

Al-TiO₂ 自蔓延高温合成反应机理^①

梁叔全 郑子樵 谭澄宇 胡文彬

(中南工业大学)

摘 要

以激冷法制得的高纯、超细金属铝粉和化学纯试剂 TiO₂ 为原料,通过对燃烧过程的观察分析和结构、成分、化学状态分析,研究了 Al-TiO₂ 自蔓延高温合成(SHS)反应的机理。结果表明,反应分三个阶段:反应前期、反应期、产物反应期。反应前期主要反应是液态铝表面氧化膜分解。反应期则发生 Al 与 TiO₂ 的界面反应,并诱发 TiO₂ 颗粒链式劈裂效应,使反应速度成倍增长,最后反应放出足够的热量将 TiO₂ 熔化,使反应以燃烧的形式进行,合成 Ti、Al₂O₃。最后是合成产物进一步反应形成微量 TiO、TiO₂。

关键词: Al-TiO₂ 自蔓延 高温合成 反应机理

自蔓延高温合成是前苏联学者 Merzhanov 等在六十年代提出来的^[1],其基本思想是,对于高放热材料合成化学反应体系,通过外界给局部体系提供一定的诱发能量,使体系发生剧烈的化学反应(点燃)形成化学反应前沿(燃烧波),利用燃烧波周围化学反应放出的热量预热前部反应物并诱使其反应形成燃烧波不断向前蔓延,最后通过整个反应体系的过程。该法合成材料具有(1)工艺简单,投资少;(2)节省能源;(3)过程时间短、温度高。现已因该法大量合成 TiC、TiB₂、MoSi₂、Si₃N₄ 以及 TiC-Al₂O₃、TiB₂-Al₂O₃ 等粉料和材料^[2]。

该工艺仍处于发展的初级阶段,许多问题还没有认识清楚,特别是对其间发生的化学反应过程研究尤为不足。本文利用多种分析手段并结合对燃烧过程的观察,研究了 Al-TiO₂ 之间的自蔓延高温合成反应。

1 实验方法

将激冷法制得的高纯金属铝粉(纯度>99%,尺寸<10 μm)和化学纯 TiO₂(纯度>

98%,尺寸<5 μm)混合,选择适当球磨介质湿磨,将粉料混合均匀,并做烘干等预处理。对预处理的粉料作了差热分析(DTA)和 X 光电子能谱分析(XPS)。DTA 实验条件:(1)参样 α-Al₂O₃;(2)试样重 5.15 mg;(3)升温速度 10 K/min⁻¹;(4)氩气氛。用机械加压将预处理粉料预压成 φ 20 mm 高度不等的圆柱(片)试样。分别在反应热压炉内进行热处理(约 800 ℃)和自蔓延高温合成装置内点火燃烧 2 000 ℃,并对燃烧过程作了跟踪测试。用扫描电镜、XRD 分析了所得试样的组成和结构。

2 实验结果与讨论

2.1 反应前期

Al、TiO₂、Al-TiO₂ 的 DTA 分析结果如图 1 所示,可见,TiO₂ 在升温过程中无吸、放热过程发生;Al 在 646 ℃处有一个吸热峰是由金属铝熔融所致;在 Al-TiO₂ 系统中除了 646 ℃处有一吸热峰外,在 881 ℃处有一强烈的放热峰(由 Al-TiO₂ 之间化学反应所致),由此可见,Al-TiO₂ 之间的反应在 881 ℃以上可以达到很剧

① 本课题属国家自然科学基金资助项目;本文于 1992 年 12 月 26 日收到

烈的程度。这一温度远低于 TiO_2 的熔点(1 720 $^{\circ}\text{C}$)，因此反应初期 Al 为液态， TiO_2 为固态。原料的 XPS 分析结果如图 2 所示，可知 Al 的起始化学状态为 Al^0 (结合能为 72.50 eV) 和 Al^{3+} (结合能为 75.10 eV)，这表明铝表面存在氧化膜。定量分析结果见表 1。

