

CaH₂-TiO₂-Al 体系制备 TiAl 合金反应机制的探讨

郭广思¹, 胡艳¹, 成永君², 胡小媚¹

(1. 沈阳理工大学, 辽宁 沈阳 110168)

(2. 沈阳航天三菱汽车发动机制造有限公司, 辽宁 沈阳 110179)

摘要: 通过热力学计算可知, 在 CaH₂-TiO₂-Al 体系中用还原扩散法制备 TiAl 合金是可能的。该反应为一级反应, 采用液-固未反应核模型探讨其反应机制。结果表明, TiO₂ 还原成纯金属 Ti 非常迅速, 不是反应的控制步骤, 界面化学反应为反应的控制环节。反应的表观活化能为 76.84 kJ·mol⁻¹。当 CaH₂ 的量为理论计算量的 1.5 倍时反应充分; Al 粉的粒度对反应没有影响; 反应温度为 1423 K、反应时间为 8 h 时, TiAl 合金的转化率接近 100%。

关键词: CaH₂-TiO₂-Al 体系; TiAl 合金; 反应机制

中图分类号: TF123.1⁺21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2151-04

具有 γ 相结构的 TiAl 合金, 由于其密度小、强度高、抗蠕变能力强、高温力学性能和抗氧化性优异等特点, 已越来越引起各国科学界和工业界人士的关注^[1,2]。本实验采用还原扩散法制备 TiAl 合金。它是将还原 TiO₂ 与生成 TiAl 合金结合在同一过程中, 直接制备出 TiAl 合金的一步法。该方法设备投资少、原材料成本低、生产周期短, 并且对环境没有污染。

1 实验

以 TiO₂ 粉、CaH₂ 粉和 Al 粉为原料。将 TiO₂ 和 Al 以 1:1 (质量比, 下同) 的配比, 与适量的 CaH₂ 混合均匀, 在一定压力下制成尺寸为 10 mm×10 mm×50 mm 的样块。将装有该样块的坩埚放入真空反应器内, 在氩气保护下, 加热至一定的温度(1112~1600 K), 并保温一定的时间, 使其发生还原扩散反应, 生成 TiAl 合金。

将反应后的试样随炉冷却至室温, 洗去 CaO 及多余的 Ca, 获得 TiAl 合金。

根据下式计算 TiAl 合金粉的转化率 α :

$$\alpha = \frac{\text{反应生成TiAl合金粉的质量}}{\text{理论生成TiAl合金粉的质量}} \times 100\%$$

2 热力学分析

在 CaH₂-TiO₂-Al 体系中, 在 1112~1600 K 下, 还原扩散反应能生成 Ti、CaO、Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₃^[3]。根据文献[4]可知: 在 1112~1600 K 反应温度下, CaH₂

首先分解成 Ca 与 H₂, Ca 和 Al 为液态, 且 Ca 蒸气压较高, Ti、TiO₂、CaO、Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₃ 均为固态。可能发生的反应及其反应吉布斯自由能计算如下:

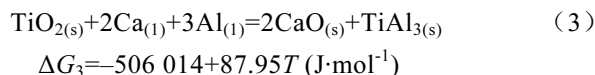
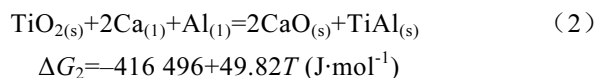
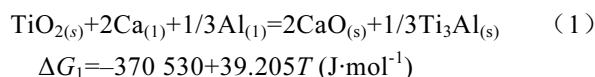
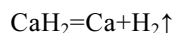


图 1 为反应 (1)、(2) 和 (3) 的吉布斯自由能曲线, $\Delta G_1 > \Delta G_2 > \Delta G_3$ 。可知: 在 CaH₂-TiO₂-Al 体系中, 在 1112~1600 K 下还原扩散反应首先生成 TiAl₃。由于 TiO₂ 与 Al 的配比为 1:1, TiAl₃ 与 Ti 将进一步反应生成 TiAl。

