

原位合成 TiB 和 TiC 增强钛基 复合材料热力学^①

吕维洁 张小农 张 荻 卞玉君[†] 方平伟[†] 施忠良 吴人洁

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

[†](上海钢铁研究所钛合金分所, 上海 200940)

摘 要 根据热力学理论编程计算了钛与 B₄C 反应的反应生成焓 ΔH 与 Gibbs 自由能 ΔG 以及反应式 $(x+5)\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} = x\text{Ti} + 4\text{TiB} + \text{TiC}$ 的绝热温度。计算结果表明: 钛与 B₄C 反应释放出大量热, 反应能自发维持, 而过量钛与 B₄C 反应更易生成 TiB 和 TiC 增强体。由于钛作为稀释剂吸收热量, 随着过剩钛含量的增加, 反应的绝热温度逐渐下降, 过剩钛完全溶解的初始温度逐渐升高。

关键词 生成焓 Gibbs 自由能 钛基复合材料

中图法分类号 TB331

颗粒增强钛基复合材料因其具有高比强、高比刚度以及更好的耐高温性能, 已引起人们广泛关注^[1,2]。原位合成法因其工艺简单、材料性能优异, 在技术和经济上更为可行。粉末冶金^[3]、熔铸^[4]、机械合金化^[5]等方法都已用于原位合成颗粒增强钛基复合材料, 但对其原位反应的合成机理却鲜有报道。其实, 上述原位反应制备 TiC, TiB 和 TiB₂ 增强的钛基复合材料都是利用了钛与硼或石墨的自蔓燃高温合成反应(SHS), 而对自蔓燃高温合成反应的理论计算有利于解释反应机理、反应产物的生长形态以及工艺参数的控制。对 SHS 反应的理论计算, Munir 等^[6]已进行了较为系统的研究。本文作者在海绵钛中添加 B₄C, 利用普通的熔铸工艺制备了颗粒增强的钛基复合材料, 制备的复合材料的室温与高温性能与工业化生产的热强钛合金 IMI834 比较至少提高了 15%。本文尝试从热力学方面对利用钛与 B₄C 之间的 SHS 反应制备颗粒增强钛基复合材料的合成机理作一番理论探讨。

1 热力学计算理论基础及选用的热力学参数

1.1 热力学计算理论基础

根据热力学理论, 焓、熵与等压热容的关系如下式所示:

$$dH = C_p dT \quad (1)$$

$$dS = dH/T = nC_p dT/T \quad (2)$$

考虑在升温过程中, 可能存在相变(相变热以 ΔH_m 表示), 故在计算过程中应将相应的相变热加上, 并将上述二式积分, 如

$$H = H_0 + \int_{T_0}^{T_m} C_{p1} dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^T C_{p2} dT \quad (3)$$

$$S = S_0 + \int_{T_0}^{T_m} C_{p1} d\ln T + \frac{\Delta H_m}{T_m} + \int_{T_m}^T C_{p2} d\ln T \quad (4)$$

式中 C_{p1} 和 C_{p2} 分别为不同相的等压比热容, 而 T_m 为相变温度。

① 国家自然科学基金重点项目 59631080 收稿日期: 1998-04-13; 修回日期: 1998-06-12

吕维洁, 男, 25 岁, 博士研究生

Gibbs 自由能 G 可由上述焓与熵表作

$$G = H - TS \quad (5)$$

对于反应式: $aA + bB = cC + dD$, 其反应生成焓 ΔH 与 Gibbs 自由能 ΔG 可由上述3个公式推导得到

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_m} C_{p1} dT + f \cdot \Delta H_m + \int_{T_m}^T C_{p2} dT \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (7)$$

式中 f 为发生相变的物相的摩尔数。反应生成焓 ΔH 是一个非常重要的参数, 它决定了化学反应能否自发维持, 只有反应生成焓 ΔH 较大时, 反应才能自发维持。反应生成焓 ΔH 用于提高燃烧反应产物的温度。假设燃烧过程中系统没有热量损失, 从热平衡条件可以计算反应产物所能达到的最高温度, 即绝热温度 T_{ad} 。绝热温度 T_{ad} 是自蔓燃高温合成反应的一个主要热力学参数, 其计算公式为

$$\Delta H_{T_0} = \int_{T_0}^{T_m} C_{p1} dT + f \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} C_{p2} dT \quad (8)$$