表 1 起始物料 XPS 分析结果

化学状态	结合能 E_B/eV	含量/at.-%
Al^{3+}	75.10	3.20
Al^0	72.50	0.71
Ti^{4+}	459.10	26.43
O^{2-}	530.60	69.66

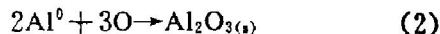
若以 XPS 的一般分析厚度为 100 $\text{\AA}$ 计，并设 Al^{3+} 和 Al^0 的表层分布符合图 3 所示的线性近似，即

$$C_{\text{Al}^{3+}} = -0.359I + 100 \quad (1)$$

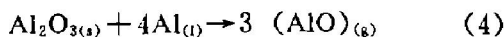
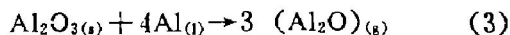
式中 I 表示颗粒表面方向尺度($\text{\AA}$)， $C_{\text{Al}^{3+}}$ 表示 Al^{3+} 沿厚度方向的浓度(at.-%)。取 $C_{\text{Al}^{3+}}$ 为 50 at.-% 的平均浓度，则铝颗粒表层氧化膜厚为 139 $\text{\AA}$ 。

液态铝 $\text{Al}_{(l)}$ 与固态二氧化钛 $\text{TiO}_{2(s)}$ 进一步的反应可以有两种方式：一是种 Al^0 通过表面氧化膜 $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ 后进行反应，即氧化膜的增厚过

程，其反应可表示为



另一种是液态铝 $\text{Al}_{(l)}$ 表面氧化膜 $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ 分解从而改善 $\text{Al}_{(l)}$ 与 $\text{TiO}_{2(s)}$ 的接触情况和相互作用，加速化学反应进程。有关液态 Al 表面氧化膜分解反应可表示为^[3]



以自蔓延高温合成方式进行的反应，第一种方式进行的可能性很小。这种方式扩散是反应的速率控制步骤。以扩散最快的 Al 在 $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ 中扩散计算^[4]

$$D_{\text{Al}} = 28 \exp[-476.5 \times 10^3/RT] \quad (5)$$

由 DTA 可知， T 为 881 $^{\circ}\text{C}$ 时(1 154 K)，则 D_{Al} 为 $7.57 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，在稳态扩散近似下，Al