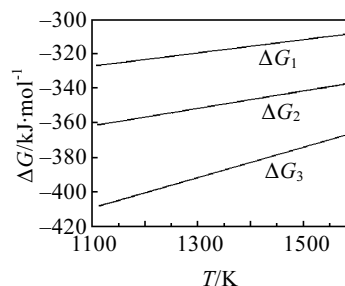


图 1 反应(1)、(2)、(3)的吉布斯自由能

Fig.1 ΔG of reaction (1), (2), (3)

收到初稿日期: 2008-11-20; 收到修改稿日期: 2009-06-02

作者简介: 郭广思, 女, 1963 年生, 博士, 教授, 沈阳理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168, 电话: 024-24680841, E-mail: gsguo@yahoo.com.cn

$$\Delta G_4 = -77\,794 - 0.75T \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

图 2 为反应 (4) 的吉布斯自由能。在 1112~1600 K 温度范围内, $\Delta G_4 < 0$, 因此 TiAl_3 与 Ti 反应生成 TiAl 是可能的。

图 3 为 1:1 的 TiO_2 和 Al 与适量的 CaH_2 在 1423 K 下保温 8 h 的还原扩散产物的 XRD 图谱。该生成物是 TiAl 合金。说明在 $\text{CaH}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}$ 体系中, 在 1112~1600 K 下, 采用还原扩散反应可以制备 TiAl 合金粉。

3 反应机制的探讨

3.1 TiO_2 被还原成 Ti

在还原反应过程中, CaH_2 在 1053 K 时分解成 Ca 和 H_2 , Ca 将 TiO_2 还原成纯金属 Ti。该反应进行得非常迅速, 不是整个反应的控制环节。

3.2 还原扩散法制备 TiAl 合金为一级反应

还原剂 CaH_2 必须过量。根据反应 (1), 还原 1 mol 的 TiO_2 需要 2 mol 的 CaH_2 。 $n_{\text{TiO}_2}:n_{2\text{Ca}}=1:x$ 。其中 $x=1$ 是理论化学计量比, 分别取 $x=1.0, 1.5, 1.7$ 和 2.0, 在 1423 K, 保温时间 8 h 进行实验。TiAl 合金转化率与 CaH_2 加入量的关系如图 4 所示。由图 4 可知, 随着 CaH_2 量的增加, TiAl 合金的转化率增大。当 CaH_2 的加入量为理论计算量的 1.5 倍时, TiAl 合金的转化率达到 95% 以上。之后再增加 CaH_2 的量, TiAl 合金的转化率无明显增大。在反应过程中 CaH_2 的加入量为理论计算量的 1.5 倍比较适宜。此时 TiAl 合金的转化率

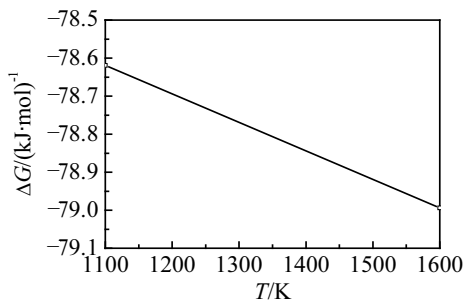


图 2 反应 (4) 的吉布斯自由能

Fig.2 ΔG of reaction (4)

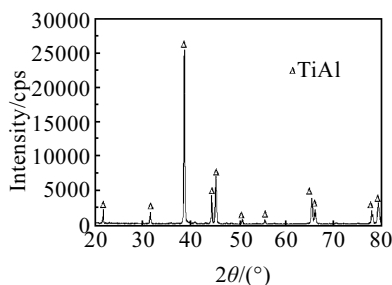


图 3 在 1423 K 恒温 8 h 样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of the sample heated at 1423 K for 8 h

