

原位自生 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 基复合材料的热力学分析

Thermodynamic Analysis of *In-situ* $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ Composites

by MC Technique

胡 明, 高 晶, 于海成, 陈秋华

(佳木斯大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 佳木斯 154007)

HU Ming, GAO Jing, YU Haicheng, CHEN Qiuhua

(School of Materials Science & Engineering of

Jiamusi University, Jiamusi 154007, Heilongjiang, China)

摘要: 采用熔铸法制备了原位自生 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 基复合材料。借助差示扫描量热仪(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD)等测试技术,对 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系的热力学进行了详尽的分析,讨论了过量铝对 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系反应的影响。结果表明,通过控制反应温度等工艺参数完全可以获得原位自生 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 基复合材料,避免副产物 Al_3Ti 和 Al_4C_3 的产生。 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系原位合成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 基复合材料存在着复杂的化学反应。首先在无过量铝的情况下,Al 与 TiO_2 发生置换反应,生成了 Al_2O_3 和游离态[Ti],而后游离态[Ti]与 C 结合生成 TiC;而存在过量铝的情况下,首先发生铝热反应生成 Al_3Ti ,进而 Al_3Ti 与 C 结合生成 TiC。最终完全获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 复合材料。随着过量 Al 含量由 0 增加至 70%,Al 与 TiO_2 反应生成 Al_2O_3 的反应起始温度不断降低。

关键词: 热力学; 制备; 原位; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)03-0074-05

Abstract: The *in situ* $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ composites were successfully fabricated by melting and casting technique in the $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ system. The thermodynamic mechanism of the composites was investigated by means of DSC and SEM and EDS and XRD techniques *et al.* The results showed that the ideal composites can be obtained by controlling and adjusting process parameters, avoiding to formation of Al_3Ti and Al_4C_3 . the chemical reactions were complicated in the $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ system. Little overdose aluminum caused that the displacement reaction occurred between Al and TiO_2 with releasing much heat, and Al_2O_3 and free Ti were formed, then the active Ti combined with C and produced TiC; more overdose aluminum caused the thermit reaction happened between Al and TiO_2 , and was generated, then Al_3Ti combined with C and produced TiC. With the overdose aluminum increasing, the initial reaction temperature between Al and TiO_2 decreased.

Key words: thermodynamics; fabrication; *in situ*; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$

由于高熔点、高硬度的 TiC 与 Al_2O_3 粒子的加入能够有效地提高铝基复合材料的强度,改善其抗疲劳、抗磨损和高温蠕变性能^[1-3],同时所制备的复合材料具有成本低、性能优良等特点,因而 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 基复合材料具有广泛的应用前景。目前还没有形成大规模生产,主要问题在于:一方面,虽部分工艺优良,但成本较高;另一方面,原位制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 基复合材料过程中,原位反应生成增强相的同时,有时会伴随产生一些有害副产物。由此可见,研制出基体的熔体与增强相颗粒完全湿润而不产生有害副产物,同时无需借助昂贵的实验设备或高压技术的制备工艺,并制备出价格低廉,工艺简单,性能优异,适应并能进行大

规模工业化生产原位自生 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 基复合材料是十分必要的。原位制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 基复合材料的反应机理,热力学及动力学分析等理论还存在许多分歧。因此,加强对于 MC 技术原位合成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 基复合材料的反应机理、热力学及动力学分析等理论的深入研究工作,对于有效地控制增强相的形态、大小、数量均有十分重要的意义。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

工业纯铝锭(99.8%)、铝粉(纯度 99%, 40 目);

TiO_2 粉(纯度 98%, 300 目); 石墨粉(纯度 99%, 40 目); CeO_2 (纯度 99%, 200 目); 覆盖剂和除渣剂。

1.2 实验方法

1.2.1 粉末球磨处理

将 Al 粉、 TiO_2 粉、石墨粉和 CeO_2 粉按适当比例充分混合, 然后将混合粉末与四倍于混粉质量的钢球一同装入不锈钢罐中, 密封后置于 QM-1SP4 型行星式球磨机上以 200r/min 的转速球磨 2h。

