

Al-TiO₂ 体系 SHS 过程中反应特征的研究

Reaction Characteristics of SHS Process in Al-TiO₂ System

杨 波, 戴圣龙, 陆 政, 刘伯操 (北京航空材料研究院, 北京 00095)

张二林, 曾松岩 (哈尔滨工业大学材料学院, 哈尔滨 150001)

YANG Bo, DAI Sheng-long, LU Zheng, LIU Bo-cao
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ZHANG Er-ling, Zeng Song-yan
(Department of materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 采用 DSC 和激冷实验对 Al-TiO₂ 的 SHS 反应过程进行了详细的研究。结果表明, Al 还原 TiO₂ 的过程为: 液态 Al 在 TiO₂ 颗粒表面铺展并与 Al 反应, 从而在 TiO₂ 颗粒周围形成中间产物层 TiO_{2-x}, 此后还原过程不断通过氧在中间产物层 TiO_{2-x} 中的扩散而进行。

关键词: SHS; 还原反应; 中间产物

中图分类号: TB39 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 05-0027-03

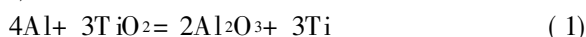
Abstract: The SHS reaction process of Al-TiO₂ system was studied by means of DSC and quenching experiment. The results show that the intermediate compounds of TiO_{2-x} is formed when molten Al spreads on the surface of TiO₂ particles. And the key factor of the reduction reaction in Al-TiO₂ system is the oxygen diffusion through TiO_{2-x} layers.

Key words: SHS; reduction reaction; intermediate compound

鉴于 Al-TiO₂ 反应的复杂性, 在该体系以及相关体系 (如 Al-TiO₂-C, Al-TiO₂-B 等) 的 SHS 研究中^[1~4], 目前对 Al-TiO₂ 反应的动力学过程认识还不够清晰, 各研究者的研究结果甚至相互矛盾^[4~8], 这对进一步利用该类过程进行 SHS 合成是不利的。为此, 本工作对 Al-TiO₂ 反应过程进行了详细的研究。

1 实验方法

将 TiO₂ (平均粒度 100μm)、Al (平均粒度 29μm) 粉末按以下方程式配料:



混合均匀后在液压机上冷压成 $\phi 10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的试样, 相对密度 60%, 取样进行 DSC 分析。同时在试样中心钻 ϕ_{mm} 小孔, 插入铯钨热偶, 紧固后与试样一起放入图 1 所示的精密控温炉中 (Ar 气下), 加热到不同温度, 随即放入激冷介质中淬火, 取样进行 X 衍射分析与微观组织分析。

2 实验结果

图 2 是不同加热速度下 Al-TiO₂ 反应的 DSC 分析曲线。可以发现加热速度变化时, 放热峰的位置和数量是不同的。当加热速率 5 /min 时 (曲线 1),