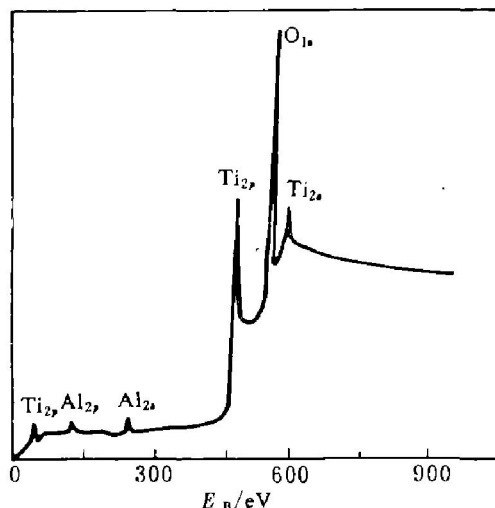


图 2 原料的 XPS 图谱

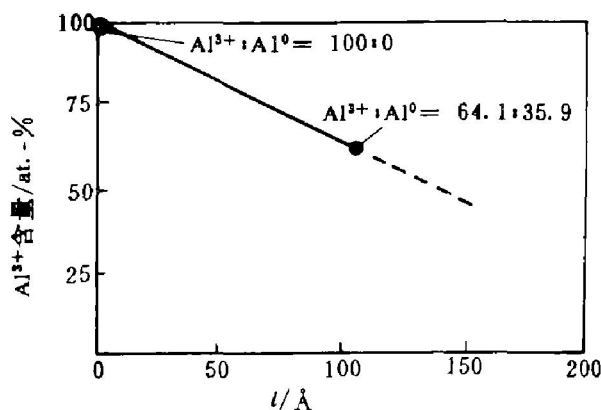


图 3 Al 的表面化学状态分布线性近似

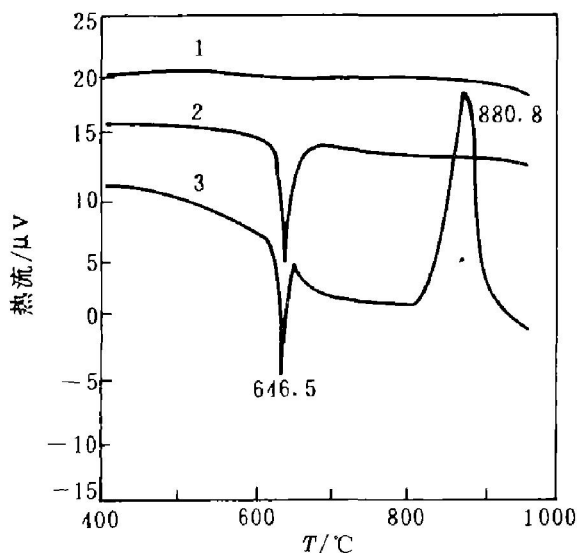


图 1 Al- TiO_2 反应体系有关的 DTA 曲线

1— TiO_2 ；2—Al；3—Al- TiO_2

通过 Al₂O_{3(s)} 的扩散流量

$$J_{Al} = -D \frac{\partial c}{\partial x} = 5.45 \times 10^{-15} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

所需 10¹⁰ s 左右。可见反应以第二种机制进行。

2.2 反应期

从体系在反应热压炉内经 800 °C 左右的致密化处理并淬火获得的显微组织, 见图 4, 可以看出, 组织由两相组成, 一相包裹另一相, 经 XRD 分析(见图 5), 此时体系仍由 Al、TiO₂ 两相组成。经电子探针分析, 并结合粉体原始形貌可判定, 细小相为 TiO₂, 基质相为 Al。由此可见, 经氧化膜分解后, Al 与 TiO₂ 之间的接触界面增加了。此外 TiO₂ 颗粒尺寸在图 4(b) 中平均约为 0.3 μm, 大大地小于其原始尺寸(~5 μm), 即 Al-TiO₂ 自蔓延反应存在 TiO₂ 颗粒劈裂效应, 也就是, 高熔点 TiO₂ 不断地分裂为更细小的颗粒, 加大反应界面, 使界面反应速度成