1.2.2 差示扫描量热分析(DSC)

采用纯铝、纯金、纯镍、纯铜、纯锌标准试样进行温度和热焓校正, 温度偏差为 $\pm 0.3^\circ\text{C}$, 热焓偏差在 $\pm 3\%$ 之内。将约 30mg 经过球磨混合后的粉末试样放于样品坩埚内, 在约 20mL/min 的高纯氩气流保护下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从室温加热到 1300°C , 然后再以一定速率或自然冷却到室温。在加热和冷却过程中, 由计算机系统自动控制并记录下 DSC 曲线。由 DSC 实验测得的数据分别计算 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系反应的吉布斯自由能和热焓, 从而进行热力学分析。

1.2.3 预紧实及预热处理工艺

采用 CMT700 型万能试验机和 DY-20 台式电动

压片机将球磨后的粉末在 30MPa 的压力下冷压成直径为 30mm、厚度为 10mm 的预制块, 然后将其置于普通箱式电阻炉内预热至 300°C 。同时, 将自制的浇注模预热到同样温度。

1.2.4 熔铸法原位反应合成工艺

用普通井式电阻炉在石墨粘土坩埚内将纯铝锭熔化至一定温度后, 直接加入经预热后的预制块, 反应 5min 后用石墨棒等搅拌工具对铝液进行搅拌, 保温 3 ~ 5min, 待温度降到一定温度浇注到预热至 300°C 的浇注模内, 冷却后即得制备材料。

1.2.5 X 射线衍射分析(XRD)

在 DSC 中加热到不同温度激冷后的试样和用熔铸法原位反应制备的复合材料样品用 X 射线衍射进行物相分析。X 射线衍射实验是在 D/Max 2500 型 X 射线衍射仪上进行的。实验条件为: Cu 靶 K_α 衍射, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 步长为 0.02° , 工作电压和电流分别为 50kV 和 125mA。

1.2.6 组织结构分析

利用奥林巴斯金相显微镜和配有能谱仪的 JSM-6360LV 型扫描电镜进行组织结构分析。

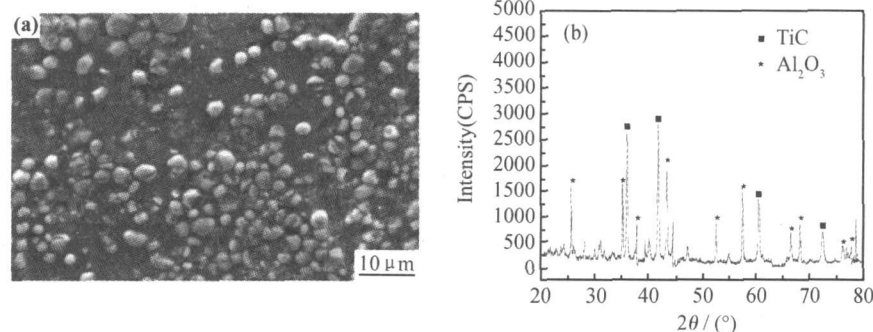


图 1 熔铸法制得的复合材料的显微组织(a)和 XRD 衍射谱(b)

Fig. 1 Microstructure (a) and XRD spectrum (b) of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ composites

2 实验结果与分析

2.1 复合材料的制备

图 1 为 1100°C 下熔铸法制得的复合材料的显微组织和 XRD 衍射谱。结合 EDS 能谱分析可知, 图中白色椭圆形或球形颗粒为 TiC 粒子, 灰色多边形颗粒为 Al_2O_3 粒子。增强相颗粒细小, 均为亚微米级, 两种粒子的尺寸约为 1~3 μm , 最小尺寸可达几百个纳米, 并且较均匀的分布在 Al 基体上。这表明, 在 1100°C 利用熔铸技术完全可以制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 基复合材料, 且在材料中没有 Al_3Ti 和 Al_4C_3 相。