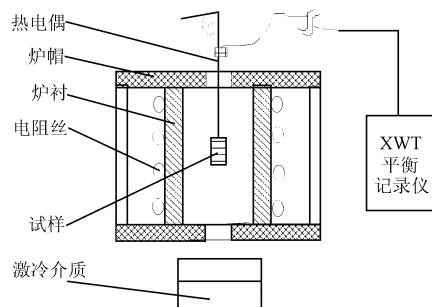


图 1 激冷装置示意图

Fig. 1 Schematic of the quenching experiment

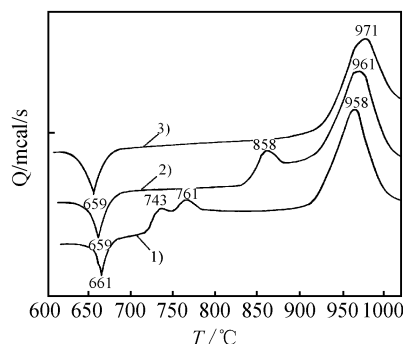


图 2 不同加热速度下 Al-TiO₂ 的 DSC 分析曲线

Fig. 2 DSC curves of Al-TiO₂ at various heating rates

在 743 , 761 和 958 附近分别出现了三个放热峰, 其中 743 和 761 附近出现的放热峰较小, 放热集中在 958 ; 当加热速度升高到 15 /min 时 (曲线 2), 分别于 858 和 961 附近出现了两个放热峰; 而当加热速度提高到 30 /min 时 (曲线 3), 仅在 971 附近有一个大的放热峰出现。比较这三条曲线还可以发现, 三者都在 920 以后有一个强放热反应峰出现, 而在此之前的放热峰都较小, 且位置随加热速度的加快, 有向高温区移动的趋势。从以上结果可以认为, Al-TiO₂ 反应开始于 Al 熔化以后, 但由于 Al 与 TiO₂ 润湿性较差, 因而此时反应微弱, 放出的热量较小。随着温度升高, Al 与 TiO₂ 润湿性得以改善, Al 液得以在 TiO₂ 颗粒周围均匀铺展, Al 与 TiO₂ 接触面积增大, 反应加快, 放出的热量增多。当温度继续升高到 920 以后, Al-TiO₂ 开始大量反应。

图 3 是不同温度激冷试样的 X 衍射分析结果。可以发现, 在 750 激冷时产物中出现了钛氧中间化合

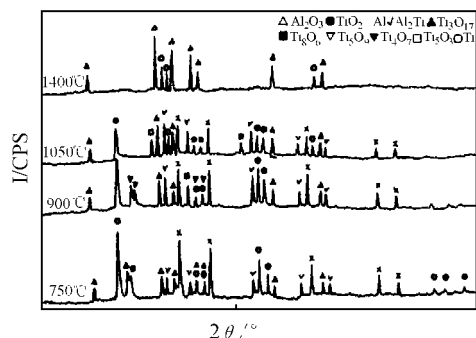


图 3 体系不同温度激冷所得反应产物的 XRD 分析结果

Fig. 3 XRD analysis results of the reaction products with different quenching temperature

物 Ti₉O₁₇ 和 Ti₈O₁₅, 并且有少量金属间化合物 Al₂Ti 生成; 而在 900 激冷产物中生成的钛氧中间化合物为 Ti₅O₉ 和 Ti₄O₇, 金属间化合物 Al₂Ti 增多; 当激冷温度为 1050 时, 在反应产物中出现了单质 Ti, 生成的钛氧中间化合物为 Ti₃O₅; 而在 1400 激冷时, 产物由 Al₂O₃ 和单质 Ti 两相组成, 反应进行完全。由此可以看出, 随温度升高, 在 Al-TiO₂ 反应中生成了 Al, Ti 金属间化合物 Al₂Ti 和一系列 Ti, O 中间化合物, 顺序如下: Ti₉O₁₇, Ti₈O₁₅, Ti₇O₁₃, Ti₅O₉, Ti₄O₇。这里, 可以将之分别表示为形式 TiO_{2-x}: TiO_{2-1/9}, TiO_{2-1/8}, TiO_{2-1/7}, TiO_{2-1/5}, TiO_{2-1/4}。由此可以发现, 随温度升高, 所生成的中间化合物中的氧逐渐减少。

图 4a 是 900 激冷所得产物的组织。可以看出, 在大块状 TiO₂ 周围生成了一层白色的反应层, 其厚度为 3~6μm。图 4b 为 TiO₂ 周围组织的放大照片, 可以发现在反应层外侧, 有团絮状白色相生成。波谱分析并结合 X 衍射分析结果表明, TiO₂ 周围白色团絮状相为 (位置 1) Al, Ti 金属间化合物 Al₂Ti, TiO₂ 周围的暗灰色基体部分 (位置 2) 为 Al 和 Al₂O₃ 的混合物, TiO₂ 周围层状反应层 (位置 3) 为 Ti, O 中间化合物 Ti₅O₉ 和 Ti₄O₇。此外, 通过对大块状 TiO₂ 周围层状反应层的分析也发现, 层状反应层 Ti, O 中间化合物中的氧含量随着向 TiO₂ 侧靠近逐渐增高, 表明其还原程度逐渐降低。

