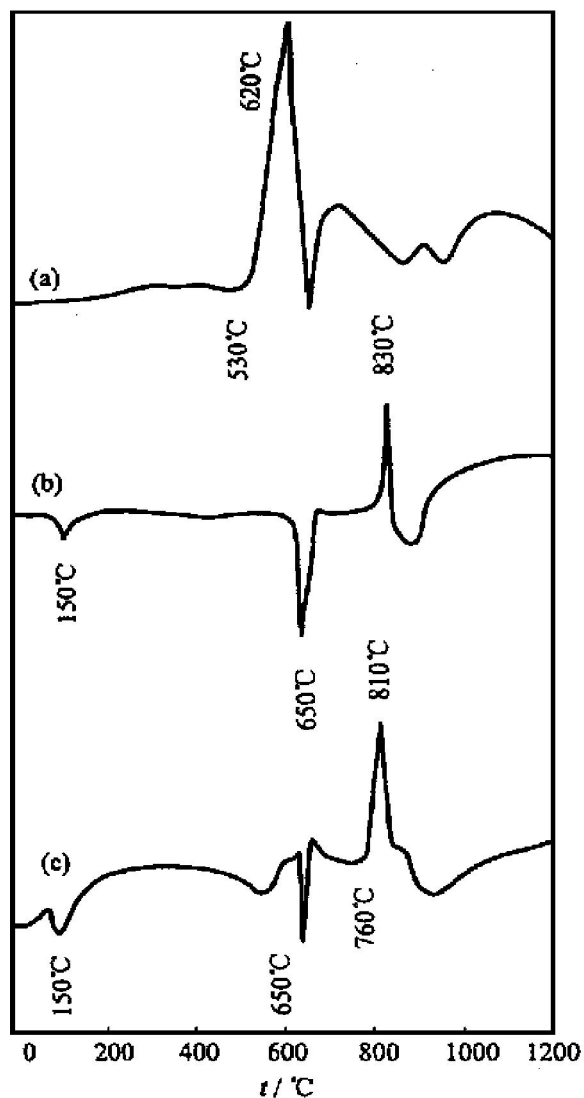


图1 合成反应的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of synthesis reaction

(a) $\text{—Mg} + \text{TiO}_2$; (b) $\text{—Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$;(c) $\text{—Mg} + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$

820~ 830 °C之间出现一尖锐放热峰。

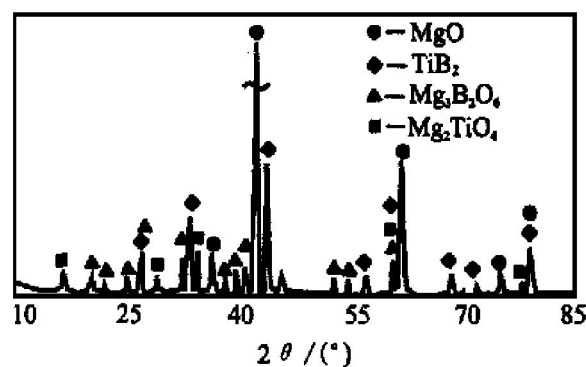
通过对 B_2O_3 和 Mg 的物性分析可知, 第一个吸热峰为不定形态的 B_2O_3 脱水所致, 而 650~ 670 °C之间的吸热峰则对应镁的熔化过程(镁熔点为 651 °C), 在 820~ 830 °C之间的放热峰对应 Mg 与 B_2O_3 的反应。但是没有出现 B_2O_3 融化的吸热峰, 这可能与 B_2O_3 为非晶态有关。

3) Mg , TiO_2 和 B_2O_3 的三相反应

如图 1(c) 曲线所示, 前两个吸热峰与图 1(b) 曲线的前两个吸热峰完全一一对应, 这说明样品同样经过了 B_2O_3 脱水和 Mg 熔化的过程, 单在 500 °C 左右出现一缓慢的吸热峰对应着 B_2O_3 融化温度。本曲线的放热峰则出现在 760~ 890 °C之间, 这说明三相反应从 760 °C附近开始进行。比 TiO_2 与 Mg 间的反应迟, 比 B_2O_3 与 Mg 间的反应早。

