

文章编号: 1000-324X(2002)02-0293-06

Al-Ti-TiO₂ 体系燃烧合成及其反应过程研究

李志强, 曲 伟, 韩杰才, 赫晓东

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: 利用 Al-Ti-TiO₂ 体系放热反应, 采用自蔓延高温合成工艺, 原位合成了 TiAl 基体和 Al₂O₃ 颗粒, 成功制备出 TiAl/Al₂O₃ 复合材料. 结合差热分析, 通过对不同温度下反应产物相组成分析, 对 Al-Ti-TiO₂ 体系燃烧反应过程进行了初步研究. 结果表明, 铝热还原反应是一个分步过程, 先期发生的 Al-Ti、Ti-TiO₂ 反应降低了 Al-TiO₂ 还原反应的起始温度.

关 键 词: 自蔓延高温合成; Al-Ti-TiO₂ 体系; 复合材料

中图分类号: TB39 文献标识码: A

1 引言

3A 合金 (Alumina-Aluminide Alloys)^[1] 是近年新出现的研究领域, 其设计思路是将 Al₂O₃ 和金属 (Ti、Ni、Fe、Nb 等) 的铝化物复合在一起, 充分利用两者的特性, 从而制备出具有良好综合性能的复合材料. 在新一代高温结构材料中, TiAl 以低密度和高比性能脱颖而出^[2~4], 但室温脆性、难于制备两个主要弱点严重地阻碍了其实际应用. TiAl 基复合材料是克服以上障碍的有效途径, 而 Al₂O₃ 是在 TiAl 基体中可稳定存在的增强相之一^[5]. 截至目前, Al₂O₃ 颗粒大多是从外界加入到原始的或反应合成的 TiAl 基体当中, 在 TiAl 基体中原位生成 Al₂O₃ 颗粒的工作还不多见. 本文利用 Al-Ti-TiO₂ 体系放热反应, 采用自蔓延高温合成工艺 (SHS, Self-propagating High-temperature Synthesis)^[6,7], 原位合成了 TiAl 基体和 Al₂O₃ 颗粒, 成功制备出 TiAl/Al₂O₃ 复合材料, 并通过差热分析对 Al-Ti-TiO₂ 体系燃烧反应过程进行了初步研究.

2 实验方法

采用钛粉 (-325mesh、纯度 99.3%)、铝粉 (-325mesh、纯度 96%) 和二氧化钛粉 (粒度 < 2 μ m、纯度 98%) 作为原材料. 先将按比例称量的各粉末用刚玉磨球干混 24h, 然后在低于 90 $^{\circ}$ C 温度下真空干燥 24h. 将混合粉末压制成致密度约为 65% 的素坯, 置于图 1 所示的自蔓延结合等静压 (SHS/PHIP) 装置内, 抽真空并预热到一定的温度 T_0 后, 通过加热电阻丝引燃点火剂, 激发预制块的自蔓延燃烧反应, 燃烧结束后, 当反应物仍处于红热软化时, 迅速施加压力, 即可制备致密的 TiAl/Al₂O₃ 复合材料. 此外, 通过对素坯进行差热分

收稿日期: 2001-03-16. 收到修改稿日期: 2001-04-09

基金项目: 哈尔滨工业大学校基金 (HIT200041)

作者简介: 李志强 (1973-), 男, 博士研究生.

析 (DTA) 研究 Al-Ti-TiO₂ 体系的反应过程. 采用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射分析 (XRD) 对以上产物进行组织观察和物相分析.

