

文章编号: 1000-3851(2001) 04-0115-04

# Al-TiO<sub>2</sub>-C 体系中 XD 反应动力学机制的研究

寇生中, 许广济, 丁雨田, 苏培华

(甘肃工业大学 材料工程系, 兰州 730050)

**摘 要:** 采用热分析和显微组织分析的方法,研究了在 XD 工艺条件下 Al-TiO<sub>2</sub>-C 体系的反应机制。合成反应剧烈的放热效应在试样内部形成的高温冶金微区促进增强粒子的合成及基体的合金化。反应在不同阶段有不同的反应机制,在快速反应阶段主要以溶解-析出-破裂机制进行,快速反应伴随的剧烈的放热效应在粒子内部产生的热应力是反应物破裂的主要原因。反应物的破裂加快了反应速度,细化了生成的增强粒子。

**关键词:** 自生铝基复合材料; Al-TiO<sub>2</sub>-C; XD; 动力学机制

**中图分类号:** TB331 **文献标识码:** A

## KINETIC MECHANISM OF THE XD REACTION IN Al-TiO<sub>2</sub>-C SYSTEM

KOU Sheng-zhong, XU Guang-ji, DING Yu-tian, SU Pei-hua

(Material Engineering Department of Gansu University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The kinetic mechanism of XD reaction in Al-TiO<sub>2</sub>-C system was studied in this paper. Result shows that a strong exothermic reaction results in the formation of a high temperature metallurgical micro-region in the sample, which is favorable to synthesis of reinforcing particles TiC<sub>p</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>p</sub> and in matrix alloying. Synthetic reactions take place as different kinetic mechanisms in different periods. There exists a crack of the reactants during the quick reaction period, the cracking was caused by the steep temperature gradient and great thermal stress inside the reactants. The cracking of reactants makes the reaction speed very fast and synthesized particles (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>p</sub> and TiC<sub>p</sub> very fine.

**Key words:** in situ composites; Al-TiO<sub>2</sub>-C; XD; kinetic mechanism

利用放热反应合成自生粒子增强复合材料得到国内外研究者的广泛关注<sup>[1, 2]</sup>。由于合成的增强粒子是在基体内部原位生成的,无二次污染,生成的粒子非常细小,与基体有良好的界面结合<sup>[3]</sup>。利用放热弥散法(Exothermic dispersion),即 XD 法,人们已成功地合成了 TiC/Al, TiB<sub>2</sub>/Al 等复合材料,合成的 TiC<sub>p</sub> 粒子的尺寸在几百纳米到几微米<sup>[4, 5]</sup>。目前,关于反应合成自生复合材料的研究主要集中在合成工艺的优化和反应动力学等方面<sup>[6~8]</sup>。关于反应动力学机制,目前有两种学说:一种是固态下的扩散-反应理论<sup>[9]</sup>,另一种是溶解-析出理论<sup>[10]</sup>。本文作者在研究 Al-TiO<sub>2</sub>-C 体系反应自生(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>p</sub> 及 TiC<sub>p</sub> 杂化增强复合材料的显微组织时发现,生成的 TiC<sub>p</sub> 粒子的尺寸远小于反应前原始粉末的尺寸,同时发现试样中未反应的 TiO<sub>2</sub> 和 C 粒子有破裂现象。本文中探讨引起反应物粒子破裂的原因及其反应动力学机

制。

## 1 实验方法和材料

试验原材料为 Al 粉(纯度 99.98%, 30~50 μm)、TiO<sub>2</sub> 粉(纯度 99%, 10~40 μm)及石墨粉(纯度:99.85%, 30~95 μm)。

4Al + 3TiO<sub>2</sub> + 3C = 2(T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 3TiC (1)  
首先将 Al 粉、TiO<sub>2</sub> 粉及 C 粉按反应方程式(1)的化学计量比进行配比,并加入一定质量百分比的稀释 Al 粉,高能球磨 5 h(200 转/min,球料比 3:1),球磨后的粉末用 XD 工艺合成(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>p</sub>-TiC<sub>p</sub>/Al 自生复合材料。用计算机测温装置测试反应过程中的试样中心温度-时间变化的关系曲线,用 SEM 和 XRD 进行显微组织结构和相组成分析。