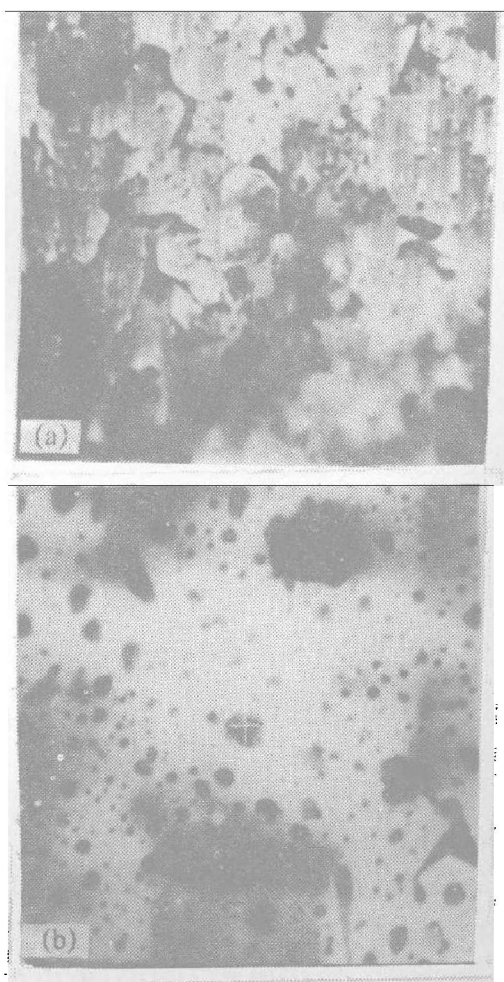


图4 Al-TiO₂ 系统经致密化高温淬火后组织
(a)—总体形貌; (b)—微区结构

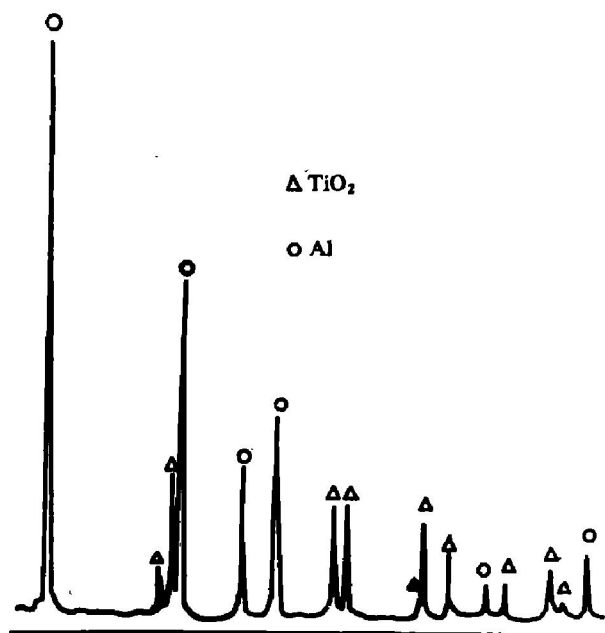
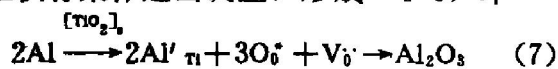


图5 淬火样品 XRD 图谱

倍增加。颗粒的分裂和界面反应的加速像链反应一样相互促进。当随着颗粒减小和界面反应放出热量的积累使固态颗粒熔化时, 则反应速度达到最快, 形成燃烧发光的反应区—燃烧波。整个过程可示意为图 6。

颗粒劈裂产生的根源在于 Al-TiO₂ 的表面反应。表面反应可以简单地表述为: Al⁰ 进入氧化钛表面晶格 [TiO₂]_s, 占据 Ti⁴⁺ 结点的位置, Ti⁴⁺ 脱离结点位置, 最后 [TiO₂]_s 中排列相紧密的氧堆积骨架作适当调整, 形成 Al₂O₃, 即



Al'_{Ti} 表示占据 [TiO₂]_s 中 Ti 结点位置的 Al, 带一个单位负电荷; O_i[•] 表示仍处于原位的氧离子; V_i[•] 表示结构调整中氧离子脱离结点位置后留下的空位, 带两个单位正电荷。

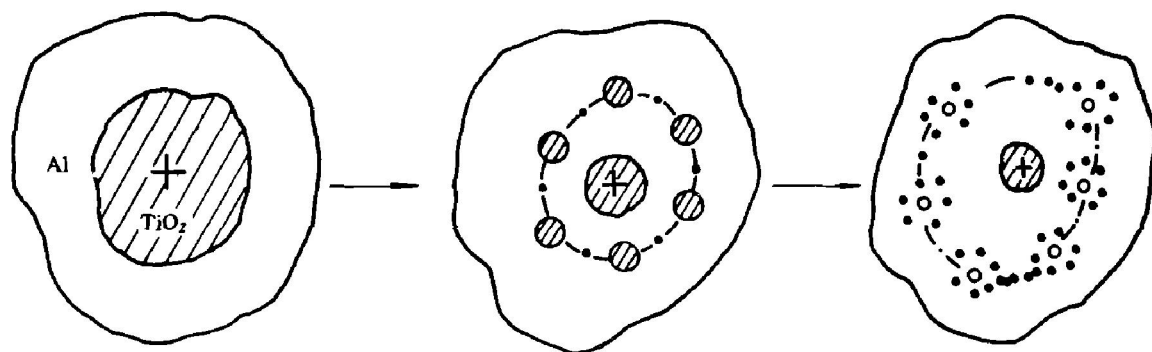
表面反应使 TiO₂ 转变成为 Al₂O₃。这一转变过程将产生约 4.67% 的体积膨胀, 即