前期的实验还表明^[4], 随着反应温度的升高, 低温

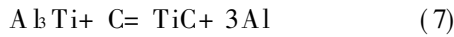
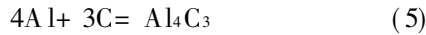
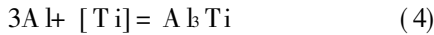
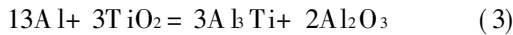
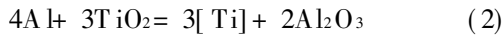
时形成的 Al_3Ti 则可以通过与石墨的反应而转化为 TiC, 即温度高有利于 TiC 的形成, 可以有效避免 Al_3Ti 的产生。这一点在下面的热力学分析中也可以得到证明。同时文献[5]指出利用 XD 法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}_p/\text{Al}$ 基复合材料时, 绝热温度与反应初始温度也有很大关系, 当反应成分配比固定时, 反应温度对绝热温度的影响很大。提高反应温度使体系的绝热温度提高, 有利于 TiC 的形成。

2.2 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系反应热力学计算

为了分析本研究得到的 DSC 曲线所表现的 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系的反应进程, 首先计算该体系中主要反应的吉布斯自由能及反应焓变。 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系的总反应如式(1)~(8):



该反应可能由以下 7 个反应组成:



利用 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系反应原位合成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 基复合材料是一个多组元 (Al , TiO_2 和 C) 之间进行的多相反应。由文献[6, 7]可知, 已知各物质的 $\Delta H_{f, 298}^0$, ΔS_{298}^0 和 C_p 等参数即可计算出在反应温度下各物质的 H_T 和 S_T , 然后计算出, 每种生成物和反应物的自由能 ΔG_T , 利用反应方程, 就可以计算每个反应总的自由能随温度的变化。最终得到如下曲线(见图 2)。

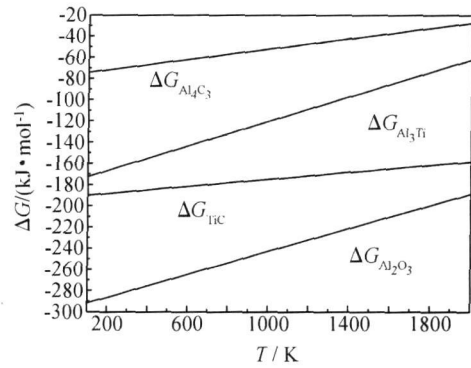


图 2 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系主要产物的吉布斯自由能与温度关系曲线
Fig. 2 Dependence of Gibbs free energy of compounds of $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$

2.3 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系的 DSC 曲线分析及热力学应用

图 3 为各种过量铝的 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 混合粉的 DSC 曲线。由图 3 可见, 在每个图中均存在一个吸热峰和二个放热峰。显然, 第一个明显的吸热峰(A 点)对应着 Al 的熔化。