## 2 实验结果及分析

图 1 是 Al-TiO<sub>2</sub>-C 体系在烧结过程中测得的试

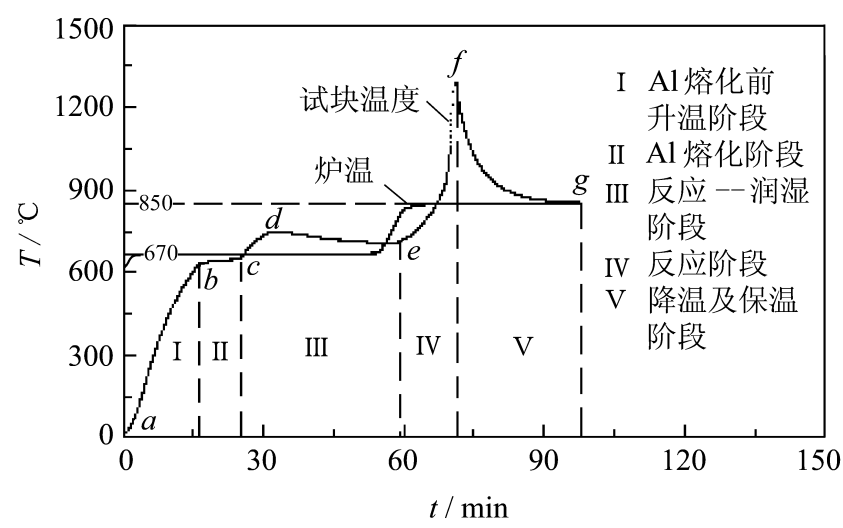


图 1 Al-TiO<sub>2</sub>-C 体系烧结过程中  
温度随时间变化关系

Fig. 1 Relationship between temperature and  
sintering time in the system of Al-TiO<sub>2</sub>-C

样中心的温度随时间变化的关系曲线。根据试样温度的变化,反应过程有五个不同的阶段。体系在铝熔化后并未即刻发生明显的化学反应,而是存在一较

长的孕育阶段,当试样温度达到 850 后反应开始快速进行,并伴随着剧烈的放热效应,剧烈的放热效应在反应的界面处形成高温冶金微区。

XRD 衍射分析结果发现,反应后体系的相组成为 Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiC 和 Al<sub>3</sub>Ti,如图 2 所示。图 3 为试样

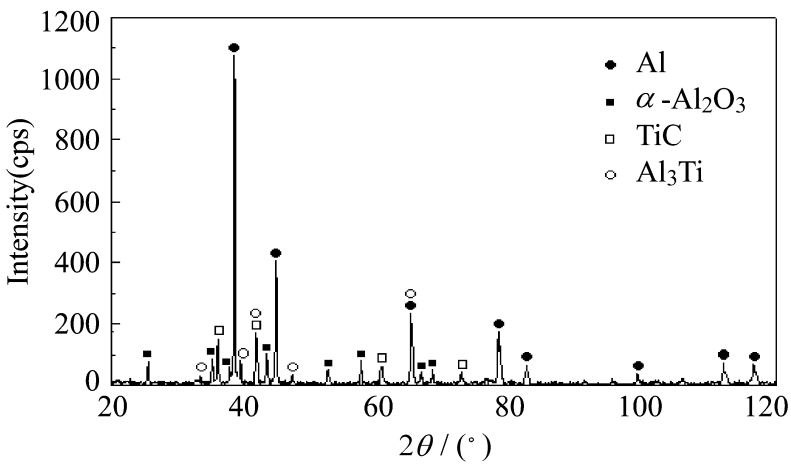


图 2 复合材料的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction analysis of the composites