3 分析与讨论

在研究 TiO₂ 的晶体结构时发现, 其晶体内存在一种称为色心的缺陷^[7]。按正常的化学计量比, Ti⁴⁺ 正

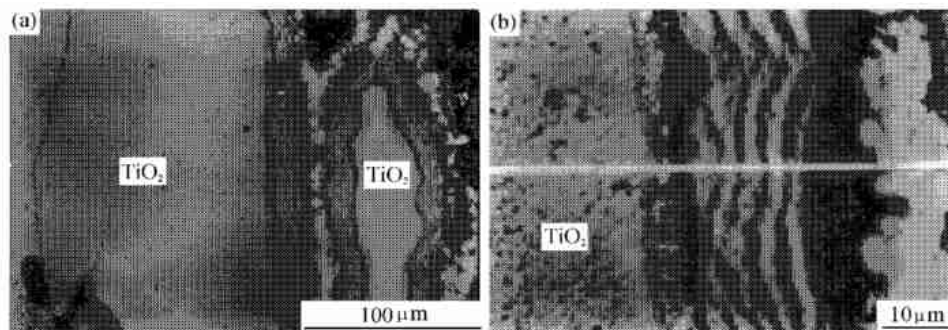


图 4 Al-TiO₂ 试样 950 激冷组织 (a) 宏观组织; (b) 聚团 TiO₂ 周围形貌

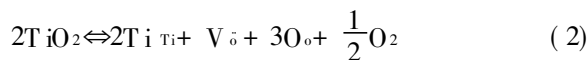
Fig. 4 Microstructure of the Al-TiO₂ sample quenched at 950

(a) microstructure; (b) morphology around agglomeration of TiO₂ particles

离子与 O²⁻ 负离子的化学计量比为 1 : 2, 但由于晶体中 O²⁻ 空位的存在, 从而使正离子显得过剩, 为保持电

中性, 在氧空位处保留有两个钛离子共用的电子。存在这种负离子缺位的二氧化钛晶体可表示为 TiO_{2-x}

(在常温下 x 值一般很小), 并且把 TiO₂ 失去 O 的过程计为如下反应方程式:



式中, V_{O} 表示氧原子空位, Ti_{Ti} 表示 Ti 周围保留的负电荷, O_{O} 表示晶体内存在的氧。

联系以上实验结果, 可以认为 Al-TiO₂ 反应过程为 (图 5a): 反应开始后, 熔化的 Al 液在 TiO₂ 颗粒表面铺展, 并与 TiO₂ 表面的氧结合, 导致反应方程式 (2) 向右移动, 从而使 TiO₂ 颗粒表面氧空位浓度增高, 即氧的含量降低, 从而于 TiO₂ 表面形成一定厚度的 Ti_{1-x}O 中间产物层, 其分子式可表达为 TiO_{2-x}, 这里 x 表示 TiO₂ 晶体失去氧的数量, 并且在形成的这

层 Ti_{1-x}O 中间产物层内, 随离 TiO₂ 侧的距离不同, 含氧量也不同, 其浓度外低内高, 如图 5b 所示。随着反应进行, 在这层 TiO_{2-x} 中间化合物中, 氧不断由 TiO₂ 侧向外扩散, 并于 Ti_{1-x}O 中间产物层外侧与 Al 结合生成 Al₂O₃, 而还原出的 Ti 则向外扩散并与 Al 反应生成 Al₃Ti 金属间化合物。Al-TiO₂ 还原反应如此不断进行下去, TiO₂ 颗粒表面的 TiO_{2-x} 中间产物层则不断向 TiO₂ 侧推进, 直至反应结束。值得注意的是, 由于温度不同, 必然导致 O 在 TiO₂ 晶体中的扩散系数不同, 故而必然导致不同温度下得到的 Ti_{1-x}O 中间产物层 TiO_{2-x} 中 x 的平均值不同, 这也就是不同温度下淬火得到不同 Ti_{1-x}O 中间化合物的原因。

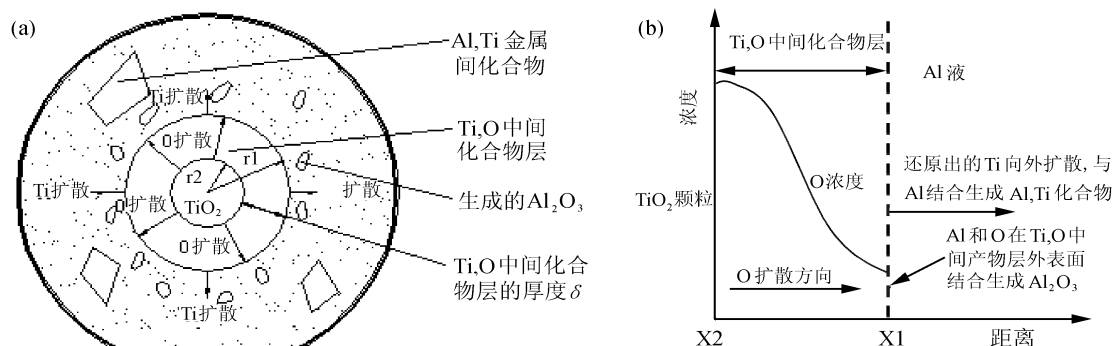


图 5 Al-TiO₂ 反应机理图 (a) 反应模型; (b) Ti_{1-x}O 中间产物层氧浓度示意图

Fig. 5 Mechanism of the reaction of Al-TiO₂ (a) reaction model;