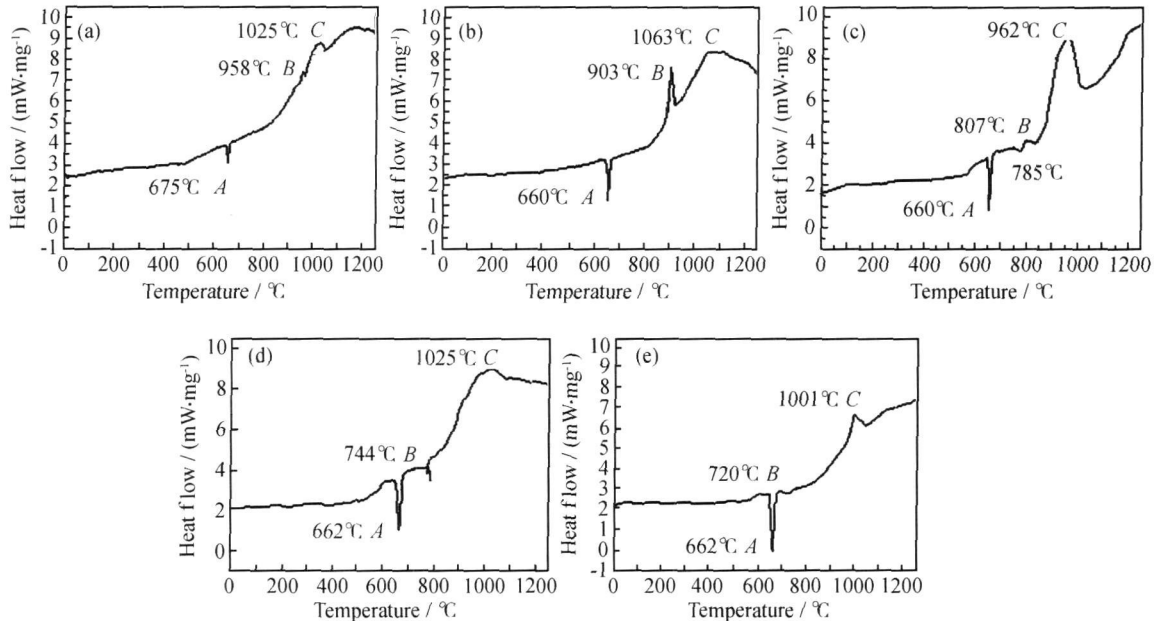


图 3 过量铝含量为 0% (a), 20% (b), 40% (c), 60% (d), 70% (e) 的 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 混合粉末 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ system with different mass fraction of overdose Al (a) 0%; (b) 20%; (c) 40%; (d) 60%; (e) 70%

为了考察该体系反应的进程, 将不同加热温度下含有 20% (质量分数, 下同) 过量铝的复合粉末快速冷却, 然后进行了 XRD 衍射实验, 结果如图 4 所示。

对于 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系进行具体分析可知: 将 Al , TiO_2 , C 的粉严格按标准配比 9: 20: 3 进行混合, 反应的最终产物为 Al_2O_3 和 TiC 两相组成的复相陶瓷, 反应方程式见式(1)。该反应在理论上首先应该是 Al 与 TiO_2 发生置换反应, Ti 被完全置换出来, 由于 Al 没有剩余, 因此完全形成 Al_2O_3 。其次, 被置换出来的 Ti 与 C 反应, 生成 TiC 。基于以上热力学计算, 绘制

出该反应体系主要反应产物的吉布斯自由能随温度变化的曲线, 见图 2。在温度低于 2300K ($\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系的反应温度范围) 时, Al_2O_3 和 TiC 的生成自由能较低, 特别是 Al_2O_3 的自由能值最低, 说明 Al_2O_3 比较稳定。从热力学角度上讲 Al_2O_3 , TiC 较 Al_3Ti 和 Al_4C_3 更易于形成。这一点从文献[6]也得到证实。由此可见, 理论上通过控制温度来获得 Al_2O_3 和 TiC 颗粒增强铝基复合材料是完全可行的。另外, 杨波^[8]等人利用 SHS 工艺对 Al , TiO_2 , C 的粉末进行分析, 认为在较高温度(如 1200~ 1800℃)下, 反应产物仅由

Al_2O_3 和 TiC 两相组成。

Al , TiO_2 , C 的混合粉末按标准配比 17: 20: 3 的 DSC 曲线如图 3(b) 所示, 由图可见, 在 A 点处对应于一个较大的吸热峰, 之后在 B 点和 C 点处有两个明显的放热峰。很明显, 图 3(b) 中的 A 点处的吸热峰对

应于 Al 的熔化吸热。图 4(b) 表示 A 点温度处冷却下来的 Al , TiO_2 , C 的混合粉末的 XRD 衍射图谱。由图可见, A 点温度处冷却下来的 Al , TiO_2 , C 的混合粉末是由 Al , TiO_2 和 C 三相组成, 由此可以证明 A 点对应于 Al 的熔化, 并未发生任何化学反应。