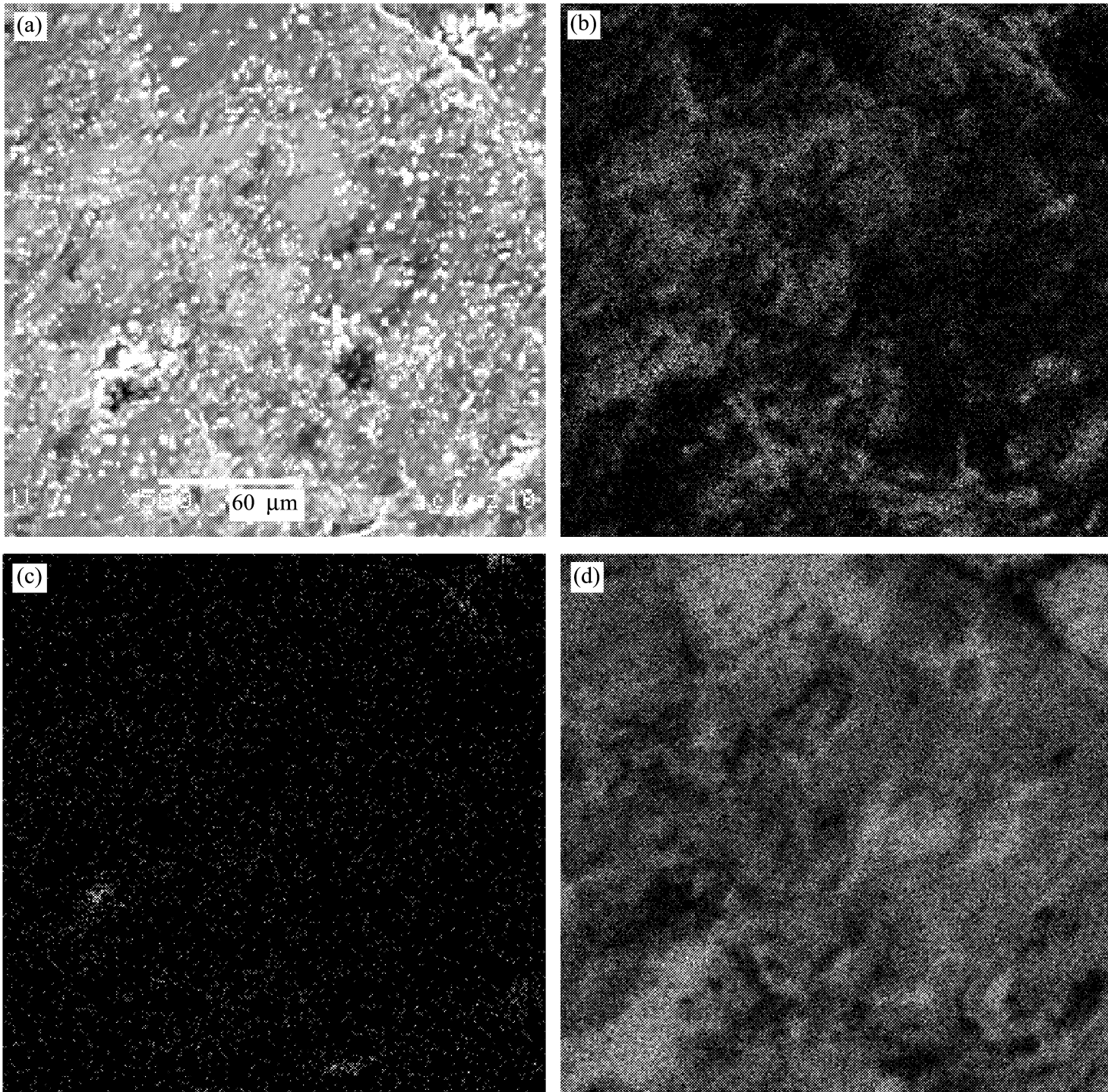


图 3 复合材料的电子显微照片和 Al、Ti 和 C 元素面分布

Fig. 3 Electron micrograph of composites synthesized by XD at 850 (a) and elemental distribution of Ti (b), C (c) and Al (d)

的电子显微图象和 Al、Ti、C 元素面分析, 可见增强体粒子 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>P</sub> 和 TiC<sub>P</sub> 主要分布在晶界上, 小部分分布在晶内, 增强粒子的尺寸 0.1 ~ 5 μm, Al<sub>3</sub>Ti 以条块状分布于基体中。

根据图 1 的实验结果, 体系经过保温孕育处理后, 当温度上升到反应开始温度, 体系中反应速度加快, 反应放热使体系温度急剧升高, 在很短的时间内便达到反应最高温度点 (图 1 中的 f 点)。实验测得试样中心升温速度高达每分钟 105℃。如此高的升温速度将产生很大的热应力, 导致 TiO<sub>2</sub> (或 C) 粒子破裂。图 4(a) 及 4(b) 所示为实验观察到的裂解中的 TiO<sub>2</sub> 和 C 颗粒。