(b) schematic of the concentration of O element in a Ti_{1-x}O intermediate phase layer

采用文献 [8] 中给出的方法对 Al-TiO₂ 体系的激活能进行了测定如图 6 所示, 计算可得 Al-TiO₂ 反应

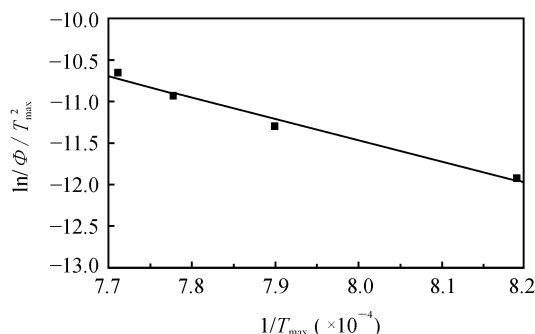


图 6 Al-TiO₂ 体系 $\ln \frac{\phi}{T_{\text{max}}^2}$ 与 $\frac{1}{T_{\text{max}}}$ 关系

Fig. 6 Relationship between $\ln \frac{\phi}{T_{\text{max}}^2}$ and $\frac{1}{T_{\text{max}}}$ in Al-TiO₂ system

激活能为 198 kJ/mol, 这与 O 在 TiO₂ 中的扩散激活能 214 kJ/mol^[7] 接近, 说明 Al-TiO₂ 还原反应主要受

O 在 TiO₂ 中的扩散所控制, 这就进一步证实了上述结果。

4 结论

Al-TiO₂ 反应的过程为, 液态 Al 在 TiO₂ 颗粒表面铺展, 并与 Al 反应, 从而在 TiO₂ 颗粒周围形成中间产物层 TiO_{2-x}, 还原过程不断通过氧在中间产物层 TiO_{2-x} 中的扩散而进行。

参考文献

- [1] 杨波, 张二林, 曾松岩, 等. SHS-快速加压合成 TiC, Al₂O₃/Al 复合材料的工艺研究 [J]. 材料科学与工艺, 1999, 7 (1): 56-59.
- [2] 方信贤, 孙国雄. Al-TiO₂ 反应体系中熔剂的作用及 TiAl₃ 形态 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10 (3): 383-387.
- [3] 郭志猛, 顾杰, 殷声, 等. 自蔓延高温合成 (SHS) TiC-Al₂O₃ 陶瓷 [M]. 自蔓延高温合成技术和材料. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 163-166.

续缓慢施加, 粒子赤道局部基体先发生塑性形变, 当拉应力大于粒子与基体的粘结力时, 粒子在平行于拉伸方向的两极开始发生界面脱粘空化; 空化现象是树脂基体发生塑性形变的一个标志; 拉应力继续增加, 空化进一步发展, 与此同时, 粒子的赤道面受基体挤压, 促使基体发生更大塑性形变, 最终形成丝束状结构, 直至断裂。整个过程服从微观空化和剪切屈服机制。而在高速拉伸时, 粒子只起到应力集中体的作用, 迅速发生界面脱粘形成大量空洞; 随形变的进一步发展, 空洞很快转化为裂纹并穿透未能发生充分屈服的基体, 导致复合材料准脆性断裂, 此时裂纹机制占据支配地位。

3 结论

(1) 由于改性后纳米 SiO₂ 表面接枝分子链与基体大分子链之间的链缠结, 加强了界面相互作用。团聚体的尺寸明显减少, 且团聚体内的接枝高分子链有效地阻止了粒子间直接接触, 加强了粒子间的相互作用。