通过以上 3 个差热分析发现, TiO_2 和 Mg 的二相反应是可以在 530 °C左右这一较低温度下进行的固-固反应。而在镁粉熔化后, B_2O_3 仍需在 820 °C附近才开始与 Mg 进行二相反应。 $\text{Mg-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 三相间的反应是介于两者之间的 770 °C附近开始的。因此有理由认为 $\text{Mg-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 合成 TiB_2 的反应过程是, 首先 TiO_2 与 Mg 之间发生固-液反应, 反应放出的强大热诱发了 B_2O_3 和 Mg 之间的液-液反应, 而 Ti 与 B 间的反应放出的热量反过来又促使前两者的反应, 直至三相反应最终完成。这一点可以从反应产物的 X 射线衍射结果得到佐证(见图 2), 从图中可知反应产物的主相是 TiB_2 和 MgO 。

从以上 DTA 分析可知: $\text{Mg-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 之间的反应为复杂的固-液-液反应。

图2 $\text{Mg-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系自蔓延反应产物的 X 射线衍射谱Fig. 2 Spectrum of X-ray diffraction of SHS product of $\text{Mg-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system

2 根据 DTA 结果推算合成过程的动力学常数

差热曲线与基线之间距离的变化反应了试样和参比物之间温差的变化, 而这种温差的变化是由试样相对于参比物所产生的热效应引起的, 即试样所产生的热效应与差热曲线的峰面积 S 成正比关系。

$$\Delta H = KS \quad (1)$$

按图 3 所示处理图 1(b) 曲线的放热峰, 设 $T_0 \rightarrow T_\infty$ 的 DTA 曲线总面积为 S , $T_0 \rightarrow T$ 的 DTA 曲线面积为 S' , $T \rightarrow T_\infty$ 的 DTA 曲线面积为 S'' 。由于化学反应进行程度可直接用热效应来量度, 所以反应的变化率 α 为^[11]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} = \frac{S'}{S} \quad (2)$$

$$1 - \alpha = \frac{S''}{S} \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d}{dT} \left[\frac{S'}{S} \right] = \frac{1}{S} \frac{dS'}{dT} = \frac{1}{S} \frac{d}{dT} \int_{T_0}^T \Delta T dT \quad (4)$$

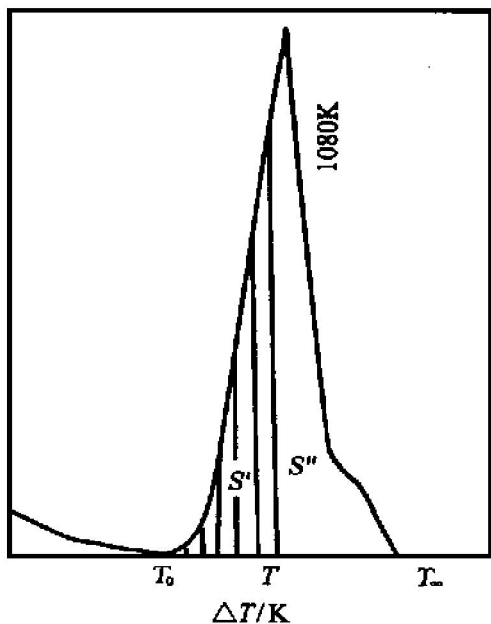
图 3 根据 DTA 曲线计算的反应变化率^[11]

Fig. 3 Reaction rate calculated by DTA curves

S' —Area under curve of DTA from $T_0 \rightarrow T$;

S'' —Area under curve of DTA from $T \rightarrow T_\infty$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\Delta T}{S} \quad (5)$$

根据动力学方程式^[11]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} (1-\alpha)^n \exp(-E/RT) \quad (6)$$