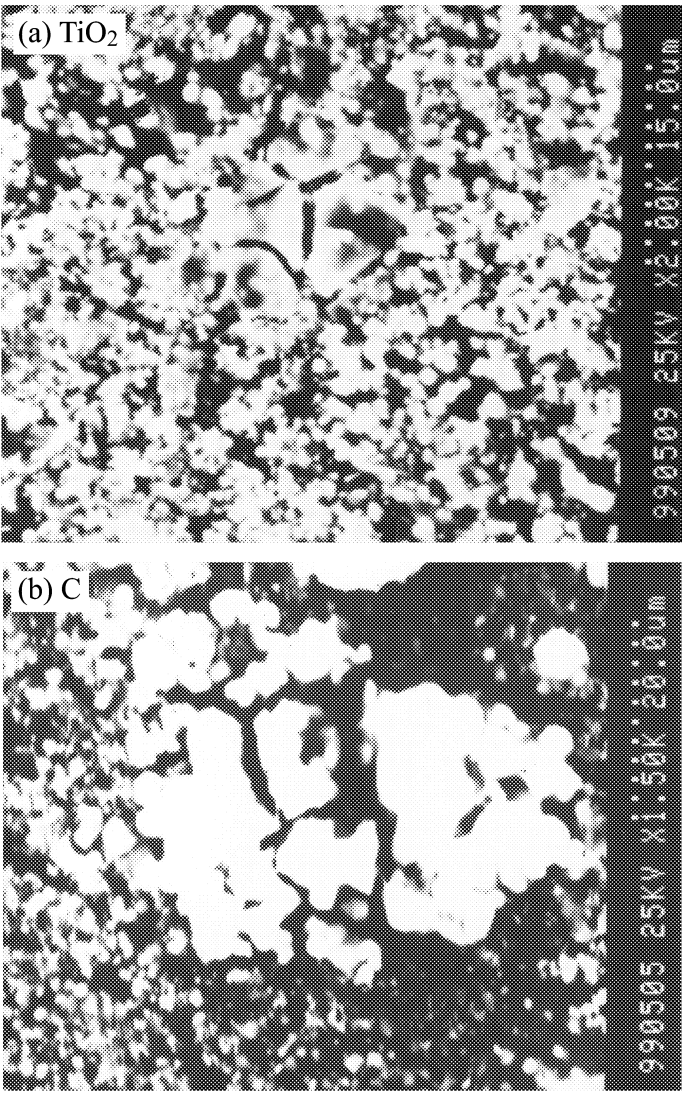


图 4 复合材料组织中 TiO<sub>2</sub> 及 C 颗粒的破裂状态  
Fig. 4 Cracking states of TiO<sub>2</sub> and C particles in the composites

通过以上实验及分析研究可知, 在快速反应阶段合成反应是在瞬间完成的, 并伴有剧烈的放热效应, 在反应界面处形成高温冶金微区, 高温冶金反应微区与周围环境来不及进行充分的热交换, 这样在粒子内部, 反应层与未反应层之间将产生很大的温差和热应力, 热应力足够大时, 将引起反应粒子的破裂。为方便分析 TiO<sub>2</sub> (或 C) 颗粒内部所受热应力, 作如下假设:

- (1) TiO<sub>2</sub> (或 C) 颗粒为规则的球体, 半径为 R;
- (2) 温度分布对称于球心 (即只是径距 r 的函数);
- (3) 快速反应阶段, 反应微区与周围环境的换热为绝热过程。

在上述分析和假设的基础上, 建立如图 5 所示的 Al-TiO<sub>2</sub>-C 反应动力学模型。反应动力学过程描述如下:

- (1) Al-Ti 液中的 TiO<sub>2</sub> (或 C) 颗粒与 Al 通过“溶解-析出”机制进行反应;
- (2) 反应进行到一定程度, 当 TiO<sub>2</sub> 颗粒内部产生的热应力足够大时, 将使颗粒破裂;
- (3) 破裂后的小块 TiO<sub>2</sub> 颗粒周围形成新的反应层, 又重复 (1) 及 (2) 的步骤。

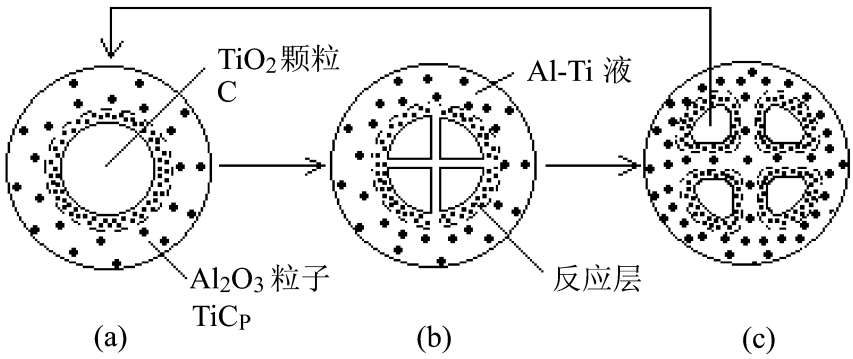


图 5 TiO<sub>2</sub>-Al-C 体系的反应动力学模型  
Fig. 5 Kinetic model of synthetic reaction in TiO<sub>2</sub>-Al-C system