(2) 经辐照接枝改性后的纳米 SiO₂ 使聚丙烯的模量和强度均有所提高, 韧性也显著增大, 说明本工作制备的纳米复合材料同时呈现增强和增韧效应。

(3) 复合材料的拉伸性能对拉伸速度具有强烈的依赖性, 从所试结果看, 10mm/min 拉伸曲线下面积最高为强和塑性的最佳配合。

(4) 复合材料的拉伸断裂形态表明, 复合材料韧性的提高, 是由于基体大面积剪切屈服所致。

参考文献

- [1] Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, Zeng H M, Walter R, Friedrich K. Polymer, 2001, 42: 167.
- [2] Wei Y, Bakthavatchalam R, Whitecar C. Chem Mater, 1990, 2 (4): 337.
- [3] Giannelis E. P Adv Mater, 1996, 8 (1): 29.
- [4] Sumita M, Tsukumo Y, Miyasaka K. J Mater Sci, 1983, 18: 1758.
- [5] Tsubokawa N, Yoshio S. J Polym Sci, Part A Polym. Chem, 1995, 33: 561.
- [6] Nicolais L, Nicodemo L. Polym Eng Sci, 1973, 13: 469.
- [7] 容敏智, 章明秋, 郑永祥, 曾汉民. 复合材料学报 (即将发表)

基金项目: 教育部科学技术重点项目 (99198), 广东省自然科学基金项目 (990277) 和广东省自然科学基金研究团队项目。

收稿日期: 2000-11-28; 修订日期: 2001-02-28

作者简介: 吴春蕾 (1972-), 男, 汉族, 出生于山东, 博士研究生, 主要从事聚合物复合材料研究。联系地址: 广州中山大学材料科学研究所 (510275)。

本文编辑: 李海霞

(上接第 29 页)

- [4] M G Lakshmikantha, A Bhattacharya, J A Sekhar. Numerical Modeling of Solidification Combustion Synthesis [J]. Metall. Trans. 1992, 23A: 23-34.
- [5] $\frac{1}{2}\pi\sqrt{A}\pm\sqrt{A^3}$, $\sqrt{A}\sqrt{A^3}$, $\sqrt{A}\sqrt{A^3}-\sqrt{A}$, $\sqrt{A}\sqrt{A^3}\pm\frac{1}{4}\pi$
 $\frac{1}{4}\pi\sqrt{A}\sqrt{A^3}\pm\frac{1}{4}\pi\pm\frac{1}{4}\pi\sqrt{A}\sqrt{A^3}$ $\kappa\Gamma$ $\pi\pi\pi\pi$ $\pi\pi\pi\pi$ $\pi\pi\pi\pi$ $\pi\pi\pi\pi$ $\pi\pi\pi\pi$
[J]. \sqrt{A} . 1987, 292 (4): 879-881.
- [6] H J Fend, John J, Moor, D G Wirth. Combustion Synthesis of Ceramic-Metal Comosite Materials: the TiC-Al₂O₃-Al System [J]. Metall Trans A, 1992, 23A: 2373-2379.
- [7] Yoon Choi, Shi-Woo Rhee. Reaction of TiO₂-Al-C in the Combustion Synthesis of TiC-Al₂O₃ Composite [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (4): 986-992.
- [8] 张二林. Al/TiCp 复合材料反应生成热力学和动力学过程的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士论文, 1996.

基金项目: 航空基金资助项目

收稿日期: 2000-12-25; 修订日期: 2001-02-28

作者简介: 杨波 (1971-), 男, 北京航空材料研究院博士后, 主要从事 SHS 合成、铝合金阻尼材料的研究, 联系地址: 北京航空材料研究院二室 (100095)。

本文编辑: 李海霞

(上接第 43 页)

7 结论

(1) 叶轮的內表面均匀地分布着大量的腐蚀坑 (点蚀)。

(2) 母材中 Cr 含量低于 FV520(B) 材料标准中的 Cr 含量, 这样会降低叶轮的抗蚀性能。

(3) 裂纹起源于最靠近叶轮边缘的点蚀坑。

(4) 叶轮的失效模式为腐蚀疲劳。

8 建议

(1) 从叶轮结构设计、选材、制造或使用等方面进一步分析共振产生的原因, 并对共振加以控制。

(2) 采取电化学保护、添加缓蚀剂或更换耐点蚀材料等方法消除或减缓点蚀的发生。

参考文献

- [1] 中国腐蚀与防护学会编委会编. 金属腐蚀手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- [2] 上海交通大学编写组. 金属断口分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1979.

收稿日期: 2000-11-10; 修订日期: 2001-02-10

作者简介: 张峥 (1965-), 男, 博士, 联系地址: 北京航空航天大学一系八研 (100083)。
本文编辑: 孙常青