将式(5)代入式(6)可得:

$$\frac{\Delta T}{S} = \frac{A}{\phi} \left[\frac{S'}{S} \right]^n \exp(-E/RT) \quad (7)$$

取对数得:

$$\lg \Delta T - \lg S = \lg \frac{A}{\phi} - \frac{E}{2.303RT} + n \lg S' - n \lg S \quad (8)$$

然后以差减形式表示:

$$\Delta \lg \Delta T = \frac{E}{2.303} \Delta \left[\frac{1}{T} \right] + n \Delta \lg S' \quad (9)$$

$$\frac{\Delta \lg \Delta T}{\Delta \lg S'} = - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{\Delta \left[\frac{1}{T} \right]}{\Delta \lg S'} + n \quad (10)$$

作 $\Delta \lg \Delta T / \Delta \lg S' - \Delta(1/T) / \Delta \lg S'$ 图, 应为一条直线, 其斜率为 $-E/2.303R$, 截距为 n 。因此可通过 DTA 曲线和式(9)计算表观活化能 E 和反应级数 n 等动力学参数(Freeman-Carroll 法)^[11]。

将图 1(b) 曲线按上述方法处理并按式(10)作图, 得图 4。反应表观活化能在温度段 760~858 °C $E_1 = 297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应级数为 $n_1 = 0.8$ 。活化能值明显低于元素直接合成的活化能^[10], 这是镁热还原的催化作用和新生 Ti 和 B 易于反应所致。

根据 Kissinger 法处理图 1(b) 曲线的图形可计

算反应级数 n 。 a 和 b 两值是按 DTA 曲线确定的, 如图 5 所示, a 在高温侧, b 在低温侧。然后根据下列关系式:

$$n = 1.26 \cdot (a/b)^{1/2} \quad (11)$$

计算得 $n = 0.9$, 与 Freeman-Carroll 微分法所得结果 $n = 0.8$ 较一致。

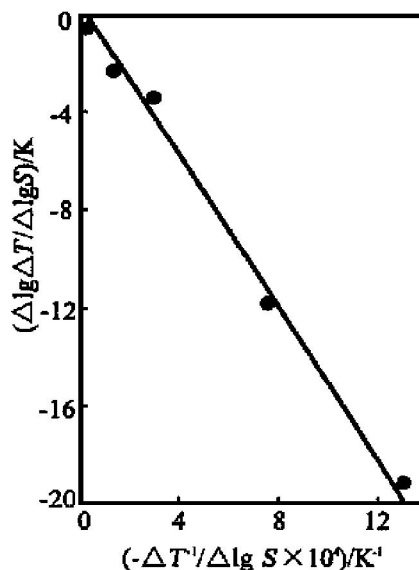


图 4 根据 DTA 曲线确定的动力学常数

Fig. 4 Kinetic constant determined by DTA curve

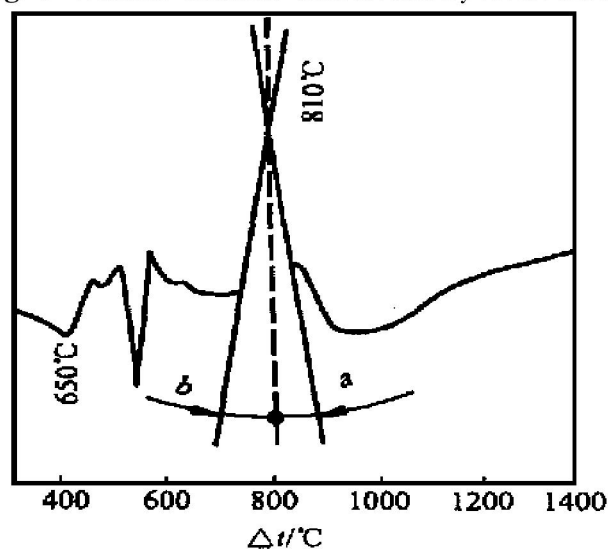


图 5 Kissinger 法确定的反应级数

Fig. 5 Reaction progression determined by method of Kissinger

3 结论

1) 差热分析表明: 当分别进行反应时, $\text{TiO}_2 + \text{Mg}$ 反应属固-液反应, Mg 与 B_2O_3 属液-液反应; 在三元体系中, $\text{TiO}_2 + \text{Mg}$ 首先反应, 随后引发 $\text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ 间的液-液反应, 进而形成 TiB_2 。