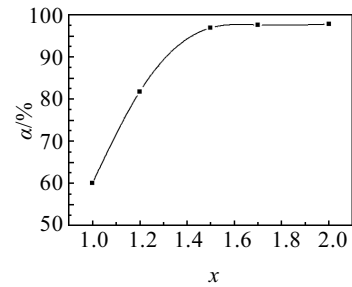


图 4 理论化学计量比对转化率的影响

Fig.4 Effect of x on α

与反应物浓度无关, 说明还原扩散法制备 TiAl 合金反应是一级反应^[5]。

3.3 Al 粉的扩散

以不同粒度的 Al 粉为原料, 把 1:1 的 TiO_2 和 Al 与 1.5 倍理论计算量的 CaH_2 在不同的温度下、保温不同的时间进行还原扩散反应。结果如图 5 所示。可以看到: 在反应温度及保温时间相同的条件下, Al 粉的粒度对 TiAl 合金的转化率没有影响。因为反应温度高于 Al 的熔点, Al 以非固态的形式参与反应, 故 Al 粉的粒度对反应没有影响。

确定主要扩散元素是研究整个反应的基础。Ti 与 Al 两者有着相互扩散的作用^[6], 当温度低于 Al 的熔点时, Ti 与 Al 的相互扩散作用相当, 但是 Ti 在 Al 中的固溶度远远小于 Al 在 Ti 中的固溶度, 因而 Al 是主要的扩散单元^[3]。当温度高于 Al 的熔点而低于 Ti 的熔点时, 根据分子运动学可知, 液态 Al 的分子动能将明显提高, Al 是主要扩散元素。在 $\text{CaH}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}$ 体系中, 还原扩散法制备 TiAl 合金粉, 是在 1112~1600 K 下进行的, 此温度介于 Al、Ti 熔点之间, 故 Al 是主要扩散元素。1423 K 温度下, 保温 6 h, Al 向 Ti 扩散的形貌如图 6 所示。在该反应温度下, Al 为液态。右侧表面有一薄层 Al 膜, 左侧为纯钛, 中间为 Ti-Al 合金区。说明在该反应温度下 Al 是主要扩散元素。

3.4 TiAl 合金的生成

由热力学计算可知, Ti 和 Al 反应先生成 TiAl_3 。

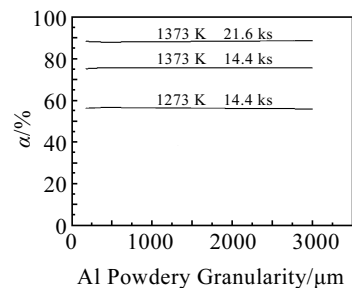


图 5 Al 粉粒度对 TiAl 合金转化率的影响

Fig.5 Effect of Al powder granularity on α

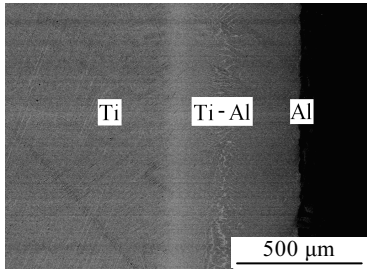


图 6 Al 向 Ti 扩散的 SEM 照片

Fig.6 SEM image of Al diffusion to Ti

由于 Al 是主要的扩散单元, 反应层外面的 Al 及 TiAl₃ 中的 Al, 通过产物层扩散到反应界面与 Ti 继续反应生成 TiAl 合金。

3.5 反应控速环节的确定

采用液-固未反应核模型来分析还原扩散法制备 TiAl 合金反应。一级液-固未反应核模型数学表达式^[7]为:

$$t = A_1\alpha + A_2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] + A_3[1 - (1 - \alpha)^{2/3} - 2/3\alpha] \quad (5)$$

式中: A₁、A₂、A₃ 为待定系数。

整个反应由外扩散作用控制时:

$$t = A_1\alpha \quad (6)$$

整个反应由液-固界面化学反应控制时:

$$t = A_2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] \quad (7)$$

整个反应由内扩散控制时:

$$t = A_3[1 - (1 - \alpha)^{2/3} - 2/3\alpha] \quad (8)$$

把 1:1 的 TiO₂ 和 Al 与 1.5 倍理论量的 CaH₂, 在 1223, 1273, 1323, 1373 及 1423 K 温度下, 保温 0、2、4、6 和 8 h, TiAl 合金转化率与反应温度及保温时间关系如图 7 所示。