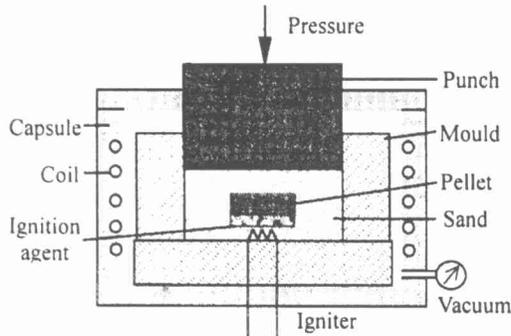


图 1 SHS/PHIP 反应器示意图
Fig. 1 Scheme of instrument for SHS/PHIP

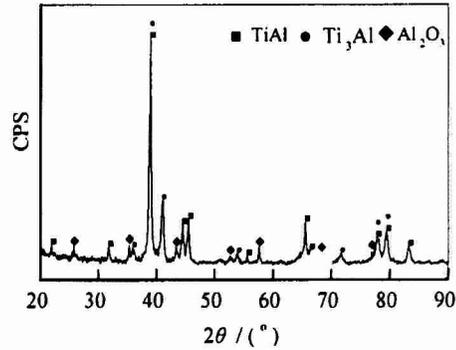


图 2 Ti-Al-TiO₂ 体系合成产物的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of products in Ti-Al-TiO₂ system

3 结果和讨论

3.1 产物的相组成与显微组织

按生成 Al₂O₃ 质量分数为 30 体系自蔓延高温合成产物中只含有 TiAl、Ti₃Al 和 Al₂O₃ 三相, 如图 2 所示. 可见, TiO₂ 已被全部还原而转变为 Al₂O₃, Ti 与 Al 也反应生成了金属间化合物基体. 所制备的 TiAl/Al₂O₃ 复合材料的显微组织如图 3 所示, 其中白色颗粒为 Al₂O₃, 黑色区域为 TiAl 相和 Ti₃Al 相构成的基体, 但二者难以区分开来. 从图 3(a) 中可以看出, 总体上 Al₂O₃ 颗粒均匀分布; 图 3(b) 显示 Al₂O₃ 颗粒尺寸为亚微米量级.

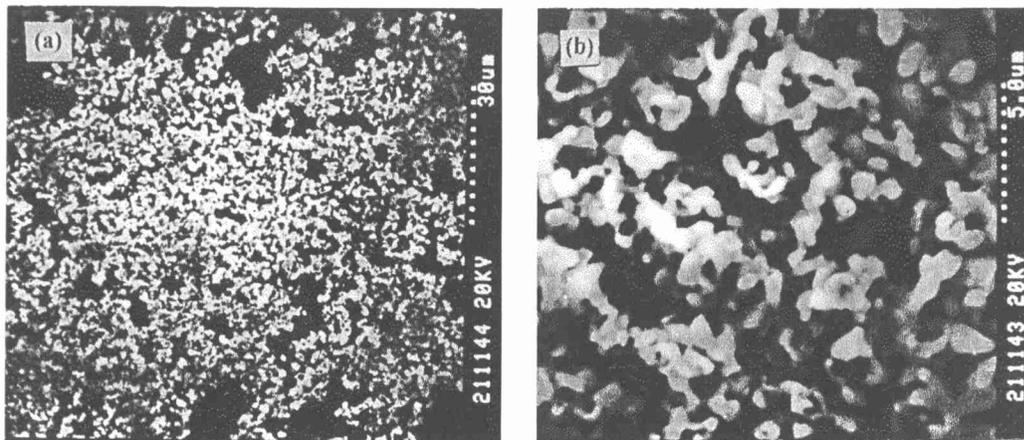
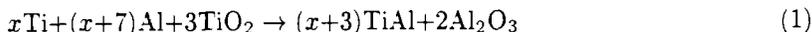


图 3 TiAl/Al₂O₃ 复合材料的显微组织 SEM 观察
Fig. 3 SEM photographs of TiAl/Al₂O₃ composites
(a) Low magnification (b) High magnification

3.2 Al-Ti-TiO₂ 体系的反应过程

3.2.1 淬熄实验

假设 Al-Ti-TiO₂ 体系自蔓延高温合成反应遵从如下方程:



式中取 $x=10/3$ 时, Al_2O_3 的质量分数相应为 30%, 按此比例配料压制素坯, 取适量进行差热分析, 实验时采用氩气保护, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 所得曲线如图 4 所示, 可见, 除了铝熔化的吸热峰外, 741、942 和 970°C 处连续出现三个放热峰. 分别在以上峰值后坡取特征温度点 680、770、960 和 1120°C , 以同样的参数重复 DTA 实验, 待升温至以上温度点后立即终止加热并加大氩气流量而将反应淬熄, 冷却后取反应产物进行 XRD 分析, 结果如图 5 所示. 可见, 尽管只是一个三元反应体系, Al-Ti-TiO₂ 体系的动力学过程却相当复杂, 因此有必要先行考察较为简单的二元体系 Al-Ti 和 Al-TiO₂, 进而再研究 Al-Ti-TiO₂ 体系.

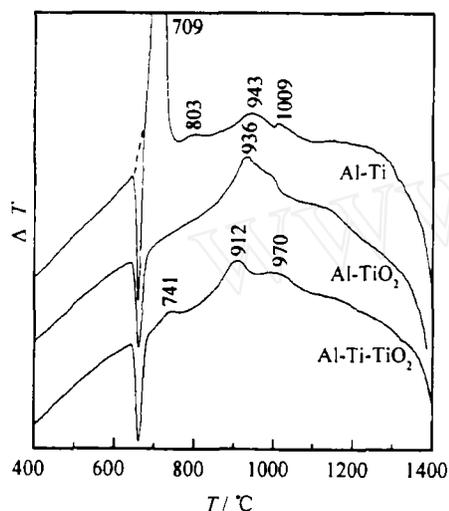


图 4 Ti-Al-TiO₂ 体系 DTA 曲线

Fig. 4 DTA curve of Ti-Al-TiO₂ system, wt(Al₂O₃)%=30

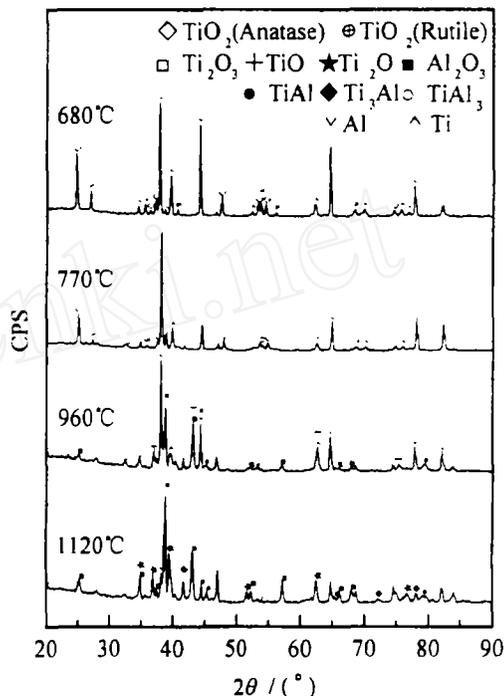


图 5 DTA 试样的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of DTA samples

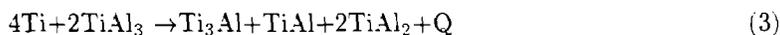
3.2.2 Al-Ti 体系反应过程

图 4 给出了等摩尔比 Ti 和 Al 混合粉末素坯在 $400\sim 1400^\circ\text{C}$ 温度区间的差热分析曲线, 从图中可见, 在铝熔化之前放热反应已经开始, 而主放热峰紧随铝的熔化峰之后出现于 709°C 处, 该峰窄而高耸, 集中了大部分反应热. 随后于 803、943 和 1009°C 连续出现三个放热次峰, 与主峰相比要弱小的多. 一般认为, 主放热峰对应如下反应:



对此, 众多研究者达成了一点共识, 即, 在铝液耗尽之前 TiAl_3 是界面处唯一的反应产物. Kattner^[8] 并通过各相生成自由能的计算从热力学上说明了该现象的原因. 动力学上, 由于铝液的流动铺展而实现了质量的快速传递, Ti-Al 体系的自蔓延反应表现出高速动力学特征, 外在表现为体系温度的迅速升高. 有直接证据表明^[9], 体系温度甚至于超过了 Ti 的熔点而令其熔化. 这一阶段属于非扩散控制反应.