式中 ΔH_{T_0} 为初始温度 T_0 时的反应热。

金属相完全熔解所需的初始温度 T_0 , 则是绝热温度 T_{ad} 等于金属熔点、且金属完全熔解所需的热量对应于反应生成热 ΔH_{T_0} 时的初始温度; 其值可用式(8)以金属相熔点 T_m 作为绝热温度代入反算求得。

1.2 热力学参数

由于钛与 B_4C 之间可能存在两个反应:



因此, 计算时应选用 Ti, B_4C , TiB, TiB_2 和 TiC 的热力学参数。根据文献[7]和[8], 确定上述物相的热力学参数如表1所列, 等压比热容如下式:

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^6 T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^2$$

1.3 计算程序说明

在1.1节热力学理论分析的基础上, 选用1.2节给出的热力学参数; 利用 Visual Basic 5.0编制计算反应生成焓 ΔH , Gibbs 自由能 ΔG , 绝热温度 T_{ad} 和金属相完全熔解所需的初始温度的程序。反应生成焓 ΔH 和 Gibbs 自由能 ΔG 直接由式(6)和(7)计算获得, 而绝热温度则利用式(8)由中间取值逼近的方法求得, 其公差范围为 ± 0.5 K。金属相完全熔解所需的初始温度也是利用式(8)如1.1节所述求得。

2 计算结果与讨论

2.1 反应生成焓 ΔH 与 Gibbs 自由能 ΔG

利用上一节的热力学公式及热力学参数计算了式(9)和(10)的反应生成焓 ΔH 与 Gibbs 自由能 ΔG , 计算结果如图1和图2所示。由图可知, 上述两个反应的 Gibbs 自由能 ΔG 都为负值, 说明在热力学上, 上述反应都能发生。并且由于式(9)的自由能值比式(10)低, 式(9)的反应更易发生, 即在热力学上, 钛与 B_4C 反应, 更易生成 TiB 和 TiC 增强体。而上述两个反应的反应生成焓 ΔH 都比较大, 说明反应过程放热较大。同时计算了上述两个反应

表1 选用的热力学参数

Table 1 Selected thermodynamic parameters

Phase	a	b	c	d	$T_m /$ K	$\Delta H_{m1} /$ (kJ·mol ⁻¹)	$C_{p,l} /$ (kJ·mol ⁻¹)	$T_{\alpha \rightarrow \beta} /$ K	$\Delta H_{m2} /$ (kJ·mol ⁻¹)	a	b	c
Ti*	22.238	10.205	-0.008		1939	14.146	47.237	1166	0.995	17.405	10.314	-0.096
B ₄ C	96.525	21.924	-4.498		2743							
TiB	54.057	-0.042	-2.163		2463							
TiB ₂	56.379	25.857	-1.745	-3.347	3498							
TiC	46.882	5.899	-1.301		3340							

where $C_{p,s}$ is heat capacity α Ti at constant pressure, ΔH_{m1} is heat of melt, ΔH_{m2} is heat of phase transformation ($\alpha \rightarrow \beta$)

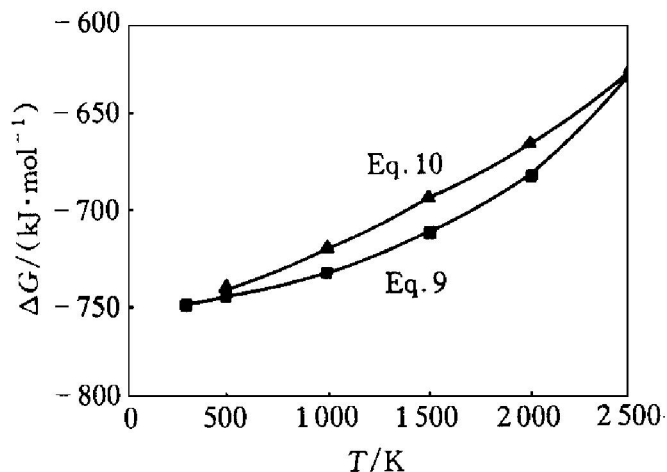


图1 式(9)和(10)的Gibbs自由能 ΔG 随温度的变化

Fig. 1 Variation of Gibbs free energy ΔG vs temperature for Eq. (9) and (10)