将图 7 中 TiAl 合金转化率分别代入动力学方程 (6)、(7)、(8) 中, 反应时间 *t* 只与方程 (7) 最接近直线关系, 如图 8 所示。说明液-固界面化学反应是整个反应的控制环节。

将一块纯钛四周压上铝粉, 外面再压上一层 CaH₂

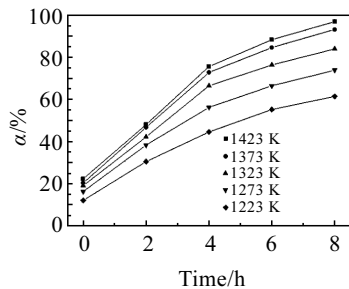


图 7 转化率与反应温度及保温时间的关系

Fig.7 Relationship between α , reaction temperature *T* and heat preservation time *t*

粉末, 放在坩埚中; 在 1473 K 下, 保温 4 h。反应后磨去表面 20 μm 表层制成 1[#]试样, 进行 X 射线衍射检测, 结果如图 9 所示。可以看到, 该试样包含的成分有: 基体 Ti, 反应产物 TiAl₃、TiAl 及扩散到 Ti 内部未反应的 Al。Al 的存在说明 Al 扩散到 Ti 内部后并没有即刻与 Ti 反应, 内、外扩散的速度大于界面反应的速度, 充分证实界面反应是还原扩散法制备 TiAl 合金反应的控制环节。

对于界面化学反应为控制环节时, 反应速率受温度影响较大, 温度越高, 反应速率越大; 反应时间越长, TiAl 合金转化率越高。这与实验结果相吻合。从图 7 中可以看到: 当反应温度为 1423 K, 反应时间为 8 h 时, TiAl 合金的转化率接近 100%。

3.6 表观活化能的计算

未反应核模型反应速率方程可以表示为:

$$k't = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (9)$$

根据阿累尼乌斯公式^[7]表观活化能计算式为:

$$\ln(k'_2/k'_1) = -\frac{Ea}{RT} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (10)$$

式中: *k'* —— 反应速率常数;

Ea —— 活化能;

R —— 气体常数, *R* = 8.314 J·(K·mol)⁻¹;

T —— 反应温度。

根据图 8 求出不同反应温度下, 动力学函数 *f*(α) = 1 - (1 - α)^{1/3} 对反应时间 *t* 的斜率, 即反应速率常数

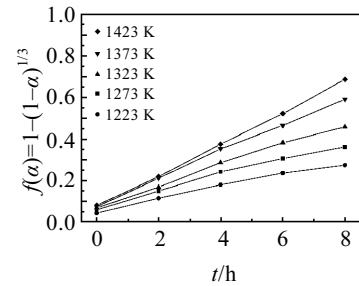


图 8 反应时间 *t* 与 *f*(α) = 1 - (1 - α)^{1/3} 关系

Fig.8 Relationship between the reaction time *t* and *f*(α) = 1 - (1 - α)^{1/3}

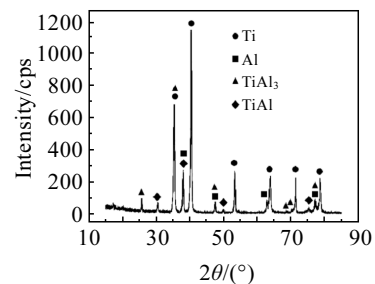


图 9 1[#]试样的 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern for sample 1[#]

k' , 代入式 (10) 中, 作 $\ln k'$ 与 $1/T$ 的关系曲线如图 10 所示。

由图 10 求出 $\ln k'$ 对 $1/T$ 的直线斜率

$$l = -9.24118,$$

表观活化能为:

$$E_a = -1000 \times l \times R = 76.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