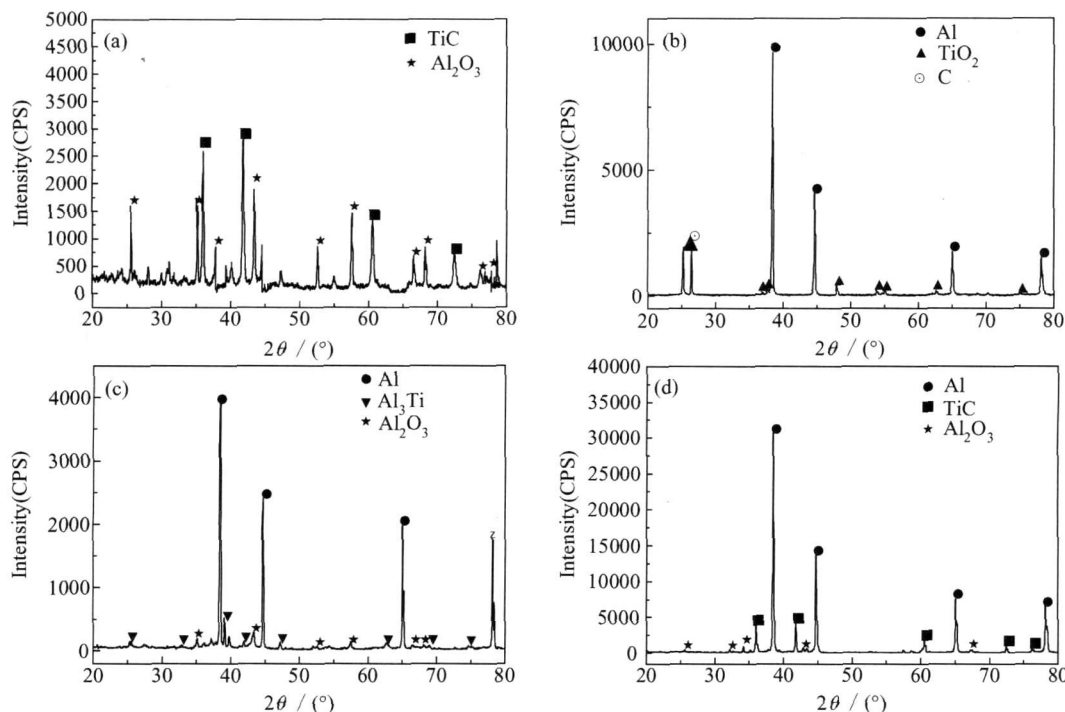


图4 不同条件下的 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 混合粉末的 XRD 衍射图谱 (a) 过量铝含量为 0%; (b) A 点温度下冷却; (c) B 点温度下冷却; (d) 过量铝含量为 20%

Fig. 4 XRD pattern of $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ system under different condition (a) 0% of overdose Al; (b) cold down at point A; (c) cold down at point B; (d) 20% of overdose Al

结合 Al-TiO_2 二元相图^[6] 进一步深入分析可知: 当过量铝为 20% (即 Al , TiO_2 , C 的粉末按 17: 20: 3 的比例混合) 时, 分析第一个放热峰 B 点处反应起始温度为 895.8°C , 可能会发生反应式 (2)、式 (3) 和式 (5):

根据计算的热力学公式^[6] 可计算出在图 3(b) 中 B 点处以上三个反应的吉布斯自由能, 依次分别为 -499.89 , $-636.56\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-163.73\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

图 4(a) 为过量铝含量为 0% $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 混合粉末的 XRD 衍射图谱, 由图可见, Al , TiO_2 , C 的混合粉末按标准配比 9: 20: 3 时反应产物主要由 Al_2O_3 和 TiC 两相组成。文献[8]中也说明, 通过放电等离子烧结 (SPS) Al , TiO_2 , C 的粉末在 1650°C 下可以完全反应生成 Al_2O_3 和 TiC 组成的复相陶瓷, 并且结合 XRD 物相分析对燃烧合成 Al , TiO_2 , C 的粉末进行分析, 产物中除 Al_2O_3 和 TiC 外, 未发现 Al , TiO_2 , C 或其他杂相。