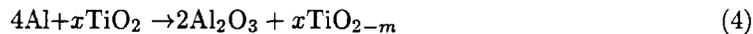
随反应的进行, TiAl_3 中的 Al 向 Ti 中扩散, 在界面上形成 Ti_3Al , TiAl , TiAl_2 :



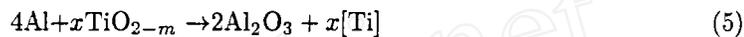
在液相全部耗尽之后, 固相扩散传质成为主导机制, 此时, Ti/Ti₃Al/TiAl/TiAl₂/TiAl₃ 之间发生竞争性扩散^[10], 其速度与液相传质相比要缓慢得多, 因而成为决定最终相组成的控制因素. 最终反应产物中 Ti₃Al 和 TiAl 相共存, 其比例与工艺过程密切相关. 以上 Ti-Al 二元体系的动力学转变过程通常采用球壳模型^[10~12]来描述.

3.2.3 Al-TiO₂体系反应过程

Al-TiO₂ 体系受到材料工作者的青睐是因为可以用较为廉价的原料原位制备 Al₂O₃ 颗粒, 并且有相当的反应放热可供利用. 图 4 所示该体系差热分析曲线表明, 其点燃温度约为 850°C, 900°C 以后才开始剧烈反应. 纵观现有文献^[13-15], 其反应过程为, 铝液首先将 TiO₂ 还原为 Ti、O 中间氧化物 TiO_{2-m} ($m > 0$):



进而, 置换出来的 Ti 溶解于铝液中:



当铝液中的 Ti 浓度达到饱和时, 便以金属间化合物的形式析出:



如铝液耗尽时还原反应仍未进行彻底, TiAl₃ 则重又分解以便提供铝而使还原反应进行彻底. 因此, 依据铝液数量不同, Al-TiO₂ 体系反应产物中可能含有 Al、Al₂O₃、TiAl₃ 和 Ti 相.

3.2.4 Al-Ti-TiO₂体系反应过程

淬熄实验表明, Al-Ti-TiO₂ 体系 680°C 激冷产物中只有 TiAl₃ 生成, 770°C 激冷产物中则出现了 Ti₂O₃, 但还没有 Al₂O₃ 生成. 因此可以推测, 铝熔化后 Al、Ti 化合反应即告开始, 741°C 处第一个放热峰对应的便是 Al-Ti 体系的主放热峰, 所有滞后是因为体系内加入的 TiO₂ 起到了稀释剂的作用. 第一个放热峰后, 产物中随即有 Ti₂O₃ 出现而未见 Al₂O₃, 说明此时 Al、TiO₂ 还原反应还未开始, 但体系内发生了如下反应:



可见, 对钛基体而言, TiO₂ 属于非稳定相. 热力学计算表明, 较之于式 (2) 所示的 TiAl₃ 生成反应, 以上反应的标准吉布斯能更负 (见图 6), 在热力学上更有可能发生.

960 和 1120°C 时的激冷产物中, TiO 和 Ti₂O 相继作为还原中间产物出现, Al₂O₃ 的含量则逐渐增加, 这说明 Al、TiO₂ 还原反应经历了多个中间阶段而渐趋完成. 当然, 生成的中间氧化物中有一部分来自反应 (7). 与第一峰的滞后相反, 912、970°C 两处放热峰的位置较之于 Al-TiO₂ 体系则有所提前, 其原因可能在于, 先期发生的反应 (2) 和反应 (7) 均为放热反应, 二者对 Al-TiO₂ 体系反应起到了促进作用. 同样地, Kunruth^[15] 也发现, 只需加入少量的 Ti 便可显著降低 Al-TiO₂ 体系的点燃温度.