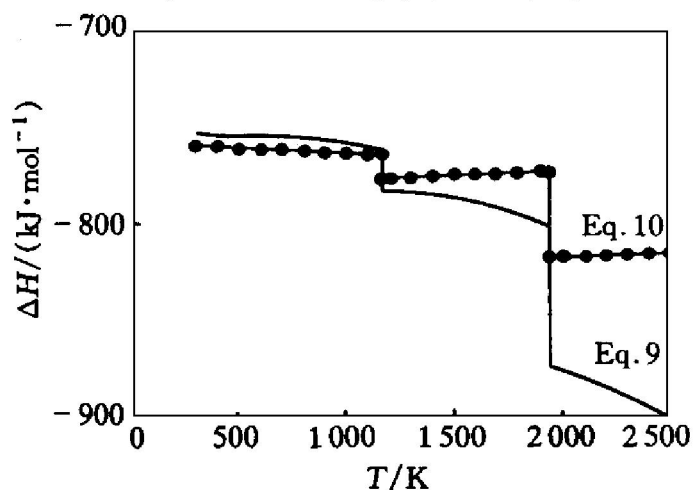


图2 式(9)和(10)的反应生成焓 ΔH 随温度的变化

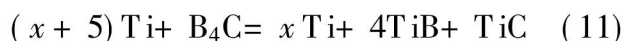
Fig. 2 Variation of formation enthalpy ΔH with temperature for Eqs. (9) and (10)

式的绝热温度 T_{ad} , 分别为 3 628 K (已超过 TiB 的熔点, TiB 发生分解) 及 3 193 K, 都超过 Merzhanov^[9] 提出的反应能自发维持的经验判据 $T_{ad} > 2 500$ K, 更超过 Qualedessalam^[10] 和 Munir^[11] 提出的经验判据 $T_{ad} \geq 1 800$ K, 说明该反应能够自发维持, 即能发生自蔓延高温合成反应。

2.2 绝热温度

由于前一节的讨论说明钛与 B_4C 反应, 更易生成 TiB 和 TiC 增强体, 因此本文只讨论反应式(9)的绝热温度。熔铸法原位反应制备颗粒增强钛基复合材料时, 主要是利用自蔓延反

应原位合成增强体并以自蔓延高温反应释放的热量熔融钛合金基体, 使增强体在钛合金基体中分布均匀。受增强体体积分数的限制, 相对于式(9), 存在过量钛, 即相当于在上述反应式中增加 x mol 的钛, 式(9)可表示如下:



分别取 x 为 20, 30, 45。

图3表示了不同初始温度对不同钛含量的绝热温度的影响。由图可知, 在 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变点 (1 166 K) 及钛的熔点 (1 939 K) 时, 由于过剩钛相变需吸收热量, 因而导致绝热温度存在一水平台阶, 不能随着初始温度的继续升高而升高。由于在反应过程中, 放热反应释放出的热量被过剩钛吸收, 因而导致随着过剩钛量的增加, 绝热温度下降而达到过剩钛完全熔解的温度升高。相对于 20, 30, 45 mol 过剩钛, 绝热温度达到钛熔点的初始温度分别为 1 166 K, 1 387 K, 1 563 K。

图4表示了含不同钛的反应式(11)中熔融钛相百分数与初始温度的关系。相对于不同的过剩钛量, 随着初始温度的增加, 其熔融钛相的百分数都逐渐升高, 相对于 20, 30, 45 mol 的过剩钛, 钛相完全熔解的初始温度分别为 1 501, 1 748 和 1 922 K。为了使原位合成的增强体在钛基体中分布均匀, 钛必须完全熔解, 也即加工温度必须超过上述初始温度。当然,

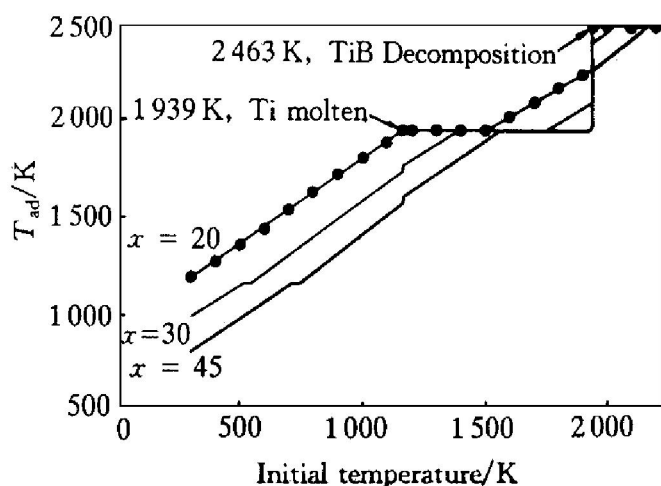


图3 不同过剩钛的绝热温度随初始温度的变化

Fig. 3 Effect of initial temperature on adiabatic temperature for Eq. (11)