对于多组元体系, 当反应不惟一时, 将按自由能最

低的反应方向进行^[6]。因而在理论上, 此处应优先发生式 (4) 反应, 即由 Al 和 TiO_2 直接发生置换反应, 生成 Al_3Ti 和 Al_2O_3 。 B 点温度处冷却下来的 Al , TiO_2 , C 的混合粉末的 XRD 衍射图谱 (如图 4(c) 所示) 也证明了这一点。

根据吉布斯自由能值理论计算可知, Al_4C_3 较难于形成, 而 Al_2O_3 最易于形成。经计算, 反应式 (4) 在 B 点的热焓为 $-1153.54\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。很显然, 反应式 (4) 为放热反应, 这一点恰好与 DSC 实验曲线相符合。因此可以确定, 图 3(b) 中第一个放热峰 B 点处温度为 895.8°C 时对应的反应为式 (4)。

另外, 由文献中的 Al-TiO_2 二元相图可知^[6], Al 会与 TiO_2 首先发生置换反应生成游离态的 $[\text{Ti}]$ 和 Al 或 Ti 的中间氧化物, 随反应的进行, 置换出大量的游离态的 $[\text{Ti}]$, 随着游离态 $[\text{Ti}]$ 浓度的不断增加, 进一步促使 Al 与 Ti 结合生成金属间化合物 Al_3Ti , 同时会有部分 Ti 剩余。

第二个放热峰 C 点处反应起始温度为 1024.2°C

时可能对应反应式(7)和式(8),经热力学计算分别得到式(7)反应的自由能和热焓为 $-173.13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-188.34\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,反应式(8)的自由能和热焓为 $-55.58\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-6.13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

反应式(7)、式(8)在温度低于 2300K 的加热温度范围内 ΔG 和 ΔH 值均为负值,说明该反应均为自发进行的放热反应,而且反应式(7)的 ΔG 值较低,更易于发生。理论上反应式(7)会优先发生。但是 TiC 的形成反应会受许多因素的影响,如反应温度、扩散速度以及两反应物之间的润湿性等因素,因而实际上第二个放热峰C点处应该是反应式(7)和式(8)的叠加所致。在B点处温度,Al与Ti结合生成金属间化合物 Al_3Ti ,同时会有部分Ti剩余,恰好为反应式(7)和式(8)的进行提供了有利条件。这说明热力学与DSC测定结果是吻合的。同时结合XRD分析(如图3(d)所示可知,放热峰C点处反应的最终产物为Al, Al_2O_3 和TiC三相。由此可以进一步证明 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系反应时完全可以获得原位生成的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiCp/Al}$ 基复合材料,避免副产物的产生。

图3(c),(d),(e)表示的分别为过量Al含量为40%,60%,70%的 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 混合粉末的DSC曲线,均包含一个吸热峰和两个放热峰。但随着过量Al含量的不同,反应的起始温度和峰值温度均有所差异,这说明含有过量的 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系中发生反应是相同的,但每个反应的起始温度受过量铝的影响。比较图3(a),(b),(c),(d),(e)可知,随着过量Al含量由0增加至70%,吸热峰对应的温度基本上保持在 $650\sim 670^\circ\text{C}$ 之间,未发生明显变化,这主要是由于该点处温度主要取决于反应粉末中低熔点物Al的熔化,因此它并不随Al含量的增加而改变。从图5中可以看出:第一合成反应的起始温度随着过量Al含量的增加而降低。过量Al的加入增加了原始混合物中Al与 TiO_2 的接触面积,进而改善了Al与 TiO_2 的润湿性,对 Al-TiO_2 的反应有很大的促进作用,从而使反应起始温度降低。文献^[8,10]中同时指出加入过量Al含量少于20%时,对燃烧波速、反应温度影响不明显,当过量Al含量大于20%时,反应明显提前,主要是由于过量Al的加入加速了Al与 TiO_2 反应的进行,促使整个体系很快过渡到第二阶段的反应,宏观上就表现在整个放热反应开始温度提前。