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_1 - V_0}{V_0} = \left(\frac{1}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} - \frac{1}{\rho_{\text{TiO}_2}} \right) / \frac{1}{\rho_{\text{TiO}_2}} = 4.67\% \quad (8)$$

换算成线膨胀约为 1.56%, 即

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \approx 1.56\% \quad (9)$$

TiO₂ 的弹性模量 *E* 为 87.9~107.6 GPa, 抗张强

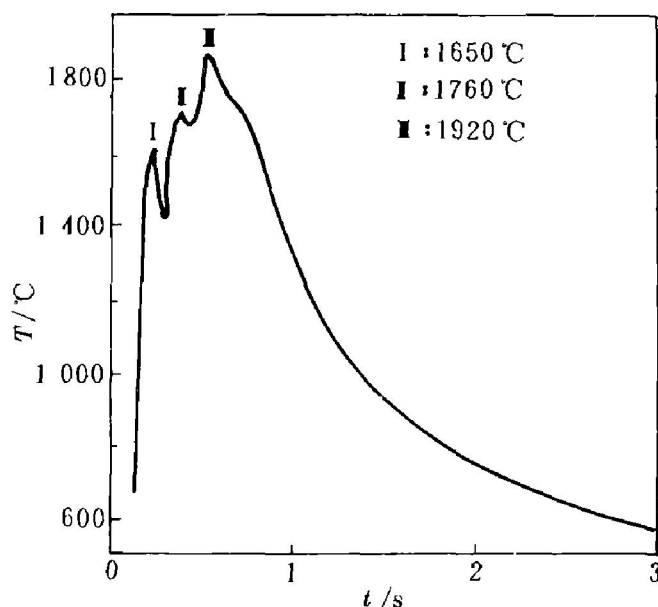
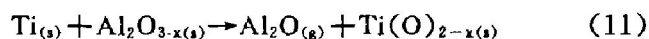
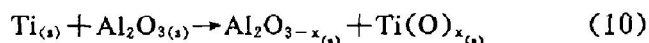
图6 Al-TiO₂ 自蔓延反应颗粒劈裂模型□—Al; ▨—TiO₂

度 σ_1 为 27.74~78.97MPa。由弹性变形与应力的关系知, 1.56% 的膨胀产生的应力为 1390~1700 MPa。大大超过了 TiO₂ 的最高强度, 正是这一应力导致了 Al-TiO₂ 自蔓延高温合成反应的颗粒劈裂效应。有关 TiO₂ 颗粒在燃烧波内的熔化, 可以从对燃烧波温度变化的高速跟踪测试结果看出(图7)。燃烧波内有吸热现象, 其温度分别对应于 1650、1760 和 1920 °C, 且与 TiO₂、Ti、Al₂O₃ 熔点 1720、1812 和 2050 °C 很接近。

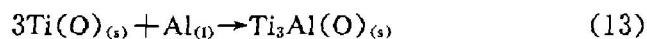
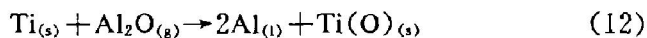
2.3 产物反应期

通过对反应的物料的 X 射线衍射分析(见图8), 可知, 其相组成主要是 Ti、Al₂O₃ 相, 另外有少量的 TiO、TiO₂ 相存在, 已无 Al 存在。产物中没有检测到 Ti 与 Al 的金属间化合物(如 Ti₃Al, TiAl 等), 以及 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的复合氧化物存在。有关 TiO 和 TiO₂ 的存在还得到反应产物 X 光电子能谱分析结果的证实, 见表2。