在 TiO₂ 被逐渐还原的同时, TiAl₃ 含量持续增加, Ti、Al 含量则显著降低, 其中钛消耗得更快并于 1120°C 时首先耗尽. 这再次证明了反应 (7) 是确实存在的, 否则, 在 Al-Ti 二元体系中最先耗尽的本应是铝. 1120°C 时, 还原反应仍在继续而产物中却不含有钛, 这说明被还原出来的钛按反应 (6) 与剩余的铝化合而生成 TiAl₃.

在 960 和 1120°C, 基体平衡相 TiAl 和 Ti₃Al 先后生成. 结合最终产物中只含有 TiAl、Ti₃Al 和 Al₂O₃ 三相的事实, 可以确定, 接下来的反应过程为: 铝液耗尽而还原反应仍未完成, 但是如图 7 所示, 由于 Al₂O₃ 的生成自由焓变低于 TiAl₃, 因此必然有一部分 TiAl₃ 被

分解, 以便提供铝而使还原反应进行彻底. 这样一来, 分解得到的钛与余下的 TiAl₃ 按式 (3) 反应, 最终全部转变为基体平衡相 TiAl 和 Ti₃Al.

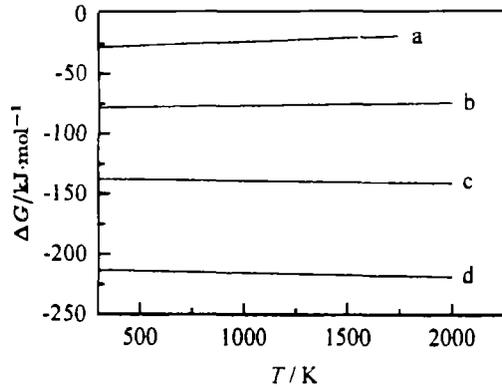


图 6 钛摩尔反应的标准吉布斯能与温度关系
Fig. 6 $\Delta G - T$ relationship of molar reactions with Ti

a: $\text{Ti} + 3\text{Al} \rightarrow \text{TiAl}_3$; b: $\text{Ti} + 1/3\text{TiO}_2 \rightarrow 2/3\text{Ti}_2\text{O}_3$;
c: $\text{Ti} + \text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{TiO}$; d: $\text{Ti} + 3\text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{Ti}_2\text{O}_3$

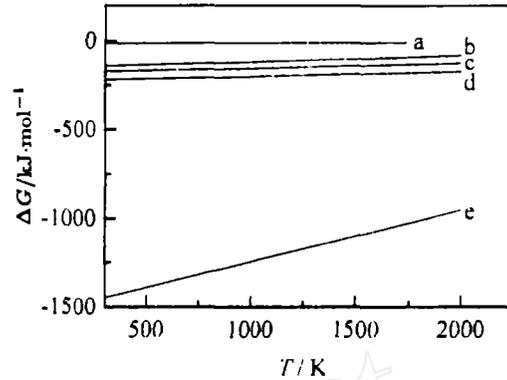
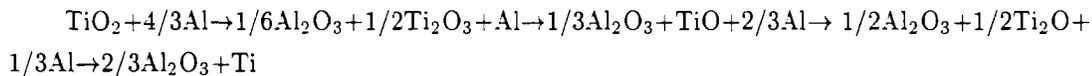
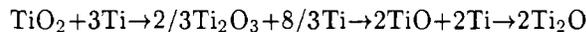
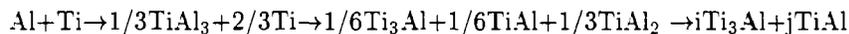