除此以外,根据文献[7,8]中给出公式的计算结果可知: TiC 和 Al_3Ti 在温度低于 2300K 的加热温度范围内存在一临界值 T_{cr} ,临界温度值随Al含量的增加而升高。当体系温度高于该临界温度时,有利于生成TiC。过量Al含量对体系的绝热温度 T_{ad} 有显著影

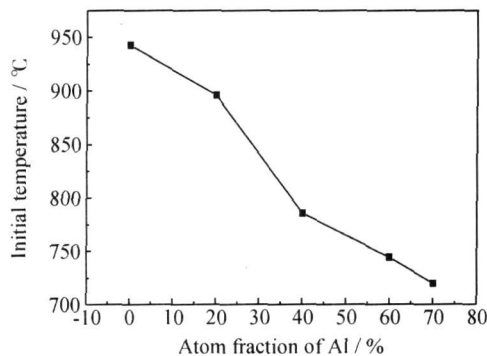


图5 过量铝含量与反应起始温度的关系

Fig. 5 Relationship between temperature and overdose Al in $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ system

响,过量铝含量越高,绝热温度越低,体系反应起始温度越低。

3 结论

(1)在 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系的反应温度范围内, Al_2O_3 和TiC的生成自由能较低。 Al_2O_3 ,TiC较 Al_3Ti 和 Al_4C_3 更易于形成,通过控制温度参数及组元比等获得 Al_2O_3 和TiC颗粒增强铝基复合材料是完全可行的。

(2)在无过量铝的情况下,Al与 TiO_2 发生置换反应,生成了 Al_2O_3 和游离态[Ti],而后游离态[Ti]与C结合生成TiC;当存在过量铝的情况下,首先发生铝热反应生成 Al_3Ti ,进而 Al_3Ti 与C结合生成TiC,同时,游离态[Ti]与C结合生成Ti。最终完全获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC/Al}$ 复合材料。

(3)随着过量Al含量由0增加至70%,Al与 TiO_2 反应生成 Al_2O_3 的反应起始温度会不断降低。

(4)通过控制反应合成温度和过量Al的含量,改变 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系的热力学条件,可以抑制 Al_3Ti 和 Al_4C_3 的形成,使 Al_3Ti 和游离态[Ti]与C完全反应生成TiC,从而获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiCp/Al}$ 基复合材料。

参考文献

- [1] 张北江,姜文辉,韩行霖.一种自生的TiC/Al复合材料[J].沈阳工业大学学报,2000,22(2):116-118.
- [2] 陈寒儿,邹正光,麦立强.TiC复合材料的研究进展[J].粉末冶金工业,2001,11(3):38-44.
- [3] 欧阳柳章,罗承萍,隋贤栋,等.原位生成制备 Al_2O_3 增强铝基复合材料[J].中国有色金属学报,2000,10(2):159-162.
- [4] ZHENG Xiaohong, HU Ming, ZHANG Jitang. Fabrication of in situ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiCp/Al}$ composites by melting and casting technique [A]. The International Forum of Integration of Education Sci tech Economy [C]. Jiamusi: 2006. 115-117.

(下转第83页)