2) 根据 DTA 曲线计算了三元体系的表观活化能为 $E_1 = 297 \text{ kJ/mol}$ (760~858 °C), 相应反应级数为 $n_1 = 0.8$ 。采用 Kissinger 法计算的反应级数为 0.9, 与 Freeman-Carroll 法所得的 $n_1 = 0.8$ 基本一致。

[REFERENCES]

- [1] LIU Yexiang (刘业翔), ZHOU Zhong (邹 忠). 导电陶瓷开发与应用的最新进展 TiB_2 [J]. Rare Metal (稀有金属), 1996, 20(6): 438.
- [2] ZHANG Ting'an (张延安), HE Jicheng (赫冀成), WANG Qiang (王 强). SHS 还原法制备 $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1997, 7(Suppl. 1): 367.
- [3] ZHANG Ting'an (张延安), HE Jicheng (赫冀成). Preparation of Ceramic Micropowders of TiB_2 and LaB_6 by SHS-Metallurgy (自蔓延冶金法制备 TiB_2 和 LaB_6 陶瓷微粉) [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1999. 1.
- [4] ZHANG Ting'an (张延安). 自蔓延冶金法制备 TiB_2 , LaB_6 陶瓷微粉 [J]. Materials Review (材料导报), 2000, 14(3): 18.
- [5] Aleksandrov V V, Korchagin M A, Tolochko B P, et al. Self-propagating high-temperature synthesis by method of X-ray diffraction analysis using synchrotron radiation [J]. Fizika Goreniya i Vzryva, 1983, 19(4): 65.
- [6] Boddington T, Laye P G, Rosser C A, et al. A study of pyrotechnic reaction by temperature profile analysis and differential thermal analysis [J]. Combustion and Flame, 1975, 24: 137.
- [7] Boddington T, Laye P G, Tipping J, et al. Kinetic analysis of temperature profile pyrotechnic systems [J]. Combustion and Flame, 1986, 63: 359.
- [8] Stephen D D, Munir Z A. Temperature profile analysis in combustion synthesis—theory and background [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(1): 175.
- [9] Stephen D D, Munir Z A. Temperature profile analysis in combustion synthesis—experimental observation [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(1): 180.
- [10] Holt J B, Kingman D D, Bianchini G M. Kinetics of the combustion synthesis of TiB_2 [J]. Mater Sci Eng, 1985, 71: 321.
- [11] LI Yuzeng (李余增). Thermogravimetric Analysis (热分析) [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1987. 207.

Kinetics of preparation of titanium boride by SHS

ZHANG Ting'an, YANG Huan, NIU Liping, ZHANG Guoyue, XU Shuxiang, HE Jicheng
(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] The kinetics of preparation of titanium boride by SHS was studied. DTA curves of the reactions of $\text{Mg} + \text{TiO}_2$, $\text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Mg} + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ were measured, compared and analyzed. It was found that the reaction of $\text{Mg} + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ was a complicated reaction of solid-liquid-liquid. The surface free energy of reaction of $\text{Mg} + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ was determined by the methods of Freeman-Carroll and Kissinger respectively. The results showed that E is $297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in 760~858 °C, reaction progressions is $n_1 = 0.8$. The reaction progressions determined by the methods of Kissinger was 0.9 and was the same mostly as that determined by the method of Freeman-Carroll.

[Key words] kinetics; preparation of titanium boride; SHS; DTA

(编辑 黄劲松)