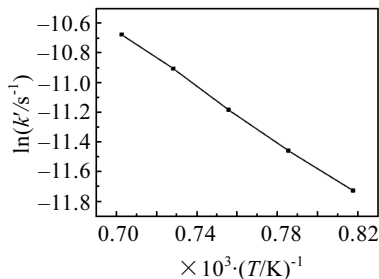


图 10 $\ln k'$ 与 $1/T$ 的关系曲线

Fig.10 The relationship between $\ln k'$ and $1/T$

4 结 论

1) TiO_2 与 Al 按 1:1 (质量比) 混合, 再加入适量的 CaH_2 , 在 1112~1600 K 温度下能够制得 TiAl 合金。

2) 在 CaH_2 - TiO_2 -Al 体系中, 还原扩散法制备 TiAl 合金是一级反应, CaH_2 分解成 Ca 与 H_2 , Ca 还原 TiO_2 反应非常迅速, 生成 Ti。 CaH_2 的加入量为理论计算量的 1.5 倍时反应能够充分进行。

3) Al 粉是主要扩散元素; Al 粉的粒度对反应没有影响。

4) 采用一级液-固未反应核模型探讨还原扩散法制备 TiAl 合金粉, 液-固界面化学反应是整个反应的控制环节。表观活化能为 $76.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

参考文献 References

- [1] Qu H P, Wang H M. *Materials Science and Engineering*[J], 2007, 466: 187
- [2] Liu Xiaofeng (刘晓峰), He Yuehui(贺跃辉), Liu Yong(刘咏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 169
- [3] Yue Yunlong(岳云龙), Wu Haitao(吴海涛), Wu Bo(吴波) et al. *Journal of Jinan University (Natural Edition)*(济南大学学报)[J], 2005. 19(2): 106
- [4] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *Handbook of Thermodynamical Data for Inorganic Substance*(无机物热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993
- [5] Cheng Lanzheng(程兰征), Zhang Yanghao(章燕豪). *Physical Chemistry*(物理化学)[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Press, 1998
- [6] Xu Lei(徐磊). *Synthesis of Ti/TiAl₃ Laminate Composites and γ -TiAl Alloys by Reactive Diffusion Routes*(Ti/TiAl₃层状复合材料与TiAl金属间化合物的反应扩散制备技术)[D]. Beijing: Graduate School of the Chinese Academy of Science, 2005
- [7] Hua Yixin(华一新). *Metallurgy Process Kinetics*(冶金过程动力学导论)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2004

Discussion on Reaction Mechanism of TiAl Alloy Prepared in CaH_2 - TiO_2 -Al System

Guo Guangsi¹, Hu Yan¹, Cheng Yongjun², Hu Xiaomei¹

(1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

(2. Shenyang Aerospace Mitsubishi Motors Engine Manufacturing CO., LTD, Shenyang 110179, China)

Abstract: It is possible on thermodynamics to prepare TiAl alloy in CaH_2 - TiO_2 -Al system by Reduction-Diffusion method. It is a first-class reaction, whose mechanism was discussed by liquid-solid contracting core model. Results show that TiO_2 is reduced to Ti rapidly, which is not the rate-controlling step of the reaction. The interfacial chemical reaction is the rate-controlling step of the reaction. The apparent activation energy of the reduction-diffusion reaction is 76.84 kJ/mol. There is sufficient reaction when the entering quantity of CaH_2 is 1.5 times of theoretic quantity. Al powder granularity doesn't influence the reaction. The transformation efficiency of TiAl alloy is about 100% when the reaction temperature is 1423 K and the reaction time is 8 h.

Key words: CaH_2 - TiO_2 -Al system; TiAl alloy; reaction mechanism

Biography: Guo Guangsi, Ph. D., Professor, College of Material Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, P. R. China, Tel: 0086-24-24680841, E-mail: gsguo@yahoo.com.cn