图 7 铝摩尔反应的标准吉布斯能与温度关系
Fig. 7 $\Delta G - T$ relationship of molar reactions with Al

a: $\text{Al} + 1/3\text{Ti} \rightarrow 1/3\text{TiAl}_3$;
b: $\text{Al} + 3\text{TiO} \rightarrow 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Ti}_2\text{O}$;
c: $\text{Al} + 3/4\text{TiO}_2 \rightarrow 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/4\text{Ti}$;
d: $\text{Al} + 3/2\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}$;
e: $\text{Al} + 3\text{TiO}_2 \rightarrow 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Ti}_2\text{O}_3$

4 结论

利用 Al-Ti-TiO₂ 体系自蔓延高温合成 TiAl/Al₂O₃ 复合材料是可行的, 所得亚微米 Al₂O₃ 颗粒均匀分布于双相 TiAl 基体中. Al-Ti-TiO₂ 体系燃烧反应起始于铝的熔化, 首先开始的是 Al-Ti 化合反应, 紧接着是 Ti-TiO₂ 还原反应, 最后才是 Al-TiO₂ 还原反应. 这些反应均是分步完成的, 具体过程如下:



上述反应过程交织在一起, 既互相竞争又互相促进. 竞争体现在对反应原料的争夺, 促进则体现在反应产物的相互利用.

参考文献

- [1] Claussen N, Garcia D E, Janssen R. *J. Mater. Res.*, 1996, **11**(11): 2884-2888.
- [2] Liu C T, Stringer J, Mundy J N. *et al. Intermetallics*, 1997, **5**: 579-596.
- [3] Maziasz P J, Liu C T. *Metall. Mater. Tran.*, 1998, **A 29** (1): 105-117.
- [4] Dimiduk D M. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, **A263**: 281-288.
- [5] Powell P W, Reynolds G H. *Proceedings of the 3rd International Conference on Powder Metallurgy*

- in Aerospace, Defense and Demanding Applications. San Diego, USA, 1993. 291-297.
- [6] Merzhanov A G. *Combust. Sci. Tech.*, 1994, **98**: 307-336.
- [7] Subrahmanyam J, Vijakumar M. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**: 6249-6273.
- [8] Kattner U R, Lin J C, Chang Y A, *et al.* *Metall. Mater. Tran.*, 1992, **A 23**: 2081.
- [9] Yang W Y, Weatherly G C. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**: 3707-3713.
- [10] Dahms M, Jewett T J, Michaelsen C. *Z. Metallkd.*, 1997, **88 (2)**: 125-130.
- [11] 杨 兵 (Yang Bing). 粉末冶金技术 (Powder Metallurgy Technology), 1999, **17(4)**: 286-290.
- [12] Hibino A. *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, 1997, **44(12)**: 1107-1114.
- [13] 张卫方, 习年生, 陶春虎 (Zhang Wei-Fang, *et al.*). 材料工程 (Journal of Materials Engineering), 2000, **6**: 22-41.
- [14] Feng C F, Froyen L. *Scripta Materialia.*, 1998, **39(1)**: 109-118.
- [15] Kunruth A O, Strohaecker T R, Moore J J. *Scripta Materialia.*, 1996, **34(2)**: 183-188.

Investigation on Combustion Synthesis and Reaction Process of Al-Ti-TiO₂ System

LI Zhi-Qiang, QU Wei, HAN Jie-Cai, HE Xiao-Dong

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: TiAl base composites reinforced by submicron Al₂O₃ particles were produced by Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) in use of the exothermic reaction of Al-Ti-TiO₂ system. The reaction process was investigated with phase analysis of DTA samples quenched at different temperatures. The results indicate that the thermite reduction of TiO₂ involves several transitional stages and its initiatory temperature is lowered by prior reactions between Al and Ti, Ti and TiO₂.

Key words SHS; Al-Ti-TiO₂ system; composites