根据格伦堡的热应力计算<sup>[10]</sup>: 一个具有均匀初温 T<sub>0</sub> 的实心球体当表面温度突然升高到 T<sub>1</sub> 时, 球体的外部就将膨胀, 而在球心处将发生各向相同的均匀拉应力。最大拉应力的大小等于<sup>[11]</sup>

$$\sigma_r = \sigma_t = 0.771 \frac{aE}{2(1-\nu)} (T_1 - T_0) \dots (2)$$

式中, a 为热膨胀系数, E 为弹性模量, ν 为泊松比。

下面以 C 颗粒为例计算反应过程中所受最大拉应力, 取 a = 2.57 × 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>, E = 910 GPa<sup>[12]</sup>, 根据实验测试的结果, 取试样中心与炉温之差 T<sub>1</sub> - T<sub>0</sub> = 410℃ (理论上试样中冶金反应微区的绝热温度远高于实验值), 代入式 (2), 计算结果如下:

$$\sigma_r = \sigma_t = 375.56 / (1 - \nu) \text{ MPa} > 375.56 \text{ MPa} > \sigma_b (= 20 \text{ MPa}^{[13]})$$

可见 C 颗粒在反应过程中所受最大拉应力足以使 C 颗粒破裂, 破裂后的小块 C (或 Ti<sub>2</sub>O) 颗粒又与 Al-Ti 液按“溶解-析出”机制进行反应, 当热应力达到一定程度时, 又发生进一步的破裂, 如此循环

至反应完全。这也和合成的增强体的尺寸比原材料的粒子尺寸小两个数量级这一实验事实相吻合。

3 结 论

在 XD 工艺条件下, Al-TiO<sub>2</sub>-C 体系中反应合成了(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>P</sub> 及 TiC<sub>P</sub> 粒子增强铝基复合材料, 反应伴有剧烈的放热效应在试样中形成高温冶金微区, 从而促进了增强粒子的原位合成及基体的合金化。反应在不同阶段有不同的反应机制, 在快速反应阶段, 反应机制主要以反应物的溶解析出和破裂机制为主。快速反应伴随的剧烈的放热效应在粒子内部产生的热应力使反应物破裂, 而反应物粒子的破裂加快了反应速度, 导致反应物的进一步破裂, 从而细化了生成的增强粒子。

参考文献:

[1] 朱和国, 吴申庆. 铝基复合材料的制备、性能及生成机理[J]. 材料导报, 1998, 12(4): 61.

[2] 曾松岩, 张二林, 李庆春. 一种新型的制备金属基复合材料的方法——接触反应法[J]. 宇航材料工艺, 1995, 25(5): 27.

[3] 张二林, 曾松岩, 曾晓春, 等. 接触反应法制备颗粒增强金属基复合材料[J]. 材料导报, 1995, 9(1): 68.

[4] 王自东, 李庆春, 李春玉, 等. 原位 TiC 粒子增强 Al-Si 合金的组织 and 性能[J]. 金属学报, 1994, 30(1): B40.

[5] 马宗义, 吕 雄, 李吉红, 等. TiO<sub>2</sub>-Al-B 系反应烧结制备的复相陶瓷和原位 Al 基复合材料[J]. 材料研究学报, 1995, 9(4): 381.

[6] Kanorg A M. A kinetic model for metal nonmetal reaction[J]. Metall Trans, 1992, 23A(9): 2349- 2356.

[7] Tetsuya Nakami, Merton C F. In situ synthesis of TiC particulate-reinforced aluminum matrix composites[J]. Metall Trans, 1995, 26A(7): 1877.

[8] Svenden L, Jarfors A. Al-Ti-C phase diagram[J]. Mater Sci Technol, 1993, 9: 948- 954.

[9] Sahoo P, Koczak M J. Microstructure-property relationships of in situ reaction TiC/ 2024 metal matrix composites[J]. Mater Sci Eng, 1991, A131: 69- 76.

[10] Dummead S D, Readey D W, Semler C E. Kinetics of combustion synthesis in the Ti-C and Ti-C-N systems[J]. Journal of American Ceramic Society, 1989, 72(12): 2318- 2324.

[11] 铁摩辛柯 古地尔. 弹性理论 [M]. 徐芝纶 译. 北京: 高等教育出版社, 1990.

[12] 张二林. Al/TiC<sub>p</sub> 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, 1996.

[13] 陆文华, 李隆盛, 黄良余. 铸造合金及其熔炼[M]. 北京: 机械工业出版社, 1997.