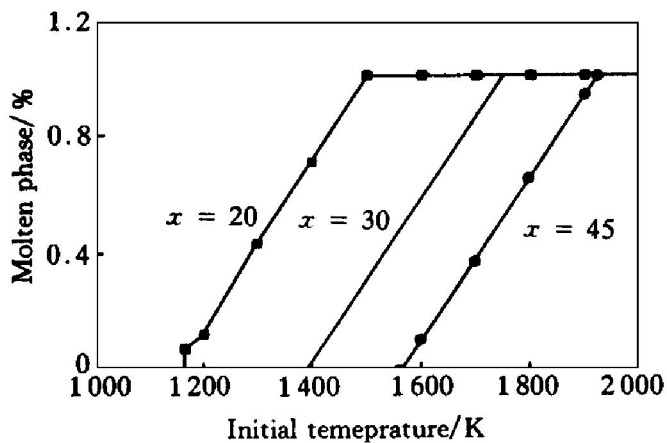


图4 不同过剩钛的熔融相百分数
随初始温度的变化

Fig. 4 Effect of initial temperature on percent of molten phase for Eq. (11)

加工温度也不能太高, 否则增强体会长得非常粗大, 而根据钛合金铸造工艺, 熔炼温度对凝固的晶粒大小影响较大, 如果过热度太大, 会形成粗大的晶粒, 导致基体合金的组织粗化, 粗大的组织会降低所制备复合材料的性能。因此, 加工温度(初始温度)有一个合适的区间, 既能使增强体在钛合金基体中均匀分布, 又不至于形成粗大的基体合金和增强体组织。

2.3 实验结果

用真空自耗熔炼的方法制备了 TiB 和 TiC 增强的钛基复合材料。制备钛基复合材料的 X 射线衍射分析结果及显微组织如图 5, 6 所示。图 5 所示的 X 射线衍射谱说明, 该原位反应制备的复合材料只含有 TiB 和 TiC 增强体, 没有 TiB₂, 验证了热力学计算结果。由图 6 可知, 增强体分布较为均匀和细小, 增强体尺寸在 10 μm 以下。图 7 则进一步说明当温度较高时, 增强体长成粗大的树枝晶结构。图 5, 6, 7 都进一步说明热力学计算的正确性, 也说明热力学计算能指导实验, 即加工温度必须超过使过剩钛完全溶解的温度, 但绝热温度不能太高。

3 结论

(1) 钛与 B₄C 反应是一个高放热反应, 反应能自发维持, 原位合成增强体。

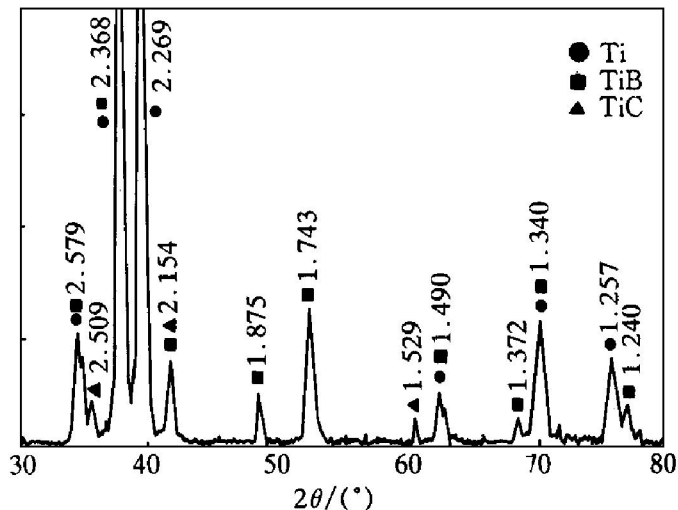


图5 钛基复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of Ti matrix composites