将上述结果以氧化物形式表述出来, 则产物中明显地含 TiO 和 TiO₂。TiO、TiO₂ 的来源有两个途径, 一是 Al-TiO₂ 之间反应不完全, 一是 Al₂O₃、Ti 之间发生了进一步的反应。由于 XRD 和 XPS 分析中均未检测到 Al 的存在, 且反应速度非常快, 因而第一种可能性很小。有关 Ti、Al₂O₃ 之间的反应 Choi 等作过研究, 他们将 Ti、Al₂O₃ 粉混合于 1000 °C 左右进行数小时加热处理, 结果发现如下反应过程^[5]

图7 Al-TiO₂ 自蔓延反应燃烧波内温度变化表2 Al-TiO₂ 自蔓延反应 XPS 分析结果

化学状态	结合能 E_B /eV	含量/at.-%
Al ³⁺	75.60	38.41
Ti ²⁺	455.10	0.21
Ti ⁴⁺	458.10	0.56
O ²⁻	531.10	69.82



他们在实验中检测到 Ti₃Al(O)_(s) 的存在。但对自蔓延反应产物的分析未检测到 Ti₃Al(O)_(s) 的存在。这说明在 Al-TiO₂ 发生自蔓延反应后产物 Ti、Al₂O₃ 的反应与以上过程还有差别。这种差别源于自蔓延反应作用时间短, 因

此以上反应很难进行到底, 而是停止在反应(10)、(11)上。

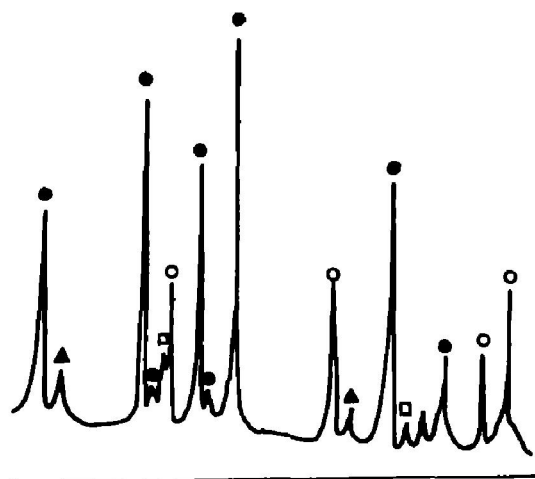


图8 Al-TiO₂ 自蔓延反应产物 XRD 图谱

○—Al₂O₃; ●—Ti; □—Ti; ▲—TiO₂

3 结 论

综上所述, Al-TiO₂ 自蔓延高温合成反应分三步进行: (1) 反应前期, 这一阶段金属铝熔

化, 表面氧化膜分解, 对反应物 TiO₂ 相互作用加强; (2) 反应阶段, 界面反应诱发 TiO₂ 颗粒链劈裂作用, 使接触界面成倍增长, 最后界面反应放出热量将细小的 TiO₂ 颗粒熔融, 反应以燃烧形式快速进行; (3) 产物反应阶段, 自蔓延反应结束以后体系仍处于很高的温度, Al₂O₃ 与 Ti 之间进一步反应形成少量 TiO、TiO₂。

参考文献

- 1 Merzhanov A G, Borovinskaya I B. *Combustion Sci & Tech*, 1975, (10), 195.
- 2 Munir Z A. *Ceramic Bull.*, 1988, 67(2): 342.
- 3 Sangiorgi R, Muolo ML, Passerone A. In: Vincenzini, P(Ed), *High Tech Ceramics*. Amsterdam: Elsevier Science Publisher B. V. 1987, 415.
- 4 Paladdino A E, Kingery W D. *J Chem Phys*, 1962 (37): 957.
- 5 Choi S K, Froyen L, Brabers M J. In: Vincenzini P (Ed) *High Tech Ceramics*. Amsterdam: Elsevier Science Publisher B, V. 1987. 407.