坑蚀的粗糙结构,管口处在环状缺陷部位发生溶解脱落。

参考文献

- [1] ZHU K, NEALE N R, MIEDANER A, et al. Enhanced charge collection efficiencies and light scattering in dye sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays [J]. Nano Letters, 2007, 7(1): 69– 71.
- [2] YIN Y X, JIN Z G, HOU F, Enhanced solar water-splitting efficiency using core/sheath heterostructure CdS/TiO₂ nanotube arrays [J]. Nanotechnology, 2007, 18(49): 495608.
- [3] BERANEK R, TSUCHIYA H, SUGISHIMA T, et al. Enhancement and limits of the photoelectrochemical response from anodic TiO₂ nanotubes [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(24): 243114.
- [4] 阴育新,靳正国,侯峰. 甘油-DMSO-H₂O 中阳极氧化 TiO₂ 纳米管阵列的生长与性能 [J]. 物理化学学报, 2007, 23(11): 1797– 1802.
- [5] ALBU S P, GHICOV A, MACAK J M, et al. Self-organized, free-standing TiO₂ nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications [J]. Nano Letters, 2007, 7(5): 1286– 1289.
- [6] QUAN X, YANG S G, RUAN X L, et al. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(10): 3770– 3775.
- [7] ZHUANG H F, LIN C J, LAI Y K, et al. Some critical structure factors of titanium oxide nanotube array in its photocatalytic activity [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(13): 4735– 4740.
- [8] VARGHESE O K, GONG D W, PAULOSE M, et al. Hydrogen sensing using titania nanotubes [J]. Sensors and Actuators B, 2003, 93(1– 3): 338– 344.
- [9] ZWILLING V, DARQUE CERETTI E, BOUTRY-FORVEILLE A, et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy [J]. Surface and Interface Analysis, 1999, 27(7): 629– 637.
- [10] GONG D, GRIMES C A, VARGHESE O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16(12): 3331– 3334.
- [11] MACAK J M, TSUCHIYA H, SCHMUKI P, High aspect ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(14): 2100– 2102.
- [12] TSUCHIYA H, MACAK J M, TAVEIRA L, et al. Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(6): 576– 580.
- [13] RUAN C M, PAULOSE M, VARGHESE O K, et al. Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(33): 15754– 15759.
- [14] PAULOSE M, SHANKAR K, YORIYA S, et al. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(33): 16179– 16184.
- [15] MACAK J M, TSUCHIYA H, TAVEIRA L, et al. Smooth anodic TiO₂ nanotubes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(45): 7463– 7465.
- [16] YIN Y X, JIN Z G, HOU F, et al. Synthesis and morphology of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidation using modified glycerol-based electrolytes [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90: 2384– 2389.
- [17] SHANKAR K, MOR G K, PRAKASAM H E, et al. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells [J]. Nanotechnology, 2007, 18(6): 065707(1– 11).

基金项目: 国家自然科学基金项目(20776103); 博士后基金资助项目(20080440678)

收稿日期: 2009-01-20; 修订日期: 2009-12-10

作者简介: 侯峰(1972—), 男, 副教授, 从事纳米材料及功能陶瓷方面研究工作, 联系地址: 天津大学材料学院(300072), E-mail: houf@tju.edu.cn

(上接第 78 页)

- [5] 寇生中. XD 反应合成 Al₂O₃/TiCp/Al 复合材料的热力学及动力学过程的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学博士学位论文, 2005. 23– 40.
- [6] 徐瑞, 荆天辅. 材料热力学与动力学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003.
- [7] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1994.
- [8] 杨波, 张二林, 曾松岩, 等. SHS 快速加压合成 Al₂O₃-TiC/Al 复合材料的工艺研究[J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(1): 56– 59.
- [9] SHEN P, FUJII H, NOGI K. Wettability of polycrystalline rutile TiO₂ by molten Al in different atmospheres [J]. Acta Materialia, 2006, 54: 1559– 1569.
- [10] ZHANG Er lin, ZENG Xiao chun. Reaction synthesis of Al/TiC composite and the effects of Al content [J]. Rare Metal, 1996, 15(1): 44– 48.

基金项目: 国家教育部重点科学技术项目资助(206046); 黑龙江省博士后科研启动基金项目资助(LHK039)

收稿日期: 2009-01-04; 修订日期: 2009-12-12

作者简介: 胡明(1962—), 男, 博士, 教授, 从事铝基复合材料方面研究工作, 联系地址: 佳木斯大学材料科学与工程学院(154007), E-mail: minghu02@yahoo.com.cn