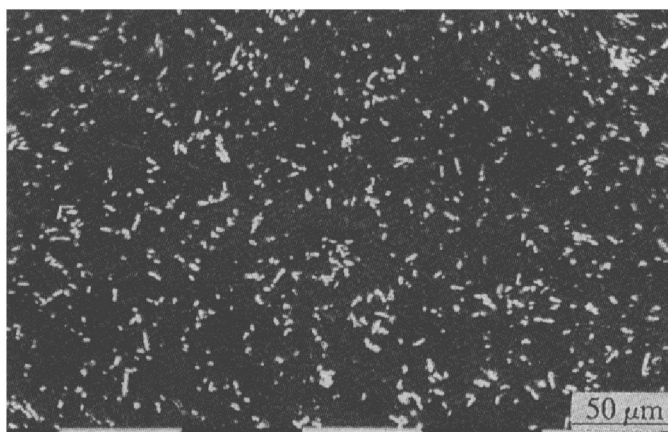


图6 钛基复合材料的 SEM 像

Fig. 6 SEM micrograph of Ti matrix composites

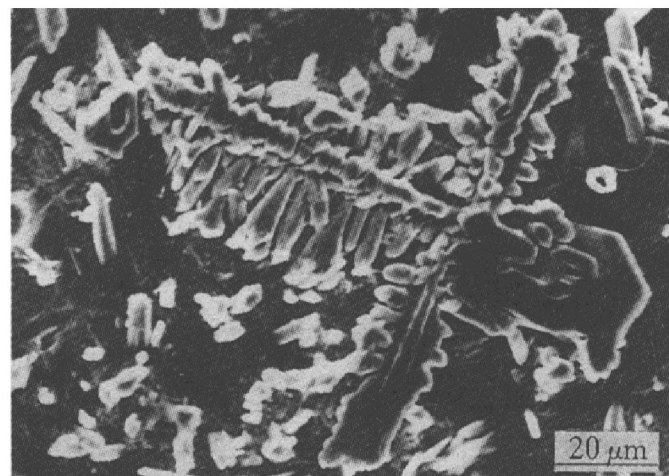


图7 较高加工温度长成的粗大树枝晶增强体

Fig. 7 Coarse dendritic reinforcements growing under higher processing temperature

(2) 过剩钛与 B_4C 反应, 在热力学上更易生成 TiB 和 TiC 增强体。

(3) 可根据绝热温度的计算确定加工工艺参数, 加工温度必须超过使过剩钛完全熔解的初始温度, 但加工温度又不能太高。

REFERENCES

- 1 Ruo Guozhen(罗国珍). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 1997, 26(2): 1.
- 2 Ranganath S. J Mater Sci, 1997, 32(1): 1.
- 3 Fan Z, Niu H J, Miodownik A P *et al.* Key Engineering Materials, 1997, 127-131: 423.
- 4 Dubey S, Lederich R J and Soboyejo W O. Metall Mater Trans, 1997, 28A(10): 2037.
- 5 Teruo Takahashi. J Japan Inst Metals, (in Japanese), 1995, 59(3): 244.
- 6 Holt J B and Munir Z A. J Mater Sci, 1986, 21(1): 251.
- 7 Knacke O, Kubaschewski O and Hesselmann R. Thermochemical Properties of Inorganic Substances (2nd). Berlin: Springer-Verlag, 1991: 164, 2057, 2104, 2108, 2109.
- 8 Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances (2nd). Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993: 110, 1520, 1522, 1523, 1528.
- 9 Merzhanov. Combustion Sci Tech, 1975, 10: 195.
- 10 Qaledessalam M T. Mater Sci, 1987, 22: 1799.
- 11 Munir Z A. Mater Sci Rep. 1989, 3: 277.

THERMODYNAMIC RESEARCH ON IN SITU FORMATION OF TiB AND TiC REINFORCED TITANIUM MATRIX COMPOSITES

Lü Weijie, Zhang Xiaonong, Zhang Di,
Bian Yujun[†], Fang Pingwei[†], Shi Zhongliang and Wu Renjie

*State Key Laboratory of Metal Matrix Composites,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, P. R. China*

[†] *Titanium Alloys Branch,
Shanghai Iron and Steel Research Institute, Shanghai 200940, P. R. China*

ABSTRACT Reaction formation enthalpy ΔH , Gibbs free energy ΔG and adiabatic temperature of reaction between Ti and B_4C were calculated using thermodynamic theory. The results showed that the reaction between Ti and B_4C releases much heat, TiB and TiC reinforcer are favourable to synthesize by the reaction between excessive Ti and B_4C , adiabatic temperature will decrease and initial temperature which excessive titanium is absolutely melted will increase with excessive titanium increasing.

Key words formation enthalpy Gibbs free energy titanium matrix composites

(编辑